

PEDRO BRAGA GROSZEWICZ

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA
REAÇÕES DE OXIDAÇÃO RESULTANTES DA INTERAÇÃO DE
METALOPORFIRINAS NEUTRAS E CARREGADAS EM DIFERENTES
SÓLIDOS INORGÂNICOS**

CURITIBA

2010

PEDRO BRAGA GROSZEWICZ

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA
REAÇÕES DE OXIDAÇÃO RESULTANTES DA INTERAÇÃO DE
METALOPORFIRINAS NEUTRAS E CARREGADAS EM DIFERENTES
SÓLIDOS INORGÂNICOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química - Área de concentração: Química Inorgânica do Curso de Pós Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Shirley Nakagaki

Co-Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA

2010

DEDICATÓRIA

Ao meu filho Arthur, por ser o melhor filho
que um pai poderia ter.

AGRADECIMENTOS

À minha esposa, Paty, por estar do meu lado, sempre.

Aos meus pais, Ralph e Elizabeth, por sempre terem me apoiado e proporcionado as condições necessárias para eu chegar onde estou.

À Prof.^a Dr.^a Shirley Nakagaki, por permitir a realização deste trabalho, pela orientação científica durante os últimos 3 anos, e por estar sempre disponível para dúvidas, discussões, correções e algumas eventuais broncas necessárias.

Ao Prof. Dr. Fernando Wypych, pela co-orientação, pela ajuda e por mostrar o momento no qual as coisas tem que ser feitas.

À Prof.^a Dr.^a Marian Rosaly Davolos, por aceitar o convite como banca examinadora deste trabalho.

Ao Prof. Fábio Souza Nunes, por aceitar o convite como banca examinadora da defesa e por ter corrigido o relatório anual.

Ao Prof. Marcio Perez Araujo e ao Prof. Herbert Winnischoffer, por terem participado e pelas contribuições feitas no exame de qualificação.

Ao Dive, pelos espectros de ¹H-NMR e pela amizade.

À Kelly, pelo treinamento, por toda a ajuda, em especial com as reações de catálise, e pelas discussões sobre o trabalho.

Ao Alessandro e ao Fábio, pelas difratometrias de raios X.

Ao Laboratório de Rochas e Análises de Minerais da UFPR (LAMIR), em especial ao Gardolinski e à Clarice, por realizarem as inúmeras análises térmicas.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (CME), em especial à Rosângela, pelas microscopias eletrônicas de varredura e transmissão.

A todos os colegas do Laboratório de Bioinorgânica e Catálise, pela ajuda, treinamentos, conversas, discussões, e principalmente, por agüentarem minha falta de organização.

A todos os demais que contribuíram direta ou indiretamente com a realização deste trabalho.

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES, UFPR, Fundação Araucária e PADCT pelo apoio financeiro, especialmente à CNPq, pela bolsa de estudos concedida para realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. DESCRIÇÃO E NOMENCLATURA DE PORFIRINAS.....	2
1.2. METALAÇÃO DE PORFIRINAS.....	4
1.3. CARACTERIZAÇÃO DE PORFIRINAS.....	4
1.4. REAÇÕES DE OXIDAÇÃO, O CITOCROMO P-450 E AS PORFIRINAS.....	5
1.5. SUPORTES INORGÂNICOS E A CATÁLISE HETEROGÊNEA.....	8
1.5.1. ARGILAS/ARGILOMINERAIS.....	9
1.5.2. CAULINITA.....	9
1.5.3. CRISOTILA.....	10
2. OBJETIVOS	12
2.1. OBJETIVOS GERAIS.....	12
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
3. PARTE EXPERIMENTAL	13
3.1. MEDIDAS FÍSICAS.....	13
3.2. PREPARAÇÕES DOS COMPLEXOS.....	14
3.2.1. SÍNTESE DE $[H_2(TDFPP)]$	14
3.2.2. PREPARAÇÃO DE $[H_2(TDFSPP)]$	15
3.2.3. PREPARAÇÃO DA $[Mn(TDFPP)]OAc$	15
3.2.4. PREPARAÇÃO DA $[Fe(TDFPP)Cl]$	15
3.2.5. PREPARAÇÃO DA $[Mn(TDFSPP)]Cl$	16
3.2.6. PREPARAÇÃO DA $[Fe(TDFSPP)]Cl$	16
3.3. PREPARAÇÕES DOS SUPORTES BASEADOS EM CAULINITA.....	17
3.3.1. INTERCALAÇÃO DE DIMETILSULFÓXIDO EM CAULINITA (sólido K-DMSO).....	17
3.3.2. OTIMIZAÇÃO DA METODO DE SEPARAÇÃO DA CAULINITA INTERCALADA COM DIMETILSULFÓXIDO.....	17
3.3.3. PRIMEIRA TENTATIVA DE FUNCIONALIZAÇÃO DA CAULINITA COM TRIETANOLAMINA (sólido KT1).....	18
3.3.4. SEGUNDA TENTATIVA DE FUNCIONALIZAÇÃO DA CAULINITA COM TRIETANOLAMINA (sólido KT2).....	18
3.3.5. TERCEIRA TENTATIVA DE FUNCIONALIZAÇÃO DA CAULINITA COM TRIETANOLAMINA (sólido KT3).....	19
3.3.6. QUARTA TENTATIVA DE FUNCIONALIZAÇÃO DA CAULINITA COM TRIETANOLAMINA (sólido KT4).....	19
3.3.7. QUINTA TENTATIVA DE FUNCIONALIZAÇÃO DA CAULINITA COM TRIETANOLAMINA (sólido KT5).....	20
3.3.8. RESUMO DAS TENTATIVAS DE FUNCIONALIZAÇÃO DA CAULINITA COM TEA.....	20
3.4. PREPARAÇÃO DOS SUPORTES BASEADOS EM CRISOTILA.....	21
3.5. PREPARAÇÕES DOS SÓLIDOS RESULTANTES DA IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS NOS SUPORTES PREPARADOS.....	22
3.6. REAÇÕES DE CATÁLISE.....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1. PREPARAÇÃO DOS LIGANTES PORFIRINA.....	24
4.2. PREPARAÇÃO DOS METALOCOMPLEXOS.....	28
4.3. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES BASEADOS EM CAULINITA (KT1, KT2, KT3, KT4 E KT5).....	33
4.3.1. INVESTIGAÇÃO DA REAÇÃO DE INTERCALAÇÃO DE DMSO EM CAULINITA.....	33

4.3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS BASEADOS EM CAULINITA POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (XRD).....	35
4.3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS BASEADOS EM CAULINITA POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).....	39
4.3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS BASEADOS EM CAULINITA POR ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA).....	43
4.3.5. CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS BASEADOS EM CAULINITA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM) E TRANSMISSÃO (TEM).....	49
4.4. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES A BASE DE CRISOTILA.....	51
4.4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS BASEADOS EM CRISOTILA POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).....	51
4.4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS BASEADOS EM CRISOTILA POR ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA).....	52
4.4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS BASEADOS EM CRISOTILA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E TRANSMISSÃO.....	57
4.5. IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS NOS SÓLIDOS BASEADOS EM CAULINITA.....	59
4.5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES BASEADOS EM CAULINITA.....	61
4.6. CATALISADORES BASEADOS EM CRISOTILA.....	65
4.7. REAÇÕES DE OXIDAÇÃO.....	69
4.7.1. OXIDAÇÃO DO CICLOCTENO.....	70
4.7.2. OXIDAÇÃO DO CICLOCTENO COM CATALISADORES BASEADOS EM CAULINITA.....	73
4.7.3. OXIDAÇÃO DO CICLOCTENO COM CATALISADORES BASEADOS EM CRISOTILA.....	77
4.7.4. OXIDAÇÃO CICLOEXANO.....	79
5. CONCLUSÕES.....	84
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

ABREVIATURAS

- [H₂(TDFPP)] – base livre [5,10,15,20-tetrakis- (2,6-difluorfenil)-porfirina]
- [H₂(TDFSPP)] – base livre {[5,10,15,20-tetrakis- (2,6-difluor-3-sulfonato-fenil)-porfirina] tetrasódio }
- [Fe(TDFPP)]Cl – cloreto de [5,10,15,20-tetrakis- (2,6-difluorfenil)-porfirina ferro (III)]
- [Mn(TDFPP)]OAc – acetato de [5,10,15,20-tetrakis- (2,6-difluorfenil)-porfirina manganês (III)]
- [Fe(TDFSPP)]Cl – cloreto de [5,10,15,20-tetrakis- (2,6-difluor-3-sulfonato-fenil)-porfirinato ferro (III)]
- [Mn(TDFSPP)]Cl – cloreto de [5,10,15,20-tetrakis- (2,6-difluor-3-sulfonato-fenil)-porfirinato manganês (III)]
- [Fe(TPP)Cl] – cloreto de [5,10,15,20-tetrakis-(fenil)-porfirina ferro (III)]
- FeS – [Fe(TDFSPP)]Cl
- MnS – [Mn(TDFSPP)]Cl
- DMSO – Dimetilsulfóxido
- DMF – N,N'-Dimetilformamida
- K-DMSO – Caulinita intercalada com DMSO
- KT1 – Sólido de caulinita com TEA resultante do experimento 1
- KT2 – Sólido de caulinita com TEA resultante do experimento 2
- KT3 – Sólido de caulinita com TEA resultante do experimento 3
- KT4 – Sólido de caulinita com TEA resultante do experimento 4
- KT5 – Sólido de caulinita com TEA resultante do experimento 5
- CT1A – Sólido de crisotila com TEA resultante do experimento 1
- CT1B – Sólido de crisotila com TEA resultante de uma suspensão do experimento 1
- CT2A – Sólido de crisotila com TEA resultante do experimento 2
- CT2B – Sólido de crisotila com TEA resultante de uma suspensão do experimento 2
- CT3 – Sólido de crisotila com TEA resultante do experimento 3
- CT4 – Sólido de crisotila com TEA resultante do experimento 4
- CT5 – Sólido de crisotila com TEA resultante do experimento 5
- TLC – Thin Layer Chromatography – Cromatografia em camada delgada
- MeOH – Metanol
- TCML – transferência de carga metal ligante
- λ – comprimento de onda

ϵ - absorptividade molar

XRD – Difractometria de raios X

$^1\text{H-NMR}$ – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

UV-Vis – Espectroscopia na região do ultravioleta e do visível

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

TGA – Termogravimetria

DTA – Análise Térmica Diferencial

PhIO – Iodosilbenzeno

PhI – Iodosobenzeno

TEA – Trietanolamina

RESUMO

O presente trabalho relata a modificação química de dois argilominerais do grupo 1:1, caulinita e crisotila, com um aminoálcool, TEA, na tentativa de preparar suportes lipofilizados para a obtenção de catalisadores heterogêneos baseados em complexos porfirínicos de ferro e manganês com o ligante [5,10,15,20-tetrakis-(2,6-difluoro-3-sulfonato-fenil)-porfirina], uma porfirina aniônica de segunda geração. Os sólidos obtidos foram caracterizados por espectroscopia vibracional da região do infravermelho (FTIR), difração de raios X (XRD), análise térmica (TGA/DTA), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e transmissão (TEM). Os sólidos caracterizados também foram estudados como catalisadores em reações de oxidação de cicloocteno e cicloexano, utilizando iodosilbenzeno como doador de oxigênio. Foi encontrada uma correlação positiva entre a quantidade de trietanolamina presente nos materiais e a atividade dos catalisadores baseados em caulinita frente à oxidação do cicloocteno, mas o fator de maior relevância não foi este, e sim a quantidade de água adsorvida presente nos catalisadores, visto que os catalisadores baseados em caulinita pura que exibiram a menor quantidade de água adsorvida, segundo as análises de TGA e DTA, forneceram os melhores rendimentos para a oxidação do cicloocteno. Dentre os catalisadores baseados em crisotila não houve variação de rendimento relacionada com a modificação com trietanolamina para esta reação. Por outro lado, os catalisadores baseados em crisotila cujos suportes foram modificados com trietanolamina tiveram melhor desempenho para a oxidação do cicloexano, devido ao maior grau de desagregação das fibrilas de crisotila. Além disso, todos os catalisadores apresentaram grande seletividade para a formação do cicloexanol. Ainda em relação à oxidação de cicloexano, houve indícios de uma ação co-catalítica da trietanolamina com a manganêsporfirina em um dos catalisadores baseados em caulinita modificada. A partir dos dados obtidos foi possível concluir que a modificação química da superfície dos suportes tem influência sobre a atividade catalítica dos sólidos preparados, mas a atividade de outros agentes modificantes ainda deve ser estudada para uma melhor compreensão destes sistemas.

ABSTRACT

The present work reports the chemical modification of two clay minerals, namely kaolinite and chrysotile, through their surfaces functionalization with triethanolamine, in an attempt to prepare lipophilized solids for the obtention of heterogeneous catalysts based on iron and manganese complexes of [5,10,15,20-tetrakis-(2,6-difluor-3-sulfonate-phenil)-porphyrin], a second generation anionic porphyrin. All prepared solids were characterized by infrared vibrational spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TGA/DTA), and scanning (SEM) and transmission (TEM) electron microscopies. The characterized materials also had their catalytic activities investigated towards the oxidation of cyclooctene and cyclohexane with iodosylbenzene as the source of oxygen atoms. A positive correlation was found between the amount of TEA in the kaolinite based catalysts and the epoxide yields for the cyclooctene oxidation, but the adsorbed water content, rather than the TEA content, was the most relevant factor, given that the pure kaolinite based catalysts, which exhibited the lowest adsorbed water content according to TGA and DTA analyses, also exhibited the best yields in this reaction. Among the chrysotile based catalysts there were no changes in epoxide yield related to the amount of TEA, because this modifying agent was washed away during the metalloporphyrin immobilization procedure. On the other hand, the best catalysts for cyclohexane oxidation were the ones whose supports had been modified with TEA, perhaps due to a higher degree of fibrils disaggregation. Moreover, all catalysts exhibited high selectivity towards the formation of cyclohexanol which is consequence of the oxidation reaction environment and of the oxygen transfer mechanism. Still with regard to this reaction, there was evidence on a co-catalytic action of triethanolamine and the manganeseporphyrin in one of the modified kaolinite catalysts. From all the collected data it was concluded that the chemical modification of the supports has influence over the catalytic activity of the prepared solids, but the activity of other modifying agents is yet to be studied in order to better understand these systems' behavior.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Representação da molécula de porfirina, com os átomos de carbono numerados de 1 a 20.	3
Figura 2:	Exemplos de porfirinas de 1 ^a , 2 ^a e 3 ^a geração, espectivamente.	4
Figura 3:	Ciclo catalítico simplificado proposto para a hidroxilação de alcanos por O ₂ (ou doador de átomos de oxigênio AO) catalisada pelo citocromo P-450 ^[19]	6
Figura 4:	Representação de uma lamela da caulinita ^[31]	10
Figura 5:	Fibrilas de crisotila com eixos cristalográficos e representação da cela unitária ^[34]	11
Figura 6:	Estrutura das porfirinas usadas no trabalho: M = Fe (III) ou Mn (III); R1 = [Mn(TDFPP)]OAc; R2 = [Mn(TDFSPP)]Cl.	13
Figura 7:	Espectros UV-Vis da síntese de H ₂ TDFPP. (a) etapa de condensação; (b) etapa de oxidação; (c) H ₂ TDFPP purificada; (d) H ₂ TDFPP ampliação.	25
Figura 8:	Espectro de ¹ H-NMR. (a) Espectro de H ₂ TDFPP; (b) Ampliação sinal prótons em meta; (c) Ampliação prótons em para; (d) Espectro de H ₂ TDFSPP. Valores de integração presentes abaixo dos sinais.	26
Figura 9:	Estrutura representativa das porfirinas base-livre. (a) [H ₂ (TDFPP)]; (b)[H ₂ (TDFSPP)]. Círculo: prótons β-pirrólicos; Quadrado: prótons em <i>para</i> ; Triângulo: prótons em <i>meta</i> ; Pentágono: prótons imínicos.	27
Figura 10:	Espectros de UV-Vis dos ligantes e complexos preparados. Em água: (a)[H ₂ (TDFSPP)]; (b) [Fe(TDFSPP)]Cl; (c) [Mn(TDFSPP)]Cl. Em MeOH: (d) [H ₂ (TDFPP)]; (e) [Mn(TDFPP)]OAc; (f) [Fe(TDFPP)]Cl.	29
Figura 11:	Espectro de infravermelho dos ligantes e complexos preparados. (a)[H ₂ (TDFPP)]; (b) [H ₂ (TDFSPP)]; (c) [Fe(TDFPP)]Cl; (d) [Mn(TDFPP)]OAc; (e) [Fe(TDFSPP)]Cl; (f) [Mn(TDFSPP)]Cl.	32
Figura 12:	Difratogramas de amostras de caulinita intercalada com DMSO extraídas por 3 métodos diferentes. (a) seca ao ar; (b) lavado com 1,4 dioxano sem tratamento prévio; (c) lavado com 1,4-dioxano seco.	34
Figura 13:	Difratogramas de raios X: (a) caulinita; (b) K-DMSO; (c) KT3; (d) KT2; (e) KT1; (f) KT4; (g) KT5.	36
Figura 14:	Espectros de FTIR de caulinita: (a)K; (b)K-DMSO; (c)KT1; (d)KT2; (e)KT3; (f)KT4; (g)KT5; (h) TEA.	40
Figura 15:	Projeção sobre o plano (100) de 4 celas unitárias de (a) caulinita e (b) caulinita intercalada com DMSO ^[57]	42
Figura 16:	Curvas de análise térmica (TGA/DTA) de (a) caulinita e (b) K-DMSO.	44
Figura 17:	Curvas de análise térmica (TGA/DTA) de (a) KT1; (b) KT2; (c) KT4.	46
Figura 18:	Curvas de análise térmica (TGA/DTA) para (a) KT3 e (b) KT5.	48
Figura 19:	Micrografias obtidas por SEM de (a) KT2, (b) caulinita, (c) KT3 e (d) KT1. Escala (barra branca na parte inferior de cada micrografia) 5 μm.	50
Figura 20:	Micrografias obtidas por TEM de (a) KT3 (b) KT3 (c) caulinita. Escala (barra branca na parte inferior de cada micrografia) 200 nm.	50
Figura 21:	Espectros de FTIR dos suportes baseados em crisotila. (a) crisotila (b) CT1A (c) CT1B (d) CT2A (e) CT2B (f) CT3 (g) CT4 (h) CT5.	51
Figura 22:	Curvas de análise térmica para suportes baseados em crisotila: (a) crisotila (TGA/DSC); (b) CT1A; (c) CT1B; (d) CT2B.	53
Figura 23:	Curvas de análise térmica (TGA/DTA) para suportes baseados em crisotila: (a) CT2A; (b) CT3; (c) CT4; (d) CT5.	55
Figura 24:	Micrografia obtida por SEM de (a) crisotila, (b) CT1A e (c) CT1B. Escala (barra branca na parte inferior de cada micrografia) 10 μm.	58
Figura 25:	Micrografias obtidas por TEM para (a) crisotila e (b) CT1A. Escala (barra branca na parte inferior de cada micrografia) 500 nm.	58
Figura 26:	Micrografias obtidas por TEM para (a) crisotila, (b) CT1A e (c) CT1B. Escala (barra branca na parte inferior de cada micrografia) 200 nm.	59
Figura 27:	UV-Vis de sólidos (em óleo nujol): (a) KT1-FeCFS; (b) KT1.	61

Figura 28:	Espectro de FTIR de catalisadores heterogêneos baseados em caulinita. (a)K-FeS;(b)K-MnS;(c)KT1-FeCFS;(d)KT3-FeS;(e)KT3-MnS;(f)KT3-Mn;(g)KT4-FeS;(h)KT4-MnS;(i)KT5-FeS;(j)KT5-MnS.	62
Figura 29:	Curvas de análise térmica (TGA/DTA) dos sólidos resultantes da imobilização de metaloporfirinas em caulinita. (a)KT1-FeS-A;(b)KT1-FeS-B;(c)KT3-MnS; (d)KT5-FeS;(e)K-FeS;(f)KT4-FeS;.....	64
Figura 30:	Espectros de FTIR de catalisadores baseados em crisotila. (a) Crisotila (b) C-FeS (c)CT1A-FeS (d) CT2A-FeS (e) CT2B-FeS (f) CT3-FeS (g) CT4-FeS (h) CT5-FeS (i) CT5-MnS	67
Figura 31:	Curva termogravimétrica e análise térmica diferencial. (a) C-FeS; (b) CT1A-FeS; (c) CT2A-FeS; (d) CT3-FeS; (e) CT4-FeS.	68
Figura 32:	Oxidação de cicloocteno por iodossilbenzeno catalisada por metaloporfirinas.....	71
Figura 33:	Epoxidação de alcenos cíclicos com metaloporfirinas ativadas ^[67]	71
Figura 34:	Oxidação alílica de cicloexeno por ferroporfirina ativada ^[67]	72
Figura 35:	Figura 35: Reação de oxidação catalítica de cicloexano.	79
Figura 36:	Mecanismo para oxidação de cicloexano por espécie catalítica metaloxo porfirina, mostrando as duas possíveis rotas: Fuga da gaiola de solvente (<i>Cage escape</i>) e Transferência de oxigênio (<i>Oxygen transfer</i>) ^[73]	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Resumo das variáveis experimentais relevantes para funcionalização de caulinita com TEA....	20
Tabela 2:	Condições experimentais utilizadas na preparação dos suportes baseados em crisotila.....	21
Tabela 3:	Condições experimentais para a preparação dos sólidos resultantes da interação de metaloporfirinas e suportes baseados em caulinita.....	22
Tabela 4:	Condições experimentais para a preparação dos sólidos resultantes da interação de metaloporfirinas e suportes baseados em crisotila.	23
Tabela 5:	Valores de absorvidade molar (ϵ) dos complexos [Fe(TDFSPP)]Cl, [Mn(TDFSPP)]Cl e [Mn(TDFPP)]OAc.	31
Tabela 6:	Dados da difratometria de raios X para sólidos baseados em caulinita.....	38
Tabela 7:	Dados de análise térmica para suportes baseados em caulinita.	49
Tabela 8:	Resultados de TGA/DTA para suportes baseados em crisotila.	54
Tabela 9:	Catalisadores heterogêneos suportados na caulinita.....	60
Tabela 10:	Estimativas de fórmulas para catalisadores baseados em caulinita por TGA/DTA	65
Tabela 11:	Loading de porfirina dos catalisadores baseados em crisotila.....	65
Tabela 12:	Dados de análise térmica para os catalisadores heterogêneos baseados em crisotila.	69
Tabela 13:	Resultados de oxidação de cicloocteno catalisada por sólidos baseados em caulinita.	73
Tabela 14:	Experimento de reutilização de catalisador heterogêneo na oxidação de cicloocteno.	77
Tabela 15:	Atividade catalítica dos sólidos baseados em crisotila frente à oxidação de cicloocteno.....	78
Tabela 16:	Rendimentos das reações de oxidação de ciclohexano.	81

1. INTRODUÇÃO

Na indústria química, a catálise de reações de oxidação tem assumido grande importância nas últimas décadas, principalmente na indústria petroquímica e no tratamento de efluentes. A oxidação de derivados do petróleo é uma importante fonte de matéria-prima; o emprego de catalisadores mais eficientes resulta em economia de energia, devido às condições mais brandas de reação, e em um menor impacto ambiental, devido à menor geração de subprodutos.

Processos oxidativos utilizados no tratamento de efluentes podem ser auxiliados por catalisadores. O crescimento da atividade industrial é acompanhado por uma maior produção de rejeitos e efluentes, cuja correta degradação é uma preocupação bastante atual. O emprego de catalisadores apropriados pode auxiliar a otimização dos processos oxidativos envolvidos, resultando em uma química menos agressiva ao meio ambiente ou dita “verde” [1].

O desempenho catalítico de vários sistemas biológicos quanto à eficiência e seletividade em reações de oxidação e redução estimula o estudo biomimético de metalocomplexos capazes de reproduzi-lo visando principalmente futuras aplicações tecnológicas, visto que reações semelhantes, quando desempenhadas por catalisadores industriais, nem sempre ocorrem com mesma eficiência e principalmente seletividade observada nos sistemas biológicos [2].

Compostos macrocíclicos como porfirinas, tetraazaanulenos, porfírenos e ftalocianinas são capazes de complexar diferentes metais de transição em diversos estados de oxidação [3]. Alguns dos complexos resultantes são modelos interessantes do comportamento catalítico de sistemas biológicos, tais como monooxigenases dependentes do citocromo P-450, frente à oxidação de substratos orgânicos.

Devido à falta do ambiente favorável proporcionado pela apoenzima, estes compostos modelo podem se envolver em diversas reações secundárias durante a reação catalítica, o que pode acarretar uma diminuição da sua eficiência catalítica bem como a perda de seletividade.

Em sistemas homogêneos utilizando metaloporfirinas como compostos modelo, o baixo rendimento pode ser atribuído a interações bimoleculares de espécies catalíticas que podem resultar na oxidação destrutiva de anéis porfirínicos ou ainda na formação de espécies não-catalíticas (por exemplo, dímeros) ^[4].

Aspectos estruturais do anel macrocíclico de uma porfirina, como tamanho e aromaticidade, além de propriedades químicas inerentes ao metal selecionado para a síntese do complexo porfirínico, tais como raio e configuração eletrônica, podem ser abordados para a obtenção de uma melhor eficiência catalítica quando estes complexos são utilizados como catalisadores homogêneos em reações de oxidação. A imobilização dos catalisadores em fases sólidas também é uma opção na busca por sistemas catalíticos mais eficientes e seletivos ^[2].

Metaloporfirinas de ferro e manganês modificadas por substituintes eletronegativos são catalisadores interessantes para reações de oxidação como as já mencionadas, tanto em meio homogêneo quanto em meio heterogêneo, como mostrado em vários trabalhos já relatados por nosso grupo de pesquisa ^[5-8].

1.1. DESCRIÇÃO E NOMENCLATURA DE PORFIRINAS

Porfirinas são compostos macrocíclicos aromáticos que têm em sua estrutura quatro anéis pirrólicos. São moléculas formadas por 20 átomos de carbono e 4 de nitrogênio, que devido à alta conjugação, resultam em uma molécula planar e quadrada de aproximadamente 150 pm de lado, com uma cavidade de aproximadamente 70 pm ^[9]. Sua estrutura eletrônica pode ser modelada de maneira simplificada por um polieno cíclico ^[10]. Podem ser encontradas como grupo prostético de proteínas com atividades biológicas diversas, que variam desde o transporte e armazenamento de oxigênio, como no caso da hemoglobina e mioglobina, respectivamente, até o transporte de elétrons, como nos citocromos. Além disso, também são encontradas em enzimas que atuam na oxidação de substratos orgânicos, como as monooxigenases do tipo do citocromo P-450 ^[9, 11, 12].

A estrutura da porfirina foi proposta em 1912, por Kuster, mas somente em 1929 esta molécula foi sintetizada em laboratório, por Fischer ^[11]. Essa síntese baseava-se na

condensação de moléculas de pirrol. Outros métodos também foram desenvolvidos^[13-16], sempre com condições mais brandas de reação e melhores rendimentos.

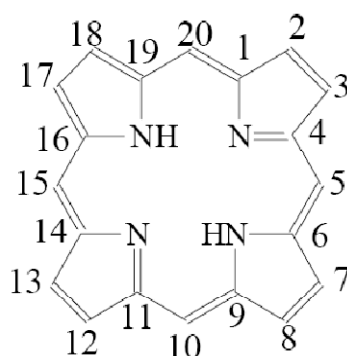


Figura 1: Representação da molécula de porfirina, com os átomos de carbono numerados de 1 a 20.

A Figura 1 mostra a estrutura representativa do anel porfirínico, com os átomos de carbono numerados de 1 a 20. A nomenclatura de porfirinas é baseada nas posições dos substituintes do anel. Porfirinas com substituintes nas posições 5, 10, 15 e 20 são chamadas de mesoporfirinas ou porfirinas meso substituídas. Quando as posições 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18 têm substituintes diferentes de prótons, elas são denominadas protoporfirinas^[11].

Dependendo da natureza alifática ou aromática dos meso substituintes, as porfirinas podem ser denominadas alquilporfirinas e arilporfirinas, respectivamente. O prefixo tetrakis é usado para arilporfirinas nas quais os meso substituintes aromáticos contêm heteroátomos ou são substituídos^[11].

Em condições neutras, a molécula de porfirina apresenta dois prótons na cavidade central, ligados aos átomos de nitrogênio. Nesta situação ela é denominada porfirina base-livre. Espécies mono ou dicatiônicas existem em pH ácido, e ocorrem pela protonação dos nitrogênios restantes. Porfirinas protonadas têm suas propriedades eletrônicas alteradas, e conseqüentemente, apresentam um espectro eletrônico diferente das porfirinas base-livre.

Segundo Dolphin^[17], as meso arilporfirinas podem ser classificadas em três gerações, de acordo com os substituintes que carregam (Figura 2). Porfirinas com grupamentos fenila nas posições meso são chamadas de porfirinas de primeira geração. Quando os grupamentos fenila das posições meso são halo-substituídas, ou contêm outros substituintes volumosos ou elétron-retiradores, as porfirinas são ditas de segunda geração. As porfirinas de terceira geração contêm substituintes variados, dentre eles átomos eletronegativos, ligados aos carbonos β -pirrólicos, e são chamadas protoporfirinas^[17].

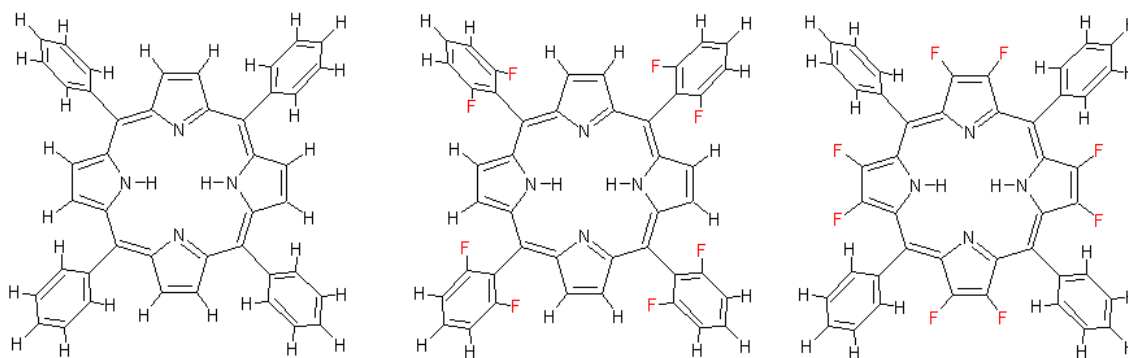


Figura 2: Exemplos de porfirinas de 1ª, 2ª e 3ª geração, respectivamente.

Devido à presença de átomos eletronegativos nas porfirinas de terceira geração, espera-se para estas uma melhor atividade catalítica, devido à estabilização adicional da espécie catalítica ativa intermediária de alta valência ^[17]. Entretanto, sistemas baseados em porfirinas de segunda geração exibem atividades catalíticas semelhantes, e são obtidas por rotas sintéticas mais simples.

1.2. METALAÇÃO DE PORFIRINAS

A substituição dos dois prótons da cavidade do anel porfirínico, ligados aos nitrogênios amínicos do anel, por um cátion metálico leva à formação do complexo de metaloporfirina. Durante a complexação, também chamada de metalação, ocorre um aumento da simetria do anel porfirínico.

A conformação do anel e a estabilidade da metaloporfirina são bastante influenciadas pelo tamanho do cátion. Os raios dos íons Fe (III) e Cu (II) são 65 e 73 pm, respectivamente. O primeiro tem um tamanho ideal para a formação de metaloporfirinas, e ferroporfirinas são encontradas em quase todos os seres vivos. Metaloporfirinas de cobre, cujo raio do cátion metálico é maior, não são encontradas na natureza ^[9].

1.3. CARACTERIZAÇÃO DE PORFIRINAS

A espectroscopia eletrônica na região do UV-Visível é uma potente ferramenta na caracterização de porfirinas e metaloporfirinas, devido às intensas absorções apresentadas por estes compostos nesta faixa do espectro, que são sensíveis a sua estrutura.

Alem disso, quando submetidas à radiação ultravioleta, as porfirinas base livre e as porfirinas de Zn (II) apresentam intensa fluorescência vermelho-alaranjada. Essa fluorescência deixa de ocorrer quando porfirinas são metaladas com alguns íons de metais de transição. Deste modo a observação do desaparecimento da fluorescência pode ser usada como ferramenta para monitorar a reação de complexação ^[18].

1.4. REAÇÕES DE OXIDAÇÃO, O CITOCROMO P-450 E AS PORFIRINAS

O desenvolvimento de um método eficaz para oxidar ligações C-H de alcanos não ativadas é de grande importância, sob o ponto de vista de aspectos industriais e biológicos. Em sistemas biológicos, a oxidação de ligações C-H é catalisada por diferentes classes de enzimas, como as desidrogenases, as peroxidases, as dioxigenases e as monooxigenases, dentre as quais se destaca a citocromo P-450 ^[19].

O citocromo P-450 é uma hemoproteína, ou seja, contém uma ferroporfirina como grupo prostético. Seu nome tem origem na forte absorção na região de 450 nm para o complexo P-450-Fe(II)-CO. É uma enzima encontrada em plantas, animais superiores, fungos e bactérias ^[9]. Em mamíferos sua atividade é focada na oxidação de xenobióticos ^[19], que geram metabólitos hidroxilados, mais facilmente excretáveis. O Citocromo P-450 catalisa a oxidação de diversos substratos orgânicos levando a hidroxilação e epoxidacão, a N-oxidação e a N- e S-desalquilação ^[19], dentre outros.

Modelos biomiméticos baseados em metaloporfirinas têm sido estudados na tentativa de elucidar os mecanismos envolvidos no ciclo catalítico do citocromo P-450, o que resultou em moléculas capazes de mimetizar (imitar) de maneira razoável a sua atividade catalítica em sistemas simples com condições brandas ^[20].

Apesar da grande diversidade de substratos oxidados pelo citocromo P-450, todos os processos de transferência de oxigênio exibem um ciclo catalítico em comum (Figura 3) ^[19]. As reações promovidas pelas enzimas dependentes do P-450, sob condições fisiológicas, ocorrem pela transferência de um átomo de oxigênio proveniente do oxigênio molecular para o substrato. O outro átomo de oxigênio resultante da clivagem do dioxigênio é reduzido por uma molécula de NADPH (adenosina difosfato dinucleotídeo hidrogenada) e forma uma molécula de água ^[3, 4, 12]. Acredita-se que a transferência do átomo de oxigênio para o substrato seja possível devido à formação de uma espécie ferro-oxo altamente ativa, contendo um átomo de ferro de alta valência denominada ferro-oxo

porfirina ou ferril porfirina π -cation ($[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^+\text{Por}$, onde Por representa o anel porfirínico). Esta espécie é formada pela coordenação direta e temporária de um átomo de oxigênio ao metal de transição. Devido a sua alta reatividade, esta molécula aceita um hidrogênio do substrato, gerando um radical no carbono, para onde é transferida a hidroxila que estava coordenada ao átomo de ferro. Este, por sua vez, volta para o estado de oxidação III, e pode formar novamente a espécie catalítica na presença de um oxidante.

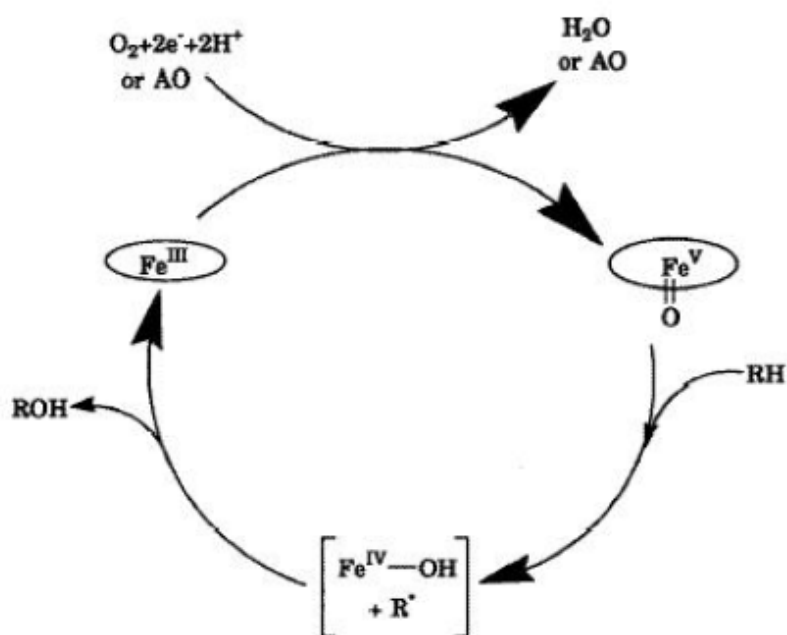


Figura 3: Ciclo catalítico simplificado proposto para a hidroxilação de alcanos por O_2 (ou doador de átomos de oxigênio AO) catalisada pelo citocromo P-450 ^[19].

Em reações de oxidação catalisadas por metaloporfirinas sintéticas, a formação do complexo metálico de alta valência já foi comprovada por diferentes técnicas espectroscópicas a temperatura ambiente e a baixa temperatura. Ela ocorre através da reação de metaloporfirinas com um doador de oxigênio e depende tanto da natureza do oxidante quanto da estrutura da metaloporfirina. Para a formação e caracterização desta espécie a utilização de diversos doadores de oxigênio já foi relatada.

Oxidantes contendo somente um átomo de oxigênio ligado a um bom grupo abandonador, como o iodosilbenzeno ou o íon hipoclorito, podem transferir mais facilmente o átomo de oxigênio para metaloporfirinas, a fim de produzir a espécie oxidante

ativa ferro-oxo. Outra propriedade necessária ao oxidante é a capacidade de participar de reações de oxidação envolvendo dois elétrons.

Em contraste, oxidantes com uma ligação O-O, como hidroperóxidos de alquila ou peróxido de hidrogênio, apresentam dois modos de clivagem (homo e heterolítica), o que pode contribuir para a diminuição da formação da espécie catalítica ativa resultante da clivagem heterolítica da ligação peroxo ^[12].

Para um sistema metaloporfirínico catalítico eficiente, três condições são necessárias: (a) bom rendimento (eficiência catalítica); (b) não destruição do catalisador metaloporfirínico no meio oxidante e (c) boa seletividade nas reações de oxidação.

Groves et al. ^[21], foram os primeiros a relatar a transferência eficiente de oxigênio do iodossilbenzeno para o cicloexano com a formação seletiva do cicloexanol catalisada pela ferroporfirina [Fe(TPP)Cl]. Este primeiro experimento foi feito em diclorometano. O álcool foi obtido com um rendimento de cerca de 8%.

Os modelos atuais que tentam mimetizar o comportamento catalítico do citocromo P-450 são, em sua maioria, baseados em modificações do sistema utilizado por Groves. Estas modificações são geralmente feitas na estrutura da porfirina e nas condições de reação, e visam uma melhor seletividade e um maior tempo de vida da espécie catalítica.

As metaloporfirinas, principalmente de manganês e ferro, são estudadas como catalisadores para oxidação de substratos orgânicos, tanto em sistemas homogêneos, onde reagentes e catalisador estão presentes na mesma fase, quanto em sistemas heterogêneos, onde o catalisador e os reagentes estão em fases distintas.

É observado que a catálise homogênea com ferroporfirinas de primeira geração apresenta complicações inerentes ao sistema homogêneo como reações bimoleculares desativantes. Um exemplo destas reações é a auto-oxidação destrutiva, processo no qual uma espécie catalítica ativada (ferro-oxo) promove um ataque oxidativo a outra molécula ainda não ativada de metaloporfirina, destruindo-a. Além disso, podem ser observados também processos de dimerização da metaloporfirina que forma espécies que não participam do ciclo catalítico.

A impossibilidade de reutilização do catalisador de forma simples e barata é mais um fato que torna inviável a catálise homogênea com ferroporfirinas de primeira geração.

Muito esforço tem sido aplicado em estudos para resolver estas complicações. A síntese de porfirinas substituídas com grupos volumosos e/ou retiradores de elétrons foi efetuada na tentativa de minimizar a inativação desses catalisadores por reações bimoleculares em solução. O impedimento estérico promovido pela halogenação do

macrociclo com cloro ou bromo é utilizado para contornar os problemas de dimerização e auto-oxidação responsáveis pela inativação do catalisador. Além disso, a halogenação do anel porfirínico pode causar distorções, de maneira a criar condições favoráveis para a aproximação do substrato ao centro catalítico ^[2]. A presença de grupos retiradores de elétrons na metaloporfirina também estabiliza a espécie cataliticamente ativa ferro-oxo de alta valência ^[22]. Todos estes fatores colaboram para uma melhor atividade catalítica através de modificações estruturais do anel porfirínico e síntese das chamadas porfirinas de segunda e terceira geração.

1.5. SUPORTES INORGÂNICOS E A CATÁLISE HETEROGÊNEA

Os catalisadores heterogêneos baseados em metaloporfirinas em geral são resultados da: a) utilização de sólidos orgânicos (polímeros) como suportes inertes da imobilização da metaloporfirina – o catalisador ativo; nestes casos, em geral, a atividade catalítica do sólido pode ser semelhante à observada na catálise homogênea, sendo que nenhum resultado diferenciado de seletividade foi relatado ^[23-26], b) utilização de sólidos inorgânicos inertes para suporte de metaloporfirinas onde o resultado catalítico quanto à eficiência e seletividade é semelhante ao resultado da catálise homogênea indicando que o sólido inorgânico atua apenas como um suporte do efetivo catalisador que é a metaloporfirina ^[7], c) sólidos inorgânicos inertes (sem atividade catalítica significativa) que ao serem modificados pela metaloporfirina levam compostos ativos com resultados catalíticos diferenciados dos observados na catálise homogênea principalmente quanto à seletividade ^[27], e d) sólidos insolúveis constituídos principalmente de metaloporfirinas macroestruturadas contendo cavidades e poros, e estáveis as condições drásticas enfrentadas pelo catalisador nas reações de catálise ^[28].

A imobilização de metaloporfirinas em suportes inorgânicos traz diversos benefícios para a sua atividade como catalisador. Além de prevenir interações bimoleculares indesejáveis entre as moléculas do catalisador, observadas em solução (catálise homogênea), levando assim a um sistema catalítico mais eficiente, e a interação do catalisador com o suporte pode promover reações de oxidação mais seletivas, devido à criação de um ambiente que favoreça vários fatores, tais como: a) a aproximação do substrato de uma maneira adequada, levando a seletividades inusitadas tais como a de

tamanho de substrato ou a de posições de grupos oxidados, b) a rápida saída do produto da vizinhança do catalisador, não permitindo que ele sofra uma segunda oxidação.

A heterogeneização do catalisador possibilita também a sua recuperação e reutilização, o que torna o seu uso mais barato.

Na literatura já foram relatados o uso de sílica gel, sílica gel funcionalizada, argilominerais trocadores catiônicos (montmorilonita e bentonita), zeólitas, vidros porosos e uma gama de compostos lamelares como suportes para metaloporfirinas ^[2].

1.5.1. ARGILAS/ARGILOMINERAIS

Devido a sua ocorrência natural, grande área superficial, baixa granulometria, presença de espaços interlamelares expansíveis, e possibilidade de ligação de moléculas orgânicas, as argilas são bons candidatos a suportes de metaloporfirinas.

Existem diversas definições de argila. Neste trabalho, a mais conveniente é aquela que se baseia na sua descrição química, como um silicato hidratado de alumínio ou magnésio. Neste trabalho dois argilominerais serão descritos, a caulinita e a crisotila, ambos filossilicatos do tipo 1:1.

Os filossilicatos são constituídos por uma estrutura de lamelas bidimensionais empilhadas em uma mesma direção que se diferenciam pela constituição das lamelas e pela maneira como elas são empilhadas ^[29]. O empilhamento das lamelas é decorrente de interações fracas (van der Waals). Esse caráter fraco faz com que ocorra entre as lamelas um intervalo, chamado de “van der Waals gap” ou espaço interlamelar. Neste espaço podem ser intercalados cátions metálicos ou moléculas neutras, que podem expandí-lo, fazendo com que a distância entre o começo de uma lamela até o começo de outra, chamada de distância interlamelar, aumente.

1.5.2. CAULINITA

A caulinita é um argilomineral do tipo 1:1, de fórmula mínima $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, cuja lamela é formada por uma folha de tetraedros de SiO_4 conectados pelos vértices, ligada a uma folha formada por octaedros de composição $\text{Al}(\text{OH})_6$ ligados entre si pelas arestas ^[29], cuja representação da estrutura está mostrada na Figura 4. Este argilomineral ocorre em solos tropicais onde a presença de intemperismo é marcante, como na Amazônia.

Uma importante característica deste argilomineral é a assimetria do espaço interlamelar, pois de um lado estão presentes os grupamentos aluminol (Al-OH) e do outro os silanóxido (Si-O-Si), sendo que o grupo aluminol é passível de sofrer reações de funcionalização com moléculas orgânicas adequadas, como álcoois ou silanos ^[5, 30].

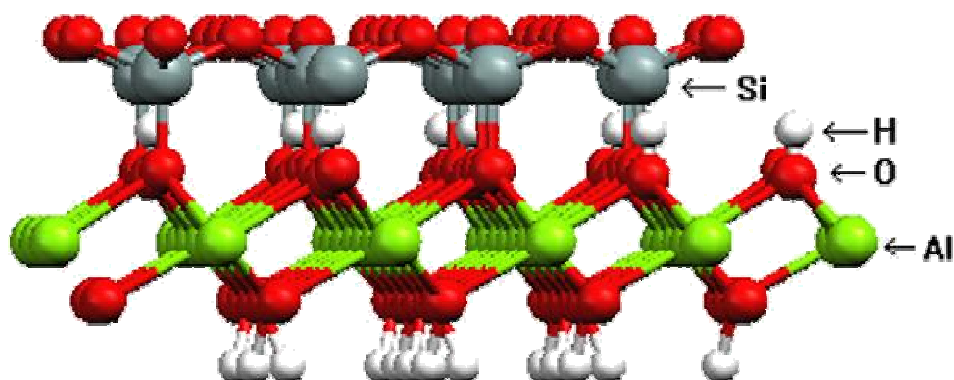


Figura 4: Representação de uma lamela da caulinita ^[31].

A funcionalização com moléculas orgânicas muda as propriedades superficiais da caulinita pois, além de fazer com que as forças que mantêm as lamelas unidas diminuam, ela dá um caráter mais apolar à superfície das partículas, o que facilita sua interação com polímeros ou catalisadores ^[32].

1.5.3. CRISOTILA

A crisotila é um argilomineral análogo à caulinita, pois também é do tipo 1:1. Porém são encontrados em sua estrutura Mg (II) nos sítios octaédricos ao invés de Al (III), como na caulinita. Esta diferença na composição causa algumas diferenças estruturais. Primeiro, a folha octaédrica é completamente ocupada, fazendo da crisotila um argilomineral trioctaédrico, cuja folha octaédrica tem estrutura semelhante à brucita (Mg(OH)₂). Na caulinita, apenas dois terços dos sítios octaédricos são ocupados, pois aqui se trata de um cátion trivalente.

Uma segunda consequência da presença de cátions de magnésio na crisotila é a distorção da lamela, devido às diferentes dimensões da célula unitária da folha de brucita e da folha de silício. As diferentes dimensões entre estas unidades causam um desemparelhamento entre as duas folhas que compõe a lamela. Este desemparelhamento é

minimizado pela curvatura da lamela, que deixa para o lado de fora a folha com maiores dimensões de cela unitária, ou seja, a folha octaédrica. A lamela curvada fica enrolada em torno de si mesma, formando fibrilas, cuja consequência macroscópica é o hábito fibroso deste argilomineral ^[29]. Uma representação da estrutura da crisotila pode ser observada na Figura 5.

A morfologia fibrosa dos cristais de crisotila foi identificada pela primeira vez por microscopia eletrônica em 1942 por Turkevich, e nas décadas subseqüentes surgiu um debate em relação ao preenchimento das fibrilas. Whittaker, em 1963, mostrou que as fibrilas são ocas, porém, não são vazias, estando parcialmente preenchidas com material não cristalino.

A fibrila de crisotila tem uma parede com doze a vinte lamelas com 0,73 nm de espessura cada, o que resulta na sua distância basal. O diâmetro externo médio das fibrilas é da ordem de 25 nm, e o interno 10 nm, medidos por microscopia eletrônica de transmissão ^[33].

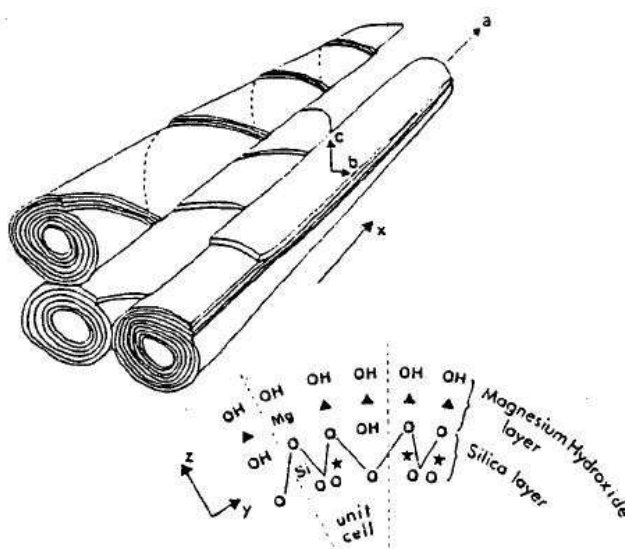


Figura 5: Fibrilas de crisotila com eixos cristalográficos e representação da cela unitária ^[34].

Apesar dos muitos usos da crisotila em produtos comerciais, este argilomineral apresenta propriedades ainda pouco exploradas. Fibras de crisotila podem sofrer duas importantes reações: a lixívia com ácido e a funcionalização com moléculas orgânicas.

A lixívia ácida da fibra de crisotila solubiliza parcial ou totalmente a folha de brucita, restando apenas sílica desordenada, mas que ainda mostra a morfologia da fibra

original ^[35]. A nova superfície apresenta propriedades diferentes da original, o que dá margem a diferentes aplicações. Esse material pode servir de suporte para imobilização de catalisadores ^[6] e para retenção de cátions metálicos. Além disso, a lixívia forma uma superfície passível de silanização, que deixa a superfície organofílica, o que pode ter usos em cromatografia, ou como agentes de reforço em polímeros, formando nanocompósitos devido à grande dispersão das fibras silanizadas na matriz polimérica ^[32]. Além da funcionalização de diversos silanos, encontram-se na literatura relatos da funcionalização de alcoóis alílicos ^[36] e arsenetos orgânicos ^[37] sobre sílica desordenada formada a partir da lixívia ácida de crisotila. Entretanto a fibra *in natura* também tem aplicações novas, como a imobilização de catalisadores ^[7], ou uso dos poros tubulares como *template* para reações ^[38].

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

Estudar novos catalisadores obtidos a partir da heterogenização de metaloporfirinas em suportes inorgânicos que apresentem eficiência e seletividade para a reação de oxidação.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar e caracterizar metaloporfirinas de segunda geração com potencial atividade catalítica para sistemas heterogêneos.

Funcionalizar os sólidos caulinita e crisotila com TEA para posterior interação com metaloporfirinas de segunda geração.

Desenvolver condições para a heterogenização de metaloporfirinas em suportes inorgânicos previamente funcionalizados de forma a se obter diferentes arranjos do catalisador no suporte que venham influenciar na atividade catalítica do material final.

Desenvolver condições adequadas para o estudo da eficiência catalítica dos compostos obtidos e imobilizados em suportes inorgânicos (catálise heterogênea) em

reações de oxidação.

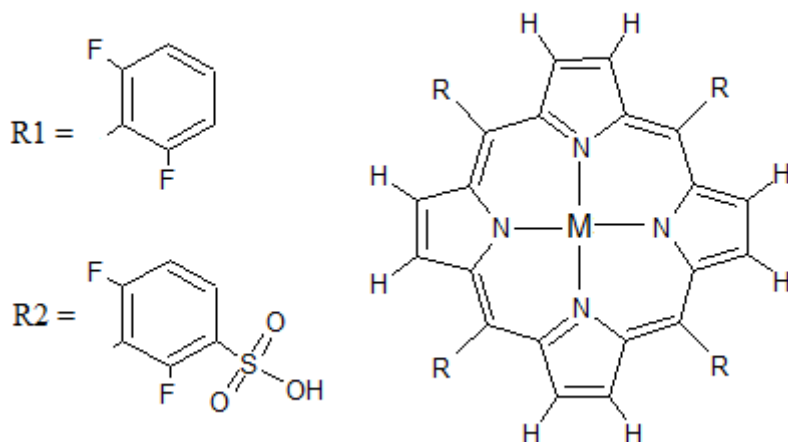


Figura 6: Estrutura das porfirinas usadas no trabalho: M = Fe (III) ou Mn (III); R1 = [Mn(TDFPP)]OAc; R2 = [Mn(TDFSPP)]Cl.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MEDIDAS FÍSICAS

Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis - Os espectros eletrônicos foram obtidos em soluções com água desionizada, DMF, MeOH ou a partir de suspensões dos sólidos em Nujol (espectrofotômetro Hewlett Packard-8452A Diode Array).

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) - Os espectros vibracionais foram obtidos na região do infravermelho entre 400-4000 cm⁻¹ em pastilhas de KBr, no espectrofotômetro BOMEM série MB e BIO-RAD, FTS 3500GX do DQUI – UFPR.

Difratometria de raios X de pó (XRD) - As análises por difratometria de raios-X (pó) foram realizadas no difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando a 40 kV e 40 mA (radiação Cu-K α , $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) com uma velocidade de varredura de 2° min⁻¹, na geometria Bragg-Bretano de θ -2 θ (DQUI-UFPR).

Análise Termogravimétrica (TGA/DTA) – As análises térmicas foram realizadas no LAMIR (Laboratório de Análise de Minerais e Rochas – UFPR) no equipamento Mettler

Toledo TGA/s-DTA 851 E, em cadinhos de platina com fluxo de oxigênio de 50 mL/min e taxa de aquecimento 10 °C/min, até 1000 °C.

Microscopia eletrônica de varredura (SEM) – Análises de SEM foram efetuadas em um equipamento JEOL-JEM 1200 – 100KV. Uma pequena quantidade de amostra foi colocada sobre um porta-amostras de alumínio, sendo então metalizada (depositada uma pequena quantidade de ouro) e analisada no modo varredura.

Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) – Análises de TEM foram efetuadas em um equipamento JEOL 1200EX-II operando à 110KV. Uma suspensão em etanol foi feita a partir das amostras sólidas com auxílio de um sonificador, e uma gota da suspensão foi depositada sobre um porta amostra de cobre. Após secagem do solvente, as amostras foram analisadas.

Cromatografia Gasosa – A quantificação dos produtos de oxidação foi feita em um cromatógrafo HP 5980, com detector de chama e coluna capilar DB-WAX da J&W Scientific, usando nitrogênio como gás de arraste. (Laboratório de Bioinorgânica e Catálise – DQUI/UFPR)

3.2. PREPARAÇÕES DOS COMPLEXOS

3.2.1. SÍNTESE DE [H₂(TDFPP)]

A porfirina base livre [H₂(TDFPP)] (Figura 6) foi sintetizada pelo método descrito por Lindsey, que consiste na condensação catalisada de pirrol e aldeído, e resulta, após uma etapa de oxidação, no anel tetrapirrólico ^[15]. Difluorbenzaldeído (0,5008 g) e pirrol (250 µL) foram colocados para reagir em uma balão de 3 bocas onde adicionou-se 350 mL de clorofórmio. O sistema foi deixado sob atmosfera de argônio sob agitação. A adição de 50 µL de dietil-eterato de trifluoreto de boro, um catalisador ácido, deu início à reação, que foi monitorada por espectros de UV-Vis semi-quantitativos. A ausência de aumento na banda do porfirinogênio em 246 nm evidenciou o fim desta etapa, após 22 horas. Em seguida foram adicionados 0,7488 g de P-cloranil (2,3,5,6-tetraclorobenzoquinona), e após 1 hora e meia sob refluxo foi constatado o fim da reação pela ausência de aumento na banda Soret. O sólido resultante foi purificado por cromatografia em coluna com sílica gel (fase estacionária) utilizando diclorometano como fase móvel. Um sólido púrpura brilhante foi isolado (491 mg, rendimento de 63 %).

3.2.2. PREPARAÇÃO DE [H₂(TDFSP)]

Para a sulfonação da porfirina base livre [H₂(TDFPP)] foi seguida a metodologia de Turk, que envolve a reação com ácido sulfúrico a quente ^[39]. Em um balão de fundo redondo e haste longa (50 mL) foram colocados 295,3 mg de [H₂(TDFPP)] e 8,7 mL de ácido sulfúrico concentrado. A reação permaneceu por 10 horas a 185°C sob agitação magnética. Após reação o sistema foi deixado para resfriar e, depois de atingir a temperatura ambiente, o produto foi precipitado por uma vagarosa adição de água. O sólido foi centrifugado e lavado com acetona, e resultou em um pó roxo (307 mg, rendimento de 73 %).

3.2.3. PREPARAÇÃO DA [Mn(TDFPP)]OAc

Em um balão de 3 bocas acoplado a um sistema de aquecimento em banho de óleo de silicone, atmosfera inerte de argônio e refluxo, foram adicionados 15 mL de DMF, 98,4 mg de [H₂(TDFPP)] e 230 mg de acetato de manganês tetra-hidratado. A mistura de reação foi deixada sob agitação magnética a 120 °C. Após 17 horas de reação o sistema foi resfriado e exposto ao ar por mais 36 horas de reação. O progresso da reação de metalação foi acompanhado qualitativamente por análises periódicas de UV-Vis e TLC. Após este tempo, o solvente da reação foi removido em evaporador rotatório e o sólido resultante foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel. A primeira eluição, com diclorometano, resultou em uma fração rosa, referente à porfirina base-livre que não reagiu. Uma segunda fração, de cor vermelha, foi extraída da coluna com uma mistura de metanol/ácido acético (10:1). Esta segunda fração foi seca em evaporador rotatório e resultou em um sólido escuro e levemente brilhante (75,5 mg. Rendimento de 69 %)

3.2.4. PREPARAÇÃO DA [Fe(TDFPP)]Cl

Em uma primeira tentativa de metalação da porfirina base-livre, um procedimento similar ao descrito para a preparação da [Mn(TDFPP)]OAc em termos de condições de quantidade de matéria, solvente, tempo e temperatura de reação foi empregado na preparação de seu análogo com ferro, utilizando o sal FeCl₂.4H₂O. Entretanto, devido à longa duração desta reação e à fácil oxidação do Fe (II), o produto metalado não foi obtido.

A porfirina base-livre foi extraída do meio de reação e separada do sal de ferro que não havia reagido e colocada para reagir novamente sob condições experimentais

modificadas, segundo o procedimento descrito por Kobayashi ^[40] (~10 vezes de excesso molar do sal de ferro em relação à quantidade de matéria de porfirina, 120°C, atmosfera inerte de argônio e 200 mL de DMF). O progresso da reação foi acompanhado por UV-Vis e TLC. Após 20 h de reação, e não sendo mais observadas as características da base-livre no meio de reação, uma solução de ácido clorídrico (1 mol/L) foi adicionada para promover a precipitação de um sólido de cor roxa, que foi filtrado e seco. Este produto encontra-se em fase de purificação.

3.2.5. PREPARAÇÃO DA [Mn(TDFSPP)]Cl

Em um sistema de reação análogo à preparação da [Mn(TDFPP)]OAc, foram adicionados 123,4 mg de [H₂(TDFSPP)], 150,2 mg do sal Mn(OAc)₂.4H₂O e 15 mL de DMF por 6 horas à 120°C. O progresso da reação foi acompanhado por TLC onde se observou o desaparecimento da típica fluorescência do ligante a luz ultravioleta. O solvente foi seco em evaporador rotatório e um material viscoso formou-se no fundo do balão. Após a solubilização deste material pela adição de um pequeno volume de metanol, observou-se a precipitação de um sólido transparente. Após uma cuidadosa decantação, o sobrenadante foi separado do sólido e transferido para outro balão onde foi seco em evaporador rotatório resultando em um sólido escuro (223,7 mg, rendimento de 163 %)

O sólido de metaloporfirina impuro foi solubilizado em água e purificado do sal de manganês em excesso através de uma cromatografia em coluna utilizando como fase estacionária uma resina trocadora de íons (Sephadex SP-C25). Após passagem pela coluna, a solução resultante foi seca, e o sólido [Mn(TDFSPP)]OAc, foi novamente dissolvido em uma solução 0,01 mol/L de HCl, para a troca do contra-íon. Após nova secagem, obteve-se sólido [Mn(TDFSPP)]Cl de cor escura (155 mg, rendimento de 113 %), cujo alto rendimento se deve ao número indeterminado de moléculas de água de hidratação^[41].

3.2.6. PREPARAÇÃO DA [Fe(TDFSPP)]Cl

Em 15 mL de DMF previamente desaerada com fluxo de argônio foram adicionados 125 mg da porfirina base livre [H₂(TDFSPP)]. O aquecimento foi ligado e quando a temperatura atingiu 80 °C foram adicionados 121,0 mg do sal FeCl₂.4H₂O. Após 2 horas de reação a 120 °C uma alíquota foi retirada para monitoramento por UV-Vis e cromatografia em camada delgada. A ausência de fluorescência na alíquota indicou o fim

da reação. O solvente foi seco em evaporador rotatório o que resultou no sólido da metaloporfirina impura (268 mg).

Para a separação do sal de ferro do complexo formado foi feita uma cromatografia em coluna semelhante à utilizada para a purificação da $[\text{Mn}(\text{TDFSPP})\text{Cl}]$. A solução aquosa que eluiu da coluna foi seca e resultou no sólido da metaloporfirina pura (117 mg, rendimento de 83 %) cuja pureza foi evidenciada pelo espectro de UV-Vis característico e pela ausência de fluorescência em uma análise por cromatografia de camada delgada.

3.3. PREPARAÇÕES DOS SUPORTES BASEADOS EM CAULINITA

3.3.1. INTERCALAÇÃO DE DIMETILSULFÓXIDO EM CAULINITA (sólido K-DMSO)

Caulinita não purificada (5,6525 g) foi colocada em um balão de fundo chato ao qual foram adicionados 80 mL de solvente DMSO sem tratamento prévio. O balão foi fechado e vedado, e permaneceu sobre a bancada por 6 semanas, sendo agitado manualmente esporadicamente. Ao final do período a suspensão foi centrifugada a 4000 rpm. O sólido resultante foi lavado 3 vezes com 1,4-dioxano previamente seco em peneira molecular 3Å, e após secagem ao ar a 80 °C ^[42] foram obtidos 4,4 g de caulinita intercalada com DMSO, denominada **K-DMSO**. O sólido foi caracterizado por difratometria de raios X, análise térmica e espectroscopia na região do infravermelho.

3.3.2. OTIMIZAÇÃO DA METODO DE SEPARAÇÃO DA CAULINITA INTERCALADA COM DIMETILSULFÓXIDO

Três métodos diferentes foram aplicados a pequenas alíquotas do meio de reação para a separação da caulinita do DMSO. Em todos, uma pipeta de Pasteur foi preenchida até a metade com a suspensão do meio de reação, o material foi despejado em um tubo de centrífuga e centrifugado a 4000 rpm.

No primeiro método o DMSO foi separado da caulinita por centrifugação, e transferido para outro frasco com auxílio de uma pipeta. A pequena quantidade de solvente restante sobre a caulinita foi utilizada para a preparação de uma nova suspensão, com auxílio de um Vortex. Esta suspensão foi vertida em uma lâmina de vidro para preparação de uma amostra para difratometria de raios-X, e seca ao ar.

No segundo método, todo o DMSO foi retirado do tubo de centrifuga com uma pipeta de Pasteur, e o sólido restante foi lavado três vezes com 1,4-dioxano sem qualquer tratamento prévio. Por fim, a caulinita foi suspensa em uma pequena quantidade do mesmo solvente da lavagem com auxílio de um Vórtex, e a suspensão resultante foi despejada sobre uma lâmina de vidro como no método anterior.

No terceiro método, o mesmo procedimento do segundo foi seguido, com a diferença de que o 1,4-dioxano utilizado foi previamente seco com peneira molecular de 3 Å previamente ativada. Este foi o método que apresentou o melhor resultado.

Os três métodos foram comparados pela caracterização dos sólidos obtidos por difratometria de raios X.

3.3.3. PRIMEIRA TENTATIVA DE FUNCIONALIZAÇÃO DA CAULINITA COM TRIETANOLAMINA (sólido KT1)

A funcionalização da caulinita com o aminoálcool foi efetuada seguindo a metodologia descrita por Detellier ^[43]. Em um balão de 50 mL de duas bocas foram colocados o sólido K-DMSO (528,0 mg) e TEA suficiente para cobri-lo (aprox. 15 mL de TEA previamente seca com peneira molecular 3 Å). O sistema foi aquecido até 170°C em um banho de silicone e permaneceu nesta temperatura por 2 horas, sempre sob agitação magnética e sob um pequeno fluxo de argônio. Neste período notou-se uma grande evolução de vapor de TEA. Após retornar a temperatura ambiente, a suspensão marrom formada foi centrifugada a 8000 rpm por 5 minutos e o sobrenadante, de cor amarela, foi descartado. O sólido obtido foi lavado duas vezes com 1,4-dioxano (previamente seco com peneira molecular de 3 Å), e deixado para secar ao ar. Esta síntese resultou em um sólido de caulinita funcionalizada com TEA, de cor bege claro que foi denominado **KT1** (466,5 mg).

3.3.4. SEGUNDA TENTATIVA DE FUNCIONALIZAÇÃO DA CAULINITA COM TRIETANOLAMINA (sólido KT2)

Em um sistema semelhante ao utilizado para a obtenção do sólido KT1, foram adicionados 1,0202g de K-DMSO e 20 mL de TEA (utilizada sem nenhum tratamento prévio). A suspensão permaneceu por 30 minutos à temperatura ambiente sob fluxo argônio. Em seguida o balão de reação foi mergulhado em silicone a 140°C e após 1 hora a temperatura observada aumentou para 210°C, o que fez com que toda a TEA evaporasse.

Mais 20 mL da mesma TEA foram colocados sobre o sólido branco e seco, o aquecimento foi desligado e o sistema foi deixado para reagir com o calor restante no banho de silicone. Depois de atingir a temperatura ambiente, a suspensão foi centrifugada a 8000 rpm por 5 minutos e o sólido resultante foi lavado exaustivamente com 1,4 dioxano e seco a 80 °C. Desta maneira obteve-se um sólido bege claro denominado **KT2** (503,9 mg).

3.3.5. TERCEIRA TENTATIVA DE FUNCIONALIZAÇÃO DA CAULINITA COM TRIETANOLAMINA (sólido KT3)

Em uma terceira tentativa de funcionalização de caulinita com TEA, 20 mL de TEA seca sob peneira molecular de 3 Å foram postos para reagir com 1,0417g de K-DMSO em um sistema análogo as tentativas anteriores. Após 10 minutos sob fluxo de argônio, o sistema foi mergulhado em banho de silicone a 160°C. Após 1 hora de reação, já a 170 °C, o conteúdo do balão se apresentou como uma suspensão cujo sobrenadante era incolor. Após 3 horas de reação, a suspensão era de cor amarelo clara. O sistema foi desligado, e a reação foi deixada para resfriar ao ar. Toda a suspensão proveniente da reação foi transferida para tubos de centrifuga com auxílio de um pequeno volume de 1,4 dioxano seco. A suspensão foi centrifugada a 9000 rpm por 10 minutos. Após 3 lavagens com 1,4 dioxano seco o sobrenadante já se apresentava incolor, indicando ausência de TEA em solução. Mesmo assim o sólido foi lavado mais duas vezes com isopropanol. O material resultante foi seco a 80°C em uma placa de Petri. O sólido resultante apresentou cor branca e foi denominado **KT3** (861,9 mg).

3.3.6. QUARTA TENTATIVA DE FUNCIONALIZAÇÃO DA CAULINITA COM TRIETANOLAMINA (sólido KT4)

A quarta tentativa de funcionalização foi uma repetição do procedimento experimental utilizado para a preparação do sólido KT1 em relação a condições dos solventes, tempo e temperatura de reação e procedimento de separação e secagem. Porém, foram utilizados 1,5228 g de K-DMSO e aprox. 30 mL de TEA seca. Este procedimento resultou em um sólido bege claro denominado **KT4** (1,1710 g).

3.3.7. QUINTA TENTATIVA DE FUNCIONALIZAÇÃO DA CAULINITA COM TRIETANOLAMINA (sólido **KT5**)

Para a quinta tentativa de funcionalização de caulinita com TEA foi utilizado um intercalado de caulinita e DMSO antigo preparado pelo grupo de pesquisa, com apenas 10 % de fase intercalada presente. Para esta preparação foram adicionados 0,7809 g de, e 19,5 mL de TEA (sem tratamento prévio) em um balão de 50 mL. O sistema foi aquecido até 180 °C, sempre sob fluxo de argônio e agitação magnética. Após 3 horas de reação o aquecimento foi desligado e a suspensão foi transferida para tubos de centrifuga quando resfriada a temperatura ambiente. O material foi centrifugado a 8000 rpm por 5 minutos, e lavado com isopropanol. Este procedimento foi repetido 3 vezes. A suspensão resultante da última lavagem foi transferida para um placa de Petri, e deixada para secar em estufa a 50 °C. O sólido resultante apresentou cor bege e foi denominado **KT5** (719,7 mg).

3.3.8. RESUMO DAS TENTATIVAS DE FUNCIONALIZAÇÃO DA CAULINITA COM TEA

Apesar das várias alterações nas condições experimentais entre os cinco métodos de funcionalização de caulinita com TEA utilizados, duas variáveis se mostraram relevantes para a correlação entre as condições experimentais e as características dos sólidos preparados. Estas variáveis estão resumidas para cada método na Tabela 1.

Tabela 1: Resumo das variáveis experimentais relevantes para funcionalização de caulinita com TEA

Método	TEA	Aquecimento
KT1	seca	gradual
KT2	úmida	brusco/secou
KT3	seca	brusco
KT4	seca	gradual
KT5	úmida	gradual

3.4. PREPARAÇÃO DOS SUPORTES BASEADOS EM CRISOTILA

Foram feitos cinco experimentos para a funcionalização de crisotila com TEA. Em um experimento padrão a crisotila e a TEA foram colocados em um balão de duas bocas acoplado a um condensador. Após 10 minutos sob fluxo de argônio, o balão foi mergulhado em um banho de silicone à 160 °C, e o sistema permaneceu sob agitação durante o tempo de reação, sempre sob fluxo de argônio.

Tabela 2: Condições experimentais utilizadas na preparação dos suportes baseados em crisotila.

Exp.	Massa de crisotila / mg	Volume de TEA / mL	Seca ^a	Tempo / h	Suporte	Massa de sólido / mg
1	1000	25	Sim	6	CT1A	900
	"	"	"	"	CT1B	38,5
2	300	75	Sim	6	CT2A	172,0
	"	"	"	"	CT2B	24,7
3	200	40	Sim	15	CT3	158,0
4	200	40	Não	15	CT4	180,2
5	700	140	Sim	13	CT5	576,6

a: Indica se a TEA utilizada passou por um tratamento prévio de secagem sob peneira molecular de 3 Å.

Após o término da reação, já com o sistema a temperatura ambiente, a suspensão formada foi centrifugada a 8.000 rpm por 5 minutos para separar a TEA do sólido resultante da síntese, que foi lavado e centrifugado por no mínimo 2 vezes com 1,4-dioxano seco e depois com isopropanol, até que o sobrenadante não apresentasse mais a cor amarela adquirida após a reação a alta temperatura. Os dados específicos para cada um dos cinco experimentos realizados baseados no experimento padrão descrito estão apresentados na Tabela 1.

A nomenclatura dos sólidos obtidos (Tabela 2) seguiu a seguinte sistemática: o sólido **CT1** é resultante da modificação de crisotila (CT) com TEA pelo método utilizado no experimento 1; o sólido CT2 advém do experimento 2, e assim por diante. Contudo, os experimento 1 resultou em dois sólidos distintos. O primeiro, nomeado CT1, foi separado da suspensão do meio de reação pelo procedimento de centrifugação supracitado. Já o segundo sólido, CT1B, resultou de uma nova centrifugação do sobrenadante e do solvente utilizado na lavagem do sólido CT1, mas a uma velocidade de 13.000 rpm e por 30 minutos. Este mesmo procedimento foi seguido no experimento 2, que originou os sólidos CT2, da primeira centrifugação à 8.000 rpm, e o sólido CT2B, da centrifugação do sobrenadante e solvente restantes a 13.000 rpm. Visto que a metodologia do experimento 3

resultou no sólido que apresentou indícios de funcionalização com TEA (sólido CT3), sua preparação foi repetida, mas em maior escala, e resultou no sólido **CT5** (Tabela 2).

3.5. PREPARAÇÕES DOS SÓLIDOS RESULTANTES DA IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS NOS SUPORTES PREPARADOS

Cerca de 5 mg de metaloporfirina, 100 mg de suporte e 2,5 mL de solvente (água ou metanol) foram adicionados em um tubo fechado de 15 mL e submetidos a agitação magnética moderada por 24 horas a temperatura e pressão ambiente.

Após este período, o sólido foi centrifugado e exaustivamente lavado com o solvente da reação, até que o sobrenadante não apresentasse mais cor. O material foi seco em estufa a 80 °C. Todo o sobrenadante e o solvente utilizado na lavagem do sólido foram coletados em um balão volumétrico para posterior quantificação de metaloporfirina que não ficou imobilizada no sólido, através de uma medida espectrofotométrica. As condições experimentais de cada procedimento de preparação utilizando as diferentes metaloporfirinas e suportes estão apresentadas na Tabela 3, para os suportes baseados em caulinita, e na Tabela 4, para os suportes baseados em crisotila.

Tabela 3: Condições experimentais para a preparação dos sólidos resultantes da interação de metaloporfirinas e suportes baseados em caulinita.

Exp.	Catalisador	Suporte	Complexo	Complexo / mg	Suporte / mg	Volume / mL	Tempo / h
1	KT1-FeCFS	KT1	[Fe(TCFSP)]Cl	5,2	97,7	2,5 ^a	24
2	KT1-FeS-A	KT1	[Fe(TDFSP)]Cl	5,1	96,4	2,5 ^a	27
3	KT3-FeS-A	KT3	[Fe(TDFSP)]Cl	13,2	201,2	50,0 ^a	24
3	KT3-MnS	KT3	[Mn(TDFSP)]Cl	11,2	208,4	50,0 ^a	24
3	KT3-Mn	KT3	[Mn(TDFP)]OAc	9,2	201,8	50,0 ^b	24
4	KT3-FeS-B	KT3	[Fe(TDFSP)]Cl	5,3	102,6	2,5 ^a	27
4	KT2-FeS	KT2	[Fe(TDFSP)]Cl	5,2	99,7	2,5 ^a	27
4	KT1-FeS-B	KT1	[Fe(TDFSP)]Cl	5,2	100,5	2,5 ^a	27
5	KT4-FeS	KT4	[Fe(TDFSP)]Cl	6,96	298,18	5 ^b	24
5	KT4-MnS	KT4	[Mn(TDFSP)]Cl	7,41	290,02	5 ^b	24
6	KT5-FeS	KT5	[Fe(TDFSP)]Cl	5,87	241	5 ^a	24
6	KT5-MnS	KT5	[Mn(TDFSP)]Cl	5,00	237	5 ^a	24
7	K-FeS	caulinita	[Fe(TDFSP)]Cl	6,49	324	7 ^b	24
7	K-MnS	caulinita	[Mn(TDFSP)]Cl	7,20	299,9	7 ^b	24

a: água; b: metanol.

Tabela 4: Condições experimentais para a preparação dos sólidos resultantes da interação de metaloporfirinas e suportes baseados em crisotila.

Exp.	Catalisador	Suporte	Complexo	Complexo / mg	Suporte / mg	Volume / mL	Tempo / h
8	C-FeS	crisotila	[Fe(TDFSPP)]Cl	4,52	98,45	2,5 ^a	48
8	CT1A- FeS	CT1A	[Fe(TDFSPP)]Cl	4,98	96,93	2,5 ^a	48
8	CT2A- FeS	CT2A	[Fe(TDFSPP)]Cl	5,07	99,08	2,5 ^a	48
8	CT2B- FeS	CT2B	[Fe(TDFSPP)]Cl	4,99	19,33	2,5 ^a	48
8	CT3- FeS	CT3	[Fe(TDFSPP)]Cl	5,09	99,33	2,5 ^a	48
8	CT4-FeS	CT4	[Fe(TDFSPP)]Cl	4,69	96,93	2,5 ^a	48
9	C-MnS	crisotila	[Mn(TDFSPP)]Cl	5,28	172,88	5,0 ^b	24
9	CT5-FeS	CT5	[Fe(TDFSPP)]Cl	4,85	197,45	40,0 ^b	24
9	CT5-MnS	CT5	[Mn(TDFSPP)]Cl	5,06	201,65	30,0 ^b	24

a: água; b: metanol.

3.6. REAÇÕES DE CATÁLISE

Em um frasco de reação (2 mL) com tampa para adaptação de septo faceado com silicone-teflon foram colocados cerca de 1,00 mg de iodosilbenzeno e uma massa adequada de sólido catalítico de tal forma que a razão em quantidade de matéria metaloporfirina:oxidante fosse da ordem de 1:10 ou 1:20, dependendo do experimento. Após 10 minutos sob fluxo de argônio, para desaerar o ambiente interno do frasco de reação, 450 µL de uma mistura de solvente (1:1 de acetonitrila e diclorometano) e 50 µL do substrato (aprox. 0,4 mmol) foram adicionados ao frasco. Esta quantidade de substrato faz com que a relação substrato oxidante seja sempre de 100:1. A reação procedeu por 1 hora, sob agitação magnética a temperatura ambiente e foi interrompida pela adição de uma solução saturada de sulfito de sódio preparada na mesma mistura de solventes utilizada na reação.

O frasco de reação foi centrifugados por 5 minutos a 4000 rpm e o sobrenadante foi quantitativamente transferido para um balão volumétrico de 2 mL. O sólido foi lavado com cerca de 500 µL de metanol para a total solubilização do iodosilbenzeno em excesso, e mais duas vezes com a mistura de solventes de reação, para a total extração dos produtos de oxidação. Todos os solventes de lavagem também foram transferidos para o mesmo balão volumétrico da alíquota inicial. Os produtos de reação contidos no balão de lavagem foram quantitativamente determinados por cromatografia gasosa utilizando o método da padronização interna com o n-octanol como padrão interno. Todas as reações catalíticas foram feitas em pelo menos duplicatas.

Após a extração dos produtos da primeira reação de oxidação do cicloocteno, o catalisador foi lavado com água, metanol e com a mistura de solventes utilizada na reação, seco em estufa a 80 °C, e novamente empregado em uma reação de oxidação com a mesma metodologia descrita acima, para averiguar sua reciclabilidade.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. PREPARAÇÃO DOS LIGANTES PORFIRINA

A porfirina [H₂(TDFPP)] foi sintetizada pela condensação de pirrol com 2,5-difluorbenzaldeído, seguindo a metodologia de Lindsey^[15]. O composto formado nesta etapa é o porfirinogênio, que oxidado dá origem à porfirina. Para a separação deste produto dos vários possíveis subprodutos formados na reação como, por exemplo, os de origem polimérica como o polipirrilmeteno, foi feita uma purificação por cromatografia em coluna. Estas etapas foram acompanhadas por espectroscopia de UV-Vis em clorofórmio (Figura 7), onde é possível observar na linha (a) uma banda de absorção em 246 nm, referente ao porfirinogênio, e nas linhas em (b) e (c), as bandas em 414 nm (banda Soret), 506 nm e 584 nm (bandas Q), que são típicas da [H₂(TDFPP)].

O espectro da [H₂(TDFPP)] (Soret 410 nm, bandas Q 506, 582, 536 e 636 nm) mostra um perfil de bandas Q de porfirinas do tipo phyllo^[11], mas com as bandas III e I suprimidas (Figura 7d). Isso é atípico para porfirinas base-livre, pois geralmente ocorrem quatro bandas de intensidade semelhante nesta região do espectro. Esse efeito é atribuído à presença dos átomos de flúor nos substituintes^[44].

O modelo de quatro orbitais para porfirinas, proposto por Gouterman^[10], propõe que as transições eletrônicas π - π podem ser explicadas considerando apenas os dois orbitais ocupados de maior energia, de simetria a_{1u} e a_{2u} , e os dois orbitais anti-ligantes de menor energia, de simetria e_g , cuja falta de degenerescência ocorre pela presença de dois prótons na cavidade central do anel porfirínico. Esta configuração prevê um mínimo de quatro transições eletrônicas, duas de maior energia, que ocorrem no UV, e outras duas de menor energia, que ocorrem na região do visível. Estas transições correspondem à banda Soret e às bandas Q, respectivamente. Através de acoplamento vibrônico cada transição no visível pode ser dividida em duas, o que dá origem às quatro bandas Q tipicamente

exibidas por porfirinas. Este modelo também explica a diferença de intensidade entre as bandas Soret e Q, pois mostra que as transições atribuídas às absorções no visível são proibidas por simetria ^[10].

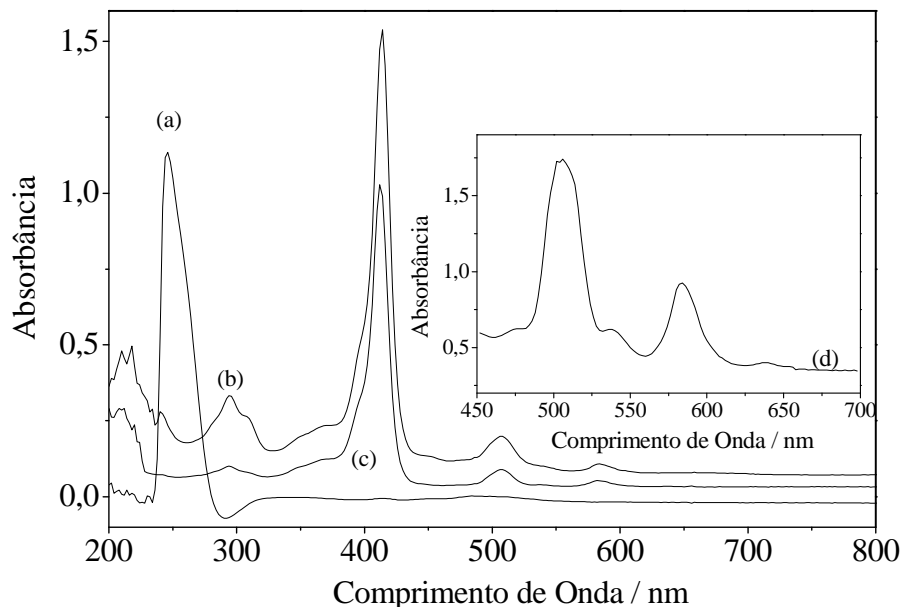


Figura 7: Espectros UV-Vis da síntese de H₂TDFPP. (a) etapa de condensação; (b) etapa de oxidação; (c) H₂TDFPP purificada; (d) H₂TDFPP ampliação.

A porfirina [H₂(TDFSP)] foi preparada pela sulfonação da [H₂(TDFPP)] pelo método descrito por Turk ^[39], em ácido sulfúrico a quente. O produto da reação precipitou devido a uma vagarosa adição de água, e foi lavado com acetona, a fim de separar o ácido. Apesar desta metodologia não ter fornecido um bom rendimento, pois uma grande quantidade de porfirina não precipitou, ela possibilitou o isolamento de um produto bastante puro, como mostrado pelas análises espectroscópicas realizadas.

Esta porfirina foi caracterizada por espectroscopia de UV-Vis, e exibiu um espectro idêntico àquele da [H₂(TDFPP)], o que leva a crer que a entrada do grupamento sulfonato não altera muito a estrutura eletrônica total da molécula ^[39].

A análise de ¹H-NMR confirmou a entrada do grupamento sulfonato na posição meta dos 4 meso-substituintes do anel porfirínico, como mostrado na Figura 8.

Uma atribuição dos sinais presentes no espectro da [H₂(TDFPP)] (Figura 8a) pode ser feita. O sinal em 8,91 pode ser atribuído à ressonância dos prótons β-pirrólicos, devido ao deslocamento químico característico de um próton externo a uma forte corrente de anel, que é o sistema π-conjugado da porfirina ^[45]. De acordo com a estrutura da [H₂(TDFPP)]

(Figura 9a), para cada 8 prótons β -pirrólicos há nos substituintes 4 prótons em *para* e 8 prótons em *meta* ao anel porfirínico. A partir dos valores relativos de integração, tomando o sinal em 8,91 ppm como base, foi possível atribuir a ressonância dos núcleos presentes nos substituintes fenílicos aos sinais centrados em 7,84 ppm e 7,42 ppm, para os prótons em *para* e *meta*, respectivamente. Um sinal referente aos prótons imínicos não foi observado, pois o espectro não foi medido na região de deslocamento químico negativo, onde este sinal seria esperado.

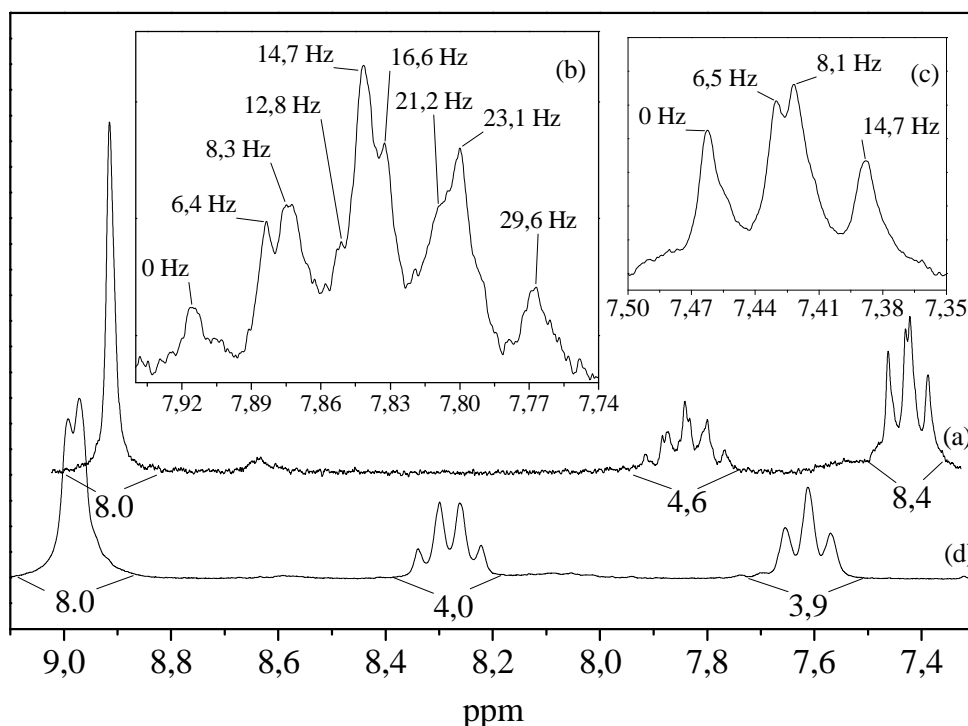


Figura 8: Espectro de $^1\text{H-NMR}$. (a) Espectro de H_2TDFPP ; (b) Ampliação sinal prótons em *meta*; (c) Ampliação prótons em *para*; (d) Espectro de H_2TDFSPP . Valores de integração presentes abaixo dos sinais.

A mesma analogia pode ser feita na atribuição dos sinais presentes no espectro da $[\text{H}_2(\text{TDFSPP})]$ (Figura 8d), onde eles aparecem na mesma ordem que no espectro da $[\text{H}_2(\text{TDFPP})]$ (Figura 8a). Porém, o valor de integração do sinal em 7,61 ppm, que corresponde aos prótons na posição *meta* da sulfonato-porfirina, é a metade do sinal referente aos prótons em *meta* ao anel da porfirina neutra (Figura 8a - 7,42 ppm).

A presença de dois átomos de flúor nas posições *orto* do meso-substituinte direciona a entrada do grupamento $-\text{SO}_3\text{H}$ na posição *meta*. Este comportamento foi observado, pois o menor valor de integração do sinal em 7,61 ppm corresponde a substituição de metade dos prótons em *meta* por grupamentos sulfonato. Vale ressaltar que

a relação de 8:4:3,9 para os valores de integração dos sinais da $[H_2(TDFSPP)]$ indica que a tetrasubstituição ocorreu para grande parte das moléculas de porfirina, um resultado diferente daquele geralmente obtido quando empregada a metodologia de Turk para a preparação deste composto, onde são encontrados valores de 3,4-3,5 grupamentos sulfonato por molécula de porfirina ^[39].

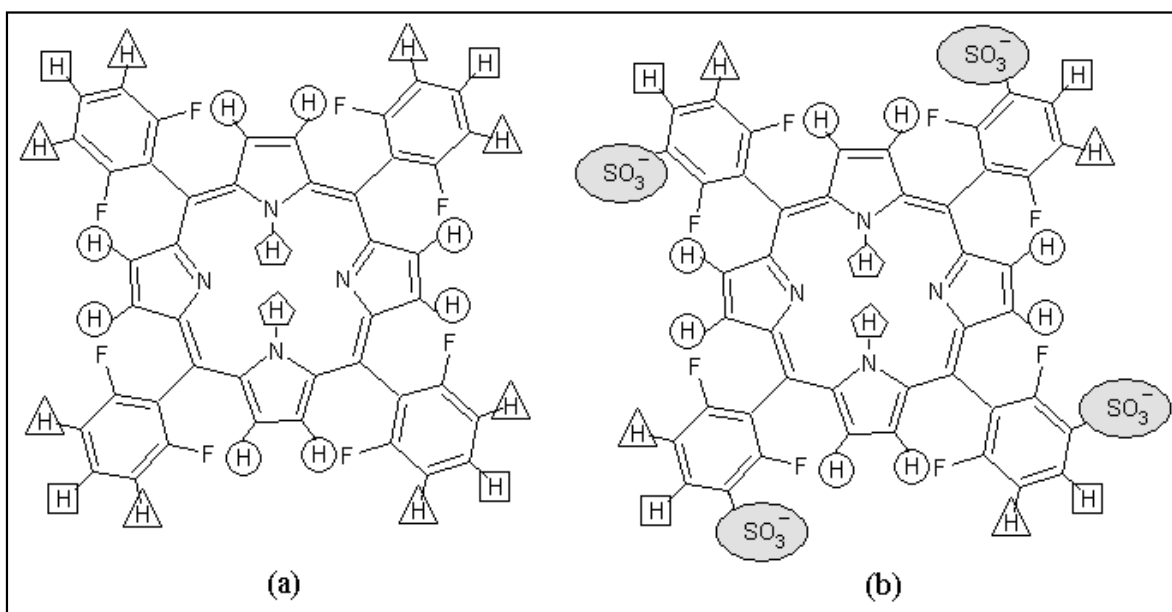


Figura 9: Estrutura representativa das porfirinas base-livre. (a) $[H_2(TDFPP)]$; (b) $[H_2(TDFSPP)]$. Círculo: prótons β -pirrólicos; Quadrado: prótons em *para*; Triângulo: prótons em *meta*; Pentágono: prótons imínicos.

O perfil dos sinais na região de deslocamento químico de prótons fenílicos no espectro da sulfonato-porfirina (Figura 8d) exclui a possibilidade da substituição ter ocorrido na posição *para* do anel, pois isso tornaria o *meso*-substituínte simétrico, o que acarretaria em apenas um sinal nesta região do espectro, e com a mesma integração que o sinal referente aos prótons β -pirrólicos.

Outra diferença observada no espectro da $[H_2(TDFSPP)]$ é o deslocamento dos sinais para um maior valor de frequência, que pode ser interpretado como resultante do efeito indutivo eletroretirador do grupamento sulfonato, que acarreta na desblindagem dos núcleos de 1H . Este efeito é mais pronunciado para os prótons na posição *para* do anel porfirínico, pois estes estão em posição *orto* ao grupamento sulfonato, e sofrem, portanto, uma maior perda de densidade eletrônica.

Outro fator que corrobora as atribuições supracitadas é a estrutura dos sinais. O sinal em 7,84 ppm do espectro da $[H_2(TDFPP)]$ (Figura 8b) pode ser explicado como o

acoplamento de um próton a outros 4 núcleos, iguais dois a dois, como no ambiente químico dos prótons em *para* no *meso*-substituinte, e as constantes de acoplamento ${}^3J_{\text{HH}}$ 8,4 Hz e ${}^4J_{\text{FH}}$ 6,4 Hz medidas para este sinal se encontram na faixa esperada ^[46].

O sinal em 7,42 ppm pode ser analisado como um duplo dubleto, que resulta do acoplamento de um próton com outros 2 átomos diferentes, como no ambiente químico dos prótons em *meta* nos *meso*-substituíntes. Apesar disto, a atribuição das constantes de acoplamento medidas, 3J 6,5 Hz e 3J 8,1 Hz, não pode ser feita de maneira trivial. Como o acoplamento HH neste sinal é igual àquele no sinal em 7,84 ppm, esperava-se o mesmo valor da constante J. Por outro lado, o acoplamento com o átomo de flúor deveria exibir uma constante maior, pois se trata de um acoplamento mais próximo, mas isso não foi observado.

Uma interpretação da estrutura fina dos sinais do espectro da $[\text{H}_2(\text{TDFSPP})]$ não pode ser feita, pois este apresentou sinais mais alargados que o espectro anterior. Mesmo assim, pode ser dito que houve uma diminuição na multiplicidade do sinal em 8,27 ppm, o que está de acordo com a substituição de um próton do anel fenílico pelo grupamento sulfonato.

4.2. PREPARAÇÃO DOS METALOCOMPLEXOS

Ambos os ligantes porfirina sintetizados foram metalados com íons de manganês e ferro. Todas as reações de metalação foram feitas em condições semelhantes e na presença de um sal divalente do metal em questão, devido à maior labilidade do metal como cátion divalente, como mostrado por um diagrama de velocidade de troca do ligante aquo para estes dois metais ^[47].

Entretanto, o cátion trivalente é mais estável no complexo, e a oxidação do complexo com M^{2+} ocorreu pela exposição ao ar. O progresso das reações de metalação foi monitorado por TLC, onde o desaparecimento da fluorescência laranja, característico apenas de porfirinas base-livre, sinalizou o fim da reação. A natureza e pureza dos complexos formados foram averiguadas pela espectroscopia no UV-Vis e no infravermelho.

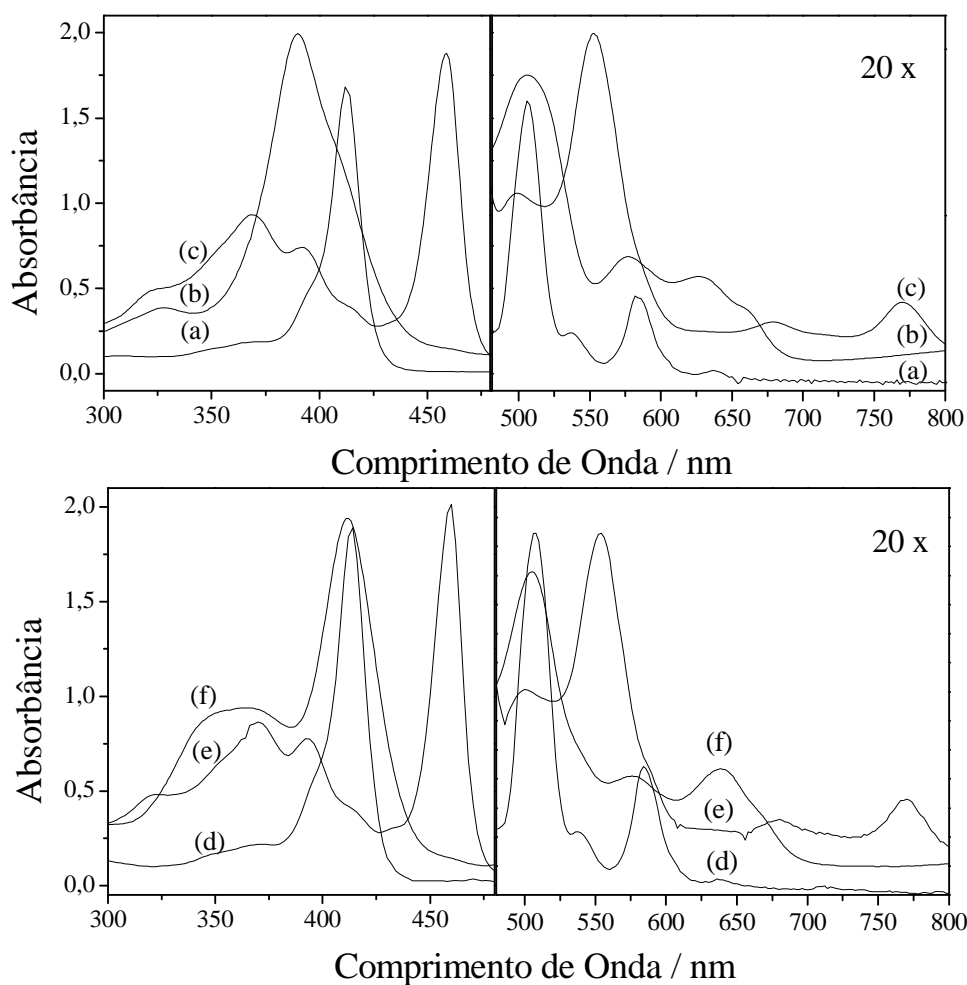


Figura 10: Espectros de UV-Vis dos ligantes e complexos preparados. Em água: (a) $[H_2(TDFSPP)]$; (b) $[Fe(TDFSPP)]Cl$; (c) $[Mn(TDFSPP)]Cl$. **Em MeOH:** (d) $[H_2(TDFPP)]$; (e) $[Mn(TDFPP)]OAc$; (f) $[Fe(TDFPP)]Cl$.

Quando os dois átomos de hidrogênio centrais do anel porfirínico são substituídos por um cátion metálico, a simetria da molécula aumenta, e a diminuição do número de bandas Q é observada no espectro, devido à perda dos acomplamentos que dão origem às 4 bandas Q. Metais de transição com orbitais d semi-preenchidos geralmente apresentam um espectro ainda mais complexo, o que pode ser interpretado como interação entre os orbitais do metal e os orbitais π do ligante ^[11].

Um exemplo deste comportamento são porfirinas de manganês d^4 spin, que alto exibem um espectro peculiar, pois a banda Soret é dividida em duas bandas de menor intensidade e duas novas bandas ocorrem próximas do infravermelho. Além de estas alterações sugerirem uma grande interação metal-porfirina ^[48], elas podem ser observadas na Figura 10c no espectro da $[Mn(TDFSPP)]Cl$ (bandas 459 nm, Visível 499, 553 nm, UV 368, 392 nm e Vermelho 679, 770).

As bandas de baixa energia, no vermelho, foram atribuídas por Boucher a TCLM de orbitais π da porfirina para orbitais de simetria e_g do metal. Segundo Boucher as transições π - π^* normais da porfirina, correspondentes as bandas Soret e Q, seriam as bandas no ultravioleta e uma das bandas no visível, respectivamente. Enquanto que a banda em 459 nm e a outra banda no visível seriam também resultantes de transições de transferência de carga. Resultados observados na literatura utilizando a espectroscopia de dicroísmo circular magnético também confirmam estas hipóteses ^[49].

As mesmas bandas são exibidas no espectro de [Mn(TDFPP)]OAc (Figura 10), o que corrobora com a hipótese de que a entrada do grupamento sulfonato não alterou a estrutura eletrônica da porfirina de maneira significativa.

Em contraste com as manganêsporfirinas preparadas, os espectros das duas ferroporfirinas mostram diferenças marcantes entre si, apesar de terem alguns pontos em comum. Em primeiro lugar, o espectro da [Fe(TDFPP)Cl] (Figura 10f) apresenta uma banda intensa e arredondada com máximo em 365 nm e a Soret em 412 nm. Já o espectro da [Fe(TDFSPP)]Cl (Figura 10b) apresenta nesta mesma região uma Soret bastante larga com máximo em 390 nm e um ombro em torno de 410 nm, além de uma banda pequena em 328 nm.

O perfil exibido pela [Fe(TDFPP)Cl] é muito semelhante ao observado para a [Fe(TPFPP)Cl] (que tem 5 átomos de flúor em cada substituinte fenílico) com um átomo de cloro coordenado ao átomo de ferro, e não presente apenas como um contra-íon ^[44], o que leva a crer que isso também ocorra para a [Fe(TDFPP)Cl]. Por causa disto a fórmula para esta ferroporfirina é proposta desta maneira, e não com o cloreto fora dos colchetes. Como já foi mostrado que a sulfonação não altera as propriedades espectrais dos complexos, a presença do cloreto coordenado em apenas um dos complexos é uma possível explicação para as diferenças entre os espectros das duas ferroporfirinas.

Ambas ferroporfirinas apresentam 3 bandas na região do visível: [Fe(TDFSPP)]Cl (Figura 10c ampliação) com bandas em 506, 577, 627 nm; e [Fe(TDFPP)Cl] (Figura 10f ampliação) com bandas em 505, 639, 576 nm, em ordem decrescente de intensidade. Este perfil é relatado para porfirinas de ferro halo-orto-substituídas ^[50, 51]. Como apenas a banda em torno de 600 nm sofreu alguma alteração com a coordenação do cloro, é possível pensar que a transição relacionada a esta banda teria algum caráter do metal.

Um comportamento diferente foi observado para as outras duas bandas no visível, em 506 nm e 577 nm. Como elas permaneceram quase inalteradas após a metalação, elas

poderiam ser consideradas provenientes de transições entre orbitais com forte caráter do ligante, e seriam portanto bandas Q “verdadeiras”.

Um último fato interessante observado no espectro das ferroporfirinas é a presença de uma banda próxima do infravermelho em ambos os complexos, que é característica de metaloporfirinas de Fe^{III} spin alto. Vale ressaltar que esta banda tem seu máximo além de 900 nm para a [Fe(TDFSPP)]Cl, e que é deslocado para 850 nm no complexo [Fe(TDFPP)]Cl, o que corrobora a atribuição de um forte componente do metal para esta transição, como nas manganês porfirinas.

A coordenação do cloreto ao átomo de ferro pode ter ocorrido devido a uma etapa da purificação da [Fe(TDFPP)]Cl. Esta porfirina foi precipitada do meio de reação em DMF pela adição de uma solução de ácido clorídrico 1 mol/L. A alta concentração do cloreto, em meio ácido, pode ter forçado a entrada deste ânion na esfera de coordenação. O mesmo não pode ter ocorrido com a [Fe(TDFSPP)]Cl, que não foi submetida a um procedimento semelhante, por ser solúvel em água. A única fonte de ânions cloreto para esta porfirina foi proveniente do sal de ferro, que estava em concentração muito menor que o ácido utilizado na precipitação da ferroporfirina neutra.

Para finalizar a caracterização dos complexos por espectroscopia no UV-Vis, a absorvidade molar (ϵ) de cada banda foi determinada em diferentes solventes (Tabela 5).

A absorvidade molar de uma banda pode auxiliar na atribuição da transição eletrônica correspondente. Além disso, esses valores também foram utilizados para a determinação da concentração de metaloporfirinas em solução ao longo do trabalho.

Tabela 5: Valores de absorvidade molar (ϵ) dos complexos [Fe(TDFSPP)]Cl, [Mn(TDFSPP)]Cl e [Mn(TDFPP)]OAc.

[Mn(TDFPP)]OAc		[Mn(TDFSPP)]Cl		[Mn(TDFSPP)]Cl		[Fe(TDFSPP)]Cl		[Fe(TDFSPP)]Cl	
MeOH		Água		MeOH		Água		MeOH	
$\lambda /$ nm	$\epsilon /$ L/mol.cm	$\lambda /$ nm	$\epsilon /$ L/mol.cm	$\lambda /$ nm	$\epsilon /$ L/mol.cm	$\lambda /$ nm	$\epsilon /$ L/mol.cm	$\lambda /$ nm	$\epsilon /$ L/mol.cm
769	$1,8 \times 10^3$	770	$1,4 \times 10^3$	768	$3,0 \times 10^3$	625	$1,5 \times 10^3$	627	$1,6 \times 10^3$
679	$1,0 \times 10^3$	679	$8,5 \times 10^2$	678	$1,8 \times 10^3$	575	$1,6 \times 10^3$	577	$2,0 \times 10^3$
554	$1,0 \times 10^4$	553	$7,0 \times 10^3$	554	$1,8 \times 10^4$	504	$4,3 \times 10^3$	506	$6,4 \times 10^3$
500	$4,8 \times 10^3$	499	$3,0 \times 10^3$	500	$8,8 \times 10^3$	389	$6,5 \times 10^4$	390	$1,2 \times 10^5$
459	$1,1 \times 10^5$	459	$7,1 \times 10^4$	458	$1,8 \times 10^5$	328	$1,2 \times 10^4$	328	$2,0 \times 10^4$
392	$3,8 \times 10^4$	392	$3,0 \times 10^4$	392	$6,5 \times 10^4$				
370	$4,2 \times 10^4$	369	$3,1 \times 10^4$	368	$7,4 \times 10^4$				

Os ligantes e complexos preparados foram caracterizados por FTIR, e os espectros podem ser vistos na Figura 11. Uma banda muito importante para o monitoramento da

reação de metalação ocorre em 3300 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação N-H presente na porfirina base-livre [52]. Outra vibração desta ligação ocorre por volta de 1600 cm^{-1} , e é a deformação angular desta ligação. Essas duas bandas são observadas apenas no espectro da $[\text{H}_2(\text{TDFPP})]$, o que mostra que os sólidos $[\text{Fe}(\text{TDFPP})\text{Cl}]$ e $[\text{Mn}(\text{TDFPP})\text{OAc}]$ estão de fato metalados e não há vestígios de porfirina base livre. Como a banda em torno de 1680 cm^{-1} desaparece com a metalação, ela foi atribuída como à banda de deformação $\delta(\text{N-H})$.

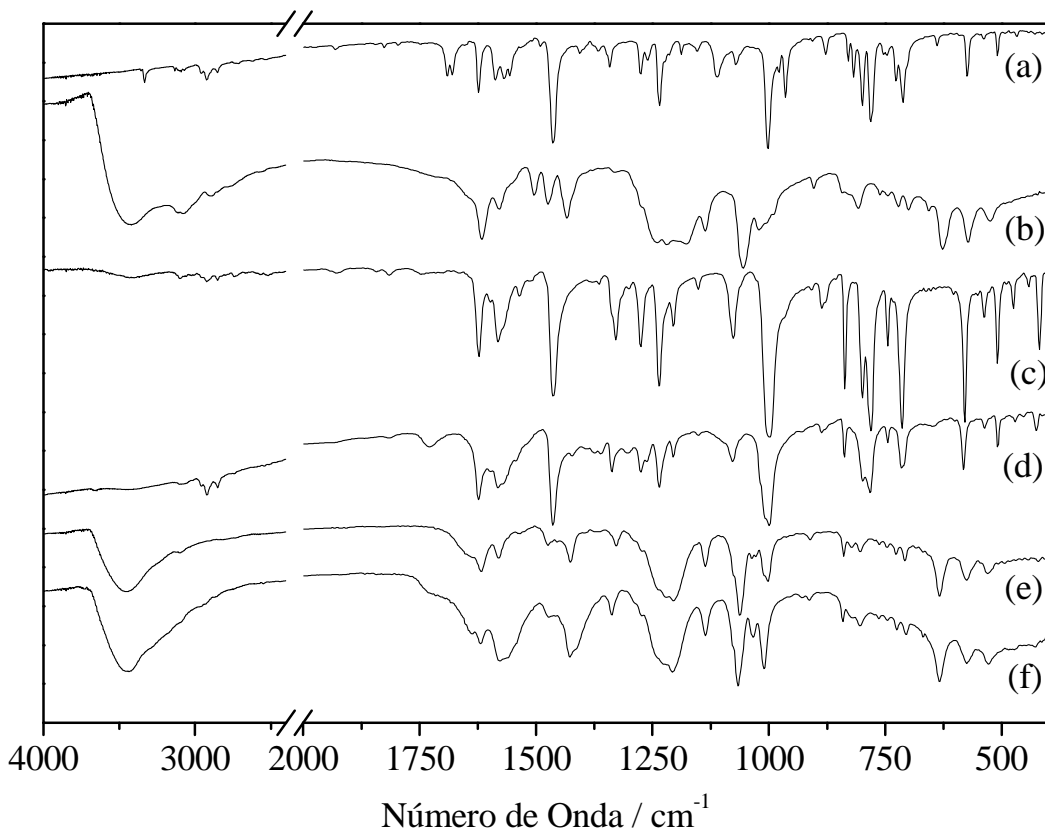


Figura 11: Espectro de infravermelho dos ligantes e complexos preparados. (a) $[\text{H}_2(\text{TDFPP})]$; (b) $[\text{H}_2(\text{TDFSPP})]$; (c) $[\text{Fe}(\text{TDFPP})\text{Cl}]$; (d) $[\text{Mn}(\text{TDFPP})\text{OAc}]$; (e) $[\text{Fe}(\text{TDFSPP})\text{Cl}]$; (f) $[\text{Mn}(\text{TDFSPP})\text{Cl}]$.

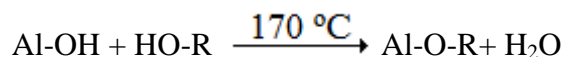
A banda de estiramento $\nu(\text{N-H})$ não é observada para as sulfonato-porfirinas preparadas, nem no ligante base-livre, nem nos metaloderivados, possivelmente porque nestes compostos a banda larga com máximo em torno de 3400 cm^{-1} , que deve ser relativo à $\nu(\text{O-H})$ de moléculas de água de cristalização, é muito mais intensa, o que impossibilita a visualização da banda da primeira. Outra diferença observada entre os espectros de sulfonato-porfirinas e porfirinas neutras é a presença um maior número de bandas na

região de 1200 cm^{-1} para porfirinas aniônicas, o que pode ser caracterizado por vibrações do grupamento $-\text{SO}_3\text{H}$ [53].

Observa-se que o espectro de FTIR é razoavelmente alterado pelo processo de metalação, possivelmente pela mudança de simetria ou pela modificação da conformação da molécula. Entretanto, o espectro não muda com a mudança do metal, o que mostra que a sua presença, mas não sua natureza, altera significativamente as vibrações do ligante.

4.3. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES BASEADOS EM CAULINITA (KT1, KT2, KT3, KT4 e KT5)

A funcionalização de caulinita com TEA foi feita seguindo a metodologia de Detellier [43]. A reação de modificação química, ou ainda funcionalização, que ocorre é uma condensação entre as funções álcool da TEA e os grupamentos aluminol (Al-OH) presentes na lamela da caulinita, de maneira que a molécula orgânica fique covalentemente ligada à matriz inorgânica.



A reação alvo do projeto é a intercalação e funcionalização de TEA na caulinita. Mas como as interações interlamelares na caulinita são mais fortes que em outros sólidos lamelares, é necessária uma etapa de pré-expansão com uma molécula pequena, bastante polar e passível de formar ligações de hidrogênio tanto com a face hidroxilada quanto com a face não hidroxilada da lamela. Existem vários candidatos para esta etapa, como DMF, hidrazina e DMSO. Devido ao maior uso descrito na literatura [30] para este último na expansão da caulinita, ela foi realizada na presença de DMSO. A principal ferramenta para monitorar reações de intercalação em argilominerais é a difratometria de raios X, visto que é possível medir a distância basal, que é bastante alterada em reações deste tipo.

4.3.1. INVESTIGAÇÃO DA REAÇÃO DE INTERCALAÇÃO DE DMSO EM CAULINITA.

Através do experimento descrito na seção 3.3.2, onde foi investigado o processo de separação do DMSO do meio de reação de preparação do K-DMSO, foi verificado que este sólido é muito sensível à umidade, pois o DMSO intercalado é lavado para fora do espaço interlamelar pela ação da água. Isto foi mostrado por análise de difratometria de raios X

dos sólidos resultantes de três abordagens de separação, dos quais uma parte do difratograma está presente na Figura 12.

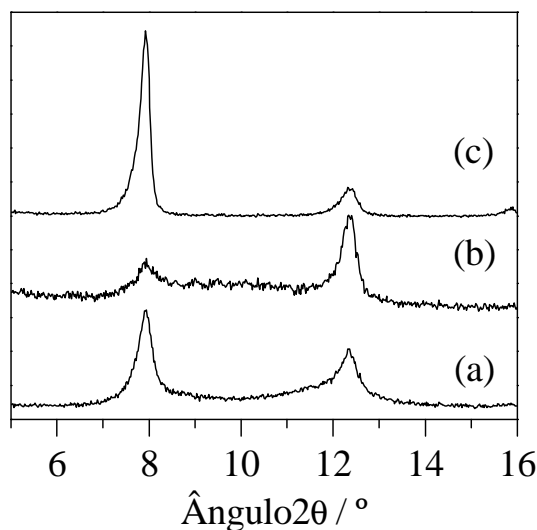


Figura 12: Difratogramas de amostras de caulinita intercalada com DMSO extraídas por 3 métodos diferentes.(a) seca ao ar; (b) lavado com 1,4 dioxano sem tratamento prévio; (c) lavado com 1,4-dioxano seco.

Todos os 3 difratogramas de raios X da Figura 12 apresentam os mesmos dois picos de difração, em 7,92 ° (1,117 nm) e 12,3 ° (0,714 nm), referentes às fases caulinita intercalada com DMSO e caulinita pura, respectivamente. O que diferencia estas análises entre si é a intensidade dos picos, ou seja, a proporção na qual estas fases aparecem.

Quando uma alíquota do meio de reação de intercalação de DMSO em caulinita foi apenas centrifugada e deixada para secar ao ar ^[54, 55], a intercalação foi comprovada por difratometria de raios X (Figura 12a). Porém, o pico referente à fase de caulinita não intercalada é bastante intenso, o que mostra que apenas uma parcela da caulinita foi intercalada.

Um segundo método foi testado, onde uma alíquota do meio de reação de intercalação foi lavada com 1,4 dioxano sem tratamento prévio ^[43]. Esta abordagem resultou em um sólido onde também estavam presentes uma fase intercalada e uma fase não expandida (Figura 12b). Porém, a fase não expandida, referente à caulinita pura, é muito mais intensa.

Já um terceiro método, onde uma alíquota do meio de reação foi lavada com 1,4 dioxano seco, apresentou o melhor resultado. Apesar do pico referente à caulinita não

expandida ainda estar presente, sua intensidade é bem menor que aquela do pico referente à fase intercalada com DMSO (Figura 12c).

É possível que quase toda a caulinita esteja intercalada com DMSO no balão de reação, mas a permanência da fase intercalada no produto final depende muito da etapa de extração, pois o DMSO intercalado pode ser lavado com água, o que reconstitui a caulinita não expandida. Esse efeito é bastante pronunciado no segundo método, onde 1,4-dioxano úmido foi utilizado para a lavagem. Além de lavar o excesso de DMSO, lavou quase toda a espécie intercalada. Quando 1,4-dioxano seco foi utilizado, a caulinita expandida não colapsou, pois nesse solvente não havia grande quantidade de água para lavar o DMSO para fora do espaço interlamelar.

Baseado neste comportamento seria esperado que a amostra que secou ao ar sem nenhum contato com outro solvente tivesse a maior porcentagem de fase caulinita intercalada, mas isso não ocorreu. Uma possível explicação para este fato tem como base o elevado ponto de ebulição e baixa pressão de vapor do DMSO. Como a evaporação deste solvente é lenta, acredita-se que a umidade do ar capturada pelo solvente tenha sido suficiente para lavar parte do DMSO que estava intercalado.

4.3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS BASEADOS EM CAULINITA POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (XRD)

A Figura 13a mostra o difratograma de raios X da caulinita, com picos de difração mais intensos em $12,38^\circ$ e $24,88^\circ$, referentes às reflexões [001] e [002]. A distância basal desta amostra de caulinita foi calculada pela média das distâncias obtidas para estas reflexões pela lei de Bragg, e resultou em 0,714 nm.

No difratograma do produto da reação de intercalação de DMSO em caulinita (Figura 13b), observa-se uma grande diminuição do pico em $12,38^\circ$ e o aparecimento de um novo pico muito intenso de menor ângulo de difração, com máximo em $7,92^\circ$. Isto caracteriza a presença de uma nova fase de maior distância basal (1,117 nm) que a caulinita, já descrita como referente à caulinita expandida com DMSO ^[56]. Neste difratograma também é possível observar o pico referente à difração [003] da fase expandida, em $23,86^\circ$, que é mais uma evidência da intercalação, pois esta região não apresenta picos no difratograma da caulinita pura (Figura 13a). Outra diferença observada é a diminuição da intensidade de outros picos de difração da caulinita pura, como as que

ocorrem de 20 ° a 22 ° e de 35 ° a 40 °, resultado da pequena presença desta fase na amostra.

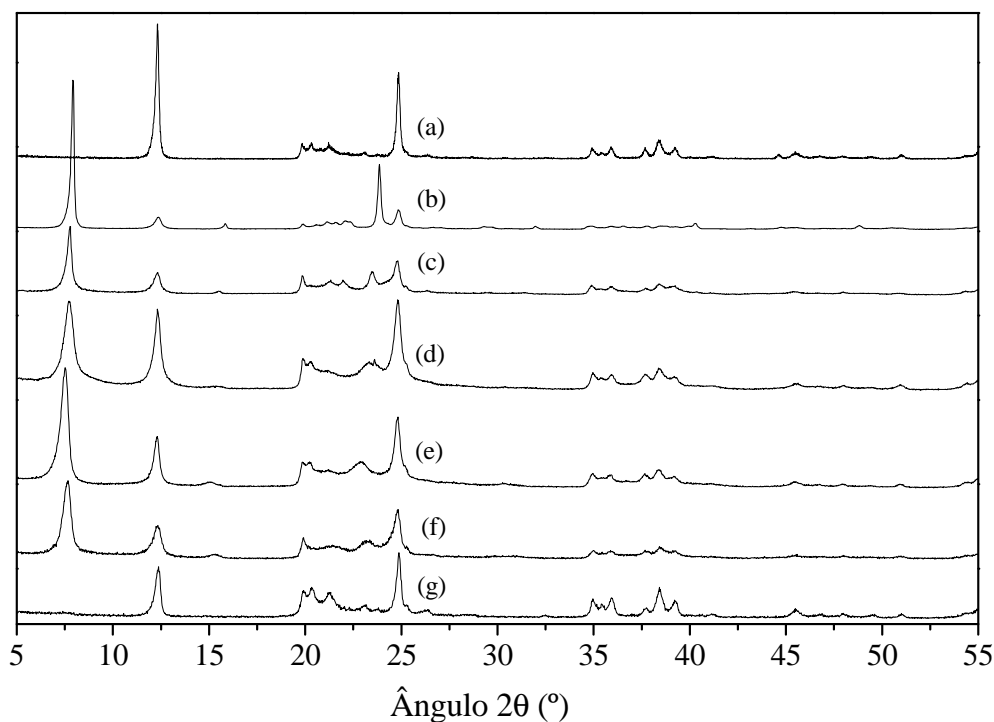


Figura 13: Difratogramas de raios X:(a) caulinita; (b) K-DMSO; (c) KT3; (d) KT2; (e) KT1; (f) KT4; (g) KT5

Quando comparados somente picos basais, a intensidade dos picos referentes à distância basal de duas fases distintas em uma mesma amostra de um sólido lamelar é proporcional à quantidade relativa de cada fase presente, devido ao efeito da orientação dos cristais lamelares. Com base nisto é possível estimar a porcentagem de cada fase na amostra a partir da razão entre as áreas dos picos referentes à distância basal de cada fase.

Para o sólido K-DMSO foi determinado que 92% da amostra correspondem à fase de caulinita intercalada com DMSO, e que 8% da amostra correspondem à caulinita pura, valor que está de acordo com o descrito na literatura, e que mostra que a intercalação de DMSO foi bem sucedida ^[42].

Os demais difratogramas da Figura 13(c-g) são relativos às cinco diferentes preparações de caulinita funcionalizada com TEA. Uma primeira análise mostra que apenas o sólido KT5 (Figura 13g) não apresenta sinais de uma fase intercalada, pois seu difratograma de raios X apresenta apenas os picos de difração da caulinita. Os difratogramas de raios X referentes aos outros quatro sólidos (Figura 13c-f) apresentam dois picos, um em de 12,3 °, referente à fase de caulinita não expandida, e outro em torno

de 7 °, referente à fase intercalada. Observa-se que o pico referente à caulinita pura é muito mais expressivo para estes sólidos (do KT1 ao KT5) do que para o K-DMSO (Figura 13b), o que pode ser interpretado como um colapso parcial da fase intercalada, que retornou à distância basal da caulinita pura, após a reação com TEA.

Este comportamento pode ser explicado pelo efeito da água sobre o K-DMSO, que é muito sensível à presença desta. A etapa de formação da ligação entre a TEA e a caulinita é precedida pela intercalação desta molécula. Porém, o espaço interlamelar está ocupado por moléculas de DMSO, que precisam sair para dar espaço às moléculas de TEA.

Tanto a saída do DMSO como a entrada da TEA ocorrem por difusão. Porém, se a taxa de difusão do DMSO para fora do espaço interlamelar for maior que a taxa de entrada de TEA, é possível que ocorra um colapso parcial do material lamelar expandido, que retorna à distância basal original da caulinita não expandida. Uma vez que isso aconteça, a entrada da TEA é muito dificultada, devido ao seu grande volume e pequeno dipolo elétrico, quando comparados com a molécula de DMSO.

Um fator que pode acelerar a taxa de saída do DMSO do espaço interlamelar é a presença de água no meio de reação. E este comportamento foi verificado na preparação dos sólidos funcionalizados com TEA.

Torna-se mais evidente a maior presença de caulinita não expandida nos sólidos após reação com TEA (do KT1 ao KT5) quando as estimativas de porcentagem de fase intercalada e fase não expandida de cada amostra são comparadas com aquelas do sólido de partida (K-DMSO).

Como mostrado na Tabela 6, o sólido K-DMSO, que representa a caulinita no início da reação de funcionalização, apresenta apenas 8 % de caulinita não expandida, que pode ser considerada como um contaminante, visto que o objetivo destas reações é a expansão da caulinita por completo.

Os sólidos KT1, KT3 e KT4 apresentaram de 20 % a 30 % de caulinita não expandida, enquanto que o sólido KT2 apresenta 48 % de fase não expandida, e o sólido KT5 mal apresenta um pico referente a uma fase intercalada.

Através destes valores é possível afirmar que houve um colapso mais marcado da fase intercalada durante a preparação do sólido KT2, e principalmente do sólido KT5. Isso pode ter sido efeito do uso de TEA sem tratamento prévio na preparação destes dois sólidos, pois os sólidos KT1, KT3 e KT4, que foram preparados com TEA previamente seca com peneira molecular de 3 Å, apresentaram uma menor grau de contaminação com a fase de caulinita não expandida.

Tabela 6: Dados da difratometria de raios X para sólidos baseados em caulinita.

Sólido	Caulinita Pura		Fase intercalada					
	% ^a	[001] / °	% ^a	[001] / °	d(001) / nm	[003] / °	d(003) / nm	d(001) ^b / nm
caulinita	100	12,32	-	-	-	-	-	-
K-DMSO	8	12,38	93	7,92	1,11	23,86	0,372	1,117
KT1	29	12,30	71	7,52	1,17	22,88	0,388	1,165
KT2	48	12,32	52	7,70	1,15	23,60	0,377	1,130
KT3	23	12,32	77	7,76	1,14	23,48	0,378	1,135
KT4	30	12,34	70	7,66	1,15	23,28	0,382	1,145
KT5	100	12,38	-	-	-	-	-	-

a: porcentagens calculadas a partir da razão das intensidades dos picos basais da fase intercalada e da fase não expandida.

b: calculado a partir de d(003).

O efeito da água presente na TEA sem tratamento prévio como agente de colapso da fase intercalada também pode ser usado para racionalizar a diferença entre o sólido KT2, que apresenta evidências de intercalação (Figura 13d), e o sólido KT5, que aparenta ser apenas caulinita pura, segundo os dados de XRD (Figura 13g).

Estes dois sólidos foram preparados com TEA úmida. Além disso, o sólido KT5 resultou de um processo no qual o balão de reação foi aquecido gradual e lentamente até a temperatura de reação (180 °C). Já para a preparação do sólido KT2 o balão de reação foi colocado em um banho de silicone previamente aquecido (140 °C).

O aquecimento brusco utilizado na preparação do sólido KT2 fez com que a água do meio de reação rapidamente evaporasse, causando um efeito menor de colapso da fase intercalada com DMSO do que na preparação do sólido KT5, onde o aquecimento gradual fez com que a água evaporasse muito mais lentamente, permitindo que houvesse tempo suficiente para o total colapso da fase intercalada, e reconstituição da distância basal da caulinita.

Não somente as intensidades relativas dos picos basais, mas também sua posição no difratograma foi útil para a melhor caracterização dos sólidos. Como já mencionado, o sólido K-DMSO apresenta uma fase com distância basal de 1,117 nm, já relatado como característico deste composto de intercalação ^[56]. Entretanto um valor maior é encontrado para os sólidos com TEA intercalada (KT1, KT2, KT3 e KT4), como mostrado na Tabela 6.

O pequeno deslocamento para menores valores de ângulo 2θ nestas amostras, quando comparadas com o sólido de partida (K-DMSO), representa uma expansão adicional do espaço interlamelar, o que é evidência de troca da molécula intercalada.

Esta expansão fica mais evidente quando se observa o comportamento de difrações de maior índice de Müller (dentro da mesma família de picos), e por isso a distância basal calculada a partir da difração [003] da fase intercalada é mais precisa que aquela calculada pela difração [001].

Um fato que deve ser mais bem explorado é a diferença na distância basal entre as amostras com TEA intercalada, que são de 1,165 nm para o sólido KT1, 1,130 nm para o sólido KT2, 1,135 nm para o sólido KT3 e 1,145 nm para o sólido KT4. O mais interessante é a diferença para o valor de 1,12 nm citado na referência desta etapa do trabalho ^[43].

Mesmo com esta diferença entre si, todas as distâncias basais encontradas para os sólidos com TEA intercalada são maiores que a distância basal da caulinita intercalada com DMSO (1,117 nm), o que sustenta a hipótese da troca da molécula intercalada.

4.3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS BASEADOS EM CAULINITA POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).

Apesar das medidas de difratometria de raios X fornecerem alguma evidência quanto ao sucesso das reações propostas, outras análises ajudam na caracterização do que ocorreu, como a espectroscopia no infravermelho, que fornece informações não apenas sobre a matriz inorgânica, mas também sobre interações da matriz com espécies intercaladas.

A Figura 14 mostra os espectros de FTIR para a caulinita, o K-DMSO e os sólidos modificados com TEA, algumas diferenças relevantes foram observadas. No espectro da caulinita pura (Figura 14a) estão presentes 4 bandas de estiramento das hidroxilas da lamela na região de 3700 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} . As bandas em 3695 cm^{-1} , 3669 cm^{-1} , 3652 cm^{-1} , são referentes às vibrações das hidroxilas que se encontram no espaço interlamelar (Figura 15a - inner-surface hydroxyl), apontadas para fora da lamela. Já a banda em 3620 cm^{-1} é referente à hidroxila voltada para dentro da lamela (Figura 15a – inner hydroxyl)^[57].

Entre 1120 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} estão presentes 4 bandas referentes à estiramentos da ligação Si-O, e ocorrem em todos os silicatos. As bandas em 1112 cm^{-1} , 1032 cm^{-1} e 1008 cm^{-1} são referentes a estiramentos das ligações Si-O equatoriais, enquanto que a banda em 1103 cm^{-1} é referente ao Si-O apical.

As duas bandas em 935 cm^{-1} e 912 cm^{-1} são referentes a deformações das hidroxilas de fora e de dentro da lamela, respectivamente. Entre 900 cm^{-1} e 400 cm^{-1} se encontram

bandas referentes a outras vibrações da estrutura da lamela, que não sofrem grande alteração frente a reações de intercalação ou funcionalização. Uma banda larga em torno de 3400 cm^{-1} e um pico alargado em 1630 cm^{-1} são sinais de água adsorvida ^[58].

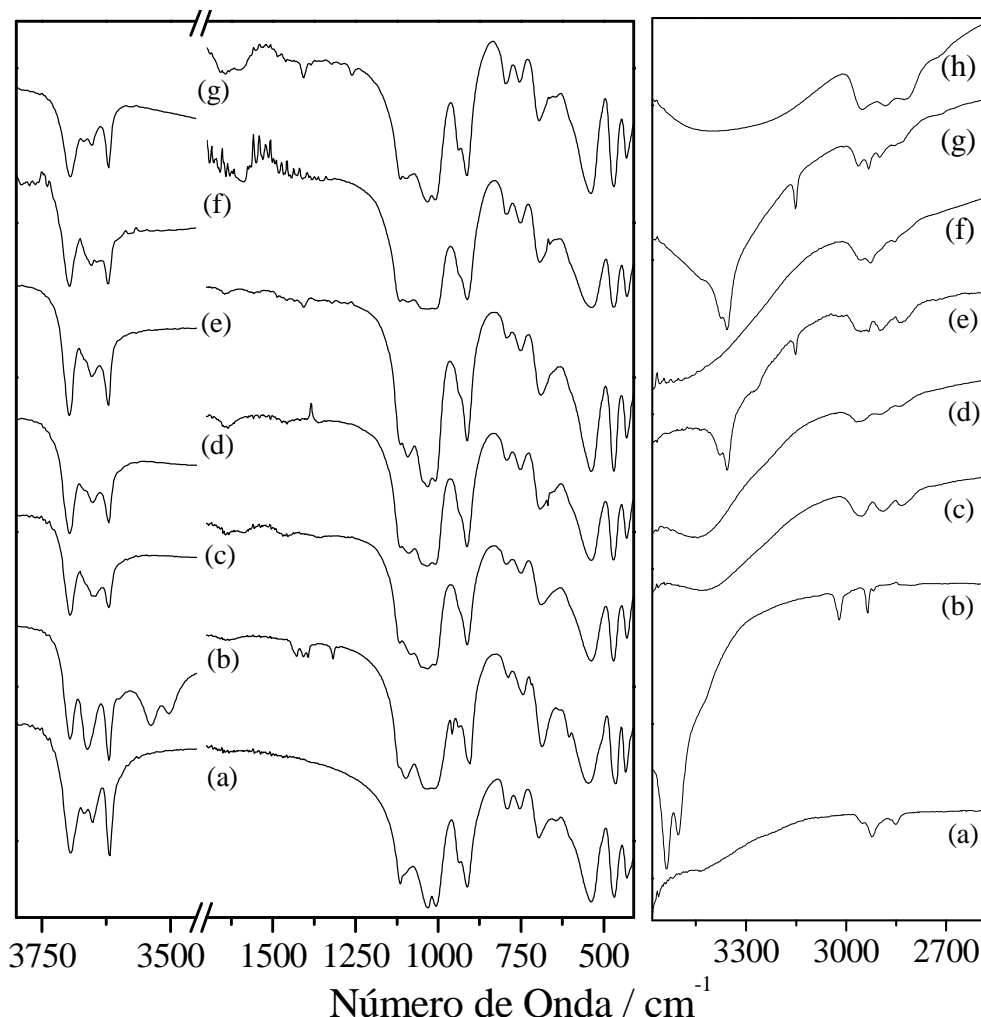


Figura 14: Espectros de FTIR de caulinita: (a)K; (b)K-DMSO; (c)KT1; (d)KT2; (e)KT3; (f)KT4; (g)KT5; (h) TEA

No espectro da amostra K-DMSO (Figura 14b) fica evidente a presença de DMSO pelo aparecimento de duas bandas em 1320 cm^{-1} e 960 cm^{-1} , referentes a vibrações da ligação O=S, além de duas bandas características de estiramento das metilas desta molécula em 3020 cm^{-1} e 2935 cm^{-1} ^[59]. Mesmo assim, a presença desta molécula no espaço lamelar só pode ser comprovada por uma análise das modificações na região de estiramento de hidroxilas.

Duas novas bandas ocorrem em 3538 cm^{-1} e 3502 cm^{-1} , além da diminuição da banda em 3695 cm^{-1} e união das bandas em 3669 cm^{-1} e 3652 cm^{-1} . Somente a banda em 3620 cm^{-1} permanece inalterada. Como esta banda é referente à hidroxila interna da lamela

(Figura 15 - inner hydroxyls), as alterações observadas nesta região podem ser racionalizadas como uma perturbação das hidroxilas da superfície da lamela (Figura 15 - inner-surface hydroxyls), o que pode indicar a presença de DMSO no espaço interlamelar.

A intercalação do DMSO causa a formação de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas da lamela e o grupamento S=O. O deslocamento do próton em direção ao átomo de oxigênio do DMSO causa o aumento do comprimento da ligação O-H das hidroxilas da lamela [57]. O deslocamento para região de menor frequência das bandas referentes ao estiramento das hidroxilas da superfície da lamela explica o aparecimento das bandas em torno de 3500 cm^{-1} e a modificação, principalmente a menor intensidade, das bandas acima de 3630 cm^{-1} .

A alteração do máximo da banda em 912 cm^{-1} para 907 cm^{-1} pode caracterizar um deslocamento semelhante ao anterior, mas referente ao encaixe da molécula de DMSO na cavidade ditrigonal da folha de silício, onde está localizada a hidroxila interna da lamela [60]. Outra possível evidência da presença de uma espécie química no espaço interlamelar é um pequeno decréscimo da intensidade das bandas com máximo em 1112 cm^{-1} , 1032 cm^{-1} e 1008 cm^{-1} , referentes a estiramentos Si-O equatoriais, quando comparadas com a banda em 1103 cm^{-1} , referente à ligação Si-O axial, que por estar mais distante do espaço interlamelar, permanece inalterada.

Os espectros dos sólidos KT1, KT2, KT3, KT4 e KT5 (Figura 14c-f) são semelhantes ao espectro da caulinita, porém com algumas diferenças. Nestes espectros não está presente a banda em 960 cm^{-1} , referente ao $\nu(\text{S=O})$, nem as bandas em 3538 cm^{-1} e 3502 cm^{-1} , referentes ao estiramento das hidroxilas ligadas ao DMSO (Figura 15b), sendo estes fatos evidência da ausência de DMSO nas amostras. Se o DMSO não está presente após a reação de modificação com TEA, a fase observada pela difratometria de raios X correspondente à caulinita intercalada para estes sólidos, com uma distância basal um pouco maior que para o sólido K-DMSO (Tabela 6), é referente a intercalação com TEA.

A região referente às vibrações de cadeia carbônica dos espectros de KT1, KT2 e KT4 (Figura 14c, 14d, 14f) também se apresentou diferente quando comparados com o espectro de K-DMSO. Ao invés de duas, estão presentes agora três bandas, em 2952 cm^{-1} , 2889 cm^{-1} e 2833 cm^{-1} , como no espectro de FTIR de TEA (Figura 14h) com a diferença de um pequeno deslocamento de 10 cm^{-1} , que pode ser interpretado como resultante do impedimento estérico causado pelo confinamento da molécula no espaço interlamelar.

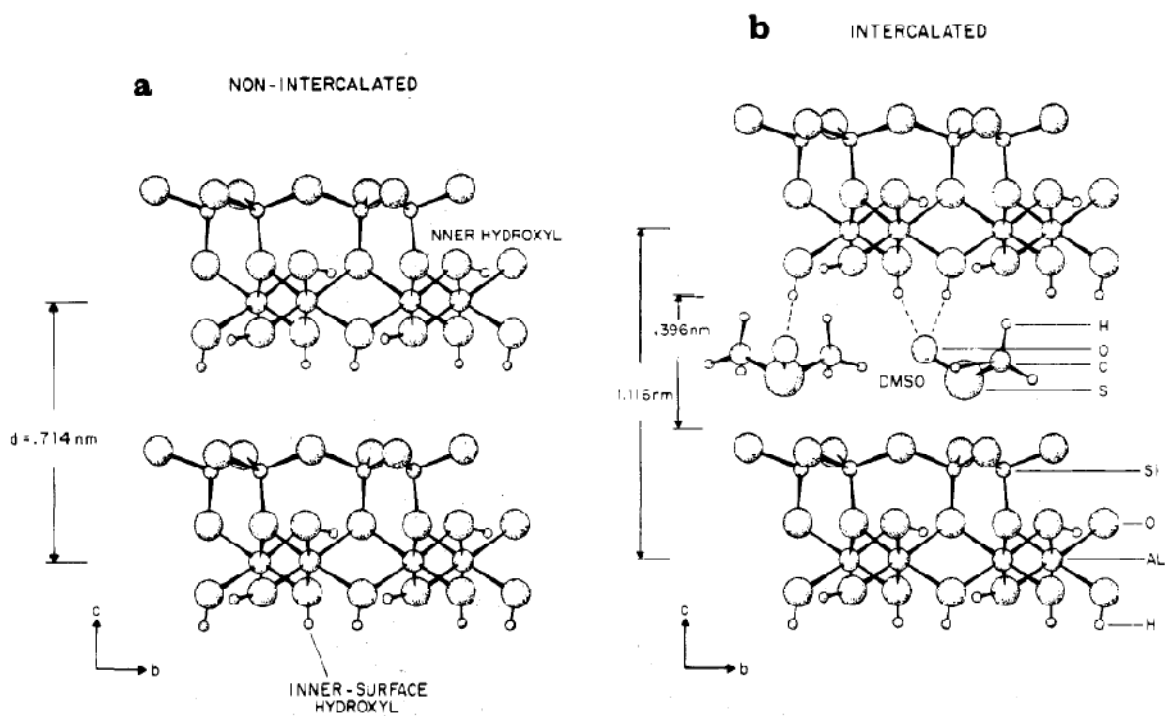


Figura 15: Projeção sobre o plano (100) de 4 células unitárias de (a) caulinita e (b) caulinita intercalada com DMSO ^[57].

Pela comparação da intensidade das bandas de estiramento de C-H referente à TEA nestes três sólidos é possível estimar a quantidade de TEA como seguindo a ordem $KT2 < KT4 < KT1$. Era esperada uma menor quantidade de TEA no sólido KT2, visto que este apresenta uma menor parcela de fase intercalada, como observado na Tabela 6 e no difratograma de raios X da Figura 13d.

Os espectros de FTIR das amostras KT3 e KT5 (Figura 14e,g) são bastante similares àqueles de KT1, KT2, e KT4, pois não exibem as vibrações referentes ao DMSO, e apresentam as três bandas características da TEA em torno de 2900 cm^{-1} , além das bandas da caulinita. Porém, ambos KT3 e KT5 exibem duas bandas adicionais, uma em 3370 cm^{-1} e outra em torno de 3200 cm^{-1} .

A primeira é referente ao estiramento da hidroxila livre da TEA. A segunda banda não foi caracterizada, mas como está presente apenas nestes dois sólidos deve corresponder a uma vibração da molécula de TEA. Uma hipótese levantada é que esta banda seja referente ao $\nu(\text{O-H})$ da TEA perturbado por ligações de hidrogênio com a lamela, assim como ocorreu quando da presença do DMSO.

Estas bandas poderiam representar uma maior quantidade de TEA no sólido, ou TEA intercalada ou adsorvida, mas sem estar covalentemente ligada ao suporte. Como os

estiramentos C-H da TEA não mostram uma intensidade maior nestes sólidos, é mais provável que estas bandas sejam referentes à TEA fracamente ligada a caulinita.

Uma diferença observada entre os espectros de KT3 e KT5 é que o último apresenta o perfil da região de estiramento de hidroxilas idêntico ao perfil da caulinita. Este fato, junto com a ausência de pico correspondente a uma fase intercalada na difratometria de raios X do sólido KT5 (Figura 13g) leva a crer que realmente não houve intercalação de TEA neste material. Apesar disso a espectroscopia de infravermelho traz fortes indícios da presença de TEA, que deve estar presente somente na superfície externa dos cristais de caulinita.

A região de estiramento das hidroxilas dos espectros de KT3 (Figura 14e), por sua vez, é semelhante aquela de KT1, KT2 e KT4 (Figura 14c, 14d, 14f). Todos estes apresentam diferenças quando comparados tanto com o espectro da caulinita quanto com K-DMSO, o que sugere uma perturbação das hidroxilas, e ajuda a suportar a hipótese da presença de moléculas intercaladas nestes sólidos. Detellier^[43] sugere que a modificação das bandas próximas a 3660 cm^{-1} sem alteração aparente das bandas em 3620 cm^{-1} e 3695 cm^{-1} é inerente ao processo de funcionalização, pois se espera que somente as hidroxilas paralelas ao eixo c da cela unitária, que são perpendiculares à lamela, possam reagir. As hidroxilas com estiramento em 3620 cm^{-1} e 3695 cm^{-1} , referentes à hidroxila interna da lamela e à hidroxila da superfície quase paralela ao eixo c não estariam em posição adequada para reagir.

Mesmo assim, é difícil inferir sobre a causa da mudança nas intensidades relativas destas bandas, pois se tratam de amostras complexas, onde uma quantidade apreciável de caulinita pura está presente como contaminante, segundo dados de XRD. Essa pode ter uma influência imprevisível sobre o perfil das bandas na região de estiramento das hidroxilas de espectros de FTIR dos sólidos de caulinita modificada com TEA preparados.

Apesar de todas estas modificações exibidas pelos espectros de FTIR dos sólidos KT1, KT2, KT3, KT4 e KT5, não é possível afirmar, com base apenas nestas análises, que uma ligação covalente da TEA às lamelas foi formada.

4.3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS BASEADOS EM CAULINITA POR ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA).

As curvas de TGA/DTA (Figuras 16, 17 e 18) mostram na curva termogravimétrica a porcentagem de massa inicial de amostra em função da temperatura, e as curvas de

análise térmica diferencial mostram a diferença entre a temperatura da amostra e a temperatura do forno.

A primeira análise identifica reações pela perda ou ganho de massa, enquanto que a segunda identifica reações pela perda ou ganho de calor, refletidos no aumento ou decréscimo da temperatura da amostra em relação à temperatura do forno. As perdas de massa serão relatadas na base úmida, ou seja, considerando a massa inicial da análise.

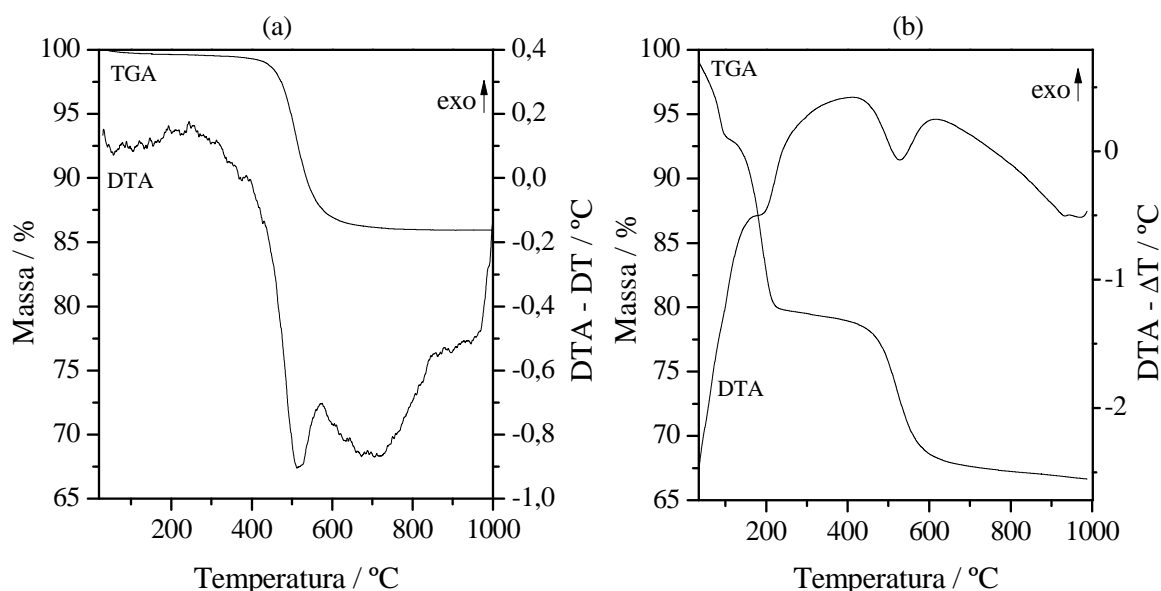
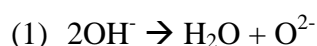
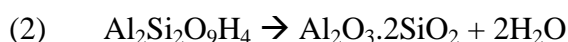


Figura 16: Curvas de análise térmica (TGA/DTA) de (a) caulinita e (b) K-DMSO.

A análise térmica da caulinita utilizada neste trabalho é mostrada na Figura 16a. A curva termogravimétrica (TGA) aponta apenas um evento de perda de massa que ocorre entre 400 °C e 600 °C, com ponto de inflexão em torno de 500 °C, e perda de massa de 13,7 % em base úmida. A curva de DTA mostra que este evento é endotérmico. Um evento térmico com estas características corresponde à desidroxilação da caulinita, uma reação característica de argilominerais, onde as hidroxilas da superfície da lamela reagem entre si, formando água e grupamentos oxo ^[61], como exemplificado de maneira simplificada na reação a seguir.



A desidroxilação da caulinita resulta na formação da metacaulinita, que é uma mistura desordenada de óxido de alumínio e silício ^[61].



A perda de massa apresentada pela caulinita na análise térmica (Figura 16a) é condizente com a perda de duas moléculas de água para cada dois átomos de alumínio, caracterizando a reação de desidroxilação e a pureza do material, com valor teórico de 13,96 %.

Para o sólido K-DMSO (Figura 16b) é possível observar 3 eventos de perda de massa. O primeiro acaba em torno de 100°C, corresponde a 6,8 % da massa original, e pode ser caracterizado como perda de umidade. O segundo ocorre entre 120°C e 220°C, corresponde a uma perda de 12,4 % da massa inicial, e como mostrado pela curva de DTA, é endotérmico. Este evento pode ser caracterizado como a evaporação do DMSO presente no espaço interlamelar. Apesar do ponto de ebulição do DMSO ser de 189°C, a evaporação pode começar a temperaturas mais baixas, devido à pressão de vapor do composto.

O terceiro evento de perda de massa ocorre entre 400 °C e 600 °C, com ponto de inflexão da curva de TGA em 517°C, perda de massa de 12,5%, e é um evento endotérmico. A reação caracterizada para este evento é a desidroxilação da caulinita, com a formação dos óxidos de alumínio e silício correspondentes ^[61].

Como a desidroxilação da caulinita é uma reação conhecida e muito bem caracterizada, a sua estequiometria pode ser usada para determinar quantitativamente as outras reações de perda de massa. Baseado nisso, foi possível calcular a fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_{4.0,54}\text{DMSO}_{0.13}\text{H}_2\text{O}$ para o sólido K-DMSO. Entretanto, a fase de caulinita intercalada com DMSO não corresponde a 100% da amostra, como mostrado pela difração de raios X, mas sim a 92% do total. Portanto, a fórmula para a fase de caulinita intercalada com DMSO do sólido K-DMSO pode ser escrita como $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_{4.0,59}\text{DMSO}_{0.13}\text{H}_2\text{O}$.

O sólido KT1 (Figura 17a) mostra um perfil diferente, tanto para a curva de TGA quanto para a curva de DTA. Uma perda de massa de 1,2% até 80°C foi caracterizada como perda de umidade. De 120 °C à 204 °C ocorre uma pequena perda de 1,2 % de massa. De 204°C à 375 °C, ocorre uma perda de massa de 9,2 %, com caráter fortemente exotérmico. A última perda de massa ocorre até 600 °C e é um evento endotérmico e corresponde a 11,6 % da massa original.

A perda de massa entre 120°C e 375°C é relativa à perda de matéria orgânica. Enquanto que o evento entre 120°C e 204°C é de pequena intensidade e, portanto, difícil de ser caracterizado, o evento subsequente é fortemente exotérmico. Como a análise foi feita em atmosfera oxidante, este evento pode ser atribuído à queima de matéria orgânica.

A análise para o sólido KT2 (Figura 17b) é bastante similar, e mostra uma perda de 0,7% de umidade até 100 °C, uma perda de massa de 5,8 % entre 204 °C e 357°C associada

a um pico exotérmico, além da desidroxilação da caulinita até 600°C, com perda de massa de 12,2 %.

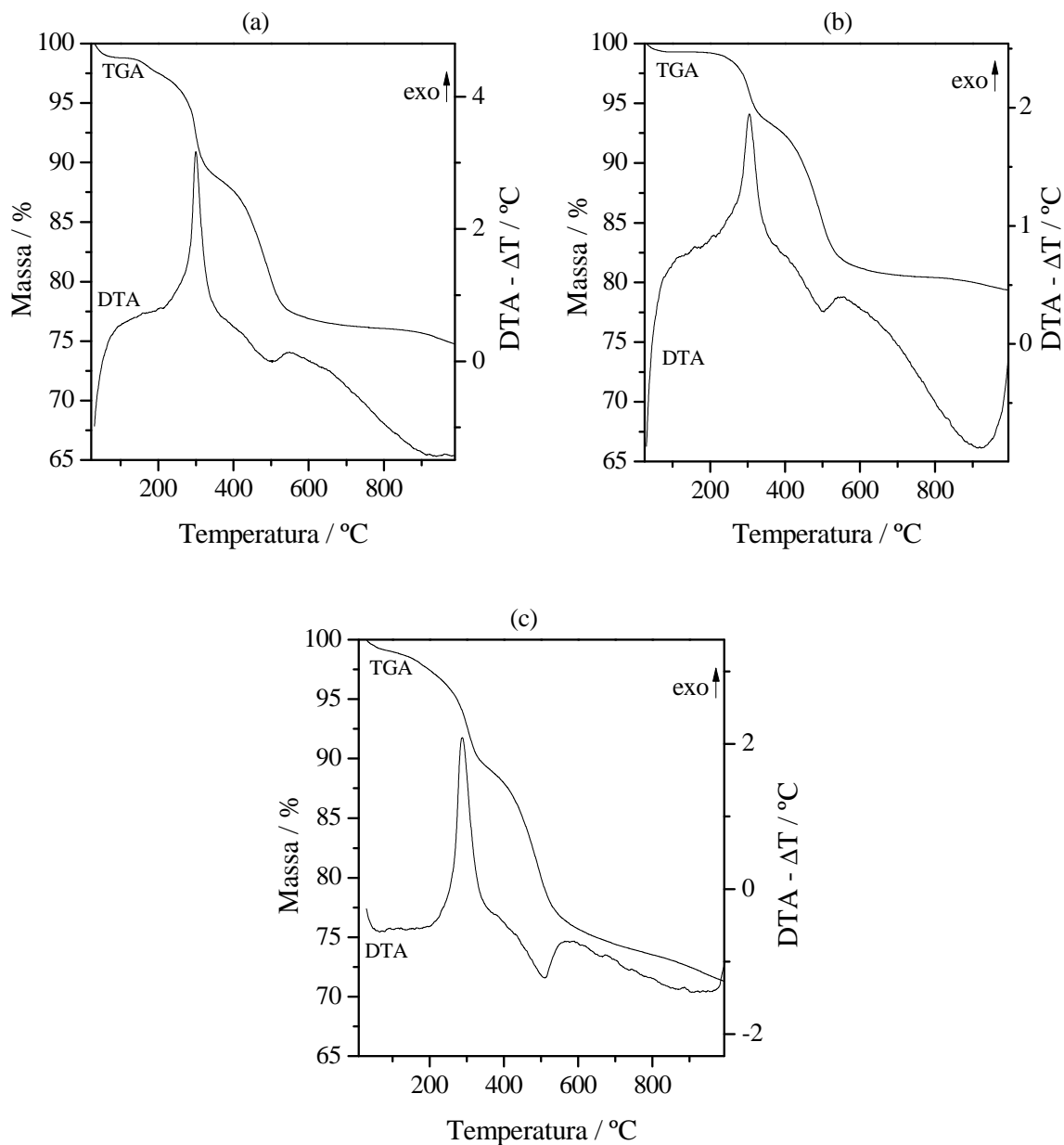


Figura 17: Curvas de análise térmica (TGA/DTA) de (a) KT1; (b) KT2; (c) KT4.

A análise para o sólido KT4 (Figura 17c) é similar aquela observada para os dois sólidos anteriores. Ocorre perda de 1,1 % de umidade até 100 °C, 1,4 % de perda de matéria orgânica sem caráter térmico definido até 200 °C, perda de 8,5 % de matéria orgânica com caráter exotérmico entre 200 °C e 365 °C, e a reação de desidroxilação até 600 °C, com uma perda de massa de aproximadamente 14 %.

Porém, a curva de TGA continua descendente, mesmo após o fim da desidroxilação. Esta perda de massa adicional de quase 3 % foi interpretada como queima de matéria orgânica residual, provavelmente na forma de carvão, que não teve condições de queimar em outra faixa de temperatura, haja vista o caráter dinâmico desta análise.

A perda de massa para a reação de desidroxilação foi maior do que a esperada pela estequiometria da reação para o sólido KT4. Mas como houve evidências da perda de matéria orgânica após o término da desidroxilação, é de se esperar que na faixa de 400 °C a 600 °C dois eventos ocorreram concomitantemente: a desidroxilação e a degradação de matéria orgânica.

Portanto, para o cálculo da quantidade de TEA neste sólido foi fixado uma perda de massa estequiométrica para a reação de desidroxilação, considerando a massa em 1000 °C como somente metacaulinita pura, e todo o excedente foi interpretado como TEA. Este procedimento resultou em uma perda de massa de 11,5 % para a desidroxilação e 15,9 % para a perda de matéria orgânica.

Dentre os sólidos analisados até agora pode ser estabelecida uma ordem para quantidade de TEA presente em cada sólido como $KT2 < KT1 < KT4$, que segue a mesma ordem da perda de massa total da análise térmica destes sólidos, 19,5 %, 25,4 % e 28,8 %, respectivamente. Apesar desta ordem ser um pouco diferente daquela atribuída para a quantidade de trietanolamina nestes três sólidos pela espectroscopia de FTIR, ambas as determinações concordam que o sólido KT2 exibe um menor grau de modificação por TEA.

A análise para o sólido KT3 (Figura 18a) mostra um perfil um pouco diferente. Ocorre perda de umidade de 0,8 % até 80°C, uma perda de massa de 6,4 % de 110 °C até 204 °C, uma perda de massa exotérmica de 6,6 % até 360 °C, e 12 % até 600 °C.

O ponto de ebulição da TEA é de 335,4°C^[62]. Entretanto, devido à pressão de vapor deste líquido, temperaturas da ordem de 180 °C são suficientes para iniciar sua evaporação a taxas consideráveis, como detectado experimentalmente durante as reações de preparação dos sólidos de caulinita modificada com TEA. Como a molécula de TEA é a única fonte de matéria orgânica nestes sólidos, como mostrado por espectroscopia na região do infravermelho, a presença de dois eventos térmicos distintos na faixa de temperatura de perda de matéria orgânica pode representar TEA intercalada de duas maneiras distintas.

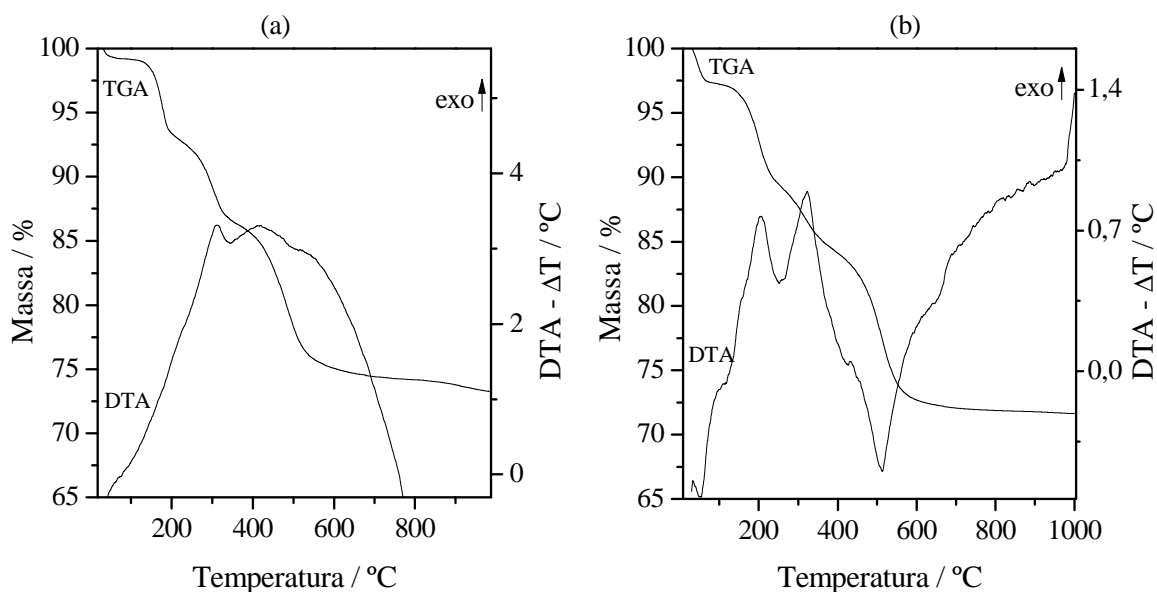


Figura 18: Curvas de análise térmica (TGA/DTA) para (a) KT3 e (b) KT5.

O evento térmico de menor temperatura, por não apresentar caráter exotérmico, pode ser caracterizado como evaporação de TEA que estava somente intercalada na caulinita, a exemplo do DMSO. Já o segundo evento, que ocorre entre 200 °C e 370 °C, não pode ser interpretado desta maneira. Apesar de acontecer próximo à temperatura de ebulição da TEA, e por isso poder ser caracterizado como sua evaporação, a análise de DTA mostra um pico exotérmico que acompanha este evento, característico de queima, e não evaporação de matéria orgânica. Portanto, alguma força deve agir para impedir a evaporação de TEA, que com o aumento da temperatura acaba por queimar. Isso pode ser um indício de sucesso na formação de ligações covalentes entre a TEA e o suporte.

O sólido KT5 (Figura 18 b) apresenta um perfil similar ao exibido pelo sólido KT3, porém com um pouco mais de umidade. Não fosse por isso, ambos apresentariam a mesma quantidade de TEA, com apenas uma diferença. O primeiro evento térmico relacionado à perda de matéria orgânica, referente à TEA mais fracamente aderida a matriz inorgânica, é mais intenso no sólido KT5 do que no sólido KT3, o que leva a crer que o sólido KT5 tenha uma quantidade menor de TEA efetivamente ligada.

Baseado nesta proposta, nas perdas de massa apontadas pela curva de TGA de cada amostra e pela porcentagem de cada fase no sólido (mostrada por XRD, Tabela 6), uma fórmula pode ser calculada para cada sólido, cujos resultados estão mostrados na Tabela 7, junto com um resumo dos dados de análise térmica.

Tabela 7: Dados de análise térmica para suportes baseados em caulinita.

	a	b	c	d	Fórmula
K	2,2%	-	-	13,7%	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4 \cdot 0,05\text{H}_2\text{O}$
KDMSO	6,8%	12,4%	-	12,5%	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4 \cdot 0,59\text{DMSO} \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$
KT1	1,2%	1,2%	9,2%	11,6%	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4 \cdot 0,04(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N})_{\text{int.}} \cdot 0,32(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON})_{\text{lig.}} \cdot 0,19\text{H}_2\text{O}$
KT2	0,7%	-	5,8%	12,2%	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4 \cdot 0(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N})_{\text{int.}} \cdot 0,27(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON})_{\text{lig.}} \cdot 0,11\text{H}_2\text{O}$
KT3	0,8%	6,4%	6,6%	12,0%	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4 \cdot 0,17(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N})_{\text{int.}} \cdot 0,22(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON})_{\text{lig.}} \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$
KT4	1,1%	1,4%	8,5%	14,0%	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4 \cdot 0,04(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N})_{\text{int.}} \cdot 0,60(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON})_{\text{lig.}} \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$
KT5	2,8%	7,5%	5,8%	12,3%	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4 \cdot 0,15(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N})_{\text{int.}} \cdot 0,15(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON})_{\text{lig.}} \cdot 0,47\text{H}_2\text{O}$

a: perda de umidade (até 100 °C)

b: perda de matéria orgânica 1 (entre 100 °C e 200 °C)

c: perda de matéria orgânica 2 (entre 200 °C e 400 °C, exotérmica)

d: desidroxilação (acima de 400 °C)

Segundo Detellier ^[43], a TEA se liga à lamela por duas de suas três funções álcool. Portanto, duas hidroxilas da lamela são substituídas por ligações éter com o agente funcionalizante. Entretanto, a diferença de massa para a reação de desidroxilação apontou uma estequiometria bastante precisa de duas moléculas de água para cada dois átomos de alumínio, o que sugere que a molécula de TEA refaz a hidroxila à qual estava ligada ao sair do sólido devido à alta temperatura. Por isso a fórmula da TEA está escrita como $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON}$ quando a intenção é representá-la ligada a lamela, pois para fins da termogravimetria, esta molécula deixou duas hidroxilas na lamela ao ser queimada.

Apesar destes dados sugerirem com boas evidências a funcionalização da TEA na caulinita, os valores ainda estão um pouco distantes dos relatados na literatura, de 0,5 moléculas de TEA para cada 2 átomos de alumínio ^[43]. Uma melhor comprovação da funcionalização poderia ser obtida por espectroscopia de NMR de sólido dos átomos ¹³C e ²⁷Al, que mostraria a diferença de deslocamento químico resultante da ligação da molécula orgânica à lamela. Tal técnica não foi disponível durante a realização deste trabalho.

4.3.5. CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS BASEADOS EM CAULINITA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM) E TRANSMISSÃO (TEM)

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão foram utilizadas para o estudo da morfologia dos sólidos preparados. As micrografias de SEM na Figura 19 são típicas de caulinita. Elas mostram a morfologia pseudo-hexagonal dos cristais, além de alguns empacotamentos típicos deste argilomineral ^[29], como o formato vermiforme mostrado no centro da micrografia (Figura 19d) e o formato de livreto, mostrado no centro da micrografia (Figura 19a) e um pouco acima e à direita do centro da

micrografia (Figura 19c). É possível também observar que ocorreu uma diminuição no tamanho médio das partículas de KT1 e KT3, possivelmente pelo maior tempo de agitação a que estas amostras foram submetidas, em relação ao sólido KT2, que apresenta um tamanho médio de partículas semelhante à caulinita isenta de modificações (Figura 19b).

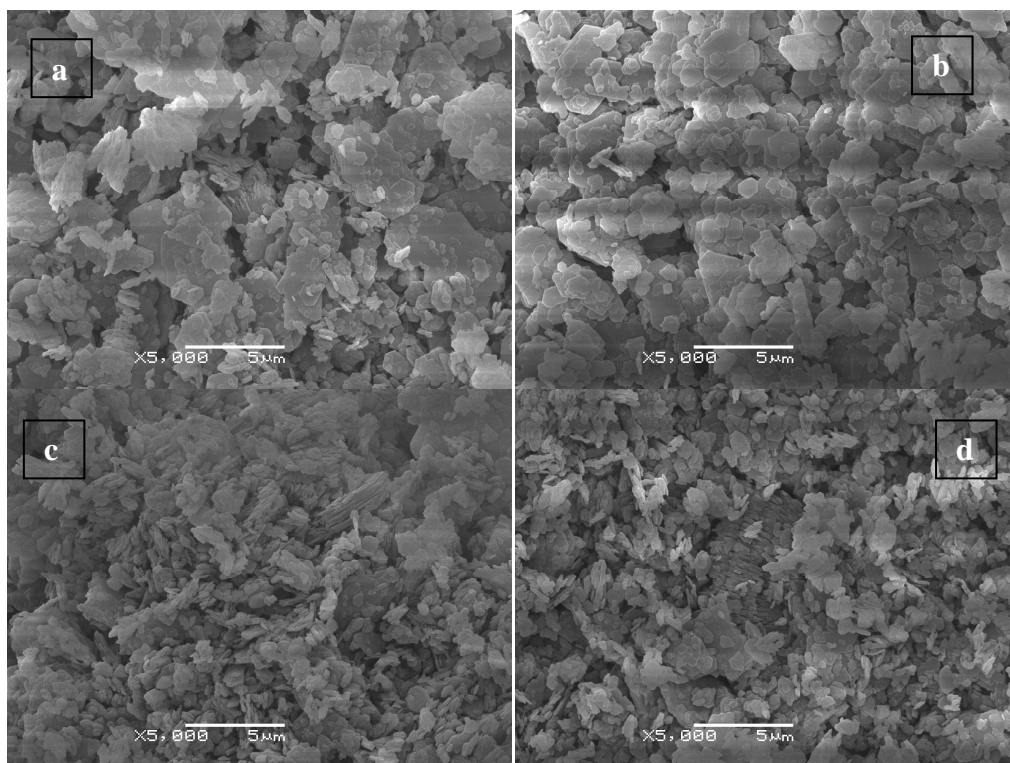


Figura 19: Micrografias obtidas por SEM de (a) KT2, (b) caulinita, (c) KT3 e (d) KT1. Escala (barra branca na parte inferior de cada micrografia) 5 µm.

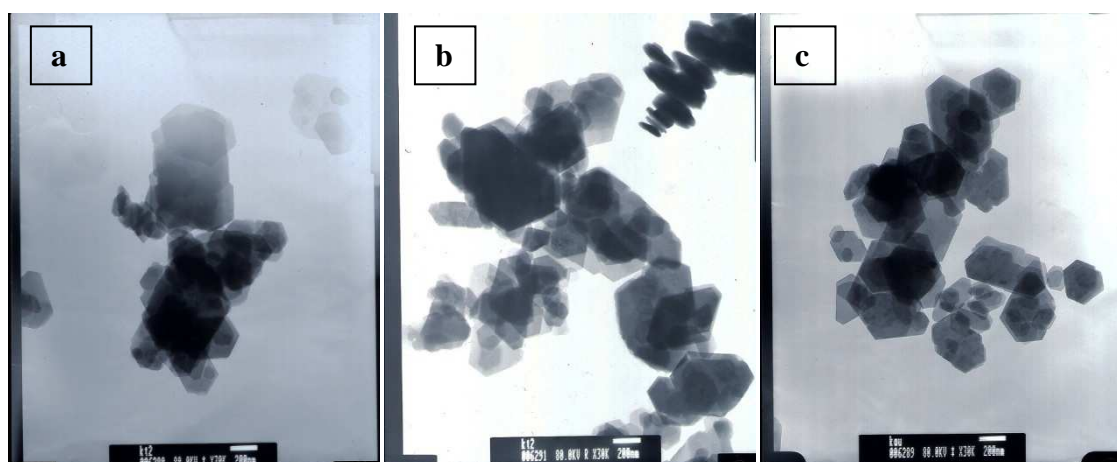


Figura 20: Micrografias obtidas por TEM de (a) KT3 (b) KT3 (c) caulinita. Escala (barra branca na parte inferior de cada micrografia) 200 nm.

A microscopia eletrônica de transmissão não mostrou grandes diferenças entre o sólido KT3 (Figura 20a) e a caulinita (Figura 20c). Nota-se a estrutura de livreto na micrografia (Figura 20b).

4.4. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES A BASE DE CRISOTILA

4.4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS BASEADOS EM CRISOTILA POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

Os sólidos resultantes da funcionalização da crisotila com TEA foram caracterizados por FTIR. A Figura 21a mostra o espectro de infravermelho da crisotila pura. Observam-se duas bandas em 3690 cm^{-1} e 3647 cm^{-1} , referentes a estiramentos das hidroxilas da superfície e internas da lamela, respectivamente.

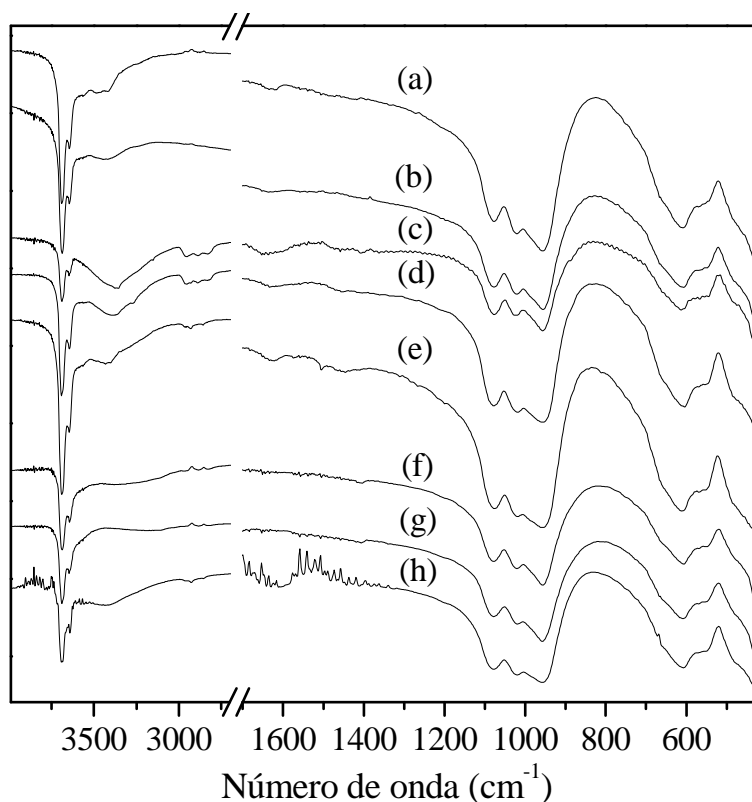


Figura 21: Espectros de FTIR dos suportes baseados em crisotila. (a) crisotila (b) CT1A (c) CT1B (d) CT2A (e) CT2B (f) CT3 (g) CT4 (h) CT5.

Além disso, é possível observar três bandas em 1080 cm^{-1} , 1024 cm^{-1} e 960 cm^{-1} , referentes a estiramentos Si-O dos tetraedros de silicato. Abaixo de 750 cm^{-1} são

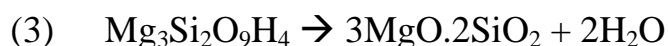
encontradas vibrações referentes à ligação Mg-O ^[63]. O espectro do sólido CT1A (Figura 21b) é idêntico ao da crisotila, sugerindo que não houve modificação após reação com TEA para este sólido.

Os espectros de CT1B, CT2A e CT2B (Figura 21c-e) são iguais ao espectro da crisotila, com exceção da região de $\nu(\text{C-H})$, que apresenta bandas em 2945 cm^{-1} , 2885 cm^{-1} e 2829 cm^{-1} , referentes à TEA, como mostrado para os sólidos de caulinita com esta molécula (Figura 14). Nota-se que a intensidade destas bandas é um pouco inferior no sólido CT2B do que nos outros dois. Também é interessante relatar a presença de uma banda em torno de 3370 cm^{-1} no espectro dos sólidos CT1B e CT2A, referente ao $\nu(\text{O-H})$ da TEA.

Os sólidos CT3, CT4 e CT5 não mostraram evidências de modificação com TEA nos espectros de infravermelho (Figura 21f-h), a não ser pela presença sutil de bandas na região de estiramento de C-H.

4.4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS BASEADOS EM CRISOTILA POR ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA)

Estes sólidos também foram caracterizados por TGA/DTA, e mostraram resultados interessantes. A Figura 22a mostra as curvas de TGA e de DSC para a crisotila pura. São observados dois eventos de perda de massa, caracterizados como evaporação de umidade (4%) e a desidroxilação da crisotila (13%, entre $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $700\text{ }^{\circ}\text{C}$), que ocorre de maneira análoga à desidroxilação da caulinita ^[64].



A análise para o sólido CT1A (Figura 22b) mostra um resultado muito semelhante ao observado para crisotila sem modificações. Ocorre uma perda de umidade até 100°C de 0,4 %, uma perda de matéria orgânica de 0,9 %, levemente exotérmica entre $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, e uma perda de massa intensa de 12,3 % entre $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, esta última referente à reação de desidroxilação da crisotila ^[64].

O cálculo para este sólido resultou na fórmula da crisotila, com uma quantidade menor que 0,02 moléculas de TEA para cada 3 átomos de Mg, caso esta seja a natureza do composto queimado próximo a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Como na análise da crisotila, ocorre um pico exotérmico desacompanhado de perda de massa, o que leva a crer que seja algum processo de cristalização de um silicato de magnésio formado pela desidroxilação da crisotila. Entretanto, a natureza deste processo ainda é discutida na literatura [64].

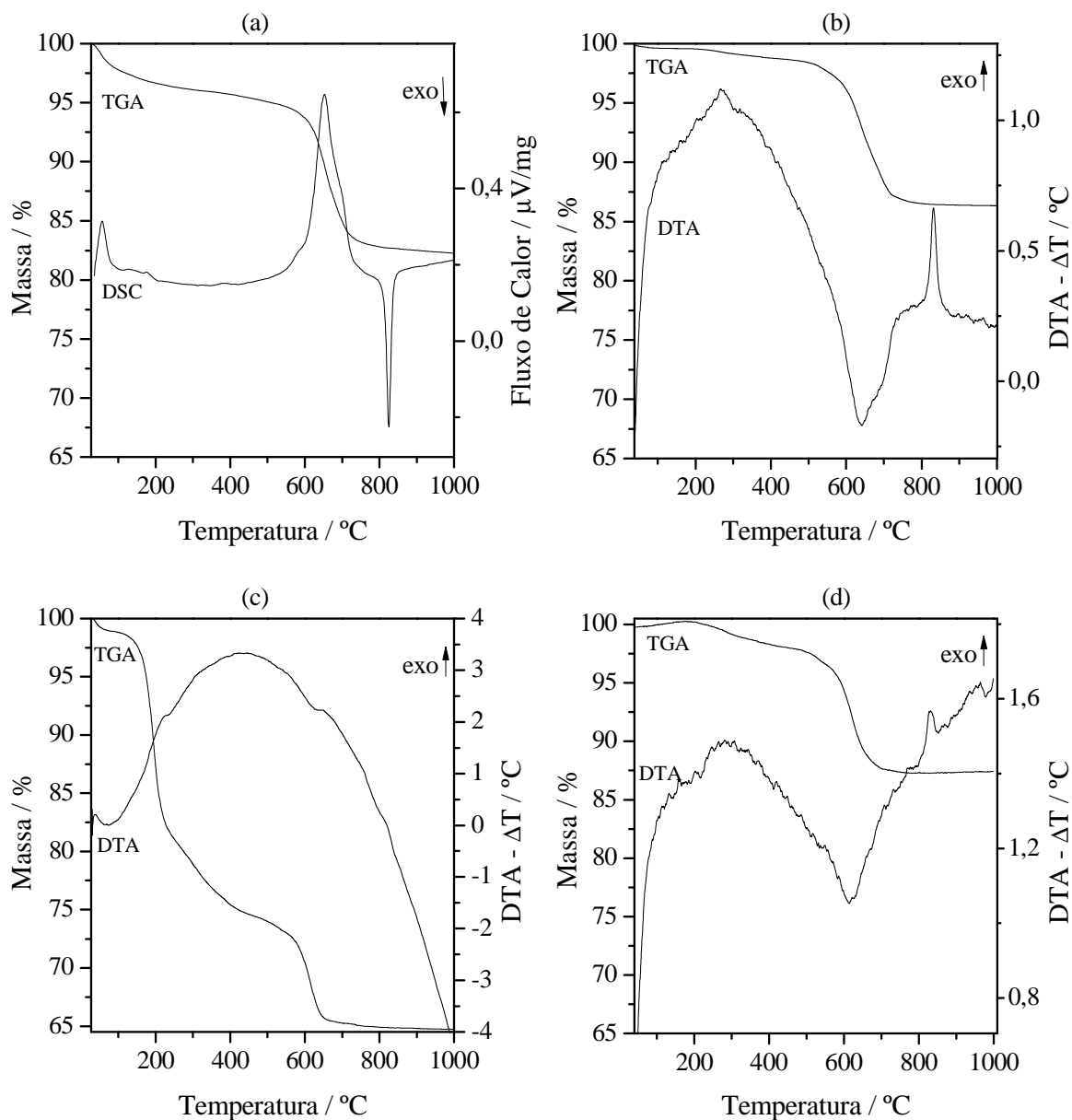


Figura 22: Curvas de análise térmica para suportes baseados em crisotila: (a) crisotila (TGA/DSC); (b) CT1A; (c) CT1B; (d) CT2B.

As outras análises apresentam resultados diferentes, com uma significativa perda de matéria orgânica entre 150 °C e 400 °C. Seguindo um procedimento análogo ao realizado para os suportes baseados em caulinita, uma fórmula pode ser calculada para estes sólidos.

Como a análise da perda de massa da reação de desidroxilação estava em acordo com a estequiometria desta reação (duas moléculas de água para cada três átomos de Mg), existem duas possibilidades para o cálculo da quantidade de TEA nos sólidos a seguir. A primeira, que considera a molécula de TEA ligada covalentemente por dois de seus três átomos de oxigênio, como nos suportes de caulinita, e uma segunda, que considera as moléculas de TEA ligadas por forças fracas à crisotila, de maneira que sua fórmula molecular não seja alterada.

Os resultados de perda de massa para as faixas de temperatura citadas para o sólido CT1A, além das fórmulas cujo cálculo foi descrito acima, se encontram na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados de TGA/DTA para suportes baseados em crisotila.

Sólido	H ₂ O	Trietanol- amina	Desidro- xilação	Fórmula 1 ^a	Fórmula 2 ^b
CT1A	0,4%	0,9%	12,3%	Mg ₃ Si ₂ O ₉ H ₄ . 0,02 (C ₆ H ₁₃ NO)	Mg ₃ Si ₂ O ₉ H ₄ . 0,02 C ₆ H ₁₅ NO ₃
CT1B	1,1%	23,9%	10,3%	Mg ₃ Si ₂ O ₉ H ₄ . 0,77 (C ₆ H ₁₃ NO)	Mg ₃ Si ₂ O ₉ H ₄ . 0,59 C ₆ H ₁₅ NO ₃
CT2A	-	5,3%	11,2%	Mg ₃ Si ₂ O ₉ H ₄ . 0,14 (C ₆ H ₁₃ NO)	Mg ₃ Si ₂ O ₉ H ₄ . 0,10 C ₆ H ₁₅ NO ₃
CT2B	0,4%	0,9%	12,3%	Mg ₃ Si ₂ O ₉ H ₄ . 0,02 (C ₆ H ₁₃ NO)	Mg ₃ Si ₂ O ₉ H ₄ . 0,02 C ₆ H ₁₅ NO ₃
CT3	1,3%	9,2%	11,4%	Mg ₃ Si ₂ O ₉ H ₄ . 0,25 (C ₆ H ₁₃ NO)	Mg ₃ Si ₂ O ₉ H ₄ . 0,19 C ₆ H ₁₅ NO ₃
CT4	-	1,9%	11,9%	Mg ₃ Si ₂ O ₉ H ₄ . 0,05 (C ₆ H ₁₃ NO)	Mg ₃ Si ₂ O ₉ H ₄ . 0,04 C ₆ H ₁₅ NO ₃

a: fórmula calculada a partir da fórmula molecular de TEA funcionalizada à superfície.

b: fórmula calculada a partir da fórmula molecular completa da molécula de TEA.

Uma análise conjunta dos dados da Tabela 8 com os dados de FTIR para estes suportes prevê uma idéia geral sobre a presença da TEA nos sólidos, que fatores influenciam na reação de funcionalização de crisotila com TEA, e talvez, a natureza das forças que mantêm unidas o suporte e seu funcionalizante.

Os dois sólidos resultantes do experimento 1 para a funcionalização da crisotila mostraram uma grande diferença no espectro de infravermelho (Figura 21b,c). O sólido CT1A exibiu um espectro igual ao da crisotila e o sólido CT1B apresentou várias bandas características da TEA, mostrando a presença deste no sólido. As medidas de análise térmica destes materiais mostraram que praticamente nenhuma funcionalização ocorreu para o sólido CT1A (Figura 22a), mas mostraram que o sólido CT1B (Figura 22b) teve a incorporação de TEA mais bem sucedida.

Apesar disso, é difícil avaliar a natureza da interação presente entre a TEA e a crisotila no sólido CT1B, pois a ausência de eventos claros de troca de calor na curva de DTA não possibilita a atribuição de uma evaporação ou queima de massa na região de 150

°C à 400 °C. Entretanto, uma análise cuidadosa pode sugerir que ocorrem dois eventos de perda de massa no TGA do sólido CT1B, o primeiro de maior intensidade e velocidade, até em torno de 250 °C (16,9% de perda de massa), e o segundo, menos intenso e mais lento, até 400 °C (7,0 % de perda de massa).

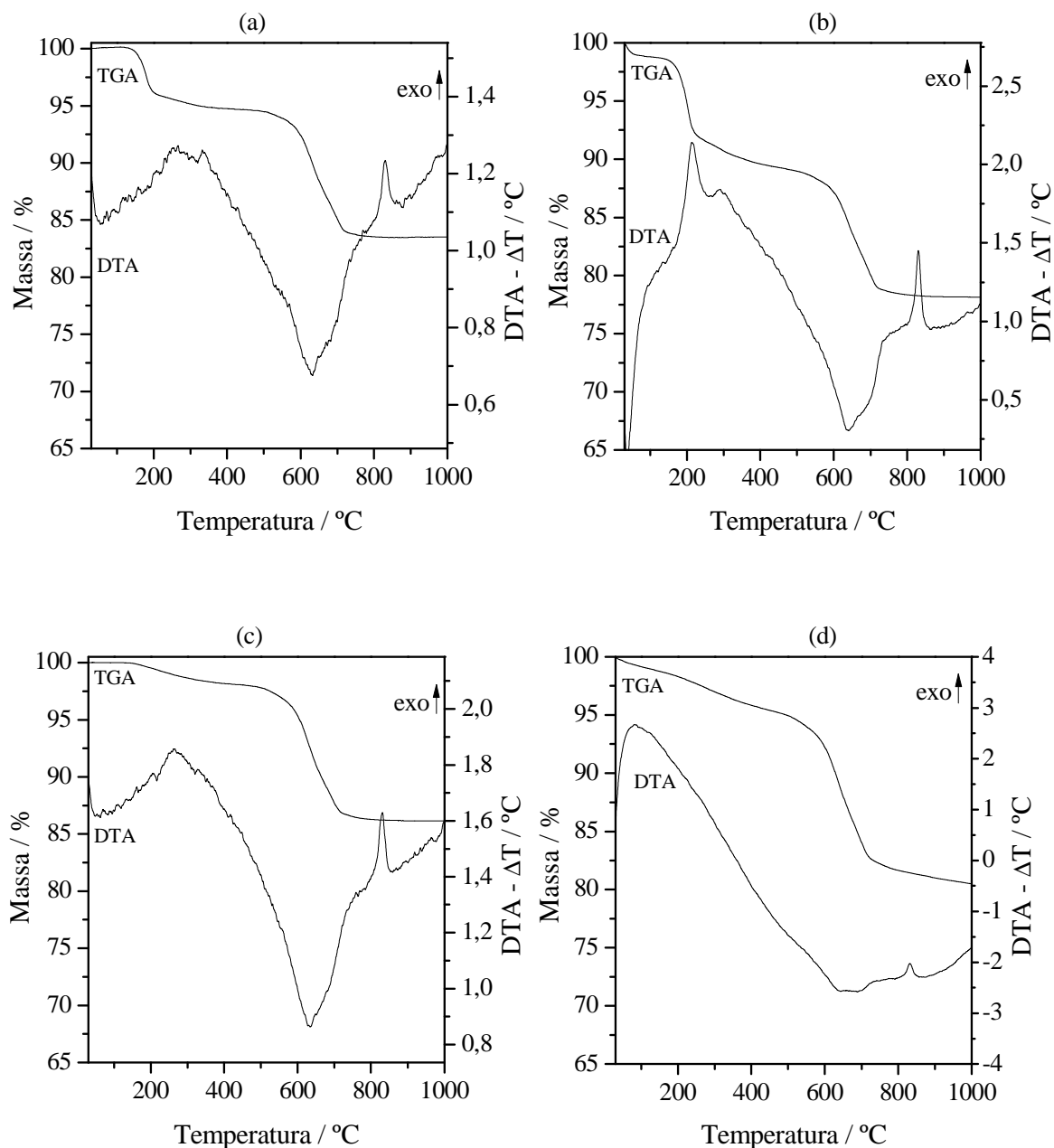


Figura 23: Curvas de análise térmica (TGA/DTA) para suportes baseados em crisotila: (a) CT2A; (b) CT3; (c) CT4; (d) CT5.

Além disso, uma análise da curva de DTA para este sólido mostra uma pequena inflexão na direção endotérmica para a primeira parcela do evento de massa, e outra

pequena inflexão na direção exotérmica para a segunda parcela. Isso pode sugerir que, assim como para o sólido KT3 (Figura 18a), ocorre uma mistura entre TEA que efetivamente funcionalizou a superfície do suporte (segunda metade do evento térmico) e TEA que simplesmente adsorveu-se ou intercalou-se (primeira metade do evento térmico). A temperatura na qual estas parcelas ocorrem corrobora com esta hipótese, baseado na temperatura na qual a TEA evapora a taxas consideráveis. Além disso, a presença de uma banda de estiramento da hidroxila da TEA no espectro de FTIR de CT1B (Figura 21c) sugere que existe um grande número de moléculas não ligadas covalentemente.

Uma análise semelhante à feita para o sólido CT1B pode também ser feita para o sólido CT2A, com conclusões similares, pois a curva de TGA deste (Figura 23a) também apresenta uma leve tendência a exibir dois eventos térmicos distintos na região entre 150 °C e 400 °C. Apesar da curva de DTA não mostrar nada nesta região, possivelmente devido à baixa intensidade destes eventos térmicos, o espectro semelhante aquele de CT1B corrobora com esta hipótese.

O sólido CT2B apresenta valores calculados a partir da análise térmica muito semelhantes àqueles para o sólido CT1A. Apesar disso, seu espectro de FTIR exibe os três picos característicos de TEA entre 2800 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} . A quantidade de TEA calculada para este sólido foi subestimada devido ao formato anômalo da curva de TGA, que apresenta um ganho de massa do início até 200 °C. Mesmo assim ela é menor do que nos sólidos CT1B e CT2A, devido à menor intensidade das bandas de estiramento C-H.

Uma comparação interessante pode ser feita neste ponto entre os experimentos 1 e 2 para a funcionalização da crisotila com TEA. A maior proporção TEA:crisotila utilizada no experimento 2 levou a um resultado diferente pois, enquanto que no experimento 1 apenas 4% (aprox. 40 mg) da crisotila posta para reagir se tornou um sólido com TEA (CT1B), o experimento 2 resultou em pouco mais de 50 % (aprox. 172 mg) de crisotila com TEA (CT2A), o que é uma melhora.

Os sólidos CT3 e CT4 mostraram um resultado um pouco diferente. Estes dois experimentos foram concebidos para avaliar o efeito do tempo de reação (16 horas – 3x mais) e o efeito da presença de água (exp. 3 com TEA seca, exp. 4 não). A análise térmica destes sólidos não mostrou uma quantidade tão grande de TEA como no sólido CT1B, mas em contraste, em ambos os casos, um evento de perda de massa entre 150 °C e 400 °C é acompanhado por um pico exotérmico na curva de DTA, o que sugere que o maior tempo de reação possibilitou uma reação mais completa da TEA com o suporte. A diferença de intensidade e resolução entre as curvas de DTA para os sólidos CT3 e CT4 advém da

menor quantidade de TEA no segundo que pode ter sido resultado da presença de água, que é perniciososa para a reação de condensação. Surpreendentemente, os espectros de FTIR destes sólidos não apresentaram claramente as bandas referentes à TEA, talvez pela baixa concentração de amostra, ou talvez por problemas na linha base ou no branco de KBr.

As fórmulas estabelecidas na Tabela 8 apresentam divergências nos valores exatos de TEA, pois ainda não se tem certeza sobre a natureza de sua ligação à crisotila. Mesmo assim elas marcam o limite inferior e superior da quantidade de TEA determinada por análise térmica nos sólidos, e qualquer valor entre estes dois calculados é, portanto, razoável.

4.4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS BASEADOS EM CRISOTILA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E TRANSMISSÃO

Os sólidos CT1A, CT1B e crisotila foram caracterizados por SEM (Figura 24a-c) e TEM (Figura 25 e 26). Na Figura 24 é possível ver modificações após a reação da crisotila com a TEA. A crisotila (Figura 24a) se apresenta como um agregado compacto de fibras longas e espessas. Essa textura é modificada no sólido CT1A (Figura 24b), onde é possível ver fibras mais estreitas e agregados menos compactos.

Já a micrografia do sólido CT1B (Figura 24c) mostra que as fibras estão agregadas, mas com um menor grau de compactação do que na crisotila sem modificações. Além disso, pode-se observar que a espessura das fibras também não é a mesma após o processo de funcionalização.

Essas observações podem ser caracterizadas como uma desfibrilação parcial da crisotila pela ação da TEA, que tem propriedades de um detergente. Além disso, a possibilidade da TEA formar ligações de hidrogênio pode ter auxiliado na quebra das interações inter-fibrilas. O menor tamanho médio de partícula observado para a amostra CT1B advém do fato de esta ser a parcela de material que ficou em suspensão quando da lavagem do sólido CT1A.

Entretanto, a análise da microscopia eletrônica deve ser realizada com cautela, pois as características exibidas nas micrografias podem ser resultado de diferenças na preparação das amostras. Além disso, as regiões micrografadas podem não representar o comportamento geral do sólido, mas sim um efeito puntual.

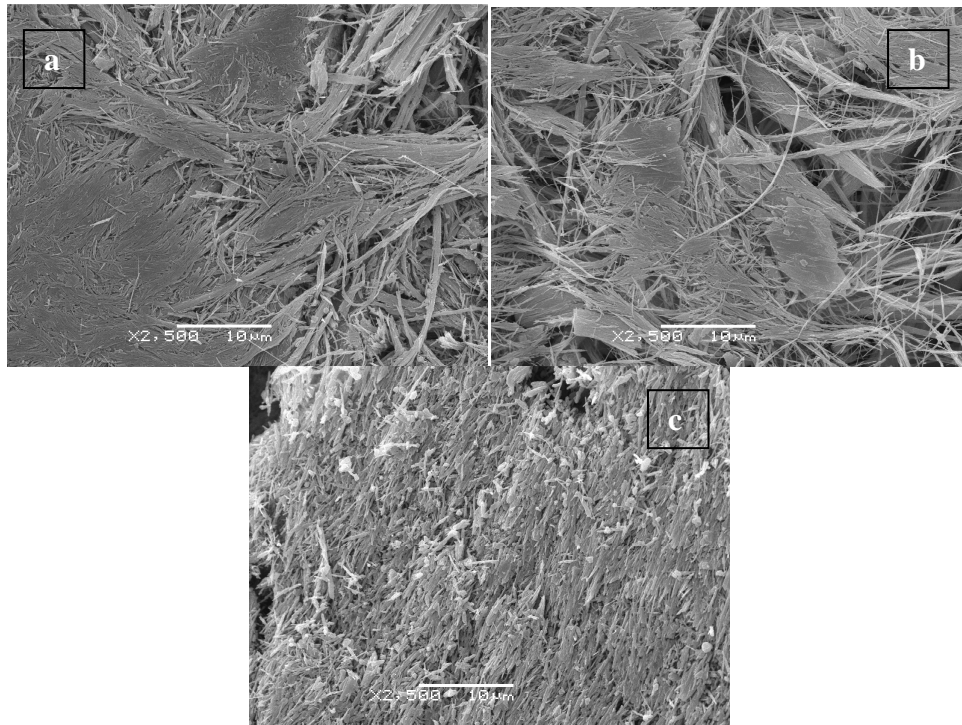


Figura 24: Micrografia obtida por SEM de (a) crisotila, (b) CT1A e (c) CT1B. Escala (barra branca na parte inferior de cada micrografia) 10 μm .

As micrografias de TEM (Figuras 25 e 26) para estes sólidos trazem algumas informações adicionais. É possível ver o maior grau de dispersão para as fibras de crisotila no sólido CT1A do que no sólido CT1B.

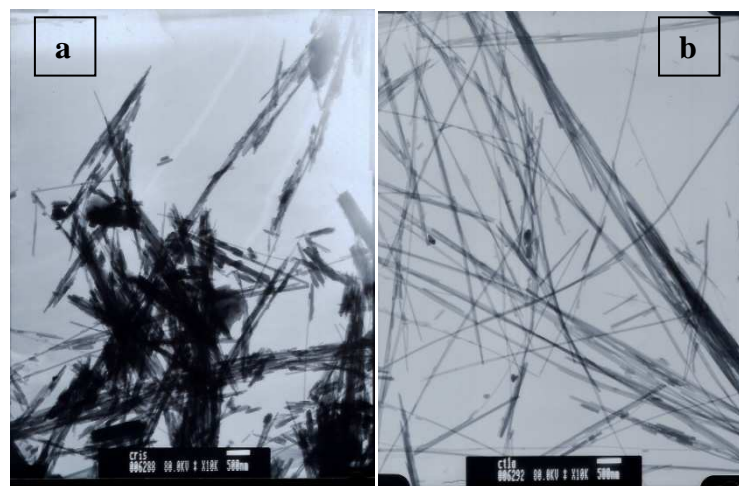


Figura 25: Micrografias obtidas por TEM para (a) crisotila e (b) CT1A. Escala (barra branca na parte inferior de cada micrografia) 500 nm.

Esta dispersão fica mais clara com uma maior ampliação, onde é possível ver que as fibrilas individuais foram separadas no sólido CT1A, como mostrado na Figura 26b. Mesmo o agregado mais disperso da amostra de crisotila (Figura 26a) não apresentou uma separação entre as fibrilas individuais. O sólido CT1B (Figura 26c) apresentou um resultado ainda mais interessante, pois quase todas as partículas encontradas neste material eram monofibrilas, mas de comprimento muito menor que na amostra CT1A.

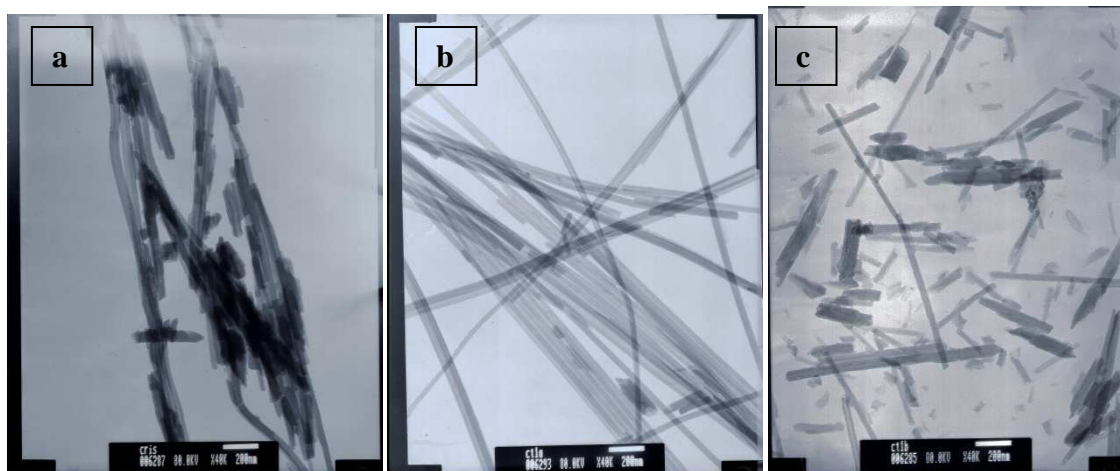


Figura 26: Micrografias obtidas por TEM para (a) crisotila, (b) CT1A e (c) CT1B. Escala (barra branca na parte inferior de cada micrografia) 200 nm.

4.5. IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS NOS SÓLIDOS BASEADOS EM CAULINITA

A preparação dos catalisadores heterogêneos foi feita pela imobilização das metaloporfirinas nos suportes previamente preparados por agitação de uma solução aquosa ou metanólica da metaloporfirina de concentração conhecida com o sólido em questão. A quantidade de complexo imobilizado foi medida indiretamente pela sua concentração na solução resultante da adição do solvente de lavagem ao sobrenadante. A Tabela 9 mostra as principais características de cada sólido preparado.

Os experimentos 1 e 2 descrevem dois testes conduzidos com o sólido KT1, o primeiro com $[\text{Fe}(\text{TCFPP})]\text{Cl}$ e o segundo com $[\text{Fe}(\text{TDFPP})]\text{Cl}$. Isso foi feito para avaliar capacidade do suporte KT1 em imobilizar metaloporfirinas antes da preparação de qualquer complexo descrita neste trabalho. Foram usadas, portanto, metaloporfirinas previamente preparadas pelo grupo de pesquisa. Logo, uma comparação direta destes dados com os subsequentes deve ser feita com cautela.

Tabela 9: Catalisadores heterogêneos suportados na caulinita.

Exp.	Catalisador	Suporte	Loading / mol.g⁻¹
1	KT1-FeCFS	KT1	$3,0 \times 10^{-5}$
2	KT1-FeS-A	KT1	$3,7 \times 10^{-5}$
3	KT3-FeS-A	KT3	$6,06 \times 10^{-6}$
3	KT3-MnS	KT3	$1,05 \times 10^{-5}$
3	KT3-Mn	KT3	$3,8 \times 10^{-6}$
4	KT3-FeS-B	KT3	$1,0 \times 10^{-5}$
4	KT2-FeS	KT2	$1,3 \times 10^{-5}$
4	KT1-FeS-B	KT1	$7,5 \times 10^{-6}$
5	KT4-FeS	KT4	$1,04 \cdot 10^{-5}$
5	KT4-MnS	KT4	$1,23 \cdot 10^{-5}$
6	KT5-FeS	KT5	$1,56 \cdot 10^{-5}$
6	KT5-MnS	KT5	$4,14 \cdot 10^{-6}$
7	K-FeS	caulinita	$1,48 \cdot 10^{-5}$
7	K-MnS	caulinita	$1,22 \cdot 10^{-5}$

O experimento 3 foi concebido para avaliar a atividade catalítica de todos os complexos já preparados naquele período quando suportados no sólido KT3, que era tido como o suporte com maior grau de funcionalização. Este experimento também testou o uso de uma solução mais diluída de metaloporfirina para a imobilização, quando comparado com o procedimento dos experimentos 1 e 2. Apesar disso, a taxa de imobilização (Loading) não foi tão grande quanto esperado.

Ainda em relação ao experimento 3, o mais baixo valor de taxa de imobilização, observado para a imobilização da metaloporfirina neutra (Tabela 9, KT3-Mn), pode ser racionalizado, pois esta metaloporfirina adsorve no suporte apenas por forças fracas. Já as metaloporfirinas aniônicas são imobilizadas por interações eletrostáticas, e apesar da caulinita ser um argilomineral neutro e de baixa capacidade de troca iônica, uma quantidade razoável de metaloporfirina aniônica foi imobilizada.

O experimento 4 foi realizado para avaliar se a baixa taxa de imobilização obtida para os sólidos preparados no experimento 3 foi resultado da menor concentração de metaloporfirina em solução ou consequência do suporte. Portanto, neste experimento foi utilizada a mesmo volume e concentração das soluções de metaloporfirina utilizadas no experimento 1 e 2.

Em relação a este experimento, pôde ser observado que para o suporte KT3 uma maior concentração de metaloporfirina resultou em uma maior taxa de imobilização, e com isso concluiu-se que as condições de imobilização do experimento 4 deveriam ser seguidas nos experimentos subsequentes. Apesar disso, a diferença na taxa de imobilização entre os três suportes utilizados (Tabela 9, Experimento 4) não pôde ser racionalizada.

Experimentos com as outras metaloporfirinas talvez possam ajudar na busca por uma tendência no comportamento destes sólidos.

O complexo [Fe(TDFSPP)Cl] foi escolhido para ser usado nestes experimentos preliminares de imobilização porque foi obtido em maior quantidade que os outros complexos, e também porque tem o comportamento mais bem descrito em trabalhos do grupo de pesquisa ^[5, 8].

4.5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES BASEADOS EM CAULINITA

Todos os sólidos adquiriram cor após o processo de imobilização, tanto para os suportes baseados em crisotila quanto para os suportes baseados em caulinita. Este fato está representado pelo espectro de UV-Vis de sólido em óleo nujol para o sólido KT1-FeCFS, na Figura 27.

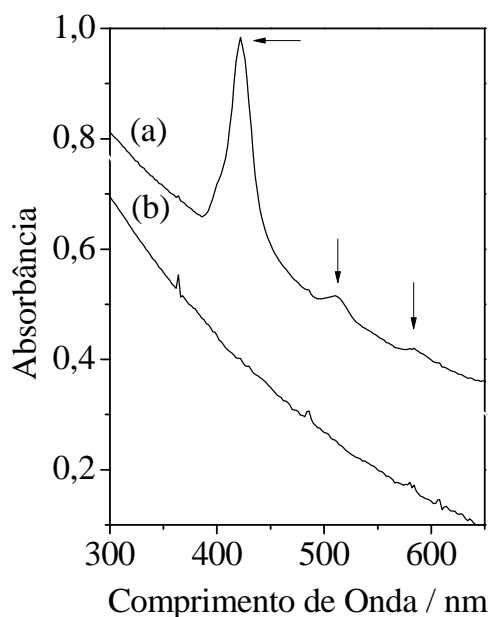


Figura 27: UV-Vis de sólidos (em óleo nujol): (a) KT1-FeCFS; (b) KT1.

A Figura 27b mostra o espectro de UV-Vis de sólido em óleo nujol do sólido KT1. A ausência de absorções no visível está de acordo com as características físicas do sólido, por ele é branco. Após a imobilização da [Fe(TDFSPP)]Cl, para a preparação do KT1-FeCFS, o sólido se tornou verde, exibindo um espectro (Figura 27a) onde é possível ver a banda Soret (422 nm) e as bandas Q (510 nm e 583 nm), que estão de acordo com o

relatado para esta porfirina em solução ^[7]. O espectro do sólido após a reação de oxidação (espectro não mostrado) também exibiu a banda Soret.

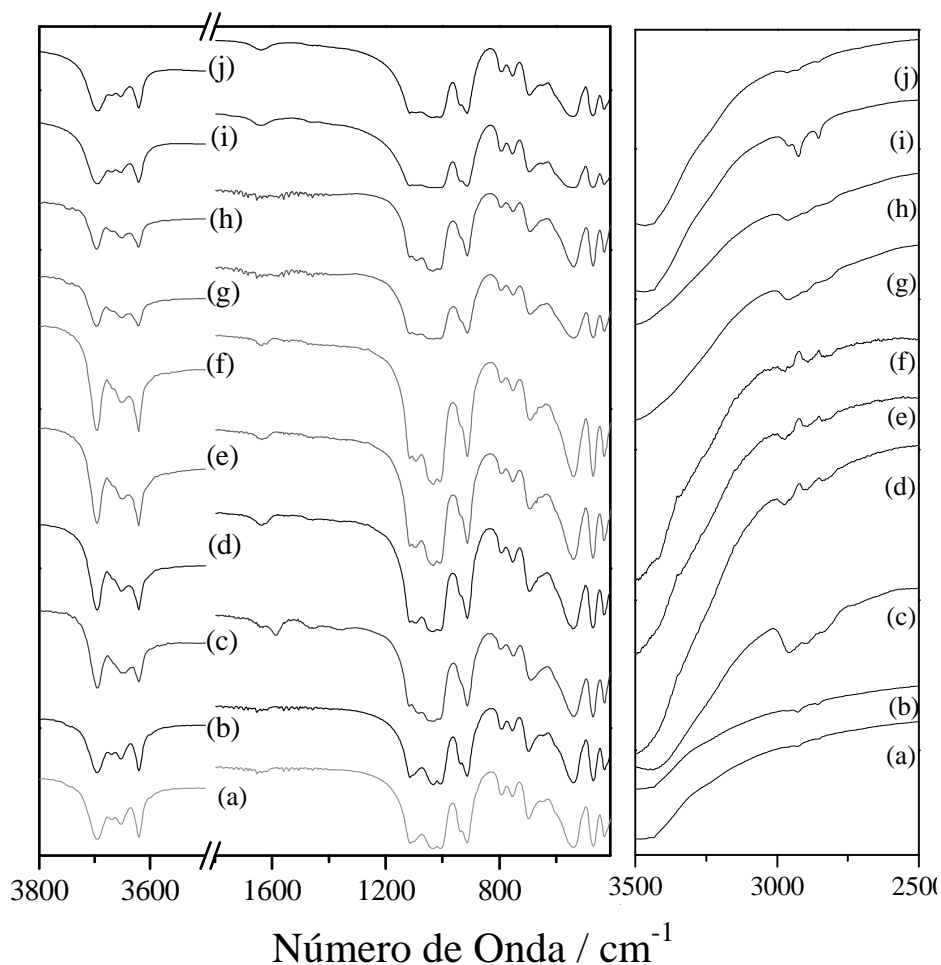


Figura 28: Espectro de FTIR de catalisadores heterogêneos baseados em caulinita. (a)K-FeS;(b)K-MnS;(c)KT1-FeCFS;(d)KT3-FeS;(e)KT3-MnS;(f)KT3-Mn;(g)KT4-FeS;(h)KT4-MnS;(i)KT5-FeS;(j)KT5-MnS.

Foi feita uma medida de difratometria de raios X do sólido KT1-FeCFS, que resultou em um difratograma igual ao obtido para o sólido KT1. A posição dos picos de difração não exibiu mudanças, e a intensidade relativa entre o pico referente à distância basal da fase intercalada e da fase de caulinita pura não sofreu muita alteração. Em outro trabalho do grupo sobre a imobilização de ferroporfirinas em caulinita também não foram observadas alterações no difratograma de raios X do catalisador heterogêneo quando comparado com o suporte sem metaloporfirina, o que sugere que a imobilização da metaloporfirina ocorra na superfície da matriz inorgânica ^[5].

A Figura 28 mostra os espectros de FTIR para os sólidos obtidos a partir da imobilização de metaloporfirinas nos suportes baseados em caulinita. Os três espectros referentes aos sólidos KT3-FeS-A, KT3-MnS e KT3-Mn são idênticos, mostrando que esta técnica é sensível ao suporte, mas não à metaloporfirina imobilizada, possivelmente devido a sua baixa concentração. Vale notar que estes três espectros são bastante semelhantes ao espectro de FTIR de KT3 (Figura 14e), pois além de mostrarem as bandas referentes aos estiramentos da matriz inorgânica mostram também um perfil de estiramentos de hidroxila da lamela que sugere a presença de espécies no espaço interlamelar. Também estão presentes as bandas referentes a estiramentos C-H da TEA (2960 cm^{-1} , 2889 cm^{-1} , e 2830 cm^{-1}).

Apesar destas semelhanças duas diferenças foram observadas na comparação dos espectros do sólido KT3 antes e depois da imobilização de metaloporfirina. A primeira é a ausência da banda em 3370 cm^{-1} , presente no espectro de KT3, e referente ao estiramento O-H da TEA. A segunda diferença é a maior intensidade da banda em 1630 cm^{-1} , referente a água adsorvida. O desaparecimento da banda em 3370 cm^{-1} sugere que a parcela de TEA que estava apenas adsorvida no suporte, e portanto com as hidroxilas livres, foi lavada durante o procedimento de imobilização. O contato prolongado com a solução aquosa de metaloporfirina também fez com que a quantidade de umidade presente no sólido aumentasse.

O espectro de FTIR do sólido KT1-FeCFS (Figura 28c) mostra o mesmo perfil do espectro do sólido KT1 (Figura 14c), mas com uma grande intensidade das bandas de TEA, onde é possível ver as bandas de estiramento C-H supracitadas. Uma diferença deste espectro para o espectro dos outros catalisadores é uma banda intensa em 1587 cm^{-1} , que também está presente no sólido KT1, porém em menor intensidade. Essa banda não foi caracterizada, mas deve estar relacionada com algum modo vibracional da molécula de TEA.

Alguns sólidos foram analisados também por análise térmica (Figura 29). Todas as análises mostram um perfil semelhante, com perda de massa de umidade até 100 °C , perda exotérmica de matéria orgânica entre 200 °C e 370 °C , além da reação de desidroxilação da caulinita, entre 370 °C e 600 °C , com excessão da análise do sólido K-FeS (Figura 29e), onde não é observado o evento relacionado à perda de matéria orgânica.

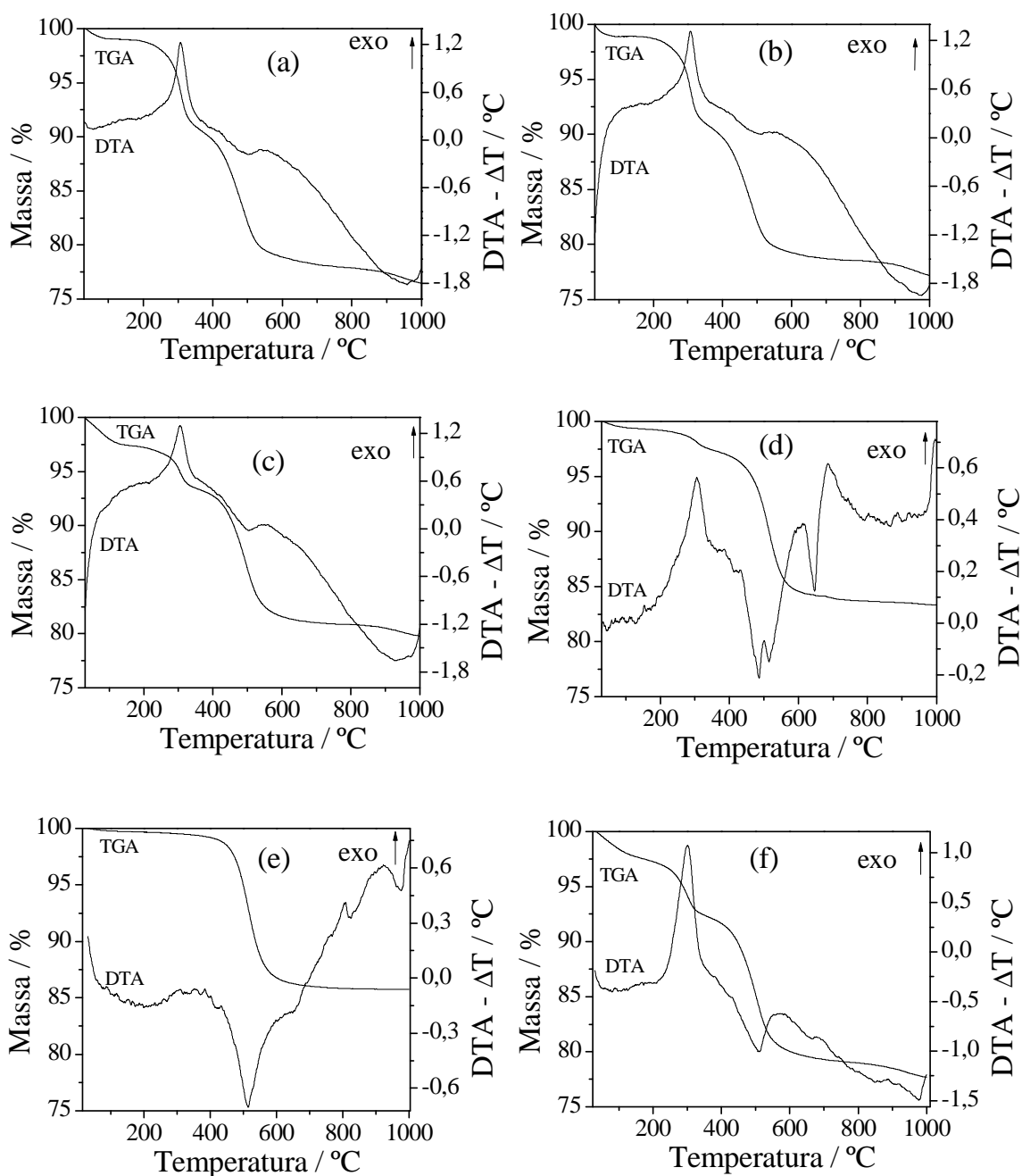


Figura 29: Curvas de análise térmica (TGA/DTA) dos sólidos resultantes da imobilização de metaloporfirinas em caulinita. (a)KT1-FeS-A;(b)KT1-FeS-B;(c)KT3-MnS; (d)KT5-FeS;(e)K-FeS;(f)KT4-FeS;

As perdas de massa envolvidas nas análises puderam ser calculadas para os sólidos KT1-FeS-A e KT1-FeS-B. Observou-se que existem 0,2 moléculas de $C_6H_{13}NO$ (TEA ligada sem duas hidroxilas) para cada dois átomos de alumínio. Para o sólido KT3-MnS foram calculadas 0,1 moléculas de $C_6H_{13}NO$ para cada dois átomos de alumínio. Uma fórmula mínima para os sólidos não pode ser calculada, pois sem a medida de difratometria de raios X não há como saber que parcela do material corresponde à fase funcionalizada.

Mesmo assim um cálculo que não leva em consideração este fator mostra que o sólido KT3 teve um menor grau de funcionalização que o sólido KT1 (Tabela 10).

Tabela 10: Estimativas de fórmulas para catalisadores baseados em caulinita por TGA/DTA

	1 ^a	2 ^a	3 ^a	Fórmula ^{b,c}
KT1-FeS-A	1,0%	9,9%	12,6%	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4 \cdot \mathbf{0,36}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON})_{\text{lig.}} \cdot \mathbf{0,16}\text{H}_2\text{O}$
KT1-FeS-B	1,1%	9,7%	12,0%	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4 \cdot \mathbf{0,35}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON})_{\text{lig.}} \cdot \mathbf{0,17}\text{H}_2\text{O}$
KT3-MnS	2,6%	5,3%	12,3%	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4 \cdot \mathbf{0,18}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON})_{\text{lig.}} \cdot \mathbf{0,40}\text{H}_2\text{O}$
KT5-FeS	0,7%	2,4%	13,6%	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4 \cdot \mathbf{0,06}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON})_{\text{lig.}} \cdot \mathbf{0,10}\text{H}_2\text{O}$
K-FeS	0,3%	0%	14,0%	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4 \cdot \mathbf{0,00}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON})_{\text{lig.}} \cdot \mathbf{0,04}\text{H}_2\text{O}$
KT4-FeS	2,5%	6,9%	13,0%	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4 \cdot \mathbf{0,24}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON})_{\text{lig.}} \cdot \mathbf{0,39}\text{H}_2\text{O}$

1: Perda de massa referente à umidade.

2: Perda de massa referente à matéria orgânica.

3: Perda de massa referente à reação de desidroxilação.

a: Perdas de massa relativas à base úmida.

b: Coeficiente de TEA corrigido pela presença relativa de fase intercalada (Tabela 6).

c: Massa de metaloporfirina não foi computada.

4.6. CATALISADORES BASEADOS EM CRISOTILA

Os catalisadores baseados em crisotila ou em sólidos dela derivados mostraram valores maiores de loading do que os normalmente encontrados para os catalisadores baseados em caulinita, como pode ser visto pela comparação da Tabela 9 com a Tabela 11. Isso era esperado para metaloporfirinas aniônicas, pois diferente da caulinita, a crisotila apresenta um potencial zeta positivo na faixa de pH trabalhada, e exibe portanto uma grande afinidade por moléculas carregadas negativamente ^[65].

Tabela 11: Loading de porfirina dos catalisadores baseados em crisotila

Exp.	Catalisador	Suporte	Loading (mol.g ⁻¹)
1	C-FeS	crisotila	$1,45 \times 10^{-5}$
1	CT1A-FeS	CT1A	$2,07 \times 10^{-5}$
1	CT2A-FeS	CT2A	$2,86 \times 10^{-5}$
1	CT2B-FeS	CT2B	$2,76 \times 10^{-5}$
1	CT3-FeS	CT3	$2,16 \times 10^{-5}$
1	CT4-FeS	CT4	$2,60 \times 10^{-5}$
2	CT5-FeS	CT5	$1,84 \times 10^{-5}$
2	CT5-MnS	CT5	$1,65 \times 10^{-5}$
2	C-MnS	crisotila	$2,33 \times 10^{-5}$

Todos os sólidos cujos espectros de FTIR estão exibidos na figura 30 são muito semelhantes entre si e muito semelhantes com o espectro da crisotila pura. Isso revela que

não há TEA, em quantidades apreciáveis, em nenhum destes sólidos, diferente do que foi observado nos espectros de FTIR dos suportes (Figura 21). Isso leva a crer que o processo de imobilização, onde os sólidos foram submetidos a um período de 24 horas de agitação em uma solução aquosa de metaloporfirina, lavou o agente modificante dos sólidos onde este estava presente. O agente modificante foi lavado pelo processo de imobilização tanto dos sólidos onde a TEA estava apenas adsorvida como dos sólidos para os quais havia fortes indícios de funcionalização (CT3). Isso pode ter ocorrido por conta de uma parcial dissolução da folha de magnésio ^[66], ou devido a menor estabilidade da ligação Mg-O-C em relação à ligação Al-O-C frente a hidrólise.

Ainda sobre o valor de loading, é possível observar que quando crisotila pura é utilizada como suporte esse valor é menor do que aqueles obtidos para os sólidos que foram submetidos à reação de funcionalização. Como durante o processo de imobilização a TEA foi lavada dos suportes onde estava presente, é improvável que a quantidade deste modificante no suporte original tenha alguma influência sobre a imobilização da metaloporfirina. Mais provável é que a maior taxa de imobilização nestes suportes seja fruto de uma maior área superficial, resultante da desagregação parcial das fibras de crisotila depois de submetidas às condições da reação de funcionalização. Esta hipótese é embasada no maior grau de desagregação do sólido CT1A, que não apresenta TEA funcionalizada, se comparado à crisotila pura, quando analisados por SEM.

Não é possível detectar nenhuma banda referente à metaloporfirina, assim como nos catalisadores baseados em caulinita, devido à baixa concentração desta nos sólidos. Sua presença foi comprovada pela cor dos sólidos após o processo de imobilização, que se mostrou muito mais intensa nos sólidos derivados da crisotila do que nos sólidos baseados em caulinita, o que pode ser um efeito da maior quantidade de porfirina nestes sólidos.

As curvas de análise térmica apresentadas na Figura 31 são todas muito semelhantes, o que leva a crer, em uma análise conjunta com os espectros de FTIR, que não há diferença substancial entre os diferentes sólidos baseados em crisotila após o processo de imobilização de metaloporfirina.

Podem ser caracterizados em todas as curvas termogravimétricas 3 eventos de perda de massa, o primeiro ocorre até 200 °C e devido à temperatura de ocorrência foi caracterizado como evaporação de água adsorvida à crisotila, enquanto que o último evento é a característica reação de desidroxilação deste argilomineral ^[64], de caráter endotérmico e que ocorre entre 470 °C e 800 °C. Também é observado um evento exotérmico desacompanhado de perda de massa em torno de 825 °C, provavelmente

relacionado com uma transição de fase das espécies de óxido de silício e magnésio formadas [64].

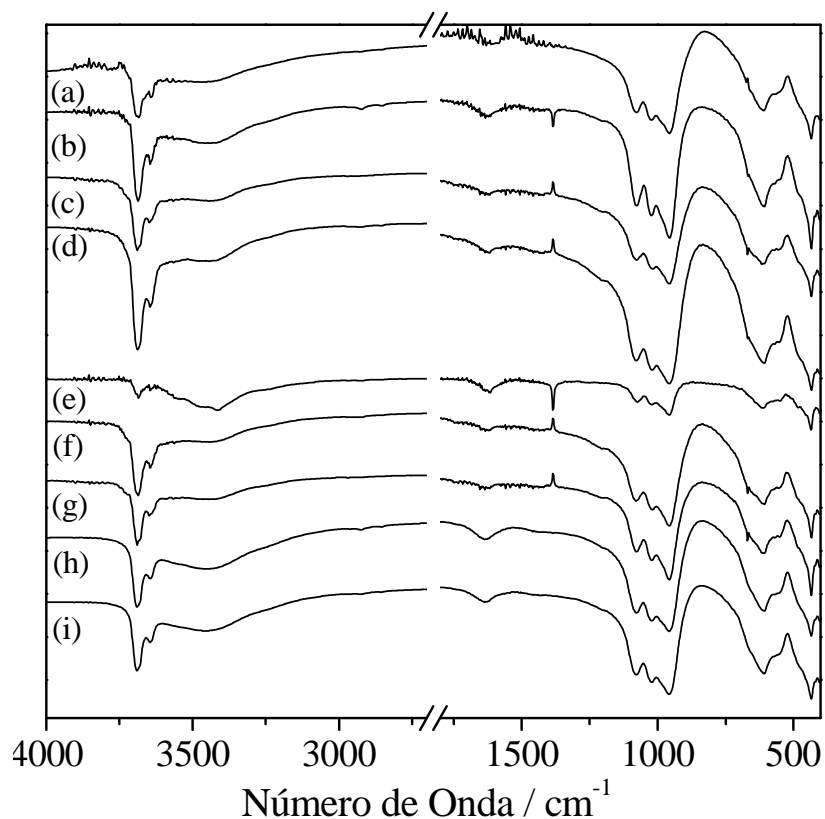


Figura 30: Espectros de FTIR de catalisadores baseados em crisotila. (a) Crisotila (b) C-FeS (c) CT1A-FeS (d) CT2A-FeS (e) CT2B-FeS (f) CT3-FeS (g) CT4-FeS (h) CT5-FeS (i) CT5-MnS

Além destes, ocorre também um evento térmico entre 200 °C e 470 °C, que deve ser resultante de perda de matéria orgânica, provavelmente relacionada à metaloporfirina presente nos sólidos. Este evento não pode ser atrelado à perda do modificante TEA, pois não há evidências de sua presença nestes materiais segundo os espectros de FTIR. Uma comparação com as curvas de análise térmica das figuras 22 e 23 mostra um perfil diferenciado quando o mesmo material é analisado antes e depois do processo de imobilização, principalmente para os materiais que exibiam uma quantidade apreciável de TEA, como o sólido CT3.

Nas curvas de análise térmica dos suportes (Figuras 22 e 23) a perda de massa a partir de 200 °C é mais abrupta e sempre é atingido um patamar em torno de 300 °C, o que não ocorre para as amostras após imobilização de metaloporfirina. O evento térmico mais lento que nelas ocorre é evidência de degradação de uma espécie química mais estável, estabilidade esta que pode ser atribuída ao anel porfirínico. Para esta reação não é

observado um pico exotérmico bem definido, como quando da queima da TEA, o que pode ser fruto de uma variedade de pequenas etapas de degradação da parcela orgânica da metaloporfirina, cujo efeito sobre a temperatura da amostra passa despercebido em relação à rampa térmica do forno.

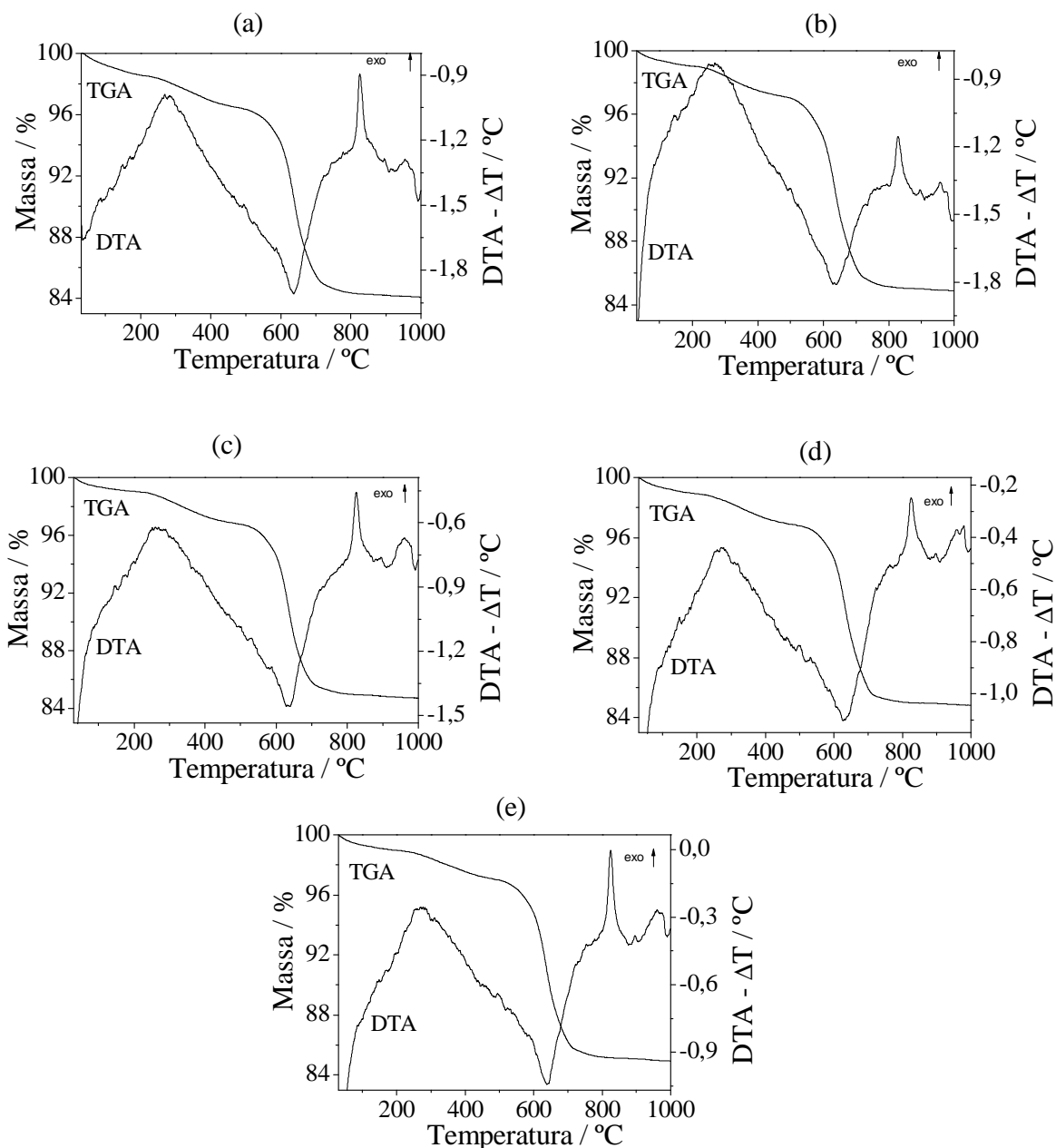


Figura 31: Curva termogravimétrica e análise térmica diferencial. (a) C-FeS; (b) CT1A-FeS; (c) CT2A-FeS; (d) CT3-FeS; (e) CT4-FeS.

Outro fato que dá suporte à atribuição deste evento como queima do ligante porfirínico é a sua estequiometria em relação à reação de desidroxilação. Dentre os sólidos

baseados em crisotila onde uma metaloporfirina foi imobilizada, aqueles analisados por análise térmica mostraram um loading próximo de 2×10^{-5} mol de porfirina por grama de suporte (Tabela 12), um valor muito próximo daquele determinado indiretamente por espectroscopia de UV-Vis. Uma correlação entre os valores obtidos por estes dois métodos não foi estabelecida, mesmo assim a proximidade entre as duas medidas para todos os sólidos reforça os valores encontrados.

Tabela 12: Dados de análise térmica para os catalisadores heterogêneos baseados em crisotila.

Amostra	% massa inicial			Loading	
	200 °C	470 °C	1000 °C	TG	UV-Vis
C-FeS	98,5%	96,5%	84,3%	$2,22 \times 10^{-5}$	$1,45 \times 10^{-5}$
CT1A-FeS	99,0%	97,1%	85,1%	$2,01 \times 10^{-5}$	$2,07 \times 10^{-5}$
CT2A-FeS	99,0%	96,9%	85,0%	$2,29 \times 10^{-5}$	$2,86 \times 10^{-5}$
CT3-FeS	98,9%	96,9%	85,0%	$2,13 \times 10^{-5}$	$2,16 \times 10^{-5}$
CT4-FeS	99,0%	97,1%	85,1%	$1,97 \times 10^{-5}$	$2,60 \times 10^{-5}$

Um último fato que vale ressaltar sobre os dados expostos na Tabela 12 é a quantidade de água adsorvida em cada material. Enquanto que a perda de massa relativa à umidade após o processo de imobilização de metaloporfirina foi de 1 % para todos os sólidos provenientes de tentativas de modificação química da crisotila, o sólido C-FeS, proveniente de crisotila sem modificação, apresentou um valor 50 % maior de água adsorvida. Embora esta discrepância não seja fruto da presença de TEA no material, pode ser dito que o processo de funcionalização modificou o suporte de alguma maneira, mesmo com a ausência de uma interação forte entre o suporte e o agente funcionalizante.

4.7. REAÇÕES DE OXIDAÇÃO

A reação de oxidação catalisada tanto por metaloporfirinas em meio homogêneo, quanto por catalisadores heterogêneos com metaloporfirinas suportadas foi feita sob atmosfera inerte para garantir que qualquer produto de oxidação formado tenha sido proveniente da oxidação do substrato pelo iodossilbenzeno, o oxidante empregado quantitativamente na reação.

A mistura de solventes acetonitrila e diclorometano 1:1 utilizada nas reações de catálise foi adotada visto que é observado que esta é a mistura na qual ocorre a melhor solubilização dos componentes da reação ^[5-8, 27].

Bissulfito de sódio foi utilizado para interromper a reação, pois ele reduz todo o oxidante iodosilbenzeno a iodobenzeno.

Metanol foi adicionado à reação após o seu término porque ele dissolve todo o iodosilbenzeno que porventura não tenha reagido. Na lavagem do catalisador logo após a reação também foi usado este solvente, além da mistura de solventes acetonitrila e diclorometano 1:1, para auxiliar na recuperação do sólido catalítico livre de qualquer produto de reação e reagentes.

Uma proporção em quantidade de matéria de 1:20:2000 de metaloporfirina:oxidante:substrato foi utilizada nas reações, tanto em meio homogêneo como heterogêneo. O grande excesso de substrato em relação à quantidade de catalisador é necessário, principalmente em meio homogêneo, para prevenir a auto-oxidação do catalisador.

Para a sua utilização na reação, o cicloocteno foi pré-purificado de qualquer produto de oxidação em uma coluna de alumina. Este processo remove do substrato qualquer quantidade de ciclooctenóxido presente, que por ser mais polar que o alceno fica retido na alumina. Esta purificação é necessária para separar qualquer traço de produto de oxidação do cicloocteno, visto que o produto de oxidação pode ter se formado no frasco de armazenagem do substrato, por contato com o ar. Este procedimento não é necessário para o cicloexano, haja vista sua maior estabilidade.

A determinação quantitativa dos produtos de oxidação foi feita por cromatografia gasosa com auxílio de uma curva de calibração determinada previamente pela análise cromatográfica de diferentes soluções preparadas contendo concentrações conhecidas de um padrão interno (n-octanol) e dos possíveis produtos da reação de oxidação. O rendimento de todas as reações foi calculado com base na quantidade de iodosilbenzeno utilizada na reação.

4.7.1. OXIDAÇÃO DO CICLOOCTENO

A atividade catalítica dos sólidos imobilizados com metaloporfirinas foi testada frente à reação de oxidação do cicloocteno. O cicloocteno é utilizado como substrato diagnóstico porque além de ser de fácil oxidação, como alcenos em geral quando comparados com alcanos, este substrato leva, na presença de metaloporfirinas, a apenas um produto de reação, o ciclooctenóxido, de acordo com a reação mostrada na Figura 32:

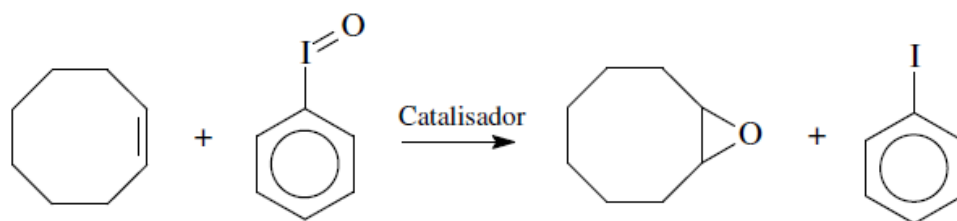


Figura 32: Oxidação de cicloocteno por iodossilbenzeno catalisada por metaloporfirinas.

A seletividade desta reação é consequência tanto da natureza do substrato quanto da espécie catalítica responsável pela oxidação. Esta última é reconhecida, para metaloporfirinas, como uma espécie porfirina-metaloxo, dois estados de oxidação acima do estado inicial do complexo. Para ferroporfirinas este intermediário é uma espécie ferro(IV)oxo porfirina π -cátion ($\text{O}=\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Por}^{\bullet+}$), enquanto que para manganêsporfirinas este intermediário é uma manganês(V)oxo porfirina ($\text{O}=\text{Mn}^{\text{V}}\text{Por}^+$)^[12].

Estes intermediários metaloxo são espécies eletronicamente deficientes e, portanto, fortes eletrófilos. Logo, reagem prontamente com insaturações por um mecanismo concertado de epoxidação. Neste mecanismo, a espécie metaloxo de alta valência faz um ataque eletrofílico à dupla ligação, onde o átomo de oxigênio é transferido para o alceno por meio de um estado de transição envolvendo um anel de 3 átomos entre o ligante oxo e os dois carbonos da dupla ligação, como mostrado na Figura 33.

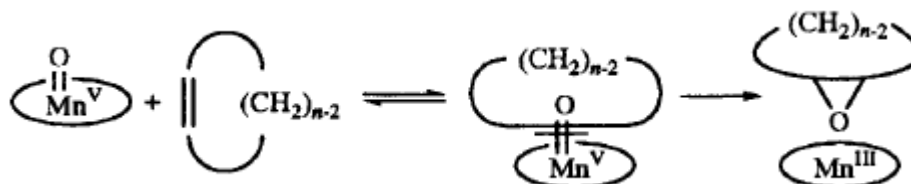


Figura 33: Epoxidação de alcenos cíclicos com metaloporfirinas ativadas^[67].

Este mecanismo é favorecido para a grande maioria dos alcenos cíclicos, e um dos estudos que embasa esta proposta mecanística mostra que não há diferença de reatividade entre alcenos cíclicos de diversos tamanhos de anel frente à epoxidação na presença de metaloporfirinas^[68].

A mudança da dupla ligação para um estado de transição que envolve um anel de 3 membros que ocorreria nesta epoxidação por um mecanismo concertado não produz grandes alterações na tensão do anel do alceno cíclico, e conseqüentemente, a velocidade de reação não seria muito dependente do tamanho do anel.

Por outro lado, tanto um mecanismo não concertado quanto um mecanismo de adição à dupla que envolvesse um anel com mais membros no estado de transição poderiam levar a alterações na tensão do anel do alceno, fazendo com que a velocidade da reação mostrasse efeitos mais significantes em relação ao tamanho do alceno cíclico ^[69].

Apesar do grande favorecimento desta reação por fatores eletrônicos, a epoxidação de alcenos cíclicos por espécies metaloxo de porfirinas compete com a formação de produtos alílicos, que ocorre através de um mecanismo radicalar. Neste, a espécie catalítica abstrai um átomo de H do alceno cíclico para a formação de um radical alílico, e o par de radicais formados pode recombinar, formando o produto alílico, de acordo com o esquema da Figura 34.

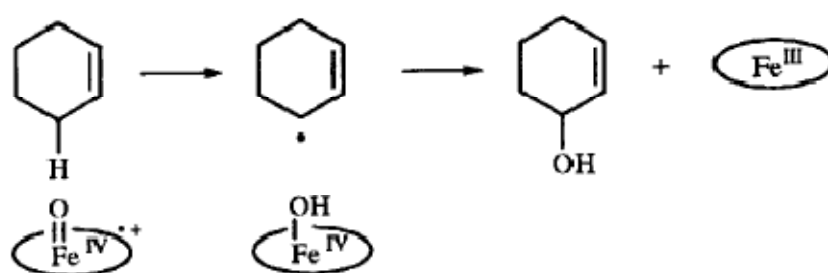


Figura 34: Oxidação alílica de cicloexeno por ferroporfirina ativada ^[67].

Contudo, esta competição ocorre apenas para alcenos cíclicos pequenos, como ciclopenteno e cicloexeno, onde os produtos de oxidação alílica são minoritários; para alcenos cíclicos maiores, como o cicloocteno, a oxidação é seletiva para a formação do epóxido. Esta mudança de reatividade é consequência da influência do tamanho do anel sobre a estabilidade do radical alílico e do estado de transição que o precede.

Para a máxima estabilização por ressonância de um radical alílico uma conformação onde 5 átomos de carbono estão coplanares é preferida. Isso ocorre facilmente para o ciclopenteno e para o cicloexeno, e por isso a proporção entre a oxidação alílica e a epoxidação é maior para estes substratos. Uma coplanaridade tão extensa é difícil de ser alcançada para a geração do estado de transição de formação do radical alílico por alcenos com maior tamanho de anel, como o cicloocteno, devido à grande tensão de anel e repulsão resultantes ^[70].

4.7.2. OXIDAÇÃO DO CICLOOCTENO COM CATALISADORES BASEADOS EM CAULINITA

As Tabelas 13 e 14 mostram os rendimentos obtidos nas reações de oxidação de cicloocteno por iodosilbenzeno catalisadas pelos diferentes sólidos preparados. As condições experimentais utilizadas foram escolhidas baseadas em experimentos anteriores executados no grupo. A Tabela 11 apresenta os resultados da primeira utilização dos catalisadores.

As reações 1 e 2 (Tabela 13) mostram os resultados de rendimento de epoxidação de cicloocteno em meio homogêneo catalisada pelas $[\text{Fe}(\text{TDFSPP})]\text{Cl}$ e $[\text{Mn}(\text{TDFSPP})]\text{Cl}$, respectivamente. Um rendimento maior foi observado para a manganês porfirina, e essa diferença é consequência da maior estabilidade da espécie catalítica de manganês se comparada a de ferro ^[71]. A maior estabilidade dessa espécie é favorável à reação catalítica, pois resulta em um maior tempo de vida desse intermediário. Com isso, a probabilidade da reação ocorrer é maior.

Tabela 13: Resultados de oxidação de cicloocteno catalisada por sólidos baseados em caulinita.

Reação	Catalisador	Rendimento de ciclooctenóxido (%) ^a
1	FeS	67%
2	MnS	76%
3	KT1-FeCFS	69%
4	KT1-FeS-A	72%
5	KT3-FeS-A	48%
6	KT3-MnS	54%
7	KT3-Mn	43%
8	KT3-FeS-B	51%
9	KT2-FeS	71%
10	KT1-FeS-B	71%
11	KT4-FeS	34%
12	KT4-MnS	33%
13	KT5-FeS	70%
14	KT5-MnS	78%
15	K-FeS	100%
16	K-MnS	92%
17	K	5%
18	KT4	8%

Condições de reação: tempo= 1 h, temperatura ambiente, mistura de solventes diclorometano:acetonitrila (1:1), proporção em quantidade de matéria 1:20:2000 (metaloporfirina:oxidante:substrato).

a: Rendimento de epóxido baseado na quantidade adicionada de iodosilbenzeno.

Quando a ferroporfirina foi imobilizada no suporte KT1 (reações 3 e 4) observou-se rendimentos semelhantes aos observados para a catálise homogênea, em torno de 70 %. Este resultado sugere que, neste suporte, o complexo se encontra acessível aos reagentes, e que o processo de imobilização não afetou a capacidade catalítica em nenhum desses casos.

Quando o sólido KT3 foi usado como suporte para a imobilização da ferro e da manganês porfirina (reações 5, 6 e 7) houve um acentuado decréscimo no rendimento de epoxidação, para aproximadamente 50 %. Esse decréscimo de rendimento para uma mesma metaloporfirina imobilizada em dois sólidos diferentes (a exemplo da [Fe(TDFSPP)]Cl imobilizada em KT1 e KT3, reações 4 e 5, respectivamente) pode ser conseqüência do diferente grau de funcionalização determinado para estes dois sólidos.

Dados de análise térmica (Tabela 7) mostram que a quantidade de TEA efetivamente ligada à matriz inorgânica é aproximadamente 50 % maior no suporte KT1 em relação ao suporte KT3. Essa diferença também pode ser apontada para os catalisadores preparados a partir destes suportes (KT1-FeS-A e KT3-MnS) como mostrado na Figura 29, e fica bastante clara com os dados da Tabela 10.

A maior quantidade de TEA presente nos catalisadores pode resultar em uma superfície menos polar, e portanto mais atraente para o substrato e oxidante. Como o catalisador porfirínico se encontra na superfície do material, visto que o processo de imobilização não alterou a distância basal da fase intercalada, é de se esperar que um fator que facilite a adsorção do substrato resulte em maiores rendimentos na reação catalítica, visto que a aproximação do substrato ao catalisador é uma etapa importante da reação.

Uma comparação entre as reações 5 e 6 ainda mostra um maior rendimento para a manganês porfirina em relação ao complexo de ferro imobilizados no mesmo suporte, confirmando o comportamento exibido em meio homogêneo. Esta repetição de tendência de comportamento tanto em meio homogêneo quanto heterogêneo também sugere que estes complexos encontram-se superficialmente imobilizados no suporte.

O resultado da reação 7 mostra que mesmo uma metaloporfirina desprovida de substituintes aniônicos foi passível de ser imobilizada, e apresentou um rendimento comparável aqueles onde uma metaloporfirina aniônica foi empregada. Isso mostra que a presença de grupamentos aniônicos não é necessária à preparação de catalisadores heterogêneos baseados em caulinita, e que o processo de imobilização não é puramente baseado em interações eletrostáticas. Contudo, quando comparados o rendimento da [Mn(TDFSPP)]Cl e da [Mn(TDFPP)]OAc imobilizadas no suporte KT3 (reações 6 e 7)

observa-se um maior rendimento para a primeira, talvez por conta da interação mais forte com o suporte, ou talvez por causa da natureza do ligante axial.

Para confirmar que a diferente atividade catalítica entre os catalisadores suportados em KT1, KT2 e KT3 é resultado de características do suporte e não de condições do processo de imobilização de metaloporfirinas, os catalisadores KT1-FeS-B, KT3-FeS-B e KT2-FeS foram preparados em condições idênticas e tiveram suas atividades catalíticas averiguadas em uma mesma batelada de reações.

As reações 8, 9 e 10 mostram o resultado deste experimento. A reação 8 exibiu um rendimento de 51 %, análogo aos outros catalisadores suportados em KT3 (reações 5, 6 e 7). As reações 9 e 10 mostram um rendimento de 71 %, semelhantes às reações 3 e 4 e semelhantes entre si. Estes dados mostram novamente que a maior quantidade de TEA nos catalisadores pode levar a uma maior atividade catalítica, quando o substrato a ser oxidado é o cicloocteno ou outro semelhante. Além disso, o fato das reações 9 e 10 serem muito semelhantes mostra a reprodutibilidade na preparação dos catalisadores, visto que os sólido KT1 e KT2 foram preparados em momentos diferentes, mas exibem um grau de funcionalização muito próximo, sendo este o fator determinante para o seu comportamento catalítico.

As reações 11 e 12 mostram em uma primeira análise um resultado intrigante. Os catalisadores baseados no sólido KT4 apresentaram uma atividade catalítica bastante inferior a dos outros catalisadores até então analisados. Este comportamento foi o oposto do comportamento esperado quando se analisa o teor de TEA nos suportes, pois sua curva de análise térmica é muito similar à do sólido KT1 (Figura 17a,c). Quando as curvas de análise térmica dos catalisadores heterogêneos são analisadas, pode se dizer de maneira qualitativa que o sólido KT4-FeS tem um grau de modificação por TEA intermediário entre os sólidos baseados em KT1 e KT3 e, portanto, deveria apresentar eficiência catalítica também intermediária, e não inferior.

No entanto, uma diferença entre a curva de análise térmica do KT4-FeS (Figura 29f) e de outros catalisadores de maior eficiência, como o KT1-FeS e o KT1-FeS-B (Figura 29a,b) se mostrou relevante. A quantidade de umidade presente no catalisador heterogêneo, representado pelo primeiro evento térmico de perda de massa, até 100 °C, é maior para o catalisador KT4-FeS do que para os outros dois. A quantidade de água adsorvida neste sólido é semelhante à presente no sólido KT3-MnS, e este seria o motivo de uma atividade catalítica menor.

O objetivo da modificação da superfície dos suportes com TEA é a lipofilização das mesmas, de maneira a torná-las mais atrativa ao substrato ao oxidante. Mas outro fator que parece ser muito importante para a adsorção do substrato e oxidante é a quantidade de água presente nesta superfície, que parece ter um efeito oposto, no sentido de afastar o substrato do catalisador. A TEA, neste cenário, poderia servir como um agente de proteção da superfície para que esta não se torne úmida.

As conseqüências do grau de funcionalização foram bem evidenciadas pelas reações 8, 9 e 10, onde os catalisadores suportados em KT1 e KT2, que têm um maior grau de funcionalização por TEA (Tabela 7, Figura 29 e Tabela 10) exibiram um maior rendimento do que o catalisador suportado em KT3, que apresenta um menor grau de funcionalização.

Porém, a umidade parece ter um papel mais importante, que se torna mais claro quando são analisadas as reações 13 e 14, que exibem resultados superiores àqueles em meio homogêneo. Através da análise curva termogravimétrica do sólido KT5-FeS (Figura 29d) é possível verificar que se trata do catalisador com menor grau de modificação dentre os estudados. Porém, é também, aquele que apresenta o menor teor de umidade (Figura 29 e Tabela 10), o que justifica sua eficiência catalítica, como observado no resultado da reação 14 (78%).

Apesar do sólido KT5-FeS apresentar o menor grau de funcionalização, a difratometria de raios X para o seu suporte mostrou que não há intercalação de TEA (Figura 13g). Portanto, toda a TEA nele presente deve estar na superfície, e a maior concentração de TEA na superfície deste sólido quando comparado com a concentração de TEA na superfície dos outros catalisadores baseados em caulinita pode ser o efeito responsável pelo menor teor de umidade

As reações 15 e 16 mostram os maiores rendimentos catalíticos. Os sólidos catalíticos utilizados nestas reações não passaram por processo de modificação com TEA, e as metaloporfirinas empregadas foram imobilizadas diretamente no suporte. Porém, como o processo de imobilização de metaloporfirina nos sólidos K-FeS e K-MnS não se deu em meio aquoso, mas sim metanólico, é de se esperar que estes sólidos tenham menor teor de umidade. Sendo assim, se a umidade é um fator importante no desempenho catalítico destes sólidos é de se esperar que eles apresentem melhor eficiência catalítica como observado nas reações 15 e 16.

Por fim, nas reações controle utilizando caulinita sem e com modificação química (reações 17 e 18, respectivamente), observam-se baixos rendimentos de catálise, indicando

que os resultados catalíticos maiores observados para os outros catalisadores (Tabela 13, reações 3 – 16) podem ser atribuídos à presença das metaloporfirinas nesses sólidos.

Tabela 14: Experimento de reutilização de catalisador heterogêneo na oxidação de cicloocteno.

Catalisador	Rendimento de epóxido (%)
[Fe(TCFSP)] (homogêneo)	76 ^[7]
KT1-FeCFS (1ª utilização)	69
KT1-FeCFS (reciclagem)	72
KT1 (branco)	6

Condições de reação: tempo= 1 h, temperatura ambiente, mistura de solventes diclorometano:acetonitrila (1:1), proporção em quantidade de matéria 1:10:1000 (metaloporfirina:oxidante:substrato).

Os sobrenadantes de todas as reações foram verificados por espectroscopia de UV-Vis, e nenhuma espécie metaloporfirínica foi detectada em solução, o que evidencia o forte caráter heterogêneo das reações estudadas.

Alguns sólidos foram recuperados no final da reação de catalise foram lavados, secos e re-utilizados em uma nova reação para testar sua capacidade de reciclabilidade. A Tabela 14, apresenta os resultados de reutilização do composto KT1-FeCFS. Observa-se que na sua utilização o sólido apresentou desempenho catalítico semelhante ao primeiro uso. Além disso, um espectro de UV-Vis de sólido em nujol do catalisador reciclado ainda mostrou as bandas referentes à metaloporfirina, o que mostra que o catalisador não desancora do suporte de modo a reduzir sua atividade catalítica em ensaios posteriores.

4.7.3. OXIDAÇÃO DO CICLOOCTENO COM CATALISADORES BASEADOS EM CRISOTILA

Os catalisadores heterogêneos baseados em crisotila também foram estudados como catalisadores heterogêneos frente à oxidação do cicloocteno, e o resultado destes experimentos está resumido na Tabela 15.

A ferroporfirina imobilizada tanto em crisotila pura (reação 19) quanto em suportes baseados em crisotila (reações 21 e 22) exibiu o mesmo resultado, em torno de 100 % de rendimento de epóxido. Isso mostra que frente à oxidação do cicloocteno não há diferença significativa entre os suportes que passaram pelo processo de funcionalização (CT1 e CT4) e a crisotila. Este resultado já havia sido apontado pela caracterização dos sólidos após imobilização dos complexos por FTIR (Figura 30) e análise térmica (Figura 31), pois o processo de imobilização, tanto em água quanto em metanol, lavou a TEA dos suportes onde ela estava presente (o sólido CT3, por exemplo).

Mesmo assim, o rendimento exibido por estes 3 catalisadores é maior do que o rendimento para a ferroporfirina em solução, o que denota que a espécie catalítica não está somente acessível ao oxidante e ao substrato, mas que também há algum tipo de interação do catalisador com o suporte favorecendo sua atividade, como por exemplo a forte interação eletrostática entre os quatro grupamentos sulfonato desta metaloporfirina e a carga positiva adquirida pelas fibras de crisotila quando em suspensão ^[65]. Esta interação pode chegar a deformar o anel porfirínico, de maneira a acomodar o centro metálico em uma posição mais vantajosa à atividade catalítica ^[7].

O comportamento para a manganêsporfirina em crisotila pura e no sólido CT5 (reações 20 e 23) é igual no que concerne a ausência de diferenças aparentes entre os dois suportes. Porém, quando são comparadas as atividades das duas diferentes metaloporfirinas em um mesmo suporte, como a crisotila (reações 19 e 20), é apresentado um resultado bastante diferente daquele obtido em meio homogêneo (reações 1 e 2).

Enquanto que a ferroporfirina parece ter sido favorecida pela interação com o suporte baseado em crisotila, a imobilização da manganêsporfirina parece ter o efeito inverso. A manganêsporfirina deve ter sofrido o mesmo tipo de distorção que a ferroporfirina, e deveria também ter seu centro metálico mais exposto ao meio de reação, o que favoreceria a catálise. Entretanto, a diminuição da atividade catalítica da manganêsporfirina depois de imobilizada na crisotila pode ser explicada pelo bloqueio do centro metálico por um quinto ligante, visto que as manganêsporfirinas exibem uma forte tendência à penta coordenação quando comparadas com as ferroporfirinas ^[72].

Tabela 15: Atividade catalítica dos sólidos baseados em crisotila frente à oxidação de cicloocteno.

Catalisador	Reação	Rendimento
FeS	1	67%
MnS	2	76%
C-FeS	19	98%
C-MnS	20	46%
CT1A-FeS	21	99%
CT4-FeS	22	100%
CT5-MnS	23	44%
C	24	7%
CT5	25	6%

Assim como para os catalisadores baseados em caulinita, a metaloporfirina tem um papel fundamental na atividade catalítica, visto que nas reações controle 24 e 25 rendimentos mínimos foram observados.

Todas as reações também tiveram seus sobrenadantes analisados por espectroscopia de UV-Vis e nenhuma metaloporfirina em solução foi detectada, mostrando assim o forte caráter heterogêneo das reações.

4.7.4. OXIDAÇÃO CICLOEXANO

Outro substrato utilizado para a avaliação da atividade catalítica dos catalisadores heterogêneos baseados em metaloporfirinas preparados neste trabalho foi o cicloexano. Se comparado com o cicloocteno, este alcano é mais difícil de ser oxidado. Porém, as ligações C-H do cicloexano, que é um alcano cíclico, não são tão inertes quanto as ligações C-H de alcanos lineares, devido à tensão do anel. Portanto, este é o substrato ideal para iniciar um estudo de atividade catalítica frente à oxidação de alcanos.

Apesar de ser menos reativo que o cicloocteno, o cicloexano é interessante como substrato, pois sua menor reatividade pode evidenciar diferenças sutis na atividade catalítica, que passariam despercebidas se somente o cicloocteno fosse empregado. Outra vantagem do emprego do cicloexano é o seu vasto uso na literatura, o que possibilita uma comparação dos resultados obtidos com aqueles de outros trabalhos ^[5-8, 27].

Outra vantagem do uso do cicloexano é a possibilidade do estudo da seletividade da reação catalisada, pois na presença de metaloporfirinas pode ocorrer a formação de dois produtos, o cicloexanol e a cicloexanona, mostrados na reação da Figura 35.

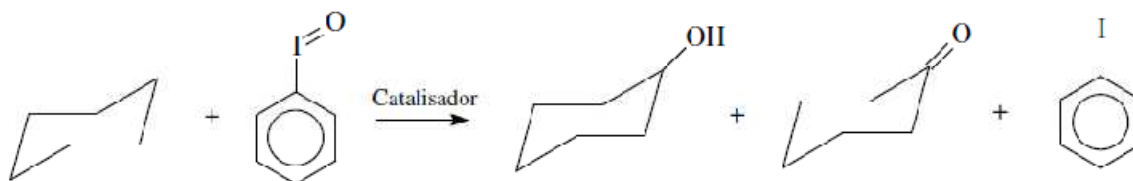


Figura 35: Figura 35: Reação de oxidação catalítica de cicloexano.

A Tabela 16 traz os resultados para as reações de oxidação de cicloexano catalisada por alguns dos compostos preparados, baseados tanto em caulinita como em crisotila.

Todos os sólidos analisados (Reações 26 a 37, Tabela 16) se mostraram seletivos para a formação de cicloexanol, visto que não foi detectada formação de cicloexanona em níveis apreciáveis para nenhum deles. Esta seletividade é frequentemente observada para

sistemas baseados em metaloporfirinas quando a reação ocorre em atmosfera inerte [5, 7, 73]. Este comportamento pode ser explicado pelo mecanismo atualmente aceito para oxidações envolvendo catalisadores metaloporfirínicos.

Estudos dos grupos de Groves [74], Hill [75], Mansuy [76] e Meunier [77] mostraram que a transferência do átomo de oxigênio do PhIO para a hidroxilação de ligações C-H de alcanos catalisada por metaloporfirinas envolve um mecanismo de duas etapas, como mostrado na Figura 36.

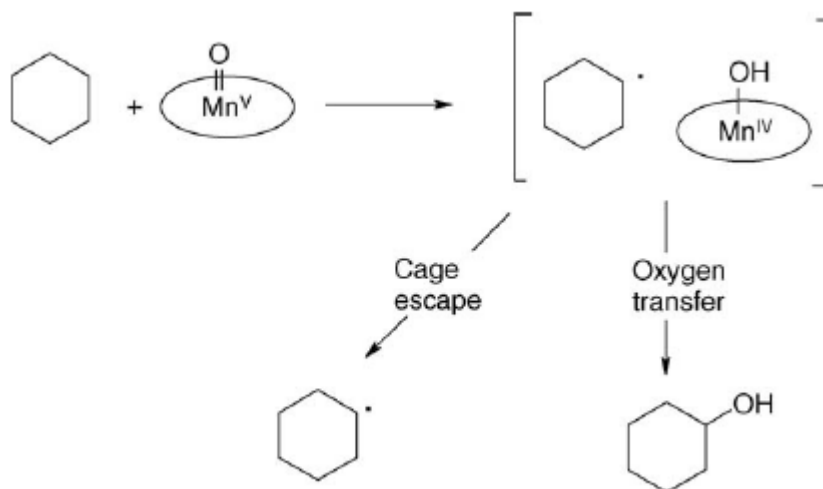


Figura 36: Mecanismo para oxidação de cicloexano por espécie catalítica metaloxo porfirina, mostrando as duas possíveis rotas: Fuga da gaiola de solvente (*Cage escape*) e Transferência de oxigênio (*Oxygen transfer*) [73].

Este mecanismo é análogo ao mostrado para a oxidação alílica de alcenos cíclicos (Figura 34). O primeiro passo envolve a abstração de um átomo de hidrogênio do substrato pela espécie catalítica metaloxo, que gera um radical alquila e uma hidroxometaloporfirina em uma gaiola de solvente. A recombinação (ou *oxygen rebound*) pode ocorrer dentro da gaiola, formando um álcool. Além disso, pode ocorrer um escape do radical alquila, fazendo com que este reaja com outras espécies em solução, resultando em diversos outros produtos [73].

A partição entre os radicais alquila formados que permanecem na gaiola de solvente e aqueles que escapam depende da natureza da metaloporfirina e da viscosidade do solvente utilizado na reação.

A presença de dióxigênio dissolvido no meio de reação favorece a formação de produtos oxidados resultantes de radicais que escaparam da gaiola, formando radicais alquil-peróxido. Reações subsequentes destes levam a formação do álcool e cetona correspondentes. Esta é uma das rotas para a formação de cicloexanona. Outra

possibilidade para a formação deste produto seria a reoxidação do álcool gerado no meio de reação.

Por outro lado se a reação de oxidação ocorre em atmosfera inerte, como em argônio ou nitrogênio, é provável que ocorra a formação de dímeros a partir da reação entre dois radicais ^[75], ou a formação de produtos halogenados, dependendo da natureza do solvente empregado. Também é possível a reação entre essas espécies radicalares e iodosilbenzeno, ou até mesmo a espécie catalítica metaloxo.

De todo modo é notável o aumento da seletividade para a formação de álcool quando do uso de atmosfera inerte para a reação catalítica de oxidação do cicloexano, visto que o ciclohexanol continua a ser gerado pela recombinação das espécies presentes na gaiola de solvente, independente da presença de dióxigênio no meio ^[73].

Outra tendência observada nos resultados da Tabela 16 é o maior rendimento para a formação de álcool naquelas reações onde a ferroporfirina foi utilizada, em comparação com a manganêsporfirina. Este comportamento é observado tanto para as reações em meio homogêneo (Reações 26 e 27) quanto para reações em meio heterogêneo (Reações 28 a 31 e 33 a 37).

Tabela 16: Rendimentos das reações de oxidação de cicloexano.

Reação	Catalisador	Reação	Cicloexanol ^a
26	FeS	[Fe(TDFSPP)]Cl	20%
27	MnS	[Mn(TDFSPP)]Cl	12%
28	KT4-FeS	[Fe(TDFSPP)]Cl	14%
29	KT4-MnS	[Mn(TDFSPP)]Cl	6%
30	K-FeS	[Fe(TDFSPP)]Cl	12%
31	K-MnS	[Mn(TDFSPP)]Cl	2%
32	KT5-FeS	[Fe(TDFSPP)]Cl	10%
33	KT5-MnS	[Mn(TDFSPP)]Cl	39%
34	CT5-FeS	[Fe(TDFSPP)]Cl	35%
35	C-FeS	[Fe(TDFSPP)]Cl	25%
36	CT5-MnS	[Mn(TDFSPP)]Cl	13%
37	C-MnS	[Mn(TDFSPP)]Cl	19%
38	K	-	0%
39	KT4	-	0%
40	C	-	0%
41	CT5	-	0%

a: Rendimento de cicloexanona inferior a 1% para todas as reações

Essa diferença é consequência da maior estabilidade cinética da espécie intermediária formada após a abstração de um próton do substrato pela manganêsporfirina ($\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{OH})\text{Por}^+$) quando comparada com o mesmo intermediário do ciclo catalítico formado pela ferro porfirina ($\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{OH})\text{Por}^+$) [71].

A maior estabilidade cinética do intermediário da manganêsporfirina resulta em uma recombinação mais lenta com o radical alquila formado [78], fazendo com que a fuga deste da gaiola de solvente seja mais eficiente do que para o caso de ferroporfirinas, para as quais o *oxygen rebound* é muito rápido [79].

A maior partição entre radicais que escapam da gaiola e radicais que recombinam dentro da gaiola relatada para manganêsporfirinas resulta em uma diminuição do rendimento total da reação de oxidação sob atmosfera inerte quando comparado com o rendimento de uma reação nas mesmas condições, mas realizada ao ar [73]. Isso ocorre porque o rendimento é calculado com base na quantidade de oxidante colocada para reagir, e como os produtos formados a partir de radicais que não recombinaram na gaiola de solvente não entram no computo geral, o rendimento total cai. Por isso o rendimento da maioria das reações com a manganêsporfirina é menor que o rendimento das reações com ferroporfirina, quando comparado o mesmo suporte.

A $[\text{Fe}(\text{TDFSPP})]\text{Cl}$ e a $[\text{Mn}(\text{TDFSPP})]\text{Cl}$ apresentaram um menor rendimento para a oxidação do cicloexano do que para a oxidação do cicloocteno em meio homogêneo. Isso mostra a menor reatividade do alceno cíclico quando comparada com o alceno.

Quando estas metaloporfirinas foram imobilizadas nos suportes KT4 (reações 28 e 29) e caulinita pura (K) (reações 30 e 31) houve uma diminuição do rendimento, e as reações mostraram resultados semelhantes, quando analisadas para a mesma metaloporfirina. Como a diferença fundamental entre estes dois sólidos é a presença ou ausência de TEA no espaço interlamelar, pode se dizer que este não é um fator determinante frente a oxidação do cicloexano.

Contudo, quando a $[\text{Mn}(\text{TDFSPP})]\text{Cl}$ foi imobilizada no sólido KT5 (reação 33) um rendimento bastante mais alto que em meio homogêneo foi observado, pois houve um aumento de 12 % de álcool formado para 39 % quando o catalisador foi suportado no sólido KT5. O mesmo aumento não foi observado para a ferroporfirina, sendo que no suporte KT5 ela exibiu o menor rendimento.

Este resultado não pode ser explicado somente com base na presença ou ausência de TEA, pois as reações com os catalisadores suportados em KT4 e caulinita pura exibiram rendimentos semelhantes. Porém, o sólido KT5 é diferente dos demais preparados nos

outros experimentos de funcionalização de caulinita. Apesar de apresentar evidências da presença de TEA através da análise térmica (Figura 18b) e da espectroscopia de infravermelho (Figura 14g), a difratometria de raios X não mostrou uma expansão da distância basal da caulinita para este sólido (Figura 13g), o que leva a crer que a TEA esteja presente somente na superfície.

A caracterização do sólido KT5 pelas técnicas citadas também mostrou que grande parte da TEA presente não estava covalentemente ligada à matriz inorgânica. Porém, a caracterização por análise térmica deste suporte após o procedimento de imobilização da metaloporfirina (Figura 29d) mostrou que ainda havia TEA, mesmo que em pequena quantidade, quando comparado com outros suportes.

Como não houve evidência da intercalação da TEA para o sólido KT5, pode ser dito que a concentração de TEA na superfície deste sólido é maior que na superfície dos demais, mesmo sendo este o que apresenta a menor quantidade de TEA. Este comportamento é esperado para o sólido KT5 por se considerar que a maior parte da TEA presente nos demais suportes baseados em caulinita esteja presente no espaço interlamelar, e não na superfície das partículas.

A maior concentração de TEA na superfície do sólido KT5 se relaciona com o maior rendimento observado para o catalisador resultante da imobilização da manganesporfirina neste suporte pelo efeito cocatalítico exibido por ligantes contendo nitrogênio como átomo doador ^[72], pois a melhora da atividade catalítica para a manganêsporfirina poderia ser explicada pela coordenação do nitrogênio da TEA ao quinto sítio de coordenação do centro metálico do complexo. Este efeito não teria ocorrido para a ferroporfirina (reação 32) no mesmo suporte visto que porfirinas com este metal não se beneficiam com o efeito co-catalítico da mesma maneira que manganêsporfirinas.

Os catalisadores baseados em crisotila (reações 34 a 37) apresentaram melhores rendimentos que as reações em meio homogêneo (reações 26 e 27). Isso pode ter ocorrido pela forte interação entre as metaloporfirinas aniônicas e o suporte, que por se tratar de crisotila apresenta um potencial ζ positivo (potencial zeta) em suspensão na faixa de pH trabalhada durante os processos de imobilização ^[65]. Essa forte interação eletrostática, que não ocorre na mesma intensidade quando a caulinita ou seus derivados são utilizados como suporte, pode fazer com que os quatro grupamentos sulfonato de cada molécula do complexo estejam ligadas às superfície, de maneira que a molécula de porfirina esteja deitada sobre a superfície da crisotila, e sofra uma distorção que possa contribuir com a atividade catalítica.

Uma comparação entre as reações para ferroporfirina suportada em CT5 e crisotila pura (reações 34 e 35) sugere que há diferenças entre o suporte que passou pelo processo de modificação com TEA (CT5) e a crisotila pura, diferenças que não foram evidenciadas pela reação de oxidação do cicloocteno, visto que para este substrato os catalisadores de ferroporfirina suportada em crisotila e crisotila que passou pelo processo de modificação exibiram rendimentos muito similares (reações 19, 21 e 22, tabela 15)

Mesmo que os catalisadores baseados em crisotila que passou pelo processo de funcionalização não apresentem evidencia da presença de TEA após o procedimento de imobilização da metaloporfirina, como mostrado pela espectroscopia de infravermelho e análise térmica dos catalisadores (Figuras 30 e 31, respectivamente), o maior rendimento para a formação de cicloexanol exibida pelo sólido CT5-FeS quando comparado com o sólido C-FeS pode ser resultado de uma maior dispersão da matriz inorgânica após o processo de funcionalização, como já foi observado em outro trabalho do grupo de pesquisa envolvendo a imobilização da $[\text{Fe}(\text{TDFSPP})]\text{Cl}$ em crisotila e crisotila modificada^[7].

Por fim, as reações apenas com os suportes inorgânicos sem a presença de metaloporfirina não exibiram conversão de cicloexano em algum de seus produtos de oxidação (reações 38-41, Tabela 16), mostrando que a atividade catalítica é consequência da presença de metaloporfirinas nos catalisadores heterogêneos estudados.

5. CONCLUSÕES

O ligante porfirínico $[\text{H}_2(\text{TDFPP})]$ foi sintetizado e purificado pelo método de Lindsey como mostrado através das análises espectroscópicas. A partir deste macrocíclico o ligante aniônico $[\text{H}_2(\text{TDFSPP})]$ foi preparado utilizando a metodologia de Turk, sendo que foi utilizado um procedimento alternativo de purificação, que envolveu apenas precipitação por adição de água e lavagem com acetona, o que resultou em um sólido puro e com fortes evidências de tetrassulfonação, como mostrado por $^1\text{H-NMR}$.

Complexos de ferro e manganês foram preparados com ambos os ligantes, e os espectros de UV-Vis obtidos mostraram diferenças com relação à presença e natureza do cátion metálico, que puderam ser explicadas com base em modelos e outros resultados descritos na literatura.

Para a preparação de catalisadores heterogêneos pela imobilização destes complexos em matrizes inorgânicas foram escolhidos dois argilominerais: a caulinita, de hábito tabular, e seu análogo magnésiano, a crisotila, de hábito fibroso.

A partir da caulinita foram preparados cinco sólidos modificados com trietanolamina, segundo um procedimento descrito por Detellier. Pequenas diferenças nos cinco procedimentos de preparo resultaram em cinco sólidos diferentes. Mesmo assim, todos mostraram evidências da ligação de TEA com a matriz inorgânica, de acordo com as análises térmicas realizadas, que exibiram eventos exotérmicos caracterizados como queima de matéria orgânica. Além disso, quando comparados com a caulinita pura, houve um aumento na perda de massa total. Outro fato que corrobora a hipótese da ligação covalente de TEA às lamelas é sua permanência no sólido mesmo após exposição deste a um período de agitação em água ou metanol. Atribuiu-se esta ligação a uma reação de condensação entre os grupamentos aluminol da caulinita e as funções álcool da trietanolamina.

Também foi observado que os cinco sólidos preparados a partir da caulinita apresentaram uma parcela de trietanolamina ligada à matriz inorgânica apenas por interações fracas, pois além de eventos com características de evaporação observados nas análises térmicas, também foram detectadas bandas características de hidroxila livre da trietanolamina nos espectros de infravermelho.

As diferentes quantidades de TEA presentes nos cinco sólidos preparados pela modificação da caulinita, assim como a diferença entre a quantidade de TEA covalentemente ou fracamente ligada, puderam ser racionalizadas com base nas diferenças experimentais entre suas metodologias de preparação, de maneira que pode ser observado que a presença de água na trietanolamina utilizada e a velocidade com que o meio de reação foi aquecido influenciaram nas características do produto da reação.

Foram obtidos, portanto, dois sólidos muito semelhantes, o KT1 e o KT4, ambos contendo aproximadamente 70 % de uma fase de caulinita com trietanolamina intercalada, como mostrado pela difratometria de raios X. Ambos também apresentaram uma quantidade de TEA semelhante à reportada na literatura, de 0,5 moléculas de TEA para cada 2 átomos de alumínio, sendo que grande parte destas estavam fortemente ligadas à matriz inorgânica. O sólido KT2 também apresentou características similares, mas apenas 50 % de fase intercalada, devido ao curto tempo de reação.

O sólido KT3 apresentou grande quantidade de TEA somente intercalada, como mostrado pela análise térmica e pela espectroscopia de infravermelho, devido ao

aquecimento brusco do meio de reação, que não permitiu com que a água presente evaporasse completamente do meio antes da reação de condensação ter início.

Já o sólido KT5, apesar de também apresentar trietanolamina ligada à caulinita, apresentou grande quantidade de trietanolamina somente adsorvida. Este fato foi atribuído à utilização de trietanolamina úmida em sua preparação. Este sólido foi o único dos cinco preparados que não apresentou evidência de uma fase intercalada, segundo difratometria de raios X. Este fato foi relacionado à utilização de caulinita com pequeno conteúdo de fase pré-intercalada com DMSO, mostrando assim a necessidade desta etapa de pré-expansão com DMSO para a posterior intercalação da trietanolamina na caulinita.

Baseado nos resultados obtidos para a modificação química da caulinita foram realizados cinco experimentos para a funcionalização da crisotila com trietanolamina, uma reação inédita até o momento, segundo levantamento bibliográfico realizado.

Os procedimentos para a funcionalização da crisotila foram planejados de maneira mais sistemática, a fim de averiguar a influência do tempo de reação, proporção TEA:crisotila e presença de água no meio de reação. Foi possível verificar que um maior tempo de reação, a ausência de água e uma maior proporção TEA:crisotila são favoráveis a obtenção de um sólido com fortes evidência de uma ligação química entre o aminoálcool e a crisotila, como por exemplo o sólido CT3. Para este composto as análises térmicas apontaram uma grande quantidade de trietanolamina covalentemente ligada à lamela, devido ao caráter exotérmico exibido pelo evento de perda de massa entre 200 °C e 400 °C.

Através do uso das microscopias eletrônicas de varredura e transmissão também foi observado que a reação de funcionalização resultou em um sólido com maior grau de desagregação das fibrilas de crisotila, mesmo para os sólidos que não apresentaram evidências de funcionalização, como o CT1A.

Tanto as matrizes inorgânicas puras de crisotila e caulinita quanto os sólidos resultantes de suas modificações com trietanolamina foram submetidos a experimentos de imobilização de metaloporfirinas aniônicas. Todos os sólidos exibiram um *loading* apreciável, na faixa de 10^{-5} mol de metaloporfirina por grama de suporte. Os valores de *loading* foram obtidos indiretamente por espectroscopia de UV-Vis, e também por análise térmica para alguns sólidos, e resultados semelhantes foram obtidos pelas duas técnicas, reforçando assim os valores encontrados. Estes resultados mostram que a modificação dos suportes não desfavoreceu a imobilização, até mesmo a facilitando, para o caso dos suportes baseados em crisotila.

Experimentos de oxidação de cicloocteno com os sólidos preparados pela imobilização de metaloporfirinas mostraram que a atividade catalítica dos complexos não foi perdida pelo processo de imobilização nos diferentes suportes, fato muitas vezes observado na preparação de catalisadores heterogêneos. Experimentos de controle também mostraram que a atividade catalítica dos sólidos preparados advém da presença dos complexos nos materiais.

Para os catalisadores baseados em KT1, KT2 e KT3 foi possível observar uma correlação positiva entre a quantidade de trietanolamina e o rendimento de epóxido obtido na reação de oxidação de cicloocteno, mostrando que a presença da trietanolamina pode ter um efeito positivo na eficiência catalítica do material, no sentido de lipofilizar a superfície hidrofílica do argilomineral, de maneira que tanto o oxidante como o substrato, ambos moléculas apolares, apresentem uma maior taxa de adsorção no sólido catalítico preparado.

Outro efeito observado neste trabalho foi a influência da presença de água nos sólidos preparados. Os catalisadores baseados no sólido KT4, apesar da maior quantidade de trietanolamina, apresentaram os menores rendimentos de epóxido. Esse efeito foi atribuído à presença de maior quantidade de umidade nestes catalisadores, como evidenciado pela análise térmica. Tal quantidade de umidade parece dificultar o acesso do oxidante e do substrato à metaloporfirina.

Os catalisadores baseados no sólido KT5 apresentaram os melhores rendimentos dentre aqueles baseados em caulinita modificada, mesmo sendo os catalisadores com menor quantidade de trietanolamina. Apesar disso, como mostrado pela difratometria de raios X, não houve intercalação de trietanolamina neste suporte, o que sugere que todo o conteúdo de modificante observado neste sólido esteja presente na superfície do material, resultando em uma alta concentração de trietanolamina na superfície. Quando comparados com os outros sólidos baseados em caulinita modificada, a menor quantidade de umidade verificada para o sólido KT5-FeS através da análise térmica e, por conseguinte seu melhor desempenho catalítico, podem ser consequência da maior concentração de trietanolamina em sua superfície.

Apesar disso, o sólido de metaloporfirina imobilizada em caulinita pura exibiu um rendimento catalítico até mesmo maior que aquele exibido pelas metaloporfirinas em meio homogêneo, e isso foi atribuído a mínima quantidade de umidade detectada pela análise térmica para estes catalisadores, devido ao procedimento de imobilização ter ocorrido com uma solução da metaloporfirina em metanol.

Os catalisadores baseados em crisotila apresentaram um comportamento diferente daqueles baseados em caulinita. Nenhum dos sólidos, inclusive o CT3, mostrou evidências da presença de trietanolamina após o processo de imobilização da metaloporfirina, tanto em água quanto em metanol. Isso leva a crer que a trietanolamina foi lavada do suporte durante este processo, seja por sua dessorção da crisotila, ou pela hidrólise da ligação covalente Mg-O-C, nos casos onde esta foi possivelmente formada. Essa diferença em relação à caulinita foi atribuída à maior estabilidade da ligação Al-O-C.

Devido à ausência da trietanolamina nos sólidos de crisotila modificada, não foram observadas diferenças significativas entre as atividades catalíticas dos sólidos baseados em crisotila pura ou crisotila que passou pela reação de modificação, pelo menos frente à oxidação do cicloocteno.

Com relação aos sólidos de crisotila resultantes da imobilização de ferroporfirina e manganêsporfirina foi observado uma grande diferença entre os desempenhos catalíticos. Para os sólidos contendo manganêsporfirina o rendimento da catálise heterogênea de epoxidação foi inferior aquele observado para a catálise homogênea (em torno de 50 %). Por outro lado, para as ferroporfirinas um comportamento inverso foi observado, pois o rendimento de epóxido foi maior para a catálise heterogênea (100 % de rendimento) do que para a catálise homogênea. Isso foi atribuído a maneira como estas moléculas estão imobilizadas na superfície da crisotila.

A crisotila em suspensão apresenta cargas positivas disponíveis em sua superfície. Estas cargas são adequadas à interação com os grupamentos sulfonato dos quatro meso-substituintes do anel porfirínico, e este se liga ao suporte como se estivesse “deitado”. O íon metálico de ferro ou manganês, presente no centro do anel e de caráter positivo, não se aproxima muito da superfície positivamente carregada do suporte, sugerindo que algum tipo de distorção do anel porfirínico deva ocorrer. Esta distorção poderia representar um fator positivo sobre a atividade catalítica dos complexos porfirínicos, pois o centro metálico estaria mais exposto ao meio de reação. Entretanto, isso só foi verificado para a ferroporfirina.

No caso do complexo de ferro, as ligações com o suporte e a repulsão do centro metálico poderiam expor mais o centro metálico a interações com os reagentes, facilitando a catálise heterogênea. No caso da manganêsporfirina, que apresenta uma maior tendência à pentacoordenação, além da repulsão que o centro metálico experimenta com a proximidade do suporte, esta pode ainda apresentar ligantes axialmente coordenados, o que impediria a interação com os reagentes, principalmente com o iodosilbenzeno, levando a

menor quantidade de espécies catalíticas, diminuindo o rendimento da reação, e isto, em parte, explicaria a sua menor eficiência catalítica quando imobilizada.

Algumas outras características dos sólidos preparados foram percebidas com a utilização do cicloexano como substrato de reação. Foi observado que para todos os catalisadores, mesmo em meio homogêneo, as ferroporfirinas apresentaram uma maior atividade catalítica se comparado às manganêsporfirinas. Além disso, foi observado que todos os catalisadores foram seletivos para a formação do ciclohexanol. Estes dois efeitos são atribuídos ao maior caráter radicalar do mecanismo de oxidação de alcanos por manganêsporfirinas quando comparadas com ferroporfirinas.

Além disso, para os catalisadores baseados em caulinita, não foi observada influência da presença de trietanolamina intercalada nos sólidos sobre o desempenho catalítico, pois os rendimentos dos catalisadores baseados em KT4 e caulinita foram muito semelhantes, e um maior rendimento foi apresentado por aqueles catalisadores baseados em ferroporfirina, como o ocorrido em meio homogêneo. Entretanto, os catalisadores baseados no sólido KT5, que apresentou grande quantidade de trietanolamina apenas na superfície, exibiram um comportamento inverso.

É conhecido na literatura que manganêsporfirinas pentacoordenadas com ligantes contendo principalmente (mas não exclusivamente) nitrogênio como átomo doador, quando utilizadas como catalisadores homogêneos resultam em acentuada melhora no rendimento catalítico se comparado aos resultados apresentados pelos complexos sem o quinto ligante (efeito co-catalisador do quinto ligante). Este fato pode explicar o rendimento de 39% observado para a manganêsporfirina suportada no sólido KT5 se comparada aos rendimentos exibidos pelos sólidos baseados em outros suportes.

Em contrapartida, ferroporfirinas não são beneficiadas por este efeito do quinto ligante, e este fato pode ser atribuído a sua forte tendência à hexacoordenação, de maneira que o centro metálico fique inacessível ao oxidante. Isso pode explicar o menor rendimento observado dentre os catalisadores baseados em ferroporfirinas quando utilizado o suporte KT5, evidenciando a forte presença de trietanolamina na superfície.

Os catalisadores baseados em crisotila, quando utilizados na oxidação do cicloexano, apresentaram um caráter análogo aquele mostrado frente à catálise de oxidação do cicloocteno, onde se observou um aumento da atividade catalítica da ferroporfirina e uma diminuição da atividade catalítica da manganêsporfirina após a imobilização se comparados aos resultados das reações em meio homogêneo.

A única diferença observada foi que o catalisador CT5-FeS (obtido pela imobilização de ferroporfirina em crisotila modificada) apresentou um rendimento maior de álcool que o C-FeS (obtido pela imobilização de ferroporfirina em crisotila pura), mostrando que a prévia funcionalização do suporte com TEA pode ter aumentado a área superficial deste suporte, tornando o seu emprego mais vantajoso para a imobilização de metaloporfirinas, mesmo sem a presença do agente modificante.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. MEUNIER, B., SOROKIN, A., *Oxidation of Pollutants Catalyzed by Metallophthalocyanines*. **Acc. Chem. Res.** **30** (1997) 470-476.
- [2]. BEDIQUI, F., *Zeolite-Encapsulated and Clay-Intercalated Metal Porphyrin, Phthalocyanine and Schiff-Base Complexes as Models for Biomimetic Oxidation Catalysts: An Overview*. **Coord. Chem. Rev.** **144** (1995) 39-68.
- [3]. MEUNIER, B., *Metalloporphyrin-Catalyzed Oxygenation of Hydrocarbons*. **Bull. Soc. Chim. Fr.**, (1986) 578-594.
- [4]. MANSUY, D., *Biomimetic Catalysts for Selective Oxidation in Organic-Chemistry*. **Pure Appl. Chem.** **62** (1990) 741-746.
- [5]. NAKAGAKI, S., BENEDITO, F.L. e WYPYCH, F., *Anionic Iron (III) Porphyrin Immobilized on Silanized Kaolinite as Catalyst for Oxidation Reactions*. **J. Mol. Catal. A: Chem.** **217** (2004) 121-131.
- [6]. HALMA, M., BAIL, A., WYPYCH, F. e NAKAGAKI, S., *Catalytic Activity of Anionic Iron(III) Porphyrins Immobilized on Grafted Disordered Silica Obtained from Acidic Leached Chrysotile*. **J. Mol. Catal. A: Chem.** **243** (2006) 44-51.
- [7]. NAKAGAKI, S., CASTRO, K., MACHADO, G.S., HALMA, M., DRECHSEL, S.M. e WYPYCH, F., *Catalytic Activity in Oxidation Reactions of Anionic Iron(III) Porphyrins Immobilized on Raw and Grafted Chrysotile*. **J. Braz. Chem. Soc.** **17** (2006) 1672-1678.
- [8]. NAKAGAKI, S., RAMOS, A.R., BENEDITO, F.L., PERALTA-ZAMORA, P.G. e ZARBIN, A.J.G., *Immobilization of Iron Porphyrins into Porous Vycor Glass: Characterization and Study of Catalytic Activity*. **J. Mol. Catal. A: Chem.** **185** (2002) 203-210.
- [9]. KAIN, W. e SCHWEDERSKI, B., *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*. 1994: Wiley.
- [10]. GOUTERMAN, M., *Spectra of Porphyrins*. **J. Mol. Spectrosc.** **6** (1961) 138-163.
- [11]. MILGROM, L.R., *The Colours of Life*. 1997: Oxford.
- [12]. MEUNIER, B., *Metalloporphyrins as Versatile Catalysts for Oxidation Reactions and Oxidative DNA Cleavage*. **Chem. Rev.** **92** (1992) 1411-1456.
- [13]. ROTHEMUND, P., *A New Porphyrin Synthesis. The Synthesis of Porphin I*. **J. Am. Chem. Soc.** **58** (1936) 625-627.
- [14]. ADLER, A.D., LONGO, F.R., FINARELLI, J.D., GOLDMACH, J., ASSOUR, J. e KORSAKOFF, L., *A Simplified Synthesis for Meso-Tetraphenylporphin*. **J. Org. Chem.** **32** (1967) 476-&.
- [15]. LINDSEY, J.S., SCHREIMAN, I.C., HSU, H.C., KEARNEY, P.C. e MARGUERETTAZ, A.M., *Rothemund and Adler-Longo Reactions Revisited - Synthesis of Tetraphenylporphyrins under Equilibrium Conditions*. **J. Org. Chem.** **52** (1987) 827-836.
- [16]. GONSALVES, A., VAREJAO, J. e PEREIRA, M.M., *Some New Aspects Related to the Synthesis of Mesosubstituted Porphyrins*. **J. Heterocycl. Chem.** **28** (1991) 635-640.
- [17]. DOLPHIN, D., TRAYLOR, T.G. e XIE, L.Y., *Polyhaloporphyrins: Unusual Ligands for Metals and Metal-Catalyzed Oxidations*. **Acc. Chem. Res.** **30** (1997) 251-259.
- [18]. ADLER, A.D., LONGO, F.R., KAMPAS, F. e KIM, J., *On Preparation of Metalloporphyrins*. **J. Inorg. Nucl. Chem.** **32** (1970) 2443.

- [19]. MANSUY, D., *Activation of Alkanes - the Biomimetic Approach*. **Coord. Chem. Rev.** **125** (1993) 129-141.
- [20]. MANSUY, D., *A Brief History of the Contribution of Metalloporphyrin Models to Cytochrome P450 Chemistry and Oxidation Catalysis*. **C. R. Chim.** **10** (2007) 392-413.
- [21]. GROVES, J.T., NEMO, T.E. e MYERS, R.S., *Hydroxylation and Epoxidation Catalyzed by Iron-Porphine Complexes. Oxygen Transfer from Iodosylbenzene*. **J. Am. Chem. Soc.** **101** (1979) 1032-1033.
- [22]. SONG, W.J., RYU, Y.O., SONG, R. e NAM, W., *Oxoiron(IV) Porphyrin Pi-Cation Radical Complexes with a Chameleon Behavior in Cytochrome P450 Model Reactions*. **J. Biol. Inorg. Chem.** **10** (2005) 294-304.
- [23]. MADE, A.W.V.D., SMEETS, J.W.H., NOLTE, R.J.M. e DRENTH, W., *Olefin Epoxidation by a Mono-Oxygenase Model. Effect of Site Isolation*. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, (1983) 1204 - 1206.
- [24]. BRULÉ, E., DE MIGUEL, Y.R. e HIL, K.K., *Chemoselective Epoxidation of Dienes Using Polymer-Supported Manganese Porphyrin Catalysts*. **Tetrahedron.** **60** (2004) 5913-5918.
- [25]. NESTLER, O. e SEVERIN, K., *A Ruthenium Porphyrin Catalyst Immobilized in a Highly Cross-Linked Polymer*. **Org. Lett.** **3** (2001) 3907-3909.
- [26]. NAIK, R., JOSHI, P. e DESHPANDE, R.K., *Polymer Encapsulation of Metallophthalocyanines: Efficient Catalysts for Aerobic Oxidation of Alcohols*. **Catal. Commun.** **5** (2004) 195-198.
- [27]. NAKAGAKI, S., MACHADO, G.S., HALMA, M., MARANGON, A.A.D.S., CASTRO, K.A.D.D.F., MATTOSO, N. e WYPYCH, F., *Immobilization of Iron Porphyrins in Tubular Kaolinite Obtained by an Intercalation/Delamination Procedure*. **J. Catal.** **242** (2006) 110-117.
- [28]. BHYRAPPA, P., YOUNG, J.K., MOORE, J.S. e SUSLICK, K.S., *Shape Selective Epoxidation of Alkenes by Metalloporphyrin-Dendrimers*. **J. Mol. Catal. A: Chem.** **113** (1996) 109-116.
- [29]. SANTOS, P.S., *Ciência E Tecnologia De Argilas*. Vol. 1. 1989, São Paulo: Edgard Blücher.
- [30]. TUNNEY, J.J. e DETELLIER, C., *Interlamellar Covalent Grafting of Organic Units on Kaolinite*. **Chem. Mater.** **5** (1993) 747-748.
- [31]. NAKAGAKI, S. e WYPYCH, F., *Nanofibrous and Nanotubular Supports for the Immobilization of Metalloporphyrins as Oxidation Catalysts*. **J. Colloid Interface Sci.** **315** (2007) 142-157.
- [32]. WYPYCH, F. e SATYANARAYANA, K.G., *Functionalization of Single Layers and Nanofibers: A New Strategy to Produce Polymer Nanocomposites with Optimized Properties*. **J. Colloid Interface Sci.** **285** (2005) 532-543.
- [33]. YADA, K., *Study of Microstructure of Chrysotile Asbestos by High Resolution Electron Microscopy*. **Acta Crystallogr., Sect. A.** **27** (1971) 659.
- [34]. OTTAVIANI, M.F. e VENTURI, F., *Physicochemical Study on the Adsorption Properties of Asbestos .1. Epr Study on the Adsorption of Organic Radicals*. **J. Phys. Chem.** **100** (1996) 265-273.
- [35]. WYPYCH, F., ADAD, L.B., MATTOSO, N., MARANGON, A.A.S. e SCHREINER, W.H., *Synthesis and Characterization of Disordered Layered Silica Obtained by Selective Leaching of Octahedral Sheets from Chrysotile and Phlogopite Structures*. **J. Colloid Interface Sci.** **283** (2005) 107-112.

- [36]. BLEIMAN, C. e MERCIER, J.P., *Esterification of Chrysotile - Asbestos by Allyl Alcohol*. **Inorg. Chem.** **14** (1975) 2853-2854.
- [37]. WYPYCH, F., SCHREINER, W.H. e RICHARD, E., *Grafting of Phenylarsonic and 2-Nitrophenol-4-Arsonic Acid onto Disordered Silica Obtained by Selective Leaching of Brucite-Like Sheet from Chrysotile Structure*. **J. Colloid Interface Sci.** **276** (2004) 167-173.
- [38]. OZEKI, S., UCHIYAMA, H. e KATADA, M., *Hydrolysis of Iron-Ion in Chrysotile Nanotubules - a Template Effect on Crystal-Growth*. **Langmuir.** **10** (1994) 923-928.
- [39]. TURK, H. e FORD, W.T., *Epoxidation of Styrene with Aqueous Hypochlorite Catalyzed by a Manganese(III) Porphyrin Bound to Colloidal Anion-Exchange Particles*. **J. Org. Chem.** **56** (1991) 1253-1260.
- [40]. KOBAYASHI, H., HIGUCHI, T., KAIZU, Y., OSADA, H. e AOKI, M., *Electronic-Spectra of Tetraphenylporphyrinatoiron(III) Methoxide*. **Bull. Chem. Soc. Jpn.** **48** (1975) 3137-3141.
- [41]. HERRMANN, O., MEHDI, S.H. e CORSINI, A., *Heterogeneous Metal-Insertion - Novel Reaction with Porphyrins*. **Can. J. Chem.** **56** (1978) 1084-1087.
- [42]. TUNNEY, J.J. e DETELLIER, C., *Preparation and Characterization of 2 Distinct Ethylene-Glycol Derivatives of Kaolinite*. **Clays Clay Miner.** **42** (1994) 552-560.
- [43]. LETAIEF, S. e DETELLIER, C., *Functionalized Nanohybrid Materials Obtained from the Interlayer Grafting of Aminoalcohols on Kaolinite*. **Chem. Commun.** (2007) 2613-2615.
- [44]. SHELDON, R.A., *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*. 1994: CRC.
- [45]. MEDFORTH, C.J., *Nmr and Epr*, in *The Porphyrins Handbook*. 2000.
- [46]. JACOBSEN, N.E., *Nmr Spectroscopy Explained*. 2007: Wiley.
- [47]. SHRIVER, D. e ATKINS, P., *Inorganic Chemistry*. 4th ed. 2006: Oxford.
- [48]. DUNCAN, I.A., HARRIMAN, A. e PORTER, G., *Photochemistry of Manganese Porphyrins .3. Interconversion of Mn(II)-Mn(III)*. **J. Chem. Soc., Farad. Trans. 2** **76** (1980) 1415-1428.
- [49]. BOUCHER, L.J., *Manganese Porphyrin Complexes. Iii. Spectroscopy of Chloroquo Complexes of Several Porphyrins*. **J. Am. Chem. Soc.** **92** (1970) 2725-2730.
- [50]. TRAYLOR, P.S., DOLPHIN, D. e TRAYLOR, T.G., *Sterically Protected Hemins with Electronegative Substituents - Efficient Catalysts for Hydroxylation and Epoxidation*. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** (1984) 279-280.
- [51]. HATANO, K., SAFO, M.K., WALKER, F.A. e SCHEIDT, W.R., *Models of Cytochromes-B - Attempts to Control Axial Ligand Orientation with a Hindered Porphyrin System*. **Inorg. Chem.** **30** (1991) 1643-1650.
- [52]. THOMAS, D.W. e MARTELL, A.E., *Metal Chelates of Tetraphenylporphine and of Some Para-Substituted Derivatives*. **J. Am. Chem. Soc.** **81** (1959) 5111-5119.
- [53]. ZHANG, Y.H., CHEN, D.M., HE, T.J. e LIU, F.C., *Raman and Infrared Spectral Study of Meso-Sulfonatophenyl Substituted Porphyrins (Tppsn, N=1, 2a, 2o, 3, 4)*. **Spectrochim. Acta A** **59** (2003) 87-101.
- [54]. GARDOLINSKI, J.E., PERALTA-ZAMORA, P. e WYPYCH, F., *Preparation and Characterization of a Kaolinite-1-Methyl-2-Pyrrolidone Intercalation Compound*. **J. Colloid Interface Sci.** **211** (1999) 137-141.
- [55]. GARDOLINSKI, J.E., RAMOS, L.P., DE SOUZA, G.P. e WYPYCH, F., *Intercalation of Benzamide into Kaolinite*. **J. Colloid Interface Sci.** **221** (2000) 284-290.

- [56]. TUNNEY, J.J. e DETELLIER, C., *Chemically Modified Kaolinite. Grafting of Methoxy Groups on the Interlamellar Aluminol Surface of Kaolinite*. **J. Mater. Chem.** **6** (1996) **1679-1685**.
- [57]. JOHNSTON, C.T., SPOSITO, G., BOCIAN, D.F. e BIRGE, R.R., *Vibrational Spectroscopic Study of the Interlamellar Kaolinite-Dimethyl Sulfoxide Complex*. **J. Phys. Chem.** **88** (1984) **5959-5964**.
- [58]. VAN DER MAREL, H.W. e BEUTELSPACHER, H., *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixtures*. 1976, Amsterdam: Eslevier.
- [59]. FOREL, M.T. e TRANQUILM., *Vibration Spectra of Dimethylsulfoxide and of Dimethylsulfoxide-D6*. **Spectrochim. Acta A** **26** (1970) **1023**.
- [60]. TUNNEY, J.J. e DETELLIER, C., *Aluminosilicate Nanocomposite Materials. Poly(Ethylene Glycol)-Kaolinite Intercalates*. **Chem. Mater.** **8** (1996) **927-935**.
- [61]. YESKIS, D., VANGROOS, A.F.K. e GUGGENHEIM, S., *The Dehydroxylation of Kaolinite*. **Am. Mineral.** **70** (1985) **159-164**.
- [62]. *Handbook of Chemistry and Physics*. 84th ed. 2003: CRC.
- [63]. FORESTI, E., FORNERO, E., LESCI, I.G., RINAUDO, C., ZUCCHERI, T. e ROVERI, N., *Asbestos Health Hazard: A Spectroscopic Study of Synthetic Geoinspired Fe-Doped Chrysotile*. **J. Hazard. Mater.** **167** (2009) **1070-1079**.
- [64]. MACKENZIE, K.J.D. e MEINHOLD, R.H., *Thermal-Reactions of Chrysotile Revisited - a Si-29 and Mg-25 Mas Nmr-Study*. **Am. Mineral.** **79** (1994) **43-50**.
- [65]. DE LUCA, G., ROMEO, A., VILLARI, V., MICALI, N., FOLTRAN, I., FORESTI, E., LESCI, I.G., ROVERI, N., ZUCCHERI, T. e SCOLARO, L.M., *Self-Organizing Functional Materials Via Ionic Self Assembly: Porphyrins H- and J-Aggregates on Synthetic Chrysotile Nanotubes*. **J. Am. Chem. Soc.** **131** (2009) **6920-6921**.
- [66]. BALES, R.C. e MORGAN, J.J., *Dissolution Kinetics of Chrysotile at Ph 7 to 10*. **Geochim. Cosmochim. Acta.** **49** (1985) **2281-2288**.
- [67]. APPLETON, A.J., EVANS, S. e SMITH, J.R.L., *Allylic Oxidation and Epoxidation of Cycloalkenes by Iodosylbenzene Catalysed by Iron(III) and Manganese(III) Tetra(Dichlorophenyl)Porphyrin: The Marked Influence of Ring Size on the Rate of Allylic Oxidation*. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2**, (1996) **281-285**.
- [68]. INCHLEY, P. e SMITH, J.R.L., *Kinetic-Study of the Epoxidation of Alkenes by Iodosylbenzene Catalyzed by Iron(III) Tetra(4-N-Methylpyridyl)Porphyrin in Methanol*. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2**, (1995) **1579-1587**.
- [69]. AWASTHY, A.K. e ROCEK, J., *Nature of the Transition State in the Oxidation of Olefins by Chromium(VI)*. **J. Am. Chem. Soc.** **91** (1969) **991-996**.
- [70]. BROWN, H.C., *Chemical Effects of Steric Strains - a Centenary Lecture Delivered at Burlington-House on June 2nd, 1955*. **J. Chem. Soc.**, (1956) **1248-1268**.
- [71]. NAPPA, M.J. e MCKINNEY, R.J., *Selectivity Control by Axial Ligand Modification in Manganese Porphyrin Catalyzed Oxidations*. **Inorg. Chem.** **27** (1988) **3740-3745**.
- [72]. MOHAJER, D. e SADEGHIAN, L., *Co-Catalytic Effects of Nitrogen Donors on the Epoxidation of Cyclooctene with Tetra-N-Butylammonium Hydrogen Monopersulfate in the Presence of Manganese(III)Tetraarylporphyrins: A Comparative Study*. **J. Mol. Catal. A: Chem.** **272** (2007) **191-197**.
- [73]. LINDSAY SMITH, J.R., IAMAMOTO, Y. e VINHADO, F.S., *Oxidation of Alkanes by Iodosylbenzene (Phio) Catalysed by Supported Mn(III) Porphyrins: Activity and Mechanism*. **J. Mol. Catal. A: Chem.** (2006) **23-30**.

- [74]. GROVES, J.T., KRUPER, W.J. e HAUSHALTER, R.C., *Hydrocarbon Oxidations with Oxometalloporphines. Isolation and Reactions of a (Porphinato)Manganese(V) Complex.* **J. Am. Chem. Soc.** **102** (1980) 6375-6377.
- [75]. HILL, C.L. e SCHARDT, B.C., *Alkane Activation and Functionalization under Mild Conditions by a Homogeneous Manganese(III)Porphyrin-Iodosylbenzene Oxidizing System.* **J. Am. Chem. Soc.** **102** (1980) 6374-6375.
- [76]. MANSUY, D., LECLAIRE, J., FONTECAVE, M. e DANSETTE, P., *Regioselectivity of Olefin Oxidation by Iodosobenzene Catalyzed by Metalloporphyrins - Control by the Catalyst.* **Tetrahedron** **40** (1984) 2847-2857.
- [77]. BALAHURA, R.J., SOROKIN, A., BERNADOU, J. e MEUNIER, B., *Origin of the Oxygen Atom in C-H Bond Oxidations Catalyzed by a Water-Soluble Metalloporphyrin.* **Inorg. Chem.** **36** (1997) 3488-3492.
- [78]. SMEGAL, J.A. e HILL, C.L., *Hydrocarbon Functionalization by the (Iodosylbenzene) Manganese(IV) Porphyrin Complexes from the (Tetraphenylporphinato)Manganese(III)-Iodosylbenzene Catalytic Hydrocarbon Oxidation System. Mechanism and Reaction Chemistry.* **J. Am. Chem. Soc.** **105** (1983) 3515-3521.
- [79]. GROVES, J.T. e ADHYAM, D.V., *Hydroxylation by Cytochrome P-450 and Metalloporphyrin Models. Evidence for Allylic Rearrangement.* **J. Am. Chem. Soc.** **106** (1984) 2177-2181.

ANEXO I – INFORMAÇÕES ACADÊMICAS

Disciplina	Período	Créditos	Conceito
CQ832 - Química Inorgânica Avançada	1º Sem 2008	4	A
CQ830 - Métodos Espectroscópicos I	1º Sem 2008	4	A
CQ724 - Química Bioinorgânica	2º Sem 2008	4	A
CQ 735 – Tópicos Especiais em Química I - Síntese e Reatividade de Compostos Lamelares	2º Sem 2008	2	A
CQ781 - Prática de Docência em Química	1º Sem 2009	1	A
CQ735 - Tópicos Especiais em Química I Química Verde e Catálise	2º Sem 2009	2	A
CQ781 - Prática de Docência em Química	2º Sem 2009	1	A
Seminários II	2º Sem 2009	2	A

ANEXO II – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Apresentação do trabalho **“AMINOALCOHOL-KAOLINITE NANOHYBRID MATERIALS AS HOSTS FOR METALLOPORPHYRIN BASED CATALYSTS”** na forma de painel no **XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry- BMIC2008** ocorrido em setembro de 2008, Foz do Iguaçu, PR.

Submissão do artigo **“New oxidation catalysts based on iron(III) porphyrins immobilized on Mg-Al layered double hydroxides modified with triethanolamine”** ao periódico **Applied Catalysis** em **Abril de 2010** pelos autores Kelly Aparecida Dias de Freitas Castro, Alesandro Bail, **Pedro Braga Groszewicz**, Guilherme Sippel Machado, Wido Herwig Schreiner, Fernando Wypych, Shirley Nakagaki.