

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RENALDO MARCOS DA SILVA JUNIOR

PREPARAÇÃO DE CATALISADORES SÓLIDOS BASEADOS EM  
METALOPORFIRINAS IMOBILIZADAS EM HIDROXISSAIS LAMELARES DE  
DIFERENTES METAIS PARA REAÇÕES ÚNICAS E SEQUENCIAIS

CURITIBA

2025

RENALDO MARCOS DA SILVA JUNIOR

PREPARAÇÃO DE CATALISADORES SÓLIDOS BASEADOS EM  
METALOPORFIRINAS IMOBILIZADAS EM HIDROXISSAIS LAMELARES DE  
DIFERENTES METAIS PARA REAÇÕES ÚNICAS E SEQUENCIAIS

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação  
em Química, Setor de Ciências Exatas,  
Universidade Federal do Paraná, como requisito  
parcial à obtenção do título de Doutor em  
Química.

Orientadora: Prof. Dr. Shirley Nakagaki

Co-Orientador: Prof. Dr. Guilherme S. Machado

CURITIBA

2025

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Silva Junior, Renaldo Marcos da

Preparação de catalisadores sólidos baseados em metaloporfirinas  
imobilizadas em hidroxissais lamelares de diferentes metais para reações  
únicas e sequenciais / Renaldo Marcos da Silva Junior. – Curitiba, 2025.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências  
Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientadora: Shirley Nakagaki

Coorientador: Guilherme Sippel Machado

1. Catalisadores. 2. Metaloporfirina. 3. Hidroxissais. 4. Reações químicas. I.  
Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Química.  
III. Nakagaki, Shirley. IV. Machado, Guilherme Sippel. V. Título.

Bibliotecário: Elías Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -  
40001016026P2

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **RENALDO MARCOS DA SILVA JUNIOR**, intitulada: **PREPARAÇÃO DE CATALISADORES SÓLIDOS BASEADOS EM METALOPORFIRINAS IMOBILIZADAS EM HIDROXISSAIS LAMELARES DE DIFERENTES METAIS PARA REAÇÕES ÚNICAS E SEQUENCIAIS**, sob orientação da Profa. Dra. SHIRLEY NAKAGAKI, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 10 de Outubro de 2025.

Assinatura Eletrônica  
14/10/2025 09:49:24.0  
SHIRLEY NAKAGAKI  
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica  
15/10/2025 10:48:30.0  
GIOVANA GIOPPO NUNES  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica  
15/10/2025 09:32:10.0  
FERNANDO WYPYCH  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica  
15/10/2025 10:52:38.0  
KÁTIA JORGE CIUFFI  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE FRANCA)

Assinatura Eletrônica  
16/10/2025 07:45:42.0  
DAYANE MEY REIS  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)



## **AGRADECIMENTOS**

A Deus.

Aos meus pais, Ivanete Toledo da Silva e Renaldo Marcos da Silva, por me apoiar em todas as intempéries e dificuldades e por comemorar com as minhas conquistas. Também à minha esposa Sara Schaprian que me apoiou durante o período do doutorado.

A Prof. Dr. Shirley Nakagaki pela orientação no meu trabalho de Iniciação Científica, Mestrado e Doutorado, o que permitiu o meu crescimento pessoal e profissional.

Ao Prof. Dr. Guilherme Sippel Machado pela orientação no meu trabalho de doutorado e contribuição para o desenvolvimento dessa tese, além da amizade desde os anos de iniciação científica.

Ao Prof. Dr. Fabio Souza Nunes pela correção do meu projeto de mestrado, relatórios anuais e por ter aceitado participar da banca avaliadora do meu exame de qualificação do doutorado e pela sua contribuição para o desenvolvimento dessa tese.

Ao Prof. Dr. Fernando Wypych por ter aceitado participar tanto da banca avaliadora do meu exame de qualificação do doutorado quanto da banca avaliadora da defesa do doutorado, assim contribuindo para o desenvolvimento dessa tese.

A Prof. Dr. Giovana Gioppo Nunes por ter aceitado participar tanto da banca avaliadora do meu exame de qualificação do doutorado quanto da banca avaliadora da defesa de doutorado, contribuindo com a minha formação científica desde as disciplinas de química inorgânica da minha graduação, pós-graduação.

As Prof. Dr. Katia Jorge Ciuffi e Prof. Dr. Dayane Mey Reis por ter aceitado participar da banca avaliadora da defesa de doutorado.

Aos demais professores e técnicos do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR) que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento dessa tese.

As Dr. Geani Ucoski e Dr. Katia Westrup que me treinaram no Laboratório de Bioinorgânica e Catálise e contribuíram muito para o meu desenvolvimento profissional.

Aos amigos Dr. João Stival e Dr. Everton Santos pelo auxílio durante o meu trabalho experimental, seja me ensinando com algum método analítico ou discutindo sobre ciência e o trabalho desse doutorado.

Aos estudantes de Iniciação Científica do Grupo de Pesquisa: Ludmila Brabo, Luiz Natan Honorato, Marcelo Hasper e Ricardo Sapula pela amizade e pela companhia no laboratório.

Aos meus grandes amigos André Ferrarini, Caroline Ferreira e Emily Watanabe que estiveram ao meu lado durante todo o período da graduação e mestrado, me fornecendo momentos de descontração e felicidade.

Aos demais amigos e colegas que encontrei no Laboratório de Bioinorgânica: Adriana Dalla Costa, Ana Clara Bloisi, Ariana Antonangelo, Angela Silva, Carolina Terzi, Camila Nunes Cechin, Caroline Silva, Charles Carvalho, Eduardo Bello, Eduardo Iwaya, Gabriel Ferreira, Elibelto Almeida, Gabriela Barbosa, Gabriela Bosa, Gabriela Oro, Karen Mantovani, Mateus Bazan, Murilo Gonçalves, Tailor Peruzzolo; Fabiane Carlos, Mayara Inoue, Marcelo Nunes, Maria Eduarda Cavali, Rafael Soek; José Severiano, Lucas Aquino, Luana Camargo e Sarita Wisbeck.

A doutoranda Mayara Padovan pela realização de análises de ICP-OES.

Aos meus amigos e colegas que encontrei no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná (CME-UFPR) pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e transmissão.

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES, UFPR e Fundação Araucária.

## RESUMO

As metaloporfirinas (MP) e os sólidos baseados em MP podem atuar como catalisadores em meio homogêneo e heterogêneo. Esses catalisadores são comumente empregados em reações de oxidação de substratos orgânicos levando a bons rendimentos de oxidação em condições brandas de temperatura e pressão. Todavia, as MP e os sólidos baseados em MP costumam ser empregados apenas em reações únicas, ou seja, reações que apresentam um único processo catalítico e, no caso dos sólidos contendo MP empregados como catalisadores de fase heterogênea, apesar de ser possível a reciclagem do catalisador, por meio da sua recuperação, purificação e reuso, o fato de serem catalisadores de um único tipo de reação os torna ainda economicamente dispendiosos e muitas vezes ambientalmente pouco amigáveis. A preparação de sólidos multifuncionais baseados em MP para atuar em reações sequenciais *one pot* tem sido estudada muito recentemente com o objetivo de apresentar alternativas às reações catalíticas únicas. Nesse contexto, nesse trabalho estudou-se a preparação de catalisadores sólidos para processos heterogêneos de catálise, proveniente da imobilização de MP em compostos lamelares da família dos hidroxissais lamelares (HSL) contendo como metal(II) de suas lamelas íons de cobalto(II) ou níquel(II) ou cobre (II) ou zinco (II) além de conter também como ânion intercalante, visto ser esse composto lamelar um trocador de ânions, as espécies nitratos ou dodecilssulfatos. Nesse trabalho, os diferentes HSL foram preparados por quatro métodos distintos visando estudar a influência do método de síntese nas propriedades estruturais, morfológicas e texturais dos sólidos preparados e como essas diferenças poderiam afetar os resultados catalíticos desses sólidos ao serem empregados como catalisadores ou como suporte de catalisadores. Para esse fim, a MnP tetraaniônica denominada de [5,10,15,20 – tetrakis (2,6-dicloro-3-sulfonatofenilporfirinato) manganês(III)] de sódio ( $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDCSPP})]$ ) foi preparada, purificada e caracterizada visando sua imobilização nos sólidos suportes HSL. A caracterização dos sólidos de HSL obtidos pelos diferentes métodos apontou serem as propriedades dos sólidos dependentes do método de preparação. Os sólidos preparados, HSL e HSL/MP, além da MnP foram investigados como catalisadores em reações únicas de oxidação do cicloexano por iodosilbenzeno (proporção molar de catalisador/oxidante/substrato (1:20:2000), temperatura ambiente e acetonitrila por 1 h) e em reação única de acetalização da cicloexanona por metanol (proporção de catalisador/cetona/álcool (10 mg:0,010 mL:1 mL), 55 °C, tempo 2 h). Tanto na catálise de oxidação quanto de acetalização os resultados apontaram para uma dependência tanto da composição química dos HSL e os diferentes metais(II) quanto para o método de preparação dos sólidos de HSL. Por fim, alguns dos catalisadores sólidos HSL/MnP preparados nesse trabalho foram também testados na reação sequencial Tandem assistida prova-de-conceito que envolve a oxidação do cicloexano seguido da acetalização da cicloexanona e outra reação. Assim, foi observado que o sólido HNCu/M/MP apresentou o melhor resultado catalítico com relação a todos os sólidos investigados, com até 2,7% de rendimento ao dimetil cicloexanona cetel sugerindo que os catalisadores preparados são possíveis de atuarem em reações sequenciais e que, por meio da otimização das condições de reação e formas adequadas de caracterização dos produtos de reação, é possível a preparação de catalisadores multifuncionais baseados nessa MP e em suportes inorgânicos não inocentes para atuar nas reações investigadas.

**Palavras-chave:** hidroxissais lamelares; metaloporfirina; reações sequenciais.

## ABSTRACT

Metalloporphyrins (MP) and MP-based solids can act as catalysts in homogeneous and heterogeneous media, respectively. These catalysts are commonly employed in the oxidation reactions of organic substrates, leading to good oxidation yields under mild temperature and pressure conditions. However, MP and MP-based solids are often used only in single reactions, that is, reactions that have a single catalytic process. In the case of MP-containing solids used as heterogeneous phase catalysts, despite the possibility of catalyst recycling through its recovery, purification, and reuse, the fact that they are catalysts for a single type of reaction still makes them economically expensive and often environmentally unfriendly, given the need for product recovery from the reaction medium. The preparation of multifunctional MP-based solids to act in sequential one-pot reactions has been studied very recently with the aim of providing alternatives to single catalytic reactions. In this context, this work aims to prepare solid catalysts for heterogeneous catalysis processes, derived from the immobilization of MP in layered compounds of the layered hydroxysalts (LHS) family containing as metal(II) in their lamellae cobalt(II) or nickel(II) or copper(II) or zinc(II) ions, and two different intercalating anion, nitrate or dodecylsulfate species, since LHS solids are anion exchanger. To prepare the LHS solids, four different methods were employed (hydrothermal, ammonia diffusion, mechanochemical and precipitation in order to study the influence of the synthetic method on the structural, morphological, and textural properties of the resulting solids and how these differences could affect the catalytic performance of these solids when used as catalysts or as catalyst supports like a manganese porphyrin. To this end, the tetraanionic MnP named sodium [5,10,15,20 – tetrakis (2,6-dichloro-3-sulfonatophenyl)porphyrinate] manganese(III)] ( $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDCSPP})]$ ) was prepared, purified, and characterized with a view to its immobilization on the LHS solid supports. The characterization of the LHS solids obtained by the different methods showed that the properties of the solids are dependent on the preparation method. The prepared solids, LHS and LHS/MP, in addition to the MnP, were investigated as catalysts in single reactions of a) cyclohexane oxidation by iodosylbenzene (molar ratio of catalyst/oxidant/substrate (1:20:2000), room temperature and acetonitrile for 1 h) and b) cyclohexanone acetalization by methanol (catalyst/ketone/alcohol ratio (10 mg:0.010 mL:1 mL), 55 °C, time 2 h). In both reactions, the results pointed to a dependence on both the chemical composition of the LHS and the different metal(II)s, as well as on the preparation method of the LHS solids. Finally, some of the LHS/MnP solid catalysts prepared in this work were also tested in the proof-of-concept assisted Tandem sequential reaction which involves the oxidation of cyclohexane to alcohol and ketone followed by the acetalization of the resulted ketone to the correspondent Ketal using methanol. Despite the difficulties encountered in optimizing the experimental conditions of the investigated sequential reaction, it was observed that the solid HNCu/M/MP presented the best catalytic result in relation to all the investigated solids, with up to 2.7% yield to the dimethyl cyclohexanone ketal, suggesting that the prepared catalysts are capable of acting in sequential reactions and that, through the optimization of reaction conditions and appropriate forms of characterization of the reaction products, it is possible to prepare and idealize multifunctional catalysts based on this metalloporphyrin and on non-innocent inorganic supports to act in the investigated reactions.

**Keywords:** layered hydroxide salts; metalloporphyrin; sequential reaction.



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Esquema representativo da síntese do Nylon-6,6. Inicialmente, se realiza a síntese do ácido adípico por meio da reação de oxidação do cicloexano a mistura de álcool e cetona, por meio do uso de um catalisador de bis(acetato)cobalto(II), seguido da reação em meio ácido de oxidação levando ao ácido adípico que então, é submetido a reação de polimerização com o 1,6-hexanodiamina, obtendo-se o Nylon-6,6 [5,6].....21
- Figura 2.** Esquema representativo de uma reação catalítica de epoxidação do propileno ao propilenóxido utilizando um alquil hidroperóxido como oxidante, o sólido  $Ti^{4+}/SiO_2$  como catalisador e operando a 120 °C [9,10]. .....22
- Figura 3.** Estrutura representativa de um macrociclo porfirínico, onde as posições 5, 10, 15 e 20, em azul, representam as posições meso, ao passo que, as demais posições, representadas em vermelho, referem-se as posições  $\beta$ -pirrólicas. Em verde são representados o hidrogênios ligados aos nitrogênios amínicos. ....23
- Figura 4.** Representação esquemática de um diagrama de níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO para uma porfirina base livre em simetria  $D_{2h}$  e de uma metaloporfirina em simetria  $D_{4h}$ , além da indicação das possibilidades de transição eletrônica [26].....25
- Figura 5. (A):** representação esquemática da proposta do ciclo catalítico do citocromo P-450 de monooxigenases (R-H é um substrato) **(B)** ligação de  $O_2$  ao átomo de ferro(II) do grupo heme do citocromo P-450cam (ativado pelo substrato canfora) P. putida (PDB code 1DZ9), similar a etapa **(d)** da parte **(A)** [28]. .....26
- Figura 6.** Representação das estruturas de metaloporfirinas de primeira geração, [M(TPP)] (a); de segunda geração, [M(TDFPP)], como substituintes flúor nas posições orto dos ligantes meso fenilas (b) e de terceira geração, [M(TDFPF<sub>8</sub>P)] também com substituintes flúor nas posições  $\beta$ -pirrólicas (c) (M = metal). .....28
- Figura 7.** Representação esquemática de uma linha do tempo dos trabalhos científicos do grupo de pesquisa de química Bioinorgânica e Catálise envolvendo a imobilização de metaloporfirinas em suportes sólidos inorgânicos. ....32
- Figura 8.** Representação esquemática da estrutura de um HDL de Zn/Al (2:1) com vista lateral (a) e vista do topo (b) [43]. .....35

<b>Figura 9.</b> Representação esquemática da estrutura de um hidroxissal lamelar, o hidroxinitrato de zinco (HNZ) na sua vista do topo da lamela (a) e vista lateral da lamela (b). .....	36
<b>Figura 10.</b> Representação esquemática da imobilização de uma MP no composto hidroxissal lamelar. ....	39
<b>Figura 11.</b> Representação esquemática de exemplos de reações sequenciais [86]. ....	40
<b>Figura 12.</b> Representação esquemática dos catalisadores sólidos MNP@SiO <sub>2</sub> -8Mn e MNP@SiO <sub>2</sub> -4Cr e o uso desses catalisadores na reação sequencial Tandem-ortogonal de epoxidação/ciclo adição do CO <sub>2</sub> para a preparação de carbonato cíclico a partir de olefina [88]. ....	41
<b>Figura 13.</b> Representação esquemática do catalisador sólido baseado na imobilização simultânea de uma ferro porfirina e a enzima glucose oxidase em grafeno e o uso desse catalisador em uma reação sequencial Auto Tandem [93].	42
<b>Figura 14.</b> Representação esquemática da reação de oxidação do cicloexano catalisada pelo sólido sílica/WO <sub>3</sub> /(material lamelar). ....	43
<b>Figura 15.</b> Representação esquemática do mecanismo da catálise de oxidação do cicloexano por PhIO usando catalisadores baseados em metaloporfirinas [17]. ..	44
<b>Figura 16.</b> Representação esquemática da reação catalítica de acetalização da cicloexanona com metanol. ....	44
<b>Figura 17.</b> Representação esquemática de proposta para o mecanismo da reação catalítica de acetalização da cicloexanona com metanol [76] adaptada para os sólidos propostos nesse trabalho. ....	45
<b>Figura 18.</b> Representação esquemática da reação catalítica sequencial Tandem assistida prova de conceito escolhida para ser estudada nesse trabalho. ....	46
<b>Figura 19.</b> Representação da fórmula estrutural da metaloporfirina escolhida para esse trabalho, Na <sub>4</sub> [Mn(TDCSPP)(O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> )] – [(5,10,15,20-tetrakis-(2,6-dicloro-3-sulfonatofenil) porfirinato) manganês(III)] de sódio. ....	48
<b>Figura 20.</b> Representação esquemática da síntese do HSL pelo método solvotérmico e equações químicas das reações de decomposição térmica da ureia e formação do HSL. ....	57
<b>Figura 21.</b> Representação esquemática da síntese do HSL pelo método mecanoquímico e equação química da reação de formação do HSL. ....	58

<b>Figura 22.</b> Representação esquemática da síntese do HSL pelo método de difusão controlada de amônia e equação química da reação de formação do HSL.....	59
<b>Figura 23.</b> Representação esquemática da síntese do HSL pelo método de precipitação à pH crescente e reação química da reação de formação do HSL...	61
<b>Figura 24.</b> Representação esquemática da síntese da porfirina base livre [H <sub>2</sub> (TDCPP)].....	70
<b>Figura 25.</b> Espectros eletrônicos na região do UVVIS das soluções em solvente clorofórmio dos seguintes compostos: (a) mistura de 2,6- diclorobenzaldeído e pirrol, (b) porfirinogênio da porfirina [H <sub>2</sub> (TDCPP)], (c) mistura de [H <sub>2</sub> (TDCPP)] e polipirrol, (d) porfirina [H <sub>2</sub> (TDCPP)] e (e) porfirina aniônica [H <sub>2</sub> (TDCSPP)].....	71
<b>Figura 26.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do composto [H <sub>2</sub> (TDCPP)] em clorofórmio.....	72
<b>Figura 27.</b> Espectros vibracionais no infravermelho dos compostos: (a) [H <sub>2</sub> (TDCPP)], (b) Na <sub>4</sub> [H <sub>2</sub> (TDCSPP)], (c) Na <sub>4</sub> [Mn(TDCPP)(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )] e (d) Na <sub>4</sub> [Mn(TDCSPP)(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )].....	72
<b>Figura 28.</b> Representação esquemática da reação de sulfonação da porfirina base livre [H <sub>2</sub> (TDCPP)] para a obtenção da porfirina base livre tetraaniônica Na <sub>4</sub> [H <sub>2</sub> (TDCSPP)]. .....	74
<b>Figura 29.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do composto [H <sub>2</sub> (TDCSPP)] em metanol. ....	75
<b>Figura 30.</b> Representação esquemática da reação de metalação da porfirina base livre [H <sub>2</sub> (TDCSPP)] para a obtenção da metaloporfirina tetraaniônica Na <sub>4</sub> [Mn(TDCSPP)X], onde X pode ser ânion acetato. ....	76
<b>Figura 31.</b> Espectros eletrônicos na região do UVVIS das soluções dos seguintes compostos: (a) porfirina neutra [H <sub>2</sub> (TDFPP)] e (b) porfirina neutra [H <sub>2</sub> (TDCPP)] em solvente clorofórmio; (c) metaloporfirina [Mn(TDFPP)] e (d) metaloporfirina [Mn(TDCPP)] em solvente metanol.....	77
<b>Figura 32.</b> Espectros vibracionais na região do infravermelho dos sólidos obtidos na tentativa de preparação do hidroxinitrato lamelar: HNCu/S (a), HNCu/M (b), HNCu/A (c), HNCu/P (d); HNNi/S (e) HNNi/M (f), HNNi/A (g), HNNi/P (h); HNCu/S (i); HNCu/M (j), HNCu/A (k), HNCu/P (l); HNZn/S (m), HNZn/M (n), HNZn/A (o) HNZn/P (p). .....	80
<b>Figura 33.</b> Espectros vibracionais na região do infravermelho dos sólidos obtidos na tentativa de preparação do hidroxinitrato lamelar: HDCo/S (a), HDCo/M (b), HDCo/A (c), HDCo/P (d); HDNi/S (e) HDNi/M (f), HDNi/A (g), HDNi/P (h); HDCu/S	

(i); HDCu/M (j), HDCu/A (k), HDCu/P (l); HDZn/S (m), HDZn/M (n), HDZn/A (o) HDZn/P (p).....	83
<b>Figura 34.</b> Difrátogramas de raios X dos sólidos obtidos na tentativa de preparação dos hidroxinitrato lamelar: HNCu/S (a), HNCu/M (b), HNCu/A (c) e HNCu/P (d). .	86
<b>Figura 35.</b> Difrátogramas de raios X dos sólidos obtidos na tentativa de preparação dos hidroxinitrato lamelar: HNNi/S (e) HNNi/M (f), HNNi/A (g) e HNNi/P (h). .....	87
<b>Figura 36.</b> Difrátogramas de raios X dos sólidos obtidos na tentativa de preparação dos hidroxinitrato lamelar: HNNi/S (e) HNNi/M (f), HNNi/A (g) e HNNi/P (h). .....	88
<b>Figura 37.</b> Difrátogramas de raios X dos sólidos obtidos na tentativa de preparação dos hidroxinitrato lamelar: HNZn/S (m), HNZn/M (n), HNZn/A (o) e HNZn/P (p). .	89
<b>Figura 38.</b> Difrátogramas de raios X dos sólidos obtidos na tentativa de preparação dos hidroxidodecilssulfato lamelar: HDCu/S (a), HDCu/M (b), HDCu/A (c) e HDCu/P (d).....	91
<b>Figura 39.</b> Difrátogramas de raios X dos sólidos obtidos na tentativa de preparação dos hidroxidodecilssulfato lamelar: HDNi/S (a), HDNi/M (b), HDNi/A (c) e HDNi/P (d).....	92
<b>Figura 40.</b> Difrátogramas de raios X dos sólidos obtidos na tentativa de preparação dos hidroxidodecilssulfato lamelar: HDCu/S (a), HDCu/M (b), HDCu/A (c) e HDCu/P (d).....	94
<b>Figura 41.</b> Difrátogramas de raios X dos sólidos obtidos na tentativa de preparação dos hidroxidodecilssulfato lamelar: HDZn/S (a), HDZn/M (b), HDZn/A (c) e HDZn/P (d).....	95
<b>Figura 42.</b> Micrografias de varredura dos sólidos: HNCu/S (a), HNCu/M (b), HNCu/A (c), HNCu/P (d); HNCu/S (e) HNCu/M (f), HNCu/A (g), HNCu/P (h); HNNi/S (i); HNNi/M (j), HNNi/A (k), HNNi/P (l); HNZn/S (m), HNZn/M (n), HNZn/A (o) HNZn/P (p).....	98
<b>Figura 43.</b> Micrografias de varredura dos sólidos: HDCu/S (a), HDCu/M (b), HDCu/A (c), HDCu/P (d); HDCu/S (e) HDCu/M (f), HDCu/A (g), HDCu/P (h); HDNi/S (i); HDNi/M (j), HDNi/A (k), HDNi/P (l); HDZn/S (m), HDZn/M (n), HDZn/A (o) HDZn/P (p).....	101
<b>Figura 44.</b> Classificação da IUPAC para os tipos de isotermas (a) e curvas histereses (b) [121]. .....	102
<b>Figura 45.</b> Isotermas de adsorção e dessorção de gás nitrogênio obtidas pelo método BET dos sólidos: HNNi/S (a); HNNi/M (b); HNNi/A (c) e HNNi/P (d).....	103



<b>Figura 46.</b> Isotermas de adsorção e dessorção de gás nitrogênio obtidas pelo método BET dos sólidos: HDNi/S (a); HDNi/M (b); HDNi/A (c) e HDNi/P (d).....	104
<b>Figura 47.</b> Isotermas de adsorção e dessorção de gás nitrogênio obtidas pelo método BET dos sólidos: HNCu/S (a); HNCu/M (b); HNCu/A (c) e HNCu/P (d)..	105
<b>Figura 48.</b> Isotermas de adsorção e dessorção de gás nitrogênio obtidas pelo método BET dos sólidos: HNCo/S (a); HDCo/S (b); HNZn/S (c) e HDZn/S (d). ...	106
<b>Figura 49.</b> Espectros vibracionais na região do infravermelho dos sólidos obtidos pela adsorção de piridina no hidroxinitrato lamelar: HNCo/S/Py (a), HNCo/M/Py (b), HNCo/A/Py (c), HNCo/P/Py (d); HNNi/S/Py (e) HNNi/M/Py (f), HNNi/A/Py (g), HNNi/P/Py (h); HNCu/S/Py (i); HNCu/M/Py (j), HNCu/A/Py (k), HNCu/P/Py (l); HNZn/S/Py (m), HNZn/M/Py (n), HNZn/A/Py (o) HNZn/P/Py (p).....	110
<b>Figura 50.</b> Ampliação na região de $1400-1700\text{ cm}^{-1}$ dos espectros vibracionais na região do infravermelho dos sólidos obtidos pela adsorção de piridina no hidroxinitrato lamelar: HNCo/S/Py (a), HNCo/M/Py (b), HNCo/A/Py (c), HNCo/P/Py (d); HNNi/S/Py (e) HNNi/M/Py (f), HNNi/A/Py (g), HNNi/P/Py (h); HNCu/S/Py (i); HNCu/M/Py (j), HNCu/A/Py (k), HNCu/P/Py (l); HNZn/S/Py (m), HNZn/M/Py (n), HNZn/A/Py (o) HNZn/P/Py (p).....	113
<b>Figura 51.</b> Espectros vibracionais na região do infravermelho dos sólidos obtidos pela adsorção de piridina no hidroxidodecilssulfato lamelar: HDCo/S/Py (a), HDCo/M/Py (b), HDCo/A/Py (c), HDCo/P/Py (d); HDNi/S/Py (e) HDNi/M/Py (f), HDNi/A/Py (g), HDNi/P/Py (h); HDCu/S/Py (i); HDCu/M/Py (j), HDCu/A/Py (k), HDCu/P/Py (l); HDZn/S/Py (m), HDZn/M/Py (n), HDZn/A/Py (o) HDZn/P/Py (p).116	
<b>Figura 52.</b> Ampliação na região de $1400-1700\text{ cm}^{-1}$ dos espectros vibracionais na região do infravermelho dos sólidos obtidos pela adsorção de piridina no hidroxidodecilssulfato lamelar: HDCo/S/Py (a), HDCo/M/Py (b), HDCo/A/Py (c), HDCo/P/Py (d); HDNi/S/Py (e) HDNi/M/Py (f), HDNi/A/Py (g), HDNi/P/Py (h); HDCu/S/Py (i); HDCu/M/Py (j), HDCu/A/Py (k), HDCu/P/Py (l); HDZn/S/Py (m), HDZn/M/Py (n), HDZn/A/Py (o) HDZn/P/Py (p).....	119
<b>Figura 53.</b> Quadro com a classificação dos sólidos HSL preparados nesse trabalho com base na sua acidez de Lewis, acidez de Brønsted-Lowry e na ausência de acidez.....	120
<b>Figura 54.</b> Difrátogramas de raios X dos sólidos obtidos na tentativa de preparação dos hidróxidos duplos lamelares (HDL): HDL/CoAl (2:1) (a), HDL/NiAl (2:1) (b), HDL/CuAl (2:1) (c) e HDL/ZnAl (2:1) (d). ....	126

<b>Figura 55.</b> Representação esquemática da estrutura dos hidróxidos duplos lamelares: (a) visão lateral e (b) visão superior de uma lamela [43].	127
<b>Figura 56.</b> Espectros de vibracionais na região do infravermelho dos sólidos obtidos na tentativa de preparação dos hidróxidos duplos lamelares (HDL): HDL/CoAl (2:1) (a), HDL/NiAl (2:1) (b), HDL/CuAl (2:1) (c) e HDL/ZnAl (2:1) (d).	128
<b>Figura 57.</b> Espectros de vibracionais na região do infravermelho dos sólidos de HDL após adsorção de piridina: HDL/CoAl (a), HDL/NiAl (b), HDL/CuAl (c) e HDL/ZnAl (d).	129
<b>Figura 58.</b> Espectros vibracionais na região do infravermelho dos sólidos obtidos após a imobilização da MP nos HSL com nitrato: HNCu/S/MP (a), HNCu/M/MP (b), HNCu/A/MP (c), HNCu/P/MP (d); HNNi/S/MP (e) HNNi/M/MP (f), HNNi/A/MP (g), HNNi/P/MP (h); HNCu/S/MP (i); HNCu/M/MP (j), HNCu/A/MP (k), HNCu/P/MP (l); HNZn/S/MP (m), HNZn/M/MP (n), HNZn/A/MP (o) HNZn/P/MP (p).	134
<b>Figura 59.</b> Difrátogramas dos sólidos obtidos na tentativa de imobilização da MP no hidroxinitrato lamelar: HNCu/S/MP (a), HNCu/M/MP (b), HNCu/A/MP (c), HNCu/P/MP (d); HNNi/S/MP (e) HNNi/M/MP (f), HNNi/A/MP (g), HNNi/P/MP (h); HNCu/S/MP (i); HNCu/M/MP (j), HNCu/A/MP (k), HNCu/P/MP (l); HNZn/S/MP (m), HNZn/M/MP (n), HNZn/A/MP (o) HNZn/P/MP (p).	136
<b>Figura 60.</b> Espectros eletrônicos na região do UVVIS dos sólidos obtidos na tentativa de preparação do hidroxinitrato lamelar: HNCu/S (a), HNCu/M (b), HNCu/A (c), HNCu/P (d); HNNi/S (e) HNNi/M (f), HNNi/A (g), HNNi/P (h); HNCu/S (i); HNCu/M (j), HNCu/A (k), HNCu/P (l); HNZn/S (m), HNZn/M (n), HNZn/A (o) HNZn/P (p).	138
<b>Figura 61.</b> Espectros eletrônicos na região do UVVIS dos sólidos obtidos na tentativa de preparação do hidroxinitrato lamelar: HNCu/S/MP (a), HNCu/M/MP (b), HNCu/A/MP (c), HNCu/P/MP (d); HNNi/S/MP (e) HNNi/M/MP (f), HNNi/A/MP (g), HNNi/P/MP (h); HNCu/S/MP (i); HNCu/M/MP (j), HNCu/A/MP (k), HNCu/P/MP (l); HNZn/S/MP (m), HNZn/M/MP (n), HNZn/A/MP (o) HNZn/P/MP (p).	139
<b>Figura 62.</b> Representação esquemática da reação catalítica de acetalização da cicloexanona com metanol ao produto dimetil cicloexanona cetal.	140
<b>Figura 63.</b> Cromatograma representativo da análise de uma alíquota do sobrenadante da reação de oxidação do cicloexano acrescida do padrão n-octanol (n-octanol), no qual se encontram os picos: 2,381 minutos (dimetil cicloexanona cetal), 5,150 minutos (n-octanol).	141

<b>Figura 64.</b> Representação em gráfico de barras dos rendimentos de conversão da cicloexanona ao dimetil-cicloexanona cetel nas reações catalíticas com os sólidos hidroxinitrato.....	150
<b>Figura 65.</b> Representação em gráfico de barras dos rendimentos de conversão da cicloexanona ao dimetil-cicloexanona cetel nas reações catalíticas com os sólidos hidroxidodecilssulfato de níquel e de cobre. ....	152
<b>Figura 66.</b> Representação em gráfico de barras dos rendimentos de conversão da cicloexanona ao dimetil-cicloexanona cetel nas reações catalíticas com os sólidos HSL/MnP.....	155
<b>Figura 67.</b> Esquema representativo da reação de oxidação do cicloexano aos produtos cicloexanol e cicloexanona por PhIO (iodosilbenzeno) catalisada por sólidos catalíticos preparados nesse trabalho baseado em HSL/MnP.....	155
<b>Figura 68.</b> Exemplo de cromatograma da alíquota do sobrenadante da reação de oxidação do cicloexano acrescido do padrão interno n-octanol, no qual se encontram os picos: 2,835 minutos (cicloexanona), 3,532 minutos (cicloexanol), 4,908 minutos (iodobenzeno) e 5,198 minutos (n-octanol). ....	156
<b>Figura 69.</b> Representação esquemática da reação catalítica do tipo Tandem assistida estudada nesse trabalho que consiste na oxidação do cicloexano com PhIO com a posterior acetalização da cicloexanona com metanol. ....	163
<b>Figura 70.</b> Cromatograma típico da análise do sobrenadante da reação sequencial Tandem assistida (oxidação de cicloexano ao cicloexanol e cicloexanona, seguido de acetalização da cicloexanona por metanol) acrescido do padrão interno n-octanol, no qual se encontram os picos: 2,373 minutos (dimetil cicloexanona cetel), 2,786 minutos (cicloexanona), 3,488 minutos (cicloexanol) e 5,14 minutos (n-octanol). ....	164
<b>Figura 71.</b> Representação em gráfico de barras dos rendimentos da reação sequencial de oxidação do cicloexano e posterior acetalização da cicloexanona ao dimetil-cicloexanona cetel nas reações catalíticas com a MnP e com os sólidos HSL/MnP.....	167
<b>Figura 72.</b> Representação em gráfico de barras dos rendimentos reação sequencial de oxidação do cicloexano e posterior acetalização da cicloexanona ao dimetil-cicloexanona cetel nas reações catalíticas com os sólidos HSL/MnP reciclados em até três reusos. ....	167

<b>Figura 73.</b> Representação esquemática da reação catalítica do tipo Tandem assistida estudada nesse trabalho que consiste na oxidação do cicloexanol com PhIO com a posterior acetalização da cicloexanona com metanol. ....	168
<b>Figura 74.</b> Representação em gráfico de barras dos rendimentos da reação sequencial de oxidação do cicloexanol e posterior acetalização da cicloexanona ao dimetil-cicloexanona cetel nas reações catalíticas com a MnP e com os sólidos HSL .....	172
<b>Figura 75.</b> Representação em gráfico de barras dos rendimentos da reação sequencial de reuso dos sólidos HNNi/P e HNCu/M (reciclados em até três reusos). ....	173



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Pequenos equipamentos e acessórios utilizados. ....	49
<b>Tabela 2.</b> Reagentes e solventes utilizados. ....	50
<b>Tabela 3.</b> Detalhamento de informações experimentais obtidas na preparação dos compostos lamelares preparados nesse trabalho. ....	63
<b>Tabela 4.</b> Atribuição das principais bandas vibracionais referentes ao esqueleto carbônico das porfirinas sintetizadas nesse trabalho [18-20,110]. ....	73
<b>Tabela 5.</b> Os valores de área superficial e volume de poro dos HSL determinados por análise textural pelo método BET. ....	107
<b>Tabela 6.</b> Atribuição das principais bandas vibracionais referentes a molécula de piridina adsorvida nos sólidos preparados nesse trabalho [101]. ....	109
<b>Tabela 7.</b> Porcentagem em massa de Co, Ni, Cu e Zn nos sólidos HSL preparados nesse trabalho. ....	124
<b>Tabela 8.</b> Os valores de <i>loading</i> e porcentagem de imobilização da MnP nos sólidos suportes. ....	130
<b>Tabela 9.</b> Catálise da acetalização da cicloexanona com metanol ao dimetil cicloexanona cetel empregando os hidroxissais lamelares com ânion <b>nitrito</b> . ...	147
<b>Tabela 10.</b> Catálise da acetalização da cicloexanona com metanol ao produto dimetil cicloexanona cetel empregando os hidroxissais lamelares contendo ânion <b>DDS</b> . ....	148
<b>Tabela 11.</b> Catálise da acetalização da cicloexanona com metanol ao produto dimetil cicloexanona cetel. ....	154
<b>Tabela 12.</b> Resultado das reações catalíticas de oxidação do cicloexano ao cicloexanol (c-ol) e a cicloexanona (c-on) empregando o oxidante iodosilbenzeno e os catalisadores preparados nesse trabalho <sup>1</sup> . ....	161

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Análise textural pela teoria de adsorção multimolecular de BET
CG	Cromatografia em fase gasosa
DRX	Difratometria de raios X
DDS	Dodecilssulfato de sódio ou ânion dodecilssulfato
FeP	Ferro(III)porfirina
FTIR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho
HDL	Hidróxido duplo lamelar
HNZ	Hidroxinitrato de zinco
HSL	Hidroxissal lamelar
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada
ICP – OES	Espectroscopia de emissão atômica por plasma
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MP	Metaloporfirina
MnP	Manganês(III)porfirina
POM	Polioxometalatos
RPE	Ressonância paramagnética eletrônica
RMN	Ressonância magnética nuclear
SBA-15	Sílica mesoporosa Santa Barbara <i>Amorphous</i> 15
TGA	Análise termogravimétrica
UVVIS	Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	20
1.1	A Química Verde e os catalisadores.....	20
1.2	Catalisadores de oxidação.....	21
1.3	Porfirinas e metaloporfirinas sintéticas .....	23
1.4	Compostos lamelares e seu uso como suportes para metaloporfirinas.....	33
1.5	Catálise heterogênea e processos <i>one pot</i> .....	39
2.	OBJETIVOS .....	47
2.1	Objetivo geral.....	47
2.2	Objetivos específicos .....	47
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1	Materiais .....	49
3.2	Métodos de caracterização.....	51
3.2.1	Análises texturais de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET).....	51
3.2.2	Cromatografia gasosa (CG).....	51
3.2.3	Difratometria de raios X de pó (DRX) .....	51
3.2.4	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR) .....	52
3.2.5	Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UVVIS).....	52
3.2.6	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	52
3.2.7	Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente ...	52
3.2.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	53
3.2.9	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	53
3.3	Métodos de sínteses.....	53
3.3.1	Porfirinas e metaloporfirinas .....	53
3.3.2	Preparação de hidroxissais lamelares (HSL).....	56
3.3.3	Preparação dos hidróxidos duplos lamelares (HDL) [100].....	61
3.3.4	Avaliação da adsorção de piridina nos sólidos lamelares preparados.....	64
3.3.5	Imobilização da MnP tetraaniônica $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDCSPP})\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3]$ nos sólidos suportes preparados [29-48] .....	64
3.3.6	Reações catalíticas de oxidação do cicloexano [33-48] .....	64
3.3.7	Reações catalíticas de acetalização da cicloexanona com metanol.....	66
3.3.8	Reações catalíticas sequenciais.....	67
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	70
4.1	Síntese da porfirina base livre $[\text{H}_2(\text{TDCPP})]$ .....	70
4.2	Sulfonação da porfirina base livre $[\text{H}_2(\text{TDCPP})]$ .....	73

4.3	Metalação das porfirinas base livre [H <sub>2</sub> (TDCPP)] e [H <sub>2</sub> (TDFPP)] .....	76
4.4	Preparação e caracterização dos hidroxissais lamelares (HSL).....	78
4.4.1	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) .....	78
4.4.2	Difratometria de raios X .....	84
4.4.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	96
4.4.4	Análise textural de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET) .....	101
4.4.5	Análise da acidez dos sólidos .....	108
4.4.6	Análise da composição dos sólidos .....	120
4.5	Preparação dos hidróxidos duplos lamelares (HDL).....	125
4.6	Imobilização da Na <sub>4</sub> [Mn(TDCSPP)(O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> )] nos HSL preparados .....	129
4.7.1	Catálise da reação de acetaliação da cicloexanona com metanol .....	140
4.7.2	Catálise da reação de oxidação do cicloexano .....	155
4.7.3	Reações catalíticas sequenciais Tandem assistida de oxidação do cicloexano e posterior acetaliação da cicloexanona com metanol .....	162
4.7.4	Reações catalíticas sequenciais Tandem assistida de oxidação do cicloexanol e posterior acetaliação da cicloexanona com metanol .....	168
5.	CONCLUSÃO .....	175
	REFERÊNCIAS .....	180
	APÊNDICE A – ESPECTRO VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO 2,6-DICLOROBENZALDEÍDO.....	186
	APÊNDICE B – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO SÓLIDO DODECILSSULFATO DE SÓDIO.....	187
	APÊNDICE C – ESPECTROS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS HSL APÓS QUATRO USOS COMO CATALISADORES DA REAÇÃO DE ACETALIZAÇÃO DA CICLOEXANONA COM METANOL: HNNi/M (a), HDNi/M (b), HDNi/A (c), HDNi/P (d); HNCu/A (e) HDCu/M (f), HDCu/S (g). .....	188
	APÊNDICE D – DIFRATOGRAMAS DOS SÓLIDOS HSL APÓS QUATRO USOS COMO CATALISADORES DA REAÇÃO DE ACETALIZAÇÃO DA CICLOEXANONA COM METANOL: HNNi/M (a), HDNi/M (b), HDNi/A (c), HDNi/P (d); HNCu/A (e) HDCu/M (f), HDCu/S (g).....	189



## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 A Química Verde e os catalisadores

Os cientistas Anastas e Warner propuseram os doze princípios da Química Verde, sendo que tais princípios foram idealizados para o desenvolvimento sustentável da química, visando a adequação dos processos químicos industriais às demandas ambientais, econômicas e sociais [1].

Os princípios da Química Verde propuseram, entre outros fatores, a prevenção de desperdícios de reagentes e solventes, a diminuição ou substituição do uso de substâncias tóxicas, a adequação dos processos químicos a temperaturas e pressões brandas, a recuperação e o reaproveitamento de matéria-prima não consumida e o uso de reações catalisadas frente a reações estequiométricas, pois, são importantes e relevantes para o desenvolvimento de processos químicos ambientalmente mais amigáveis [1,2].

Posteriormente, os cientistas Anastas e Williamson realizaram uma revisão referente ao nono princípio da Química Verde [2]. Esse princípio se refere ao uso de reações catalisadas em detrimento às estequiométricas. As reações catalisadas apresentam diversas vantagens, por exemplo, econômicas, sociais e funcionais, pois propiciam a redução do uso de solventes e reagentes, assim como o abrandamento das condições de reação, tornando o processo químico mais eficiente.

O uso de reações catalisadas em detrimento das estequiométricas para a obtenção de um dado produto, pode levar a economia atômica, com consequente minimização da quantidade de resíduos e subprodutos formados, possibilitando seletividade e/ou especificidade ao produto desejado. Em resumo, os trabalhos de Anastas e colaboradores [1,2] apontam as reações catalisadas como uma alternativa que leva ao desenvolvimento sustentável de processos químicos que são mais ambientalmente amigáveis.

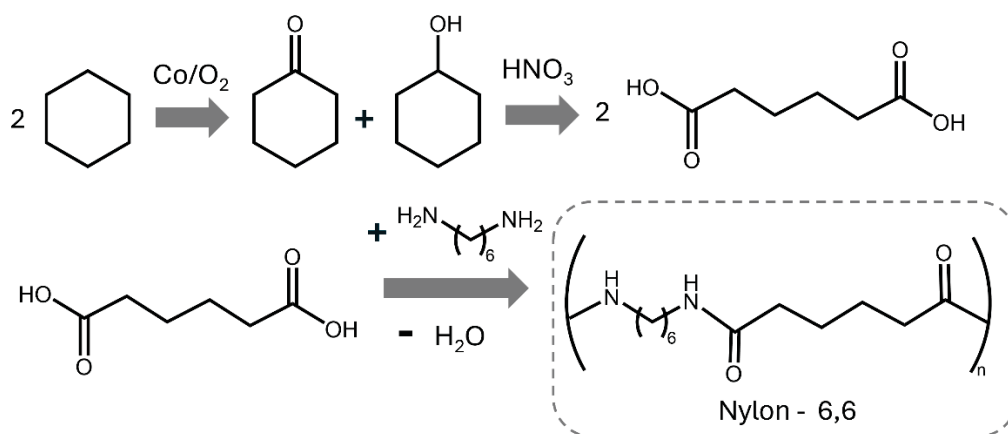
Uma grande quantidade de processos industriais utiliza catalisadores. Por exemplo, na indústria petroquímica, visando o refino do petróleo, são frequentemente utilizados catalisadores sólidos baseados em minerais lamelares como os argilominerais ou ainda em minerais porosos como os aluminossilicatos e como as zeólitas [3]. Por outro lado, na indústria da química fina, em processos oxidativos visando obter os polímeros plásticos, são utilizados os catalisadores sólidos baseados

em óxidos de metais de transição, como os óxidos de cobre, titânio e molibdênio, dentre muitos outros exemplos que poderiam ser citados aqui [4-7].

## 1.2 Catalisadores de oxidação

Nas indústrias química e petroquímica diversos processos de oxidação de insumos derivados do petróleo, como alcenos e alcanos de cadeias curtas, longas e cíclicas, são realizados para a obtenção de compostos oxidados que podem ser usados como intermediários sintéticos na produção de polímeros, fármacos, acidulantes, conservantes de alimentos, perfumes, cosméticos, dentre muitos outros produtos [4-10].

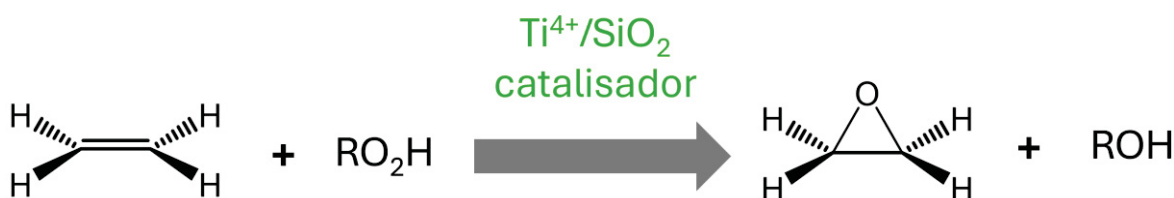
Uma importante reação de oxidação da indústria química é aquela visando a produção do ácido adípico (ácido 1,6-dicarboxil-hexano) a partir de alcanos cíclicos e lineares, visto que esse produto é um diácido carboxílico alifático utilizado nos processos de produção dos poliuretanos, poliésteres, plastificantes, componentes lubrificantes e acidulantes alimentares, sendo que o seu principal uso é na produção de polímeros plásticos da classe das poliamidas que são comercialmente conhecidos como Nylon. Particularmente o Nylon 6,6, é o resultado da reação de polimerização do ácido adípico e a 1,6-diamino-hexano (hexametilenodiamina) (**Figura 1**) [11,12].



**Figura 1.** Esquema representativo da síntese do Nylon-6,6. Inicialmente, se realiza a síntese do ácido adípico por meio da reação de oxidação do cicloexano a mistura de álcool e cetona, por meio do uso de um catalisador de bis(acetato)cobalto(II), seguido da reação em meio ácido de oxidação levando ao ácido adípico que então, é submetido a reação de polimerização com o 1,6-hexanodiamina, obtendo-se o Nylon-6,6 [5,6].

A produção do ácido adípico, a partir do cicloexano, é produzido por via catalítica empregando um catalisador de cobalto(II) e O<sub>2</sub> em condições drásticas (160 °C e 15 bar) tendo 4% de conversão e 80% de seletividade para a mistura de produtos cetona/álcool que posteriormente é oxidada ao ácido adípico [11].

Assim, como citado no exemplo da produção do Nylon-6,6 [12], nas reações de oxidação de compostos orgânicos, os catalisadores que mais se destacam tanto na academia quanto na indústria, devido a sua eficiência e robustez, são os compostos baseados em íons metálicos como titânio(IV), vanádio(V), manganês(IV), molibdênio(IV), ferro(III) ou cobalto(II) mediante o uso de oxidantes como o oxigênio molecular, peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio, iodosilbenzeno, dentre outros. Um exemplo de reação de oxidação que pode ser catalisada por compostos metálicos é apresentado na **Figura 2** [9,10].



**Figura 2.** Esquema representativo de uma reação catalítica de epoxidação do propileno ao propilenóxido utilizando um alquil hidropéroxido como oxidante, o sólido Ti<sup>4+</sup>/SiO<sub>2</sub> como catalisador e operando a 120 °C [9,10].

Compostos de coordenação de diferentes metais têm sido investigados em estudos acadêmicos como catalisadores de reações de oxidação. Por exemplo, o bis(acetilacetonato)oxovanádio(IV), o bis(acetilacetonato)oxotitânio(IV) e o polioxomolibdato de amônio foram investigados como catalisadores na oxidação de álcoois [9,10].

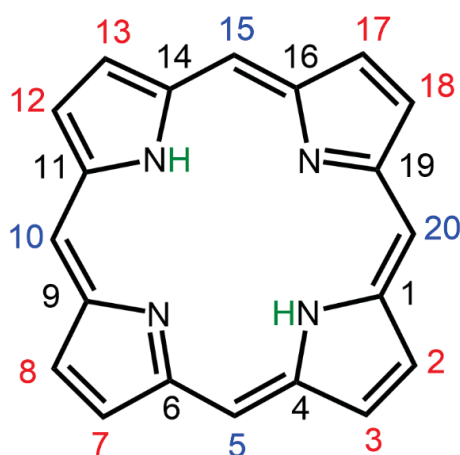
Nesse contexto, os compostos de coordenação formados por íons metálicos de alta valência e ligantes macrocíclicos são amplamente estudados como catalisadores em reações de oxidação, visto que mediante oxidante doador de oxigênio, podem formar espécies oxigênio-metal termodinamicamente mais estáveis o que gera maior atividade catalítica [9, 10]. Um exemplo desses compostos de coordenação são as metaloporfirinas sintéticas [12-25].

### 1.3 Porfirinas e metaloporfirinas sintéticas

As porfirinas são compostos orgânicos macrocíclicos que apresentam em sua estrutura química quatro grupos pirrólicos ligados por quatro grupos metílicos ( $-C=$ ) (**Figura 3**), sendo que os seus átomos de carbono assumem a hibridização  $sp^2$ , o que resulta em uma alta conjugação eletrônica com a ressonância de 18 dos 22 elétrons  $\pi$  da sua estrutura. Então, essa sua propriedade eletrônica lhe confere intensa absorção de radiação eletromagnética na região do visível, ou seja, no seu espectro de transição eletrônica identifica-se uma banda intensa na região de 400 nm devido às transições eletrônicas do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , característica dos compostos porfirínicos, essa banda é denominada de banda Soret [13-26].

Além disso, nos espectros eletrônicos das porfirinas também se identifica um conjunto de quatro bandas menos intensas na região de 450-650 nm que são devido às transições eletrônicas de origem vibrônica que são denominadas bandas Qs [13-26].

Ademais, as mesoporfirinas ou porfirinas meso substituídas são aquelas que tem em seu macrociclo átomos ou grupamentos diferentes de hidrogênios nas posições 5, 10, 15 e 20, enquanto, as protoporfirinas são aquelas que tem em seu macrociclo átomos diferentes de hidrogênio em posições 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18, podendo ser átomos mais eletronegativos ou grupamentos orgânicos (**Figura 3**) [13-26].



**Figura 3.** Estrutura representativa de um macrociclo porfirínico, onde as posições 5, 10, 15 e 20, em azul, representam as posições meso, ao passo que, as demais posições, representadas em vermelho, referem-se as posições  $\beta$ -pirrólicas. Em verde são representados o hidrogênios ligados aos nitrogênios amínicos.

A porfirina é denominada base livre quando os seus átomos de nitrogênio, amínicos e imínicos, não estão coordenados com íons metálicos no centro do macrociclo. Assim como, quando os átomos de nitrogênio, amínicos desprotonados e imínicos, realizam ligações químicas com íons metálicos no centro do macrociclo, o composto de coordenação formado denomina-se metaloporfirina (MP) [13-26].

De forma geral, as metaloporfirinas também tem uma intensa absorção de radiação eletromagnética na região do visível e, assim, os seus espectros de transições eletrônicas também apresentam uma banda Soret na região de 400 nm, que pode ter deslocamentos de sua posição para menores (deslocamento hipsocrômico) ou maiores comprimentos de onda (deslocamento batocrômico) com relação a sua posição na porfirina base livre precursora.

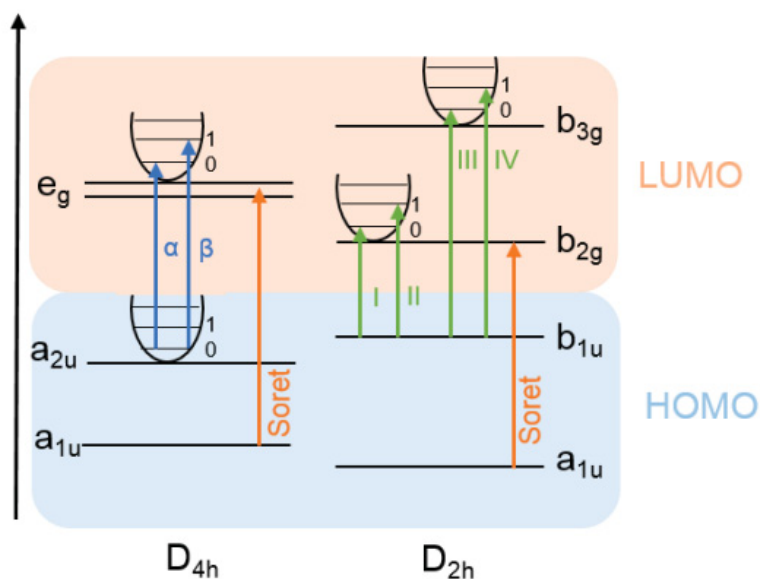
Essas variações da posição da banda Soret nos espectros eletrônicos de metaloporfirinas dependem do íon metálico que compõe a estrutura da metaloporfirina e da mudança de geometria da metaloporfirina com relação a sua porfirina precursora [13-26].

Além disso, comumente se observa nos espectros de transição eletrônica das metaloporfirinas a diminuição do número de bandas Qs, o que se entende como uma simplificação do espectro devido à ausência dos estados eletrônicos de origem vibrônica. Por fim, o aparecimento de bandas na região do ultravioleta que se referem as transições eletrônicas de transferência de carga entre o íon metálico e o ligante porfirínico [13-26].

Comumente, utiliza-se a espectroscopia eletrônica na região do UVVIS para caracterizar os compostos porfirínicos e metaloporfirínicos com mencionado previamente, visto que eles apresentam bandas intensas (Soret) e moderadamente intensas (Qs) que caracterizam essa classe de compostos.

Nesse contexto, em 1961, Gouterman [26] propôs o diagrama de energias das principais características espectroscópicas das porfirinas. Ele propôs um modelo para a compreensão das transições eletrônicas nas porfirinas baseado no estudo de quatro orbitais de fronteira dessa família de compostos.

De acordo com o modelo de Gouterman, as transições eletrônicas nas porfirinas (simetria  $D_{2h}$ ) ocorrem de orbitais HOMO de simetria  $a_{1u}$  e  $b_{1u}$  para orbitais LUMO de simetria  $b_{2g}$  e  $b_{3g}$  como mostra o diagrama esquemático da **Figura 4** [26].



**Figura 4.** Representação esquemática de um diagrama de níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO para uma porfirina base livre em simetria  $D_{2h}$  e de uma metaloporfirina em simetria  $D_{4h}$ , além da indicação das possibilidades de transição eletrônica [26].

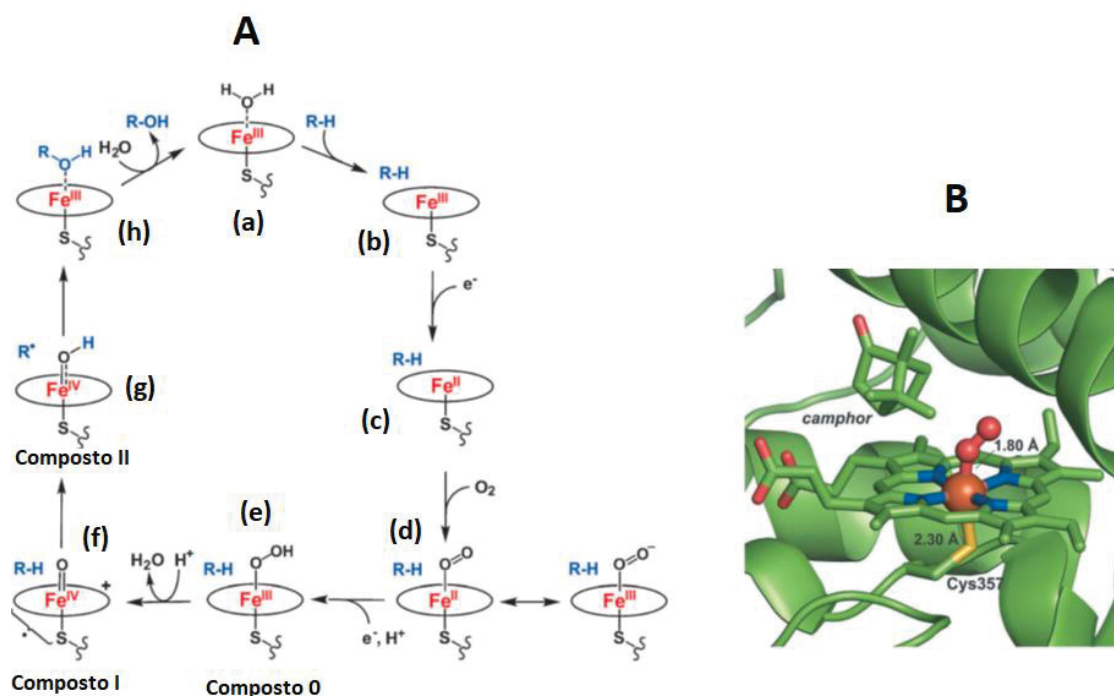
Do ponto de vista da atuação como catalisadores, as metaloporfirinas (MP) sintéticas são compostos frequentemente utilizados como modelos bioinspirados na atividade catalítica da família de enzimas do citocromo P450 [27,28].

Essa família de enzimas apresenta um grupo prostético contendo uma ferro(III)protoporfirina IX que podem atuar como catalisadores de reações de oxidação de compostos diversos [27,28].

Já se sabe que a quimioseletividade e eficiência catalítica nessas reações é regulada pelo envoltório proteico e pelo ligante axial do complexo ferro(III)protoporfirina IX, um resíduo de aminoácido com grupo ligante cisteinato que, de maneira geral, por estar coordenativamente ligado ao ferro(III), desempenha papel decisivo na clivagem heterolítica da ligação oxigênio-oxigênio, proveniente da interação entre o  $O_2$  e o ferro, resultando na formação de uma espécie catalítica ativa de alta valência contendo ferro(IV) capaz de oxidar compostos orgânicos denominada de ferril porfirina  $\pi$ -cátion ( $^{++}PFe^{4+}=O$ ) (Figura 5A, espécie f) [27-28].

Recentemente Lehnert et al. [27] publicou uma intrigante revisão intitulada “1958–2014: After 56 Years of Research, Cytochrome P450 Reactivity Is Finally Explained” onde os autores colocam os principais avanços no entendimento da atuação catalítica da família de enzimas do citocromo P-450. Na **Figura 5** o ciclo catalítico do citocromo P-450 é apresentado, atuando em reações de oxidação.





**Figura 5.** (A): representação esquemática da proposta do ciclo catalítico do citocromo P-450 de monooxigenases (R-H é um substrato) (B) ligação de  $O_2$  ao átomo de ferro(II) do grupo heme do citocromo P-450cam (ativado pelo substrato canfora) P. putida (PDB code 1DZ9), similar a etapa (d) da parte (A) [28].

O sítio ativo do citocromo P-450 contém um complexo de ferro(III)porfirina, denominado de ferro(III) protoporfirina IX, ligada axialmente a um aminoácido cisteína e a uma molécula de água (a). O ciclo catalítico é desencadeado com a aproximação da molécula de cânfora (R-H) ao complexo e o deslocamento da molécula de água (b). Em seguida, o complexo ferro(III)porfirina é reduzido pela ação de uma enzima redutase ao complexo ferro(II)porfirina pela transferência de um elétron (c), então, o oxigênio molecular liga-se ferro(II) da porfirina oxidando-o ao ferro(III) e formando o intermediário complexo ferro(III)-peróxido ( $Por-Fe(III)-OO^-$ ) (d). Na sequência, o oxigênio molecular é protonado formando o intermediário complexo ferro(III)-hidroperóxido ( $Por-Fe(III)-OOH$ ) (e) que é uma espécie química nucleófila e rapidamente é protonada, deslocando uma molécula de água e formando a espécie eletrofílica de alta valência o complexo radical cátion ferro(IV)-óxido ( $Por^{+•}-Fe(IV)-O$ ) (denominada de ferril porfirina  $\pi$ -cátion e mencionada previamente) (f). Por fim, essa

espécie catalítica ativa que foi formada transfere oxigênio à molécula de cânfora (**g** e **h**) e reestabelece a sua configuração de complexo de ferro(III) porfirina (**a**) [27,28].

Dessa forma, inspirado nesse sistema biológico em particular, o estudo e desenvolvimento de novas MP sintéticas visa reproduzir e mimetizar a atividade catalítica da família de enzimas do citocromo P450. Nesse contexto, as MP apresentam-se como catalisadores eficientes e seletivos em diferentes reações catalíticas, principalmente nas de oxidação de compostos orgânicos, visto que apresentam grande capacidade de formar espécies catalíticas ativas de alta valência na presença de um oxidante doador de oxigênio (seja  $\text{RO}_2\text{H}$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{PhIO}$ ), principalmente as MP de ferro e de manganês, levando às espécies ferril(IV)porfirina [16,17] e manganil(V)porfirina [16,17], de alta valência, tal qual aquela presente no ciclo catalítico do citocromo P-450 [27,28].

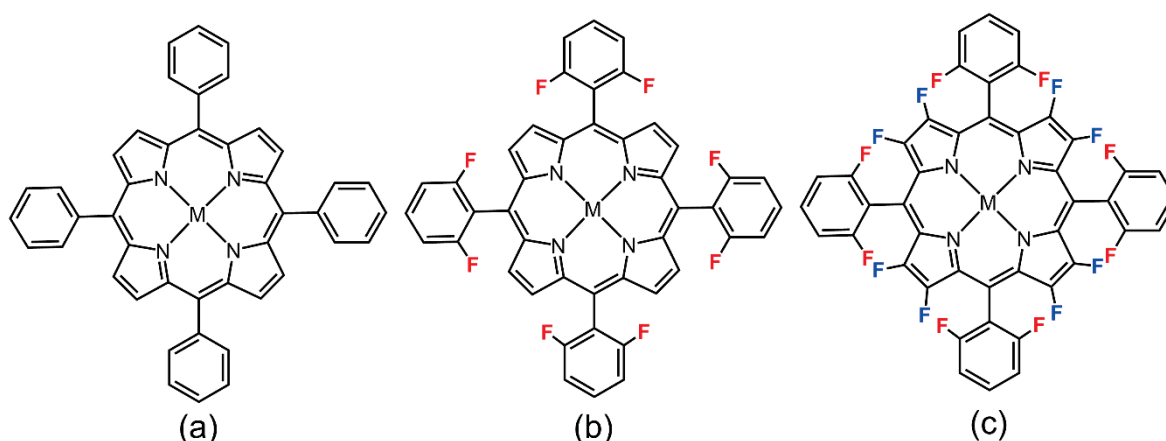
Quando os catalisadores baseados em metaloporfirinas sintéticas (**Figura 6**) tem o ligante porfirínico do tipo tetrafenila, essas porfirinas são classificados como catalisadores metaloporfirínicos de primeira geração (**Figura 6a**) [13]. Esses são os catalisadores que melhor reproduzem a atividade catalítica do citocromo P-450, no que se refere a seletividade apresentada por essa família de enzimas, porém são mais facilmente degradados em processos oxidativos bimoleculares durante as reações catalíticas [13].

Dessa forma, visando minimizar os fatores de degradação das metaloporfirinas, nas décadas de 1980 e 1990 foi intensificada a síntese de novas porfirinas, com a inclusão, por exemplo nos substituintes meso ou nas posições  $\beta$ -pirrólicas do anel, de grupos retiradores de densidade eletrônica (halogênios, por exemplo) nos substituintes *meso* fenílicos do anel porfirínico. Assim, com a presença desses grupos retirando a densidade eletrônica do anel, esse fica menos sujeito aos ataques eletrofílicos (causado por exemplo por uma outra espécie de metaloporfirina já ativada na catalise – Espécie **f**, **Figura 5A**) ao qual o catalisador pode sofrer no meio das reações catalíticas de oxidação, por efeito da deslocalização da densidade eletrônica no anel porfirínico [13].

Por outro lado, se os substituintes nessas posições forem volumosos (grupos metila, por exemplo) esses substituintes podem impedir, por efeito estérico, a aproximação de espécies eletrofílicas em solução, conferindo também maior estabilidade ao anel porfirínico frente a ataques dessa natureza [13]. Essas metaloporfirinas contendo os grupos retiradores de elétrons e/ou volumosos nos

substituintes *meso* fenílicos do macrociclo porfirínicos são classificadas como catalisadores de segunda geração e as suas estruturas apresentam maior estabilidade durante as reações catalíticas (**Figura 6b**). Exemplos desses macrociclos metalados com íons diversos apresentam os melhores rendimentos catalíticos em reações diversas [13-26].

Por fim, também na década de 1990, visando melhorar a atividade catalítica das metaloporfirinas em reações de oxidação de olefinas, novas sínteses de porfirinas foram realizadas e ligantes porfirina contendo halogênios e outros grupos nas posições  $\beta$ -pirrólicas do macrociclo porfirínico foram comunicadas [13]. Dessa forma, além do efeito eletrônico e estérico da proteção do anel porfirínico contra os ataques de espécies eletrofílicas, pode-se ter a ativação eletrônica do catalisador. Esses complexos porfirínicos foram classificados como a terceira geração de catalisadores (**Figura 6c**) [13-26].



**Figura 6.** Representação das estruturas de metaloporfirinas de primeira geração, [M(TPP)] (a); de segunda geração, [M(TDFPP)], como substituintes flúor nas posições orto dos ligantes meso fenilas (b) e de terceira geração, [M(TDFPF<sub>8</sub>P)] também com substituintes flúor nas posições  $\beta$ -pirrólicas (c) (M = metal).

Os sistemas catalíticos homogêneos baseados em MP tem sido intensamente estudados na academia e atuam de forma eficiente e seletiva na produção de uma variedade de compostos industrialmente importantes [13, 14, 16, 17]. Contudo, a utilização em larga escala é limitada por diversos fatores, tais como a solubilidade no meio de reação, a desativação por degradação ou envolvimento do composto de coordenação em reações secundárias, tal como dimerização e a dificuldade de recuperação da MP do meio de reação para posterior reuso [29-32]. Tais problemas

limitam os estudos em escala e consequentemente o uso de MP de maneira mais abrangente, tornando a proposta de utilização em processos catalíticos homogêneos muitas vezes economicamente inviáveis [29-32].

A imobilização de MP em suportes inorgânicos rígidos e inertes tem sido investigada como uma alternativa viável e muitas vezes de baixo custo, para minimizar os problemas apresentados pelo uso desses complexos em catálise homogênea, visto que, com o isolamento do centro metálico devido à imobilização do complexo em um suporte rígido, os problemas referentes às reações bimoleculares que podem ocorrer em solução passam a ser minimizados, além de favorecer o processo de recuperação do catalisador do meio de reação e posterior reuso [29-32].

Dentre os suportes inorgânicos mais investigados para a imobilização de complexos, destacam-se a sílica [32-35] e os compostos lamelares naturais e sintéticos a exemplo das argilas trocadores de cátions [30,36], os hidroxissais lamelares [37-39], os hidróxidos duplos lamelares [40-45] e os compostos magnéticos [46-47].

O nosso grupo de pesquisa é pioneiro na investigação da imobilização de espécies porfirínicas em suportes sólidos (**Figura 7**). Para exemplificar essa contribuição, podemos citar alguns trabalhos que envolvem argilas catiônicas e aniônicas, partículas magnéticas e sílicas mesoporosas dentre os vários suportes já investigados no grupo de pesquisa buscando preparar catalisadores sólidos eficientes e com seletividades inusitadas que possam ser causadas pela interação catalisador-sólido suporte.

Em 2002, Machado *et al.* [30] realizaram a imobilização de metaloporfirinas catiônicas no argilomineral Montmorillonita e o sólido obtido pela imobilização da metaloporfirina  $[Mn(T4MPyP)]^{5+}$  no argilomineral foi eficiente e seletivo na hidroxilação do cicloexano com iodosilbenzeno, obtendo-se até 82% de cicloexanol e 12% de cicloexanona.

Além disso, nesse mesmo ano, Halma *et al.* [41] investigaram a imobilização de ferro(III) e manganês(III) porfirinas aniônicas em um hidróxido duplo lamelar (HDL) de zinco(II) e alumínio(III). O sólido resultante da imobilização da ferroporfirina  $[Fe(TDFSP)]^{4-}$  no HDL foi investigado como catalisador da reação de oxidação do cicloexano, apresentando 44% de rendimento de cicloexanol. Ademais, esse catalisador foi reutilizado em pelo menos mais dois ciclos catalíticos, apresentando rendimentos similares aqueles apresentados no primeiro ciclo catalítico [41].

Nos trabalhos seguintes, Halma et al. [42] em 2005 investigaram a imobilização de metaloporfirinas em HDL exfoliado e nesse trabalho mostrou-se que o processo de exfoliação do HDL favorece o processo de imobilização das espécies metaloporfirínicas. Além disso, em 2008 foi realizada a intercalação de metaloporfirinas em HDL [40] e, por fim, em 2009, a preparação de uma HDL microporoso, utilizando microesferas de poliestireno como direcionadores de estrutura, no qual uma ferro(III)porfirina aniônica foi imobilizada e a atividade catalítica desses sólidos em reações de oxidação foi investigada [48].

Até a primeira década do século XX, nosso grupo e outros grupos de pesquisa observaram que o comportamento catalítico de metaloporfirinas em solução ou imobilizadas em diferentes suportes, quando atuando em reações de oxidação do cicloexano, apresentam seletividade para o álcool em detrimento da cetona e outros produtos de reação, independente da eficiência catalítica, assim como foi observado por Groves et al. [49] em seu trabalho pioneiro do uso de metaloporfirinas como catalisadores biomiméticos de reações de oxidação. No entanto, trabalhos realizados em nosso grupo mostraram seletividades inusitadas de metaloporfirinas quando imobilizadas em diferentes suportes.

Em 2010, Machado *et al.* [37] realizaram pela primeira vez a imobilização da ferro(III)porfirina tetra-aniônica [5,10,15,20-tetrakis-(2,6-difluor-3-sulfonatofenil porfirinato ferro(III))], ([Fe[TDFSPP]<sup>4-</sup>]) dentre outras ferro(III)porfirinas aniônicas, no hidroxissal lamelar (HSL) de zinco(II) (hidroxinitrato de zinco – HNZ) e os sólidos obtidos foram investigados como catalisador em reações de oxidação de cicloexano onde foi observado rendimento de 1% de cicloexanol e 35% de cicloexanona, uma seletividade não usual para metaloporfirinas que apresentam seletividade ao álcool [37].

Tal resultado sugeriu que a imobilização da metaloporfirina no HSL poderia modular a sua reatividade/seletividade frente a reações de oxidação. No entanto, o entendimento desse resultado inusitado de aparente mudança de seletividade da atividade catalítica de uma metaloporfirina imobilizada em um hidroxissal lamelar de zinco só foi de fato mais bem esclarecido no trabalho de Westrup et al. de 2020 [39]. Nesse trabalho o complexo de manganês(III) da porfirina tetraaniônica ([Mn[TDFSPP]<sup>4-</sup>]) foi preparado empregando dois diferentes métodos e em consequência disso, dois complexos metalados foram obtidos, um contendo cloreto como ligante axial do complexo (Cl-Mn(III)P) e outro contendo provavelmente solvente

(S-MnP). Essas duas MnP foram imobilizadas no suporte hidroxissal lamelar de zinco (hidroxinitrato de zinco). Nesse trabalho foi observado que os sólidos de HNZ contendo S-MnP foram seletivos para o produto cetona e os sólidos contendo a Cl-MnP foram seletivos ao produto álcool, comportamento catalítico normal de metaloporfirinas. A explicação de tal inversão de seletividade das MnP imobilizadas no mesmo suporte foi atribuída ao modo de imobilização desse complexo no HNZ, sendo predominantemente de caráter eletrostático no caso da Cl-MnP diferente da S-MnP que pode também se coordenar aos grupos OH do suporte HNZ.

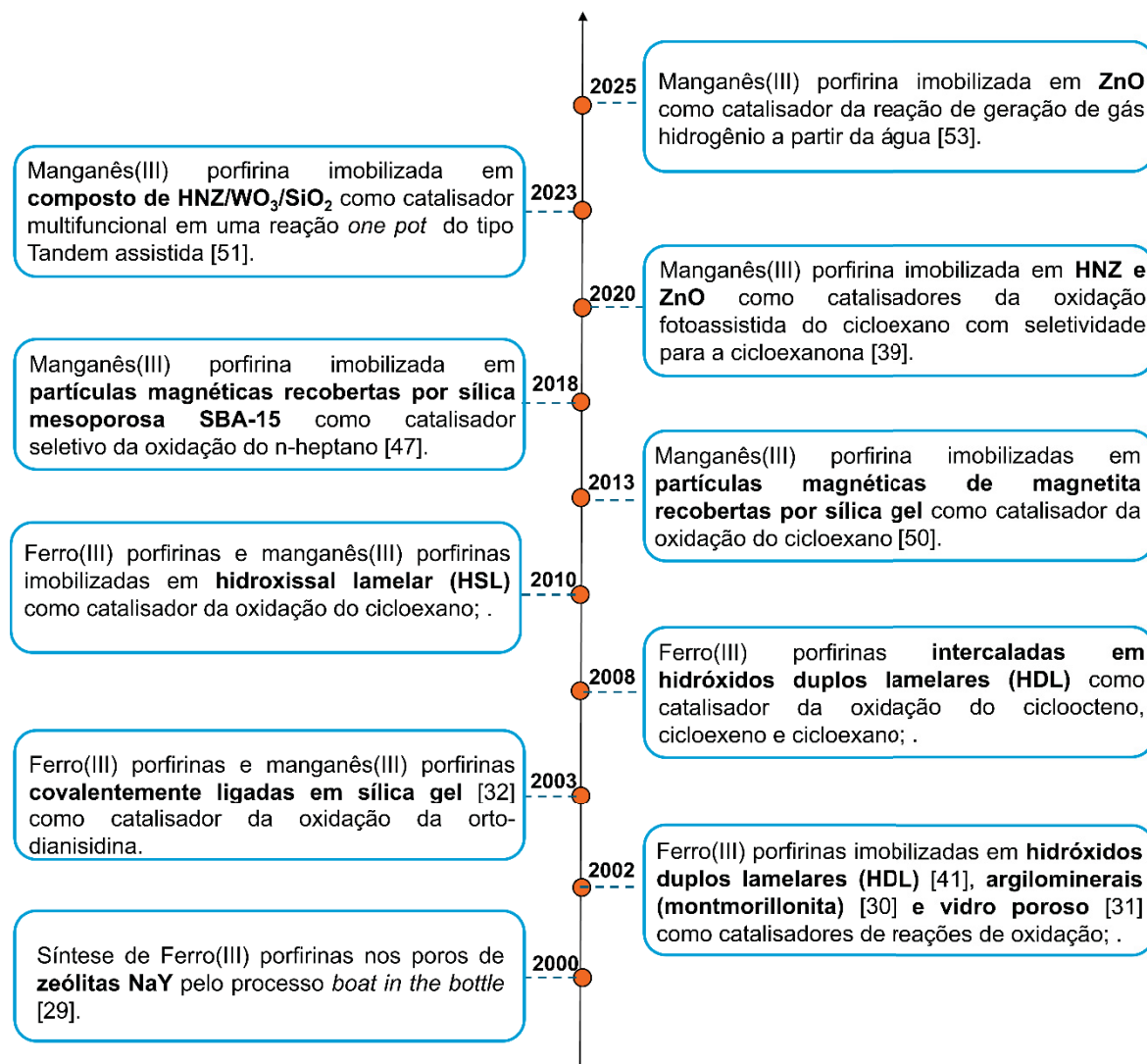
Concluiu-se que o modo de imobilização do complexo no suporte e não o próprio suporte, como o trabalho de Machado levou a supor [37] foi o responsável pela mudança de seletividade do sólido catalítico visto que afetou a estabilização da espécie catalítica ativa responsável pela seletividade do catalisador [39].

Em 2013, Ucoski *et al.* realizou a preparação de um suporte magnético para a imobilização de metaloporfirinas. Esse suporte foi baseado em partículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) recobertas por sílica gel ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ) e nele foi imobilizada ferro(III)porfirinas e manganês(III)porfirinas catiônicas e os sólidos obtidos foram investigados como catalisadores de reações de oxidação. A vantagem desse catalisador sólido é a sua fácil remoção do meio de reação por meio do uso de um campo magnético externo, ou seja, um ímã. Essa característica do sólido catalisador propiciou investigar a estabilidade do catalisador em muitos ciclos de reação catalítica.

Nos trabalhos seguintes Ucoski *et al.* [46], realizou-se a preparação de suportes magnéticos de magnetita e sílicas mesoporosas do tipo HMS e SBA-15, visando o aumento da área superficial do suporte, o que facilitaria a imobilização das metaloporfirinas além de, pelo emprego de diferentes sílicas mesoporosas, obter suportes com diferentes morfologias e texturas que agregariam ao sólido suporte características que poderiam vir a modular a seletividade do catalisador resultando. Sendo assim em 2018, Ucoski *et al.* [47] imobilizaram a manganês(III)porfirina tetracatiônica de terceira geração ( $[\text{Mn}(\text{TMPyPBr}_8)]^{5+}$ ) [47] no sólido denominado  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{SBA-15}$  e o sólido resultante foi investigado como catalisador da reação de oxidação do n-heptano. Nessa reação foi observada uma grande eficiência e seletividade do catalisador ao produto 1-heptanol, fato este inusitado e nunca relatado para metaloporfirinas visto a oxidação de alcanos nas posições terminais envolver a quebra da ligação C-H de carbono primário de alta energia. Tal eficiência e seletividade do catalisador foi atribuída a sua geometria apropriada criada pela



imobilização do catalisador MnP nos poros da sílica SBA-15 que compõe o sólido suporte para o acesso adequado das posições terminais do alceno linear em detrimento de outras posições [47].



**Figura 7.** Representação esquemática de uma linha do tempo dos trabalhos científicos do grupo de pesquisa de química Bioinorgânica e Catálise envolvendo a imobilização de metaloporfirinas em suportes sólidos inorgânicos.

Mais recentemente o nosso grupo de pesquisa tem se dedicado a preparação de sólidos inorgânicos que podem atuar como suportes para a imobilização de metaloporfirinas e como catalisadores visando o emprego desses sólidos em reações catalíticas sequenciais onde mais de um evento catalítico podem ocorrer em um mesmo vaso de reação, dadas as condições apropriadas. Um exemplo é o trabalho de R. Silva Junior *et al.* [51], com a preparação de um sólido de sílica gel enxertado

com óxido de tungstênio e hidroxissal lamelar de zinco(II) ( $\text{SiO}_2/\text{WO}_3/\text{HNZ}$ ), sendo que nesse sólido a fração  $\text{SiO}_2/\text{WO}_3$  consiste em um sólido ácido e, conseqüentemente, catalisador ácido, enquanto o HNZ de um bom suporte para uma metaloporfirina aniônica, um catalisador eficiente para múltiplas reações. Assim, o catalisador multifuncional preparado pela imobilização da MnP tetra aniônica  $[\text{Mn}(\text{TDFSP})]^{4-}$  no sólido  $\text{SiO}_2/\text{WO}_3/\text{HNZ}$  foi investigado na reação sequencial *one pot* do tipo tandem assistida [51, 52], na qual se realizou a oxidação do cicloexano à cicloexanona e, na sequência, a acetalização da cicloexanona com a adição de metanol ao meio de reação. Essa foi a primeira reação do tipo *one pot* com catalisador baseado em metaloporfirina suportada que foi realizada em nosso grupo de pesquisa.

Por fim, no trabalho mais recente de Stival *et al.* [53] sólidos com metaloporfirinas imobilizadas em óxidos de zinco com morfologias diversas foram utilizados como catalisadores da reação fotoassistida de geração de gás hidrogênio mediante clivagem de moléculas de água. Nessa investigação catalítica mostrou-se que a junção de semicondutor (ZnO) com um sensibilizador que absorve radiação visível (metaloporfirina) pode resultar em um catalisador eficiente na geração de gás hidrogênio e que a morfologia do ZnO influencia a sua atividade catalítica.

#### **1.4 Compostos lamelares e seu uso como suportes para metaloporfirinas**

Compostos lamelares são constituídos de estruturas formadas pelo empilhamento de unidades bidimensionais conectadas entre si por forças fracas de ligação [54-65]. Um exemplo clássico de um composto lamelar é a estrutura da grafita.

Uma propriedade importante da maioria dos sólidos lamelares está relacionada a habilidade de reter moléculas com cargas elétricas opostas às das lamelas do sólido, quando essas lamelas são carregadas, o que pode ocasionar expansão ou contração do espaço interlamelar e viabilizar o uso desses sólidos para diversos fins, dentre eles atuar como trocadores de carga [54-65].

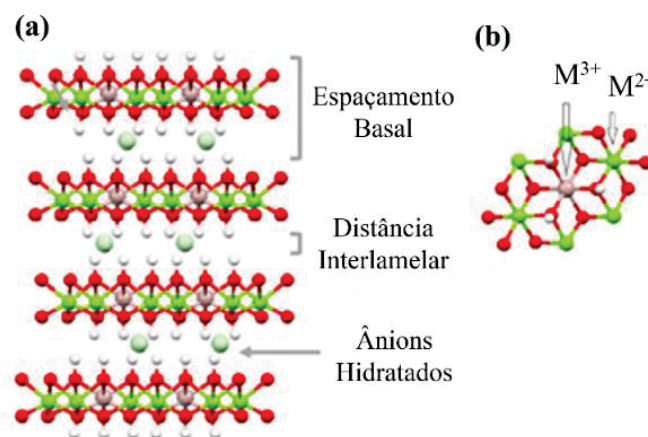
Desse modo, compostos lamelares despertam a atenção por seu potencial uso industrial, tendo como um grande atrativo para sua utilização, a possibilidade de intercalação de diferentes espécies aniônicas, o que causa a modificação do espaçamento interlamelar, sem que seja destruído o ordenamento das camadas, e por meio dessa modificação pode-se obter materiais com diferentes composições, baseadas no ânion intercalante. Além disso, os compostos lamelares podem ser

submetidos a processos de esfoliação, reações de intercalação de moléculas e de troca iônica, funcionalização de superfície, dentre outras, mostrando a versatilidade desses compostos [54-65].

Dentre os compostos lamelares carregados positivamente, os hidróxidos duplos lamelares (HDL) [54-60] e os hidroxissais lamelares (HSL) [61-65] correspondem a classes de compostos que vêm sendo estudadas com mais ênfase nos últimos anos, sendo promissores para utilização como suporte inorgânico, principalmente de espécies catalíticas [37-45].

Os HDL possuem lamelas carregadas positivamente contendo íons de diferentes metais (frequentemente bi e tri valentes) coordenados na sua estrutura lamelar, dependendo da composição química do sólido. O HDL possui lamelas separadas por uma distância basal e, para manter a eletroneutralidade, o domínio interlamelar deve ser ocupado por um número adequado de ânions, geralmente hidratados (**Figura 7**). Esses compostos podem ser representados pela fórmula geral  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$ , onde  $M^{2+}$  pode ser um íon dos metais Mg, Ni, Co, Zn ou Cu e  $M^{3+}$  pode ser um íon dos metais Al, Cr ou Fe. Na fórmula representativa, “A” é o ânion interlamelar com carga  $m^-$  [54-58].

A variação da razão molar entre os cátions di e trivalentes nos HDL ( $M^{2+}/M^{3+}$ ) pode ocorrer em uma faixa de 1 a 6 e, na fórmula geral, essa faixa corresponderia a variação de  $0,14 \leq x \leq 0,5$ . Entretanto, para se obter um material puro e cristalino, os estudos recomendam a faixa ideal da razão ( $M^{2+}/M^{3+}$ ) igual a 2 a 4, na fórmula geral, correspondente a variação de  $0,2 \leq x \leq 0,34$ . Essa variação é um fator determinante na densidade de carga na lamela do HDL, uma vez que a substituição de alguns cátions bivalentes por cátions trivalentes na preparação do HDL dá origem ao excesso de carga positiva presente nas lamelas. Alterando-se a razão entre  $M^{2+}/M^{3+}$ , muda-se o grau em que a lamela está positivamente carregada, visto que uma baixa razão  $M^{2+}/M^{3+}$  implicará em lamelas altamente carregadas positivamente [54-58].



**Figura 8.** Representação esquemática da estrutura de um HDL de Zn/Al (2:1) com vista lateral (a) e vista do topo (b) [43].

Os ânions intercalantes dos HDL mais comuns preparados são aqueles bivalentes (carbonato ou sulfato) ou monovalentes (hidróxido, cloreto ou nitrato) [54-58]. A natureza desses íons intercalantes, como, por exemplo, sua carga e o seu tamanho, influencia a formação do HDL quanto a ele ser mais ou menos estável com relação aos processos de troca iônica. Por exemplo, um HDL intercalado com íons  $\text{NO}_3^-$  será mais suscetível à troca iônica que um HDL intercalado com íons  $\text{CO}_3^{2-}$  [54-58].

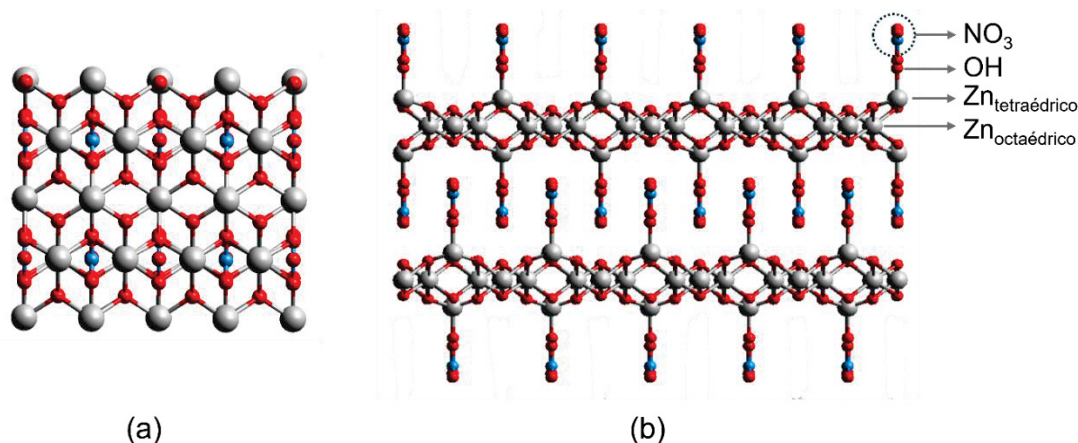
A preparação de HDL tem sido amplamente reportada na literatura e eles podem ser facilmente obtidos, sendo a sua síntese em geral é de baixo custo. Sua aplicação é bastante abrangente na química, por exemplo, como agentes trocadores de íons [56], adsorventes [66], catalisadores [67,68], etc.

Os hidroxissais lamelares (HSL), assim como os HDL também possuem lamelas carregadas positivamente visto poderem conter íons de metais bivalentes coordenados em modos octaédricos e tetraédricos na sua estrutura lamelar, dependendo da composição química do sólido. Além disso, a substituição de grupamentos  $\text{OH}^-$  por água na estruturação da lamela também são responsáveis pelo aparecimento de cargas residuais [61].

Os HSL possuem lamelas separadas por uma distância basal e, para manter a eletro neutralidade, no domínio interlamelar apresentam ânions, geralmente hidratados, que podem estar ligados as lamelas por interações eletrostáticas e por forças fracas de van der Waals ou ainda podem estar coordenados diretamente ao metal da lamela (**Figura 8**) [61].

Os HSL, podem ser representados por uma fórmula geral  $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$ , onde  $M^{2+}$  pode ser um íon dos metais Mg, Ni, Zn, Ca, Cd, Co, Cu e o  $A^{m-}$  representa o contra ânion interlamelar com a carga  $m^-$ . Os ânions intercalantes dos HSL comumente são aqueles monovalentes (cloreto, nitrato e acetato) ou bivalente (sulfato e carbonato), sendo que o tamanho e as cargas desses ânions influenciam na distância interlamelar dos HSL resultantes (**Figura 9**) [61-65].

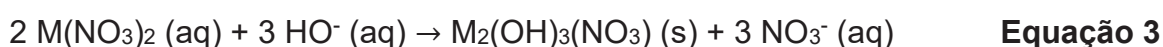
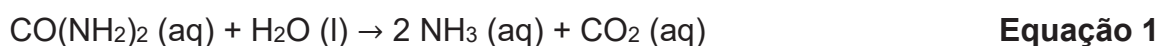
A preparação dos HSL já foi amplamente reportada na literatura e eles podem ser obtidos pelo método de precipitação de íons metálicos  $M^{2+}$  com solução alcalina, sendo que nesse processo sintético o fator mais importante é o controle da razão molar  $OH/M^{2+}$ , pois o excesso de solução alcalina pode levar a solubilização do HSL e formação de subprodutos como, por exemplo, óxidos metálicos indesejados [61].



**Figura 9.** Representação esquemática da estrutura de um hidroxissal lamelar, o hidroxinitrato de zinco (HNZ) na sua vista do topo da lamela (a) e vista lateral da lamela (b).

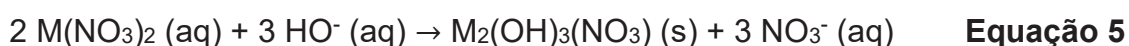
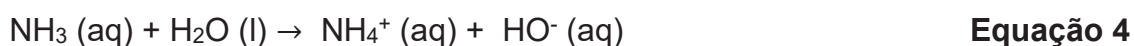
Os hidroxissais lamelares podem ser preparados por diferentes rotas sintéticas. Para a síntese de hidroxissais lamelares (HSL) de cobalto(II), cobre(II), níquel(II) e zinco(II) podem ser observados na literatura, principalmente, o emprego de quatro métodos gerais: solvotérmico, mecanoquímico, difusão de amônia e precipitação à pH crescente. Em comum entre esses métodos existe a reação do nitrato do metal(II) com uma base que pode ser amônia aquosa ou hidróxido de sódio, em concentração adequada, para a formação do HSL. Entretanto, o que distingue os métodos é a forma como é disponibilizada essa base para a reação com o respectivo nitrato do metal(II), o que determina a cinética de formação do HSL e, conseqüentemente, o tamanho de partículas e morfologia desse material [69-75].

Nesse sentido, no **método solvotérmico** [69,70] ocorre a decomposição térmica da ureia e formação de amônia aquosa no seio da reação, na presença do nitrato do metal(II). A reação de decomposição térmica da ureia, comumente, é lenta e têm como principais produtos a amônia e o dióxido de carbono, como consequência, a amônia pode reagir com moléculas de água e formar cátions amônio, além dos ânions hidroxila que na presença do nitrato do metal(II) leva a formação do HSL (**Equações 1-3**) [69,70].



A formação do HSL pelo método solvotérmico é mais lenta que nos outros métodos citados, o que pode levar a uma melhora do processo de cristalização desse material. Vários relatos indicam que o HSL obtido pelo método solvotérmico costuma levar a materiais que apresentam boa cristalinidade e partículas micrométricas com a morfologia de empilhamento de cristalitos em formato de lâminas que são típicas dos materiais lamelares [69,70].

No **método de difusão de amônia** [71], os reagentes amônia aquosa concentrada e a solução do nitrato de metal(II) são devidamente enclausuradas em um ambiente fechado (frequentemente um dessecador). Com o passar do tempo de reação, ocorre a transferência de matéria de amônia no estado de vapor para a interface da solução do nitrato do metal(II) e, em seguida, para o interior da solução, onde tem-se a desprotonação de moléculas de água com formação de ânions hidroxila e cátions amônio e, concomitantemente, a reação desse ânions com os íons metálicos ali presentes, o que resulta a formação do HSL (**Equações 4 e 5**) [71].



Nesse método de difusão de amônia, tem-se a adição lenta de base amônia ao nitrato do metal(II) visto tal processo ser limitado pela difusão do gás dentro do ambiente confinado. Como resultado se tem o favorecimento do processo de cristalização do HSL e crescimento dos seus cristalitos. Todavia, diferente do método



solvotérmico, no método de difusão de amônia não se tem a variação da pressão ou temperatura na síntese, ou seja, trata-se de um método mais brando para a formação do HSL [71].

No **método mecanoquímico** [72,73] ocorre uma reação em estado sólido do nitrato do metal(II) com uma base, por exemplo, o hidróxido de sódio por meio da moagem manual ou mecânica dos reagentes por tempo controlado. Utilizando esse método tem-se uma reação imediata entre os reagentes e, conseqüentemente, formação do HSL. Além disso, nesse método onde se faz a maceração dos reagentes sólidos à medida que os produtos vão sendo formados eles são macerados também e, como consequência, tem-se a parcial quebra das estruturas do HSL, ou seja, esse material passa a ter baixa cristalinidade e menores tamanhos de partículas [72,73].

É amplamente relatado que os materiais lamelares que são obtidos por métodos mecanoquímicos, por exemplo os HSL, têm uma estrutura com baixa cristalinidade, o que se reflete nos difratogramas de raios X, além de cristalitos nanométricos e muitas vezes sem uma morfologia bem definida. Entretanto, HSL preparados por esse método, normalmente se observa uma maior área superficial exposta, o que pode ser importante para o emprego desses materiais em reações catalíticas pois essas características podem facilitar o acesso dos reagentes aos sítios catalíticos da estrutura afetando positivamente a atividade catalítica desse material [72].

Por fim, no **método de precipitação à pH crescente** [74] tem-se a adição de uma solução aquosa de hidróxido de sódio sobre uma solução aquosa do nitrato do metal(II) e, assim, ocorre a reação de cátion do metal(II) com ânions hidroxila, o que resulta na formação do HSL. Nesse sentido, para garantir a formação do HSL e para se evitar a formação de subprodutos deve-se realizar um controle do pH durante a síntese, sendo que o pH adequado para a obtenção do HSL costuma ser de aproximadamente de 7 [74].

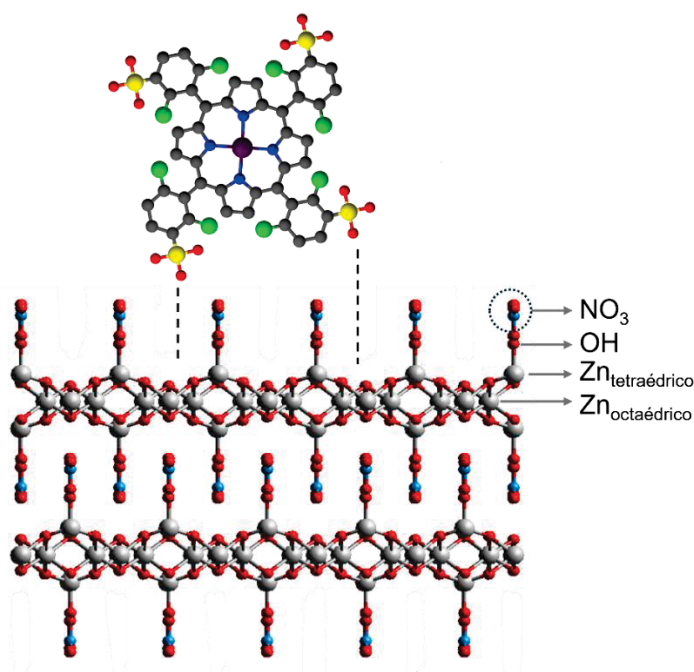
Para esse método de síntese é relatado que a adição lenta da solução aquosa da base sobre a solução aquosa do nitrato do metal(II) pode levar a formação do HSL com partículas micrométricas e com alta cristalinidade [74]. Enquanto, a adição rápida da solução aquosa da base sobre a solução aquosa do metal(II) pode resultar na formação de um HSL com partículas nanométricas e baixa cristalinidade. Esse é mais um exemplo de como a cinética de formação do HSL pode influenciar no tamanho de suas partículas e sua morfologia.



Os HDL e os HSL já foram estudados como suportes para a imobilização de MP em nosso grupo de pesquisa [37-45].

Nesse trabalho, reportamos a preparação de sólidos das famílias dos HSL empregando íons de cobalto(II), cobre(II), níquel(II) e zinco(II) [69-75]. Esses sólidos serão investigados como catalisadores de reações de acetalização de substratos orgânicos [76-78].

Além disso, esses compostos lamelares serão utilizados também como suportes para a imobilização de uma MP aniônica [79], visto que podem ser suportes adequados para a imobilização de metaloporfirinas aniônicas como mostra a **Figura 10**.



**Figura 10.** Representação esquemática da imobilização de uma MP no composto hidroxissal lamelar.

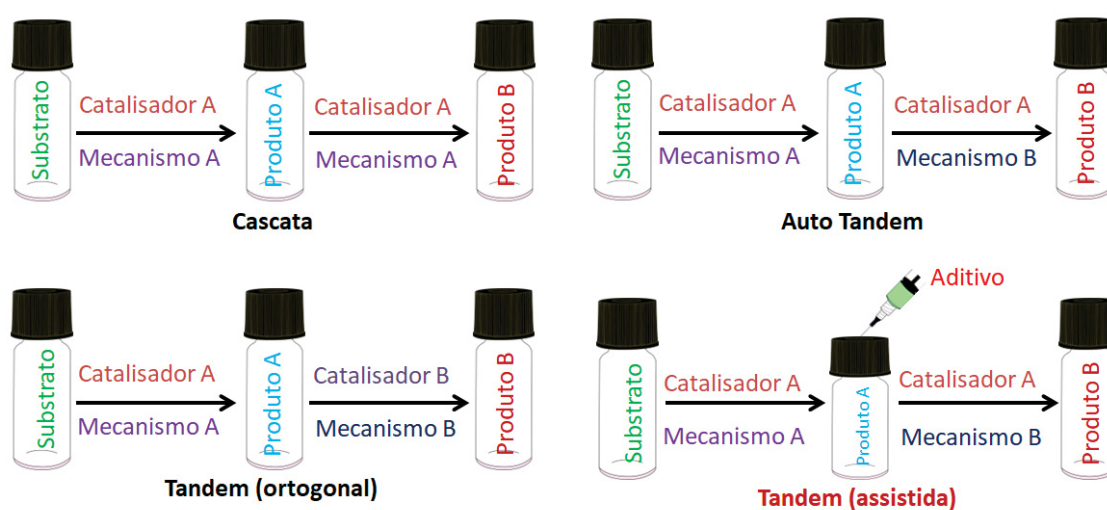
### 1.5 Catálise heterogênea e processos *one pot*

Os processos *one pot* são muito utilizados para a transformação química de reagentes simples e baratos a produtos complexos de alto valor agregado por meio de múltiplas reações sequenciais catalisadas em uma única etapa de processamento (**Figura 11**) [80,81].

Os processos *one pot* são classificados em categorias que incluem as reações em Cascata, Dominó ou Tandem. Tais categorias de reações químicas são utilizadas

para designar se a transformação do substrato orgânico ao respectivo produto ocorre por meio de dois ou mais processos catalíticos individuais em uma única etapa de processamento (**Figura 11**) [80-81].

Segundo Fogg e Santos [80], as reações Tandem descrevem processos catalíticos acoplados, nos quais as transformações catalíticas ocorrem em dois ou mais processos mecanicamente distintos. As reações Tandem podem ser classificadas em subcategorias como Tandem assistida, Tandem ortogonal e Auto Tandem (Figura 11) [82-93].



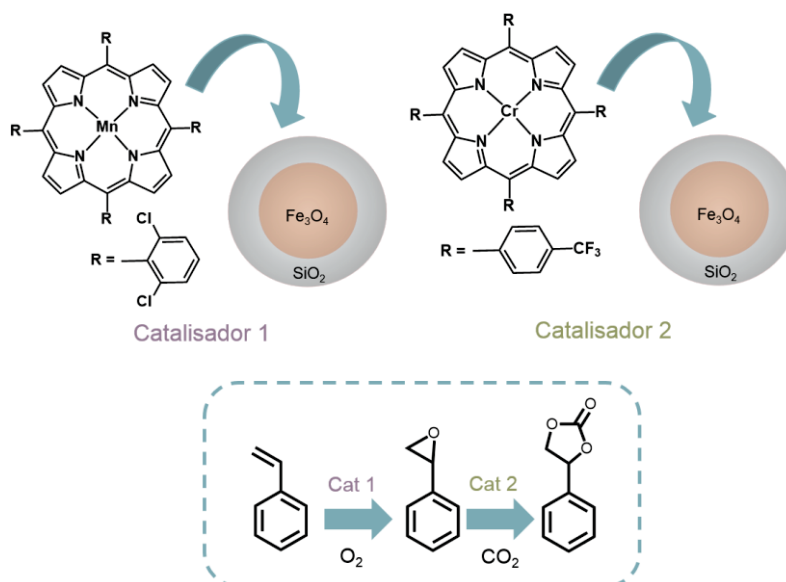
**Figura 11.** Representação esquemática de exemplos de reações sequenciais [86].

Nos últimos anos, as reações Tandem têm sido amplamente utilizadas em transformações químicas de precursores simples a produtos complexos por meio do uso de dois ou mais catalisadores distintos em uma única etapa de processamento [80].

Comumente os processos Tandem utilizam a catálise heterogênea visto a estabilidade termodinâmica dos catalisadores sólidos em comparação a sistemas homogêneos e a sua facilidade da separação do meio de reação para reciclagem e posterior reuso. Por exemplo, nas últimas décadas têm sido reportado o uso de compostos de coordenação e enzimas suportadas em sólidos (óxidos de metais, polímeros, compostos lamelares etc.) visto a eficiência e seletividade desses catalisadores [88-91].

Em 2018, Dias *et al.* [92] reportaram a preparação de catalisadores sólidos baseados na imobilização de duas metaloporfirinas, uma manganês(III)porfirina e uma cromo(III)porfirina, em um nanocompósito magnético de magnetita/sílica (MNP@SiO<sub>2</sub>), tais catalisadores foram denominados MNP@SiO<sub>2</sub>-8Mn e MNP@SiO<sub>2</sub>-4Cr, respectivamente. Então, esses catalisadores foram empregados em uma reação sequencial Tandem-ortogonal de síntese de um carbonato cíclico a partir de uma olefina.

Para essa finalidade, inicialmente foi realizada a oxidação catalítica de uma olefina com oxigênio molecular como agente oxidante e o sólido MNP@SiO<sub>2</sub>-8Mn como catalisador, obtendo-se o respectivo epóxido como produto majoritário. Na sequência se realizou uma reação de ciclo adição de CO<sub>2</sub> ao epóxido usando o sólido MNP@SiO<sub>2</sub>-4Cr como catalisador para se obter o carbonato cíclico (**Figura 12**).



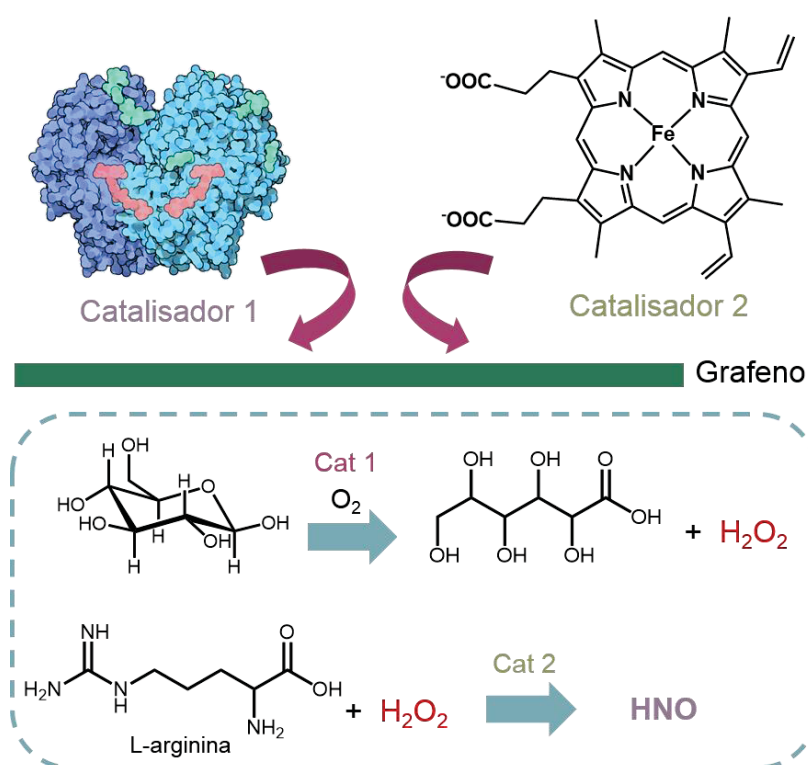
**Figura 12.** Representação esquemática dos catalisadores sólidos MNP@SiO<sub>2</sub>-8Mn e MNP@SiO<sub>2</sub>-4Cr e o uso desses catalisadores na reação sequencial Tandem-ortogonal de epoxidação/ciclo adição do CO<sub>2</sub> para a preparação de carbonato cíclico a partir de olefina [88].

Dentre as reações Tandem, aquela que envolve menos etapas de operações unitárias, sendo igualmente eficiente, é a Auto Tandem. Como mostrado na Figura 11, para o processo *one pot* se enquadrar na classe Auto Tandem é necessário o uso de um catalisador multifuncional que possa operar em diferentes transformações químicas.

Em 2014, Xue *et al.* [93] reportaram a preparação de um catalisador sólido baseado na imobilização simultânea de uma ferro(III)porfirina e a enzima glucose

oxidase em folhas de grafeno (**Figura 13**). Esse catalisador foi empregado em uma reação sequencial Auto Tandem para a síntese de compostos do tipo nitroxil (HNO) a partir da oxidação de L-arginina.

A primeira etapa da reação sequencial contemplou a oxidação da glucose com o oxigênio molecular como agente oxidante e a enzima glucose oxidase como catalisador, resultando nos produtos gluconolactona e peróxido de hidrogênio. Em seguida, a segunda etapa da reação consistiu na oxidação da L-arginina com peróxido de hidrogênio como agente oxidante e a ferro porfirina como catalisador, para se obter como produtos os compostos nitroxil (HNO), como mostrado na **Figura 13**.

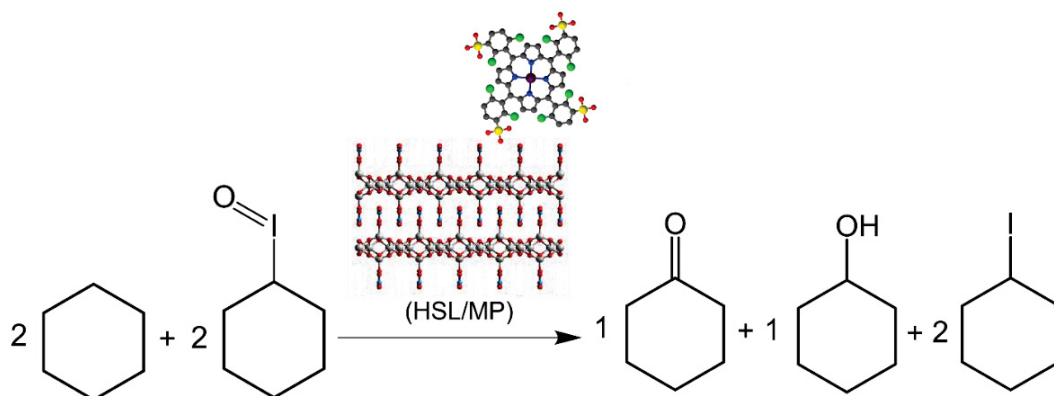


**Figura 13.** Representação esquemática do catalisador sólido baseado na imobilização simultânea de uma ferro porfirina e a enzima glucose oxidase em grafeno e o uso desse catalisador em uma reação sequencial Auto Tandem [93].

Nesse trabalho é reportado o desenvolvimento de catalisadores multifuncionais baseado no complexo manganês(III)porfirina  $Na_4[Mn(TDCSPP)(H_3C_2O_2)]$  suportada em sólidos inorgânicos de HSL que também possam atuar como catalisadores agindo em conjunto em reações únicas e sequenciais *one-pot*.

Uma reação catalítica única que reportamos nesse trabalho, como reação prova de conceito, é a reação de oxidação do cicloexano com iodosilbenzeno, utilizando o

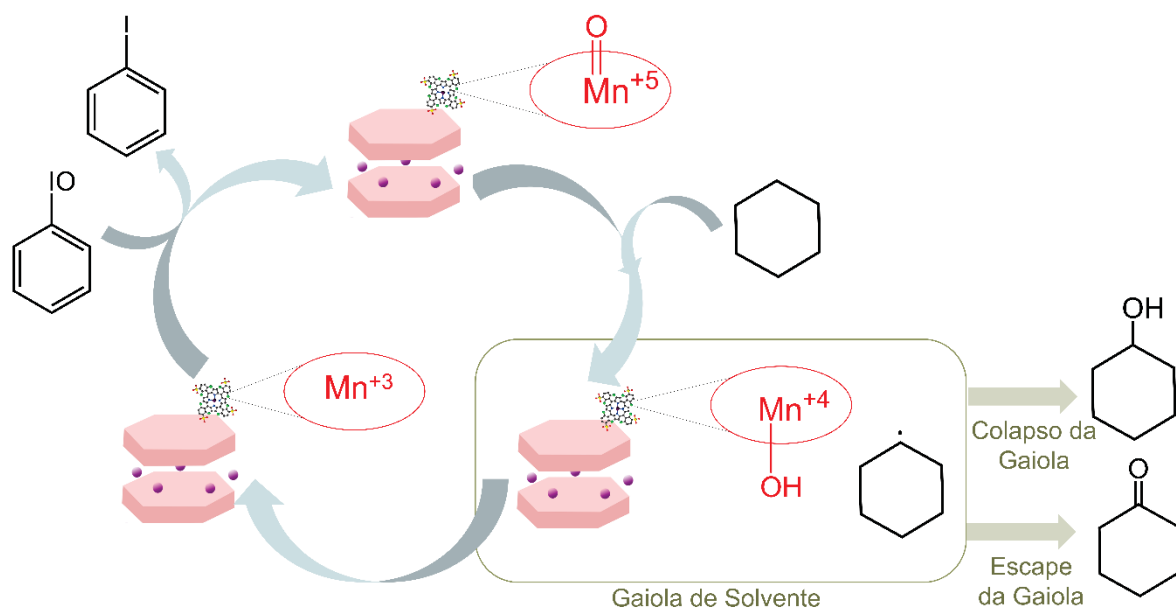
sólido HSL/MnP como catalisador. Nessa reação espera-se que a MnP suportada seja responsável pela atividade catalítica (**Figura 14**).



**Figura 14.** Representação esquemática da reação de oxidação do cicloexano catalisada pelo sólido sílica/ $\text{WO}_3$ /(material lamelar).

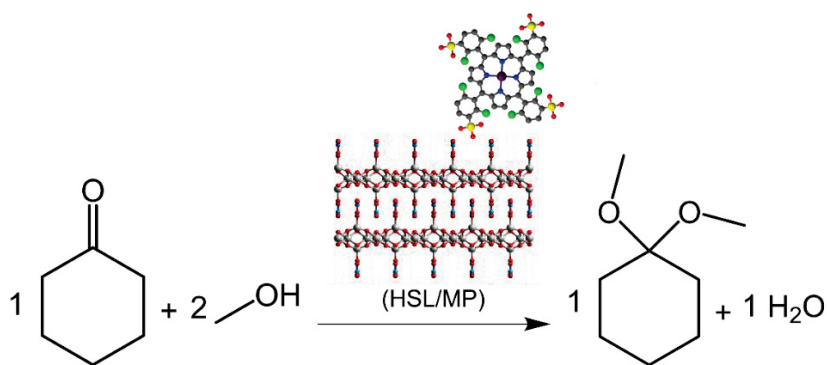
No mecanismo proposto [13-20] para a catálise de oxidação do cicloexano por PhIO usando como catalisador MnP em solução ou suportadas (**Figura 15**), espera-se que inicialmente ocorra a ativação da MnP com o oxidante PhIO para se gerar a espécie catalítica ativa oxomanganes(V)porfirina, semelhantemente ao que ocorre nas reações de epoxidação. Então, na sequência, essa espécie catalítica ativa pode reagir com o substrato cicloexano via um mecanismo radicalar, no qual se realiza a abstração de um próton do cicloexano pela espécie ativa oxomangane(V)porfirina gerando a espécie intermediária manganês(IV)porfirina e um radical cicloexila, que são mantidas em um mesmo ambiente química denominado gaiola de solvente [13-20].

A partir disso, se ocorrer a reação entre a espécie intermediária ativa e o radical orgânico pode-se formar o produto cicloexanol, todavia, se o radical escapa da gaiola de solvente e reage com outra molécula de oxidante (seja PhIO ou  $\text{O}_2$  presente no meio de reação) pode vir a formar o produto cicloexanona. Além disso, o próprio álcool formado pode ser reoxidado a cetona, caso esse produto, por alguma razão fique nas vizinhanças de espécies catalíticas ativas e entre em competição com o substrato cicloexano pelo sítio ativo de oxidação. Por fim, com a transferência de oxigênio ao alceno, o catalisador é recomposto e pode iniciar um novo ciclo catalítico [13-20].



**Figura 15.** Representação esquemática do mecanismo da catálise de oxidação do cicloexano por PhIO usando catalisadores baseados em metaloporfirinas [17].

Na sequência, outra reação catalítica única investigada é a acetalização da cicloexanona com metanol, utilizando também o sólido HSL/MnP como catalisador. Nessa reação espera-se que os sítios ácidos do suporte HSL sejam os principais responsáveis pela atividade catalítica (**Figura 16**).



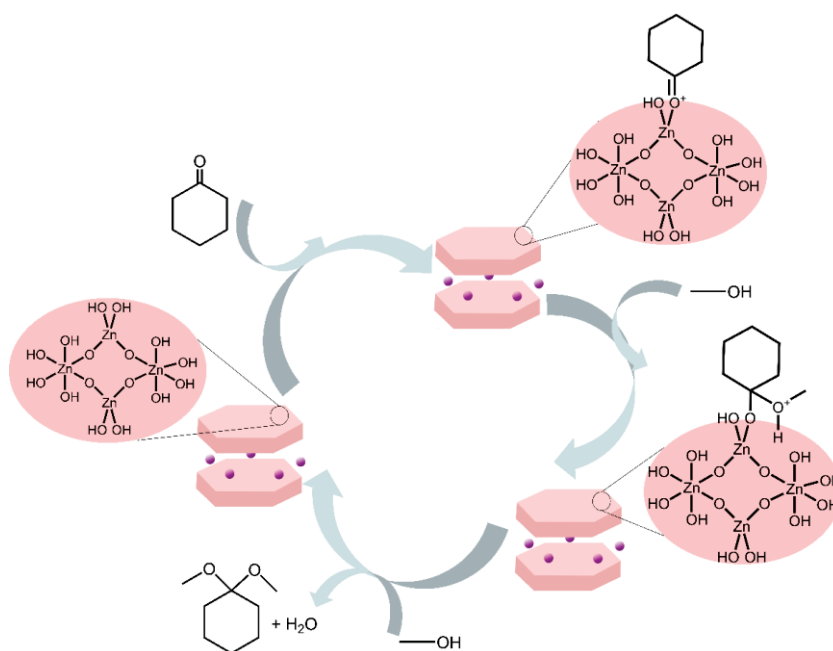
**Figura 16.** Representação esquemática da reação catalítica de acetalização da cicloexanona com metanol.

Em 2014, Liu *et al.* [78] utilizaram uma zeólita, a mordeita sintética  $(Na_2, Ca, K_2)_4(Al_8Si_{40})O_{96} \cdot 28H_2O$ , como catalisador da reação de acetalização da cicloexanona com metanol em condições brandas de temperatura e tempo de reação (50 °C/ 2 h), obtendo 98% de rendimento de conversão ao dimetil-cicloexanona cetel. Essa atividade catalítica da zeólita mordeita na reação de acetalização pode ser

atribuída pela abundância e disponibilidade de seus sítios ácidos, visto que essa reação de acetalização demanda de catálise ácida. Além disso, a zeólita foi reciclada e reutilizada mais duas vezes na reação de acetalização da cicloexanona com metanol e foram obtidos os rendimentos de 97% e 94% de rendimento de conversão ao dimetil-cicloexanona cetal, respectivamente.

Uma proposta de mecanismo para a reação catalítica de acetalização da cicloexanona com metanol é apresentado na **Figura 17** [76-78]. Inicialmente, espera-se que um sítio ácido de Lewis do catalisador HSL possa ativar a carbonila da cicloexanona tornando-a mais eletrofílica. Na sequência uma molécula de metanol é adicionada e o próton da hidroxila do metanol é transferido para o oxigênio da carbonila levando a recomposição do catalisador ácido, resultando em um **hemicetal**.

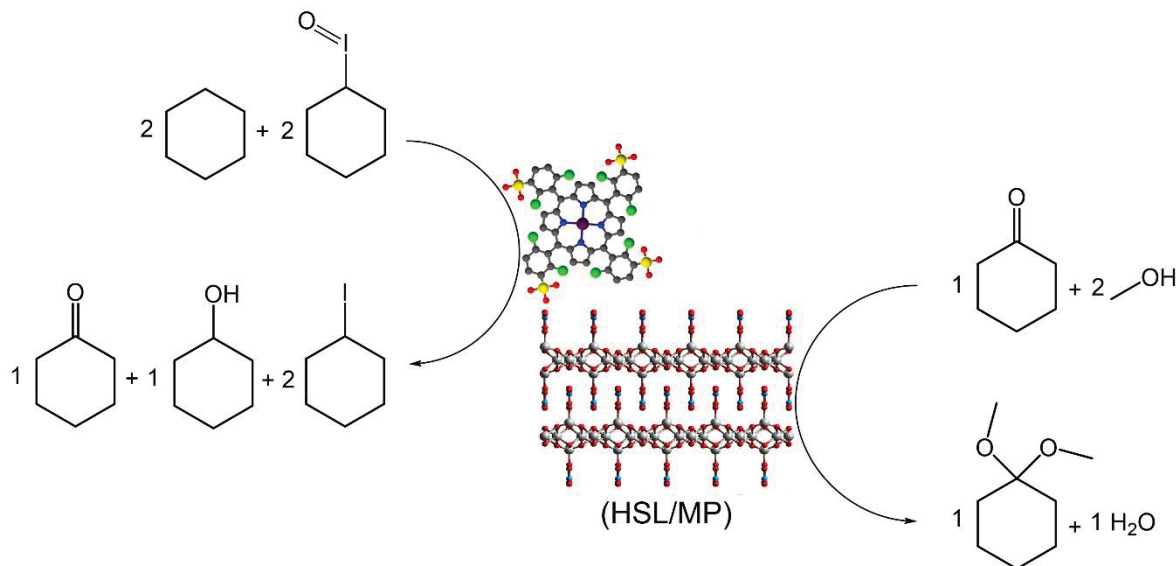
Na sequência, a hidroxila do hemicetal é protonada sendo eliminada no processo, uma molécula de água, com isso espera-se a recomposição da carbonila. Então, um possível sítio ácido de Brønsted-Lowry do catalisador sólido pode também ativar a carbonila e uma segunda molécula de metanol é inserida. Em seguida, a hidroxila do metanol é desprotonada recompondo o catalisador ácido de Brønsted-Lowry formando o produto **dimetil cicloexanona cetal** [76-78].



**Figura 17.** Representação esquemática de proposta para o mecanismo da reação catalítica de acetalização da cicloexanona com metanol [76] adaptada para os sólidos propostos nesse trabalho.



Além disso, finalmente, neste trabalho investigamos, uma reação sequencial Tandem assistida contemplando as reações únicas citadas anteriormente utilizando o HSL/MP como catalisador (**Figura 18**).



**Figura 18.** Representação esquemática da reação catalítica sequencial Tandem assistida prova de conceito escolhida para ser estudada nesse trabalho.

Essa reação sequencial Tandem assistida tem uma primeira etapa que consiste na oxidação do ciclohexano com iodosilbenzeno para formar o ciclohexanol e a ciclohexanona, sendo a manganês(III)porfirina um apropriado catalisador para essa reação. Enquanto a segunda etapa consiste na adição do metanol para a acetalização da ciclohexanona e formação do dimetil-ciclohexanona cetal, sendo o HSL um catalisador ácido em potencial para essa reação [51].

Em nosso grupo de pesquisa, R. Silva Junior *et al.* [51] utilizaram um composto baseado em manganês(III) porfirina imobilizada em sílica enxertada com óxido de tungstênio e hidroxissal lamelar ( $\text{SiO}_2/\text{WO}_3/\text{HNZ}/\text{MnP}$ ) como catalisador dessa reação sequencial, obtendo até 9,0% de rendimento de ciclohexanona e 1,6% de rendimento de dimetil-ciclohexanona cetal, sendo esse o primeiro relato de execução dessa reação sequencial [51].

## 2. OBJETIVOS

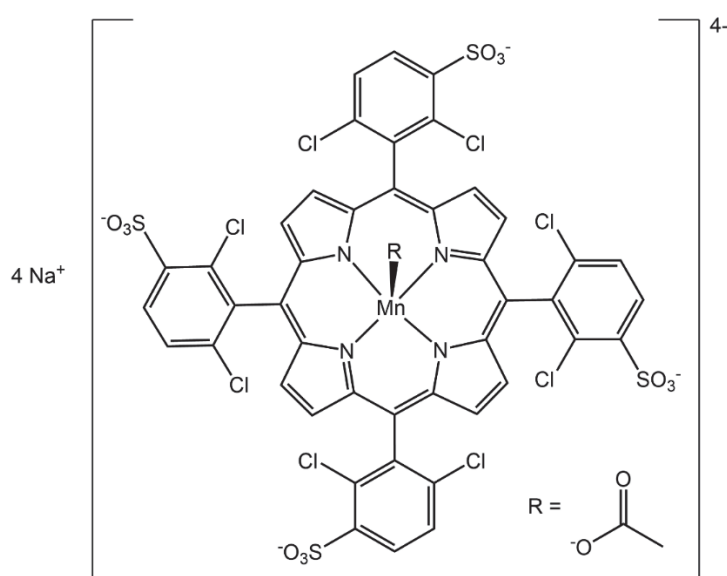
### 2.1 Objetivo geral

O objetivo geral desse trabalho é preparar sólidos catalisadores baseados em metaloporfirinas imobilizados em diferentes compostos lamelares da família dos hidroxissais lamelares de diferentes composições, para investigar sua eficiência e seletividade como catalisadores em reações únicas e/ou sequenciais mais adequadas as características químicas, morfológicas e texturais dos materiais obtidos.

### 2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e purificar as porfirinas base livre a) estrutura neutra [ $H_2(TDCPP)$ ] e estrutura aniônica  $Na_4[H_2(TDCSPP)]$ . Caracterizar os ligantes obtidos por FTIR, RMN e UVVIS.
- Sintetizar e purificar a metaloporfirina  $Na_4[Mn(TDCSPP)(O_2C_2H_3)]$  e caracterizá-la por FTIR e UVVIS (**Figura 19**).
- Sintetizar os compostos lamelares da família dos hidroxissais lamelares (HSL): hidroxinitrato de cobalto (HNC<sub>o</sub>), hidroxidodecilssulfato de cobalto (HDC<sub>o</sub>), hidroxinitrato de níquel (HNNi), hidroxidodecilssulfato de níquel (HDNi), hidroxinitrato de cobre (HNCu), hidroxidodecilssulfato de cobre (HDCu), hidroxinitrato de zinco (HNZn) e o hidroxidodecilssulfato de zinco (HDZn) via quatro métodos distintos de preparação (hidrotérmico, mecanoquímico, difusão de vapor de amônia e precipitação a pH crescente) e caracterizá-los por FTIR, DRX, MEV, MET, TG e ICP-OES.
- Caracterizar a acidez de Lewis e Bronsted dos sólidos de HSL preparados pela adsorção de piridina de acordo com o método de Parry.
- Realizar a imobilização da  $Na_4[Mn(TDCSPP)(O_2H_2C_3)]$  (MnP) nos sólidos HSL preparados e caracterizar os materiais resultantes (genericamente denominados de HSL/MnP) por FTIR, UVVIS e DRX e demais técnicas disponíveis quando possível.
- Investigar a atividade catalítica dos sólidos HSL, da MnP e dos sólidos resultantes do processo de imobilização da MnP nos HSL (HSL/MnP) em reações únicas de oxidação do cicloexano com o oxidante iodosilbenzeno e de acetalização da cicloexanona com metanol e quantificar os produtos dessa reação por cromatografia em fase gasosa (CG) utilizando detector de ionização por chama.

- Realizar reações controle (sem qualquer espécie catalítica) para todas as reações únicas investigadas.
- Realizar a investigação da atividade catalítica dos HSL, da MnP e dos sólidos HSL/MnP que melhor desempenho apresentaram nas reações únicas investigadas previamente, na reação *one-pot* do tipo Tandem-assistida envolvendo a reação de oxidação do cicloexano com o oxidante iodosilbenzeno e, na sequência, a reação de acetalização da cicloexanona com metanol. Quantificar os produtos dessas reações por CG utilizando detector de ionização por chama.



**Figura 19.** Representação da fórmula estrutural da metaloporfirina escolhida para esse trabalho,  $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDCSPP})(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)]$  – [(5,10,15,20-tetrakis-(2,6-dicloro-3-sulfonatofenil) porfirinato) manganês(III)] de sódio.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Todos os pequenos equipamentos e reagentes utilizados neste trabalho estão listados nas **Tabela 1** e **Tabela 2**, respectivamente.

**Tabela 1.** Pequenos equipamentos e acessórios utilizados.

<b>Equipamentos</b>	<b>Observações</b>
Bomba de sucção	Jacuzzi/14 kgf cm <sup>-2</sup>
Centrífuga	Centribio/0 a 4000 rpm
Chapa de aquecimento e	Corning/ 0 a 550 °C
Evaporador rotativo	Fisotom
Estufa	Nevoni/0 a 150 °C
Forno mufla	SP Labor/0 a 1100 °C
Medidor de pH	BEL/W3B

**Tabela 2.** Reagentes e solventes utilizados.

Reagentes	Observações	Teor
2,6-diclorobenzaldeído ( $C_7H_4Cl_2O$ )	Aldrich	98,0%
2,6-difluorobenzaldeído ( $C_7H_4F_2O$ )	Acros	98,0%
2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4- benzoquinona ( $C_8Cl_2N_2O_2$ )	Aldrich	98,0%
Acetato de manganês tetra-hidratado ( $Mn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$ )	Cromato	99,0%
Acetona ( $C_3H_6O$ )	Alphatec	99,0%
Acetonitrila ( $C_2H_3N$ )	Aldrich	99,9%
Ácido nítrico ( $HNO_3$ )	Aldrich	65,0%
Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ )	Vetec	95,0%
Água bidestilada ( $H_2O$ )	Purificado	-
Amônia aquosa ( $NH_4OH$ )	Biotec	28,0%
Argônio (Ar)	AirLiquid	99,9%
Brometo de potássio (KBr)	Aldrich	99,0%
Cicloexano ( $C_6H_{12}$ )	Aldrich	99,5%
Cicloexanol ( $C_6H_{12}O$ )	Aldrich	99,0%
Cicloexanona ( $C_6H_{10}O$ )	Aldrich	99,0%
Clorofórmio ( $CHCl_3$ )	Synth	99,8%
Clorofórmio deuterado ( $DCCl_3$ )	Aldrich	99,8%
Dimetil cicloexanona cetal ( $C_8H_{16}O_2$ )	Aldrich	99,5%
Dodecilssulfato de sódio ( $Na(C_{12}H_{25}SO_4) - (DDS)$ )	Aldrich	99,0%
Etanol ( $C_2H_6O$ )	Dinâmica	PA
Eterato de trifluoreto de boro ( $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ )	Aldrich	46,5%
Hexano ( $C_6H_{14}$ )	Synth	100%
Hidróxido de sódio ( $NaOH$ )	Synth	99,0%
Iodobenzeno ( $C_6H_5I$ )	Aldrich	99,8%
Iodosilbenzeno ( $C_6H_5OI$ )	Sintetizado	99,9%
Metanol ( $CH_4O$ )	J. T Baker	99,9%
Metanol deuterado ( $CD_4O$ )	Aldrich	99,8%
Nitrato de alumínio nona-hidratado ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ )	Synth	98,0%
Nitrato de cobalto hexa-hidratado ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )	Aldrich	99,4%
Nitrato de níquel hexa-hidratado ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )	Alphatec	97,0%
Nitrato de cobre tri-hidratado ( $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ )	Proquímicos	99,9%
Nitrato de zinco hexa-hidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )	Dinâmica	96,0%
n-octanol ( $C_8H_{18}O$ )	Aldrich	99,0%
Piridina ( $C_5H_5N$ )	Aldrich	99,0%
Pirrol ( $C_4H_5N$ )	Aldrich	98,0%
Resina de troca iônica SPC-25	Aldrich	99,0%
Sílica gel 60 (0,0063 – 0,200 mm)	Aldrich	PA
Sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ )	Aldrich	PA
Ureia ( $CH_4N_2O$ )	Vetec	PA

## **3.2 Métodos de caracterização**

### **3.2.1 Análises texturais de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET)**

As medidas de área superficial específica e porosidade foram realizadas utilizando o equipamento NOVA 1000, marca Quantachrome. As amostras foram previamente degaseificadas a 50 °C por 6 horas, utilizando uma massa média de 0,100 g. Em seguida, foi realizada a adsorção e dessorção de gás nitrogênio nas amostras na temperatura de -196 °C com a pressão relativa de nitrogênio ( $P/P_0$ ) variando de 0,05 a 1. Os resultados foram obtidos na forma de isotermas de adsorção e dessorção de gás nitrogênio, com as quais se pode calcular a área superficial específica, o volume de poro e o diâmetro de poro nas amostras.

### **3.2.2 Cromatografia gasosa (CG)**

As análises de cromatografia para a determinação quantitativa de produtos obtidos nas reações catalíticas foram realizadas no cromatógrafo a gás Hewlett Packard 5890A (detector de ionização em chama) acoplado ao integrador de áreas SHIMADZU C-RGA. Empregou-se uma coluna capilar DB-WAX (J&W Scientific) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25  $\mu$ m de espessura do filme. A determinação quantitativa dos produtos de reação foi feita empregando-se o método da padronização interna.

### **3.2.3 Difratometria de raios X de pó (DRX)**

As análises por difratometria de raios X de amostras solidas em pó foram realizadas no difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando a 40 kV e 40 mA (radiação Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) com uma velocidade de varredura de  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , na geometria Bragg-Bretano (DQUI-UFPR) e faixa de análise de 5-70° em valores de  $2\theta$ . As amostras foram preparadas a partir de uma suspensão do sólido em pequena quantidade de água desionizada sobre uma placa de vidro na forma de filme fino, secas e analisadas, ou previamente pulverizadas e compactadas sobre o porta-amostra de vidro e analisadas.

### **3.2.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)**

As análises de infravermelho foram realizadas no espectrofotômetro Bruker Alpha II. Preparou-se uma mistura do sólido a ser analisado e brometo de potássio (proporção 1% m/m), macerou-se a mistura até que se formasse uma massa homogênea. A mistura foi comprimida e empastilhada para posterior coleta do espectro. O espectro foi coletado com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e acumulação de 32 varreduras.

### **3.2.5 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UVVIS)**

Os espectros de UVVIS foram registrados em espectrofotômetro de UVVIS Varian Cary 100 usando células de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico, varrendo-se a faixa entre comprimentos de onda de 200 a 800 nm. Para os espectros dos sólidos também foi utilizado o espectrofotômetro Varian Cary 100 e as amostras foram devidamente dispostas em um porta-amostras de teflon (placa circular maciça com um furo raso no qual se adiciona e compacta a amostra) e analisadas pelo método de reflectância difusa de radiação eletromagnética na mesma faixa de varredura que foi utilizada para as amostras em solução.

### **3.2.6 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

As análises de RMN foram realizadas no espectrofotômetro Bruker DRX 200 MHz, 4,7 Tesla NMR, disponível no Departamento de Química da UFPR. As amostras para análise foram preparadas em tubos específicos para RMN. Pesou-se aproximadamente 5,0 mg da amostra que foi, então, dissolvida em aproximadamente 1 mL de clorofórmio ou metanol deuterado. Os deslocamentos químicos (em ppm) foram determinados em relação ao padrão tetrametilsilano (TMS).

### **3.2.7 Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente**

A análise de ICP-OES foi realizada em um espectrômetro Thermo Scientific CAP 6500, equipamento disponível no Laboratório de Química Ambiental, no Departamento de Química da UFPR. As amostras foram dissolvidas em ácido nítrico



30%, em seguida, transferidas para balões volumétricos que foram avolumados com água bidestilada, tais soluções foram submetidas a análise no espectrofotômetro. As concentrações dos metais Co, Ni, Cu e Zn nas amostras foram determinadas pelo uso de uma curva de calibração externa que foi construída a partir de soluções de padrões internos de cada metal.

### **3.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As imagens foram obtidas em um equipamento JEOL-JEM 1200 – 100kV. Uma pequena quantidade de amostra foi colocada sobre um porta-amostra, sendo então metalizada, pela adição de uma fina camada de ouro, e analisada no modo varredura. Análise realizada no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná.

### **3.2.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As análises de MET foram efetuadas em um equipamento JEOL-JEM 1200 – 100kV no modo transmissão do Centro de Microscopia eletrônico da UFPR. Uma pequena quantidade de amostra foi suspensa em acetona com o auxílio de um banho de ultrassom e gotejada em uma grade em cobre (300 mesh) revestida (formvar/carbon). Após a secagem as amostras foram então analisadas. Análise realizada no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná.

## **3.3 Métodos de sínteses**

### **3.3.1 Porfirinas e metaloporfirinas**

#### **Síntese da porfirina base livre [H<sub>2</sub>(TDCPP)] [15]**

Em um balão de fundo redondo de 1 L, adicionou-se 0,750 L de clorofórmio destilado e realizou-se uma purga com gás argônio por 1 h. Em seguida, adicionou-se 1,1870 g ( $6,78 \times 10^{-3}$  mol) do 2,6-diclorobenzaldeído, 0,400 mL ( $5,76 \times 10^{-3}$  mol) de pirrol previamente destilado a pressão reduzida (0,006 atm ou 6000 pascal) e temperatura de 130 °C [89], gota a gota, e 0,9 mL ( $7,29 \times 10^{-3}$  mol) do eterato de trifluoreto de boro e manteve-se sob agitação magnética por 2 h a 60 °C. Na

sequência, adicionou-se ao balão 1,000 g ( $4,40 \times 10^{-3}$  mol) de 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona e manteve-se agitação magnética por 3 h [15]. Após o tempo de reação de 6 h, obteve-se uma solução muito escura (aspecto preto) contendo a porfirina desejada além de subprodutos, que foi seca em evaporador rotativo.

Então, a porfirina foi purificada por um processo de recristalização e para isso o sólido bruto resultante da reação foi dissolvido em uma mistura de solventes clorofórmio/etanol (1:50) a 60 °C sendo que, em seguida, essa solução foi resfriada em geladeira a 0 °C por 12 h [15]. Na sequência, obteve-se uma dispersão que foi filtrada em funil de placa porosa separando o sólido de cor roxa insolúvel (porfirina) da solução preta com impurezas (polipirrol).

Então, o sólido recristalizado e separado foi dissolvido em clorofórmio e purificado por cromatografia em coluna, usando sílica gel como fase estacionária e clorofórmio/hexano (1:2) como fase móvel. Desse processo de purificação foi separada uma solução roxa contendo a porfirina que foi seca em evaporador rotativo levando a um sólido de aspecto cristalino de cor roxa. O sólido foi caracterizado por UVVIS, FTIR e RMN- $^1\text{H}$ . Obteve-se para essa síntese a massa de 0,378 g de porfirina correspondente ao rendimento igual a 29,45%.

### **Sulfonação da porfirina base livre [ $\text{H}_2(\text{TDCPP})$ ] [94]**

Em um balão (50 mL) de colo longo acoplado a um sistema de refluxo (condensador de bolas), adicionou-se  $1,12 \times 10^{-4}$  mol de [ $\text{H}_2(\text{TDCPP})$ ] (0,0997 g) previamente preparada e 14 mL de ácido sulfúrico concentrado. O sistema foi mantido sob agitação magnética a 180 °C por 6 h [94]. Após resfriamento do sistema até cerca de 25 °C, adicionou-se à solução verde resultante da sulfonação uma solução aquosa de hidróxido de sódio 2 mol  $\text{L}^{-1}$ , gota a gota, até pH igual a 7 [94]. Em seguida, a suspensão resultante de cor castanha foi filtrada e o sobrenadante resultante contendo a porfirina base livre sulfonada foi seco em evaporador rotativo.

O sólido obtido, referente a porfirina sulfonada foi dissolvido em água e purificado por cromatografia em coluna, usando resina Sephadex como fase estacionária e água bidestilada como fase móvel. A fase contendo porfirina sulfonada, recuperada do processo de cromatografia, foi seca em evaporador rotativo e caracterizada por UVVIS, FTIR e RMN- $^1\text{H}$ . Obteve-se para essa reação de sulfonação a massa de 0,143

g de porfirina base livre sulfonada  $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$  correspondente ao rendimento igual a 98,62%.

#### **Metalação da porfirina base livre $[\text{H}_2(\text{TDCPP})]$ [95]**

Em um balão de três bocas, 25 mL, acoplado a um condensador de refluxo adicionou-se 0,0550 g ( $6,21 \times 10^{-5}$  mol) da porfirina base livre  $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCPP})]$ , 10 mL de N,N-dimetilformamida e 0,076 g ( $3,10 \times 10^{-4}$  mol) de acetato de manganês(II) tetra-hidratado [19-31]. O sistema foi fechado com septos de borracha e purgado com gás argônio. A solução de reação foi mantida sob constante agitação magnética por 6 h a 90 °C [95]. O progresso da reação de formação do complexo de MnP foi monitorado por UVVIS. Na sequência, a solução vermelha contendo o complexo resultante foi seca em evaporador rotativo. O sólido de metaloporfirina resultante foi purificado por cromatografia em coluna, usando metanol como fase móvel e sílica gel como fase estacionária [95]. Da coluna cromatográfica foram extraídas duas frações em solução metanólica, uma fração de cor rosa correspondente a porfirina base livre e uma fração de cor vermelha contendo a metaloporfirina que foi seca em evaporador rotativo e o sólido resultante foi caracterizado por UVVIS e FTIR. Obteve-se para essa metalação a massa de 0,062 g de metaloporfirina  $[\text{Mn}(\text{TDCPP})\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3]$  correspondente ao rendimento igual a 96%.

#### **Metalação da porfirina base livre tetraaniônica $[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]^{4-}$ [95]**

A metalação dessa porfirina base livre ocorreu de forma semelhante a porfirina  $[\text{H}_2(\text{TDCPP})]$ , empregando 0,0986 g ( $7,00 \times 10^{-5}$  mol) da  $[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$ , o solvente ácido acético (10 mL) e 0,075 g ( $3,06 \times 10^{-4}$  mol) de acetato de manganês(II) tetra-hidratado. O sistema foi mantido sob constante agitação magnética por 6 h a 90 °C. O progresso da reação de formação do complexo de MnP foi monitorado por UVVIS [95]. Na sequência, a solução avermelhada contendo o complexo resultante foi seca em evaporador rotativo. O sólido resultante de metaloporfirina foi purificado do sólido resultante da reação por cromatografia em coluna, usando metanol como fase móvel e a sílica gel como fase estacionária [95]. A fase contendo a metaloporfirina foi seca em evaporador rotativo e o sólido resultante foi caracterizado por UVVIS e FTIR. Obteve-se para essa metalação a massa de 0,0209 g de metaloporfirina

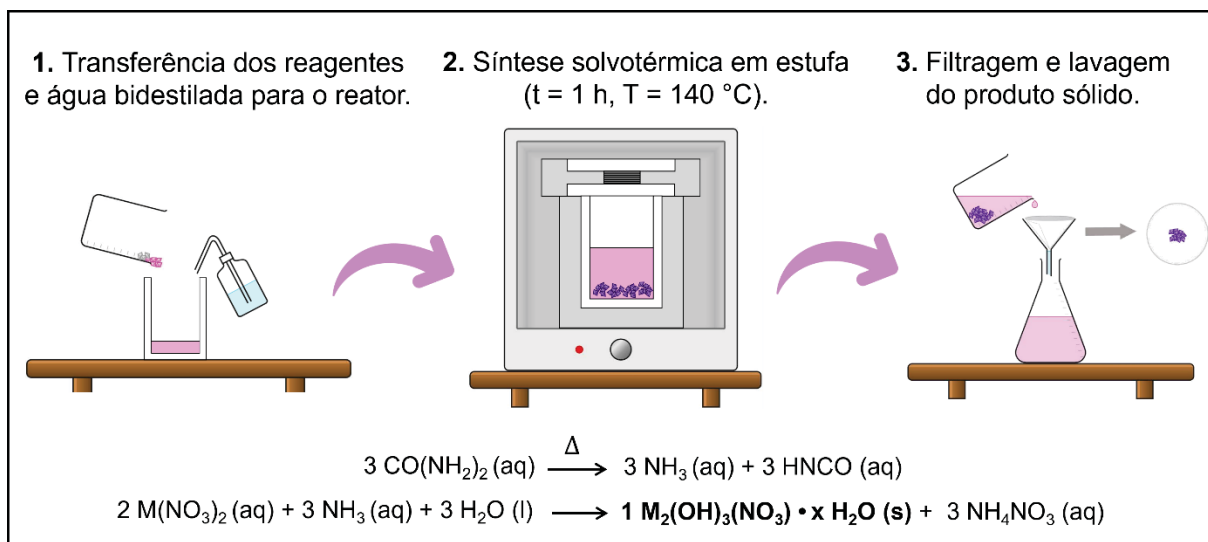
[Mn(TDFPP)O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>] correspondente ao rendimento igual a 19,51%. Após a reação de metalação, parte da metaloporfirina formada foi desmetalada, o que afetou o rendimento da síntese. Não é comum que isso ocorra, mas a massa de metaloporfirina obtida nessa etapa foi o suficiente para a sequência do trabalho.

### 3.3.2 Preparação de hidroxissais lamelares (HSL)

#### A- Método solvotérmico

##### Preparação do hidroxinitrato metálico (HNM<sup>2+</sup>/S) [69,70]

Em um reator de teflon hidrotérmico de 30 mL, adicionou-se 7,73 mmol do nitrato do metal(II) (onde, o íon de metal(II) pode ser cobalto, níquel, cobre ou zinco), 0,500 g (8,32 mmol) de ureia e 1,00 g (55,0 mmol) de água bidestilada. Em seguida, o reator foi colocado dentro de um frasco cilíndrico de aço inox com tampa rosqueada e na sequência foi colocado em uma estufa e mantido a uma temperatura de 140 °C por 1 h [69,70]. Após esse tempo obteve-se uma dispersão que foi filtrada, separando-se o sólido da solução sobrenadante, na qual, mediu-se o pH 10 (quando o metal(II) foi cobalto e níquel) ou pH 7 (quando o metal(II) foi cobre e zinco). O sólido resultante foi lavado por três vezes com água bidestilada, seco a 25 °C e posteriormente caracterizado por DRX, FTIR, MEV. A **Figura 20** apresenta uma representação esquemática do passo a passo dessa síntese. Os sólidos de cobalto(II), cobre(II), níquel(II) e zinco(II) foram denominados HNCu/S, HNCu/S, HNNi/S e HNZn/S, respectivamente. A **Tabela 3** apresenta as nomenclaturas, as massas e o rendimentos dos sólidos obtidos pelo método solvotérmico.



**Figura 20.** Representação esquemática da síntese do HSL pelo método solvotérmico e equações químicas das reações de decomposição térmica da ureia e formação do HSL.

### Preparação do hidroxidodecilssulfato metálico (HDM<sup>2+</sup>/S) [69,70]

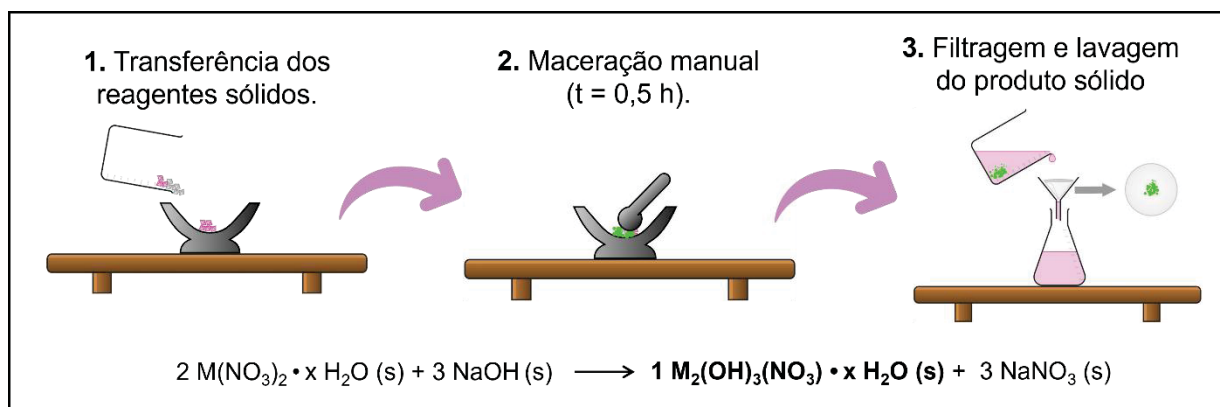
Os HSL dos diferentes íons de metal(II) contendo como ânion intercalante o íon dodecilssulfato foram preparados de maneira semelhante aos sólidos contendo ânion nitrato (Figura 20) empregando-se 7,73 mmol do nitrato do metal(II), 0,500 g (8,32 mmol) de ureia e 25 mL de uma solução aquosa de dodecilssulfato de sódio (0,300 mol L<sup>-1</sup>) [69,70]. Os sólidos de cobalto(II), cobre(II), níquel(II) e zinco(II) foram denominados HDCo/S, HDCu/S, HDNi/S e HDZn/S, respectivamente. A **Tabela 3** apresenta as nomenclaturas, as massas e os rendimentos dos sólidos obtidos pelo método hidrotérmico.

### B- Método mecanoquímico

#### Preparação do hidroxinitrato metálico (HNM<sup>2+</sup>/M) [72,73]

Em um almofariz de porcelana, adicionou-se aproximadamente 14,6 mmol do nitrato do metal(II) (onde, o íon do metal(II) pode ser: cobalto(II), níquel(II), cobre(II) ou zinco(II)) e 0,360 g (9,00 mmol) de hidróxido de sódio. Em seguida, utilizando um pistilo, os reagentes foram manualmente macerados por 30 minutos [72,73]. Obteve-se um sólido que foi lavado/decantado por três vezes com água bidestilada e seco a temperatura ambiente (25 °C) por 24 h sendo posteriormente caracterizado por DRX,

FTIR, MEV. A **Figura 21** mostra uma representação esquemática do passo a passo dessa síntese e os sólidos de cobalto (II), cobre(II), níquel(II) e zinco(II) foram denominados HNCo/M, HNCu/M, HNNi/M e HNZn/M, respectivamente. A **Tabela 3** apresenta as nomenclaturas, as massas e os rendimentos dos sólidos obtidos pelo método mecanoquímico.



**Figura 21.** Representação esquemática da síntese do HSL pelo método mecanoquímico e equação química da reação de formação do HSL.

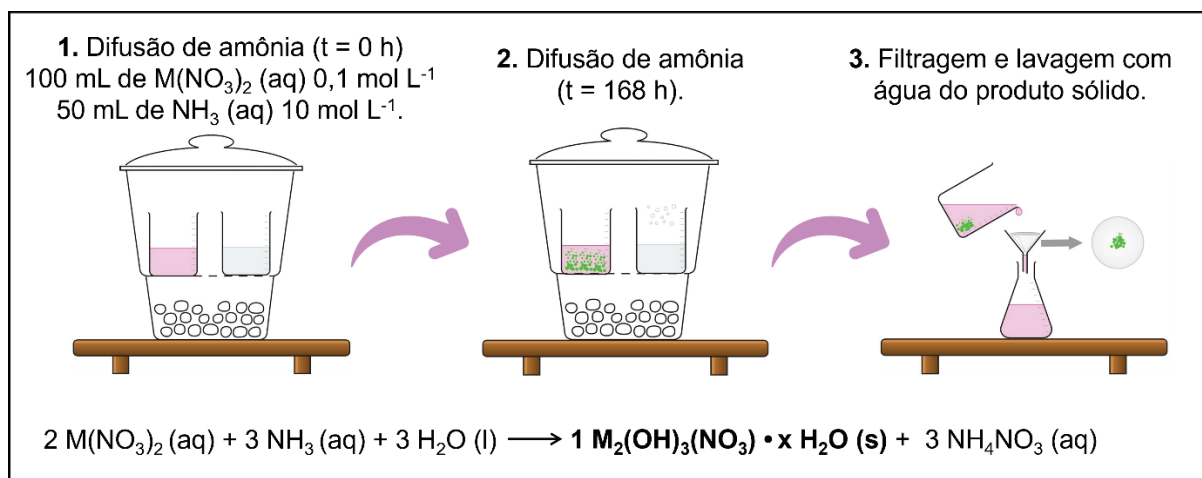
### Preparação do hidroxidodecilssulfato metálico ( $\text{HDM}^{2+}/\text{M}$ ) [72, 73]

Os HSL dos diferentes íons de metal(II) contendo como ânion intercalante o íon dodecilssulfato foram preparados de maneira semelhante aos sólidos contendo ânion nitrato (Figura 21) empregando-se aproximadamente 14,6 mmol do nitrato do metal(II), 0,360 g (9,00 mmol) de hidróxido de sódio e 2,16 g (7,50 mmol) de dodecilssulfato de sódio [72,73]. Os sólidos preparados foram posteriormente caracterizado por DRX, FTIR, MEV. Os sólidos de cobalto (II), cobre(II), níquel(II) e zinco(II) foram denominados HDCo/M, HDCu/M, HDNi/M e HDZn/M, respectivamente. A **Tabela 3** apresenta as nomenclaturas, as massas e os rendimentos dos sólidos obtidos pelo método mecanoquímico.

## C- Método de difusão de amônia

### Preparação do hidroxinitrato metálico (HNM<sup>2+</sup>/A) [71]

Em um dessecador de 2 L, adicionou-se um béquer de 200 mL contendo 100 mL de uma solução aquosa de nitrato de metal(II) (0,100 mol L<sup>-1</sup>) (onde, o metal(II) pode ser: cobalto(II), níquel(II), cobre(II) ou zinco(II)), além disso, adicionou-se outro béquer contendo 200 mL contendo 50 mL de uma solução de amônia aquosa (10 mol L<sup>-1</sup>). O dessecador foi então fechado e para que a difusão de vapor de amônia ocorresse por todo o ambiente. Esse processo perdurou por 1 dia para os sólidos de cobre e de zinco, e por 7 dias para os sólidos de cobalto e de níquel [71]. Observou-se que no béquer que continha o nitrato de metal(II) formou-se uma dispersão com precipitado de cores diversas dependendo do metal(II) usado. Após o tempo de reação, o dessecador foi aberto e a dispersão contendo o sólido desejado foi filtrada, separando o sólido da solução sobrenadante, na qual, mediu-se o pH 10 (quando metal(II) foi o cobalto e o níquel) ou pH 7 (quando o metal(II) foi cobre e zinco) [71]. O sólido resultante foi lavado/filtrado por três vezes com água bidestilada, seco a 25 °C e posteriormente caracterizado por DRX, FTIR, MEV. A **Figura 22** mostra uma representação esquemática do passo-a-passo dessa síntese e os sólidos preparados de cobalto(II), cobre(II), níquel(II) e zinco(II) foram denominados HNCo/A, HNCu/A, HNNi/A e HNZn/A, respectivamente. A **Tabela 3** apresenta as nomenclaturas, as massas e os rendimentos dos sólidos obtidos pelo método da difusão da amônia.



**Figura 22.** Representação esquemática da síntese do HSL pelo método de difusão controlada de amônia e equação química da reação de formação do HSL.



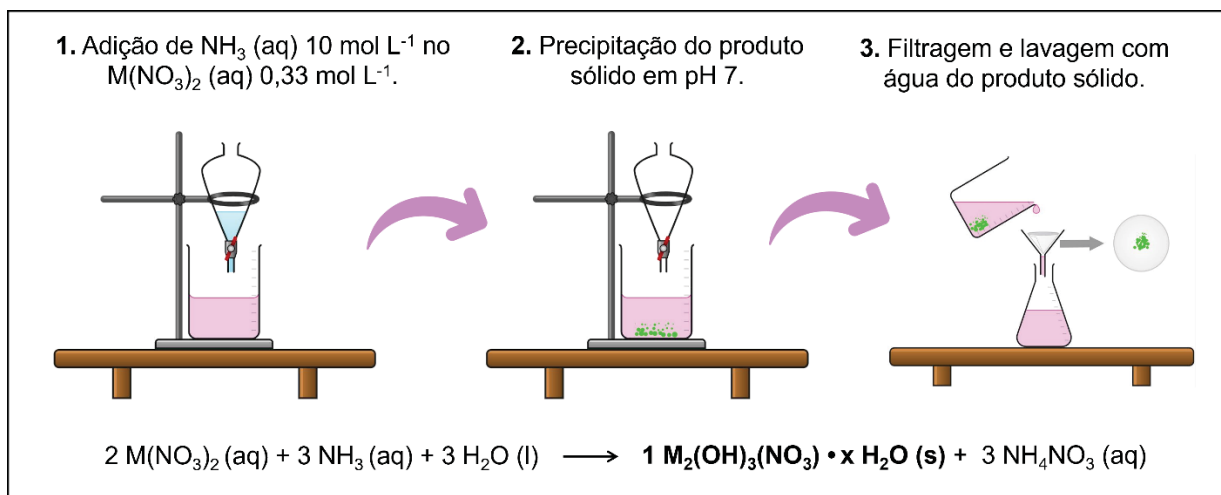
### **Preparação do hidroxidodecilssulfato (HDM<sup>2+</sup>/A) [71]**

Os HSL dos diferentes íons do metal(II) contendo como ânion intercalante o íon dodecilssulfato foram preparados de maneira semelhante aos sólidos contendo ânion nitrato (Figura 22) empregando-se 100 mL de uma mistura de soluções aquosas de dodecilssulfato de sódio ( $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ ) e nitrato de metal(II) ( $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ ). Além disso, adicionou-se outro béquer de 200 mL contendo 50 mL de uma solução de amônia aquosa ( $10 \text{ mol L}^{-1}$ ), então, manteve-se o dessecador fechado para a difusão de vapor de amônia por 7 dias [71]. O sólido resultante foi lavado/filtrado por três vezes com água bidestilada, seco a  $25^\circ\text{C}$  e posteriormente caracterizado por DRX, FTIR, MEV. Os sólidos de cobalto(II), cobre(II), níquel(II) e zinco(II) foram denominados HDCo/A, HDCu/A, HDNi/A e HDZn/A, respectivamente. A **Tabela 3** apresenta as nomenclaturas, as massas e rendimentos dos sólidos obtidos pelo método mecanoquímico.

### **D- Método de precipitação a pH crescente**

#### **Preparação do hidroxinitrato metálico (HNM<sup>2+</sup>/P) [74]**

Em um béquer de 200 mL, adicionou-se 25 mL de solução aquosa de nitrato do metal(II)  $0,33 \text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida, adicionou-se amônia aquosa 28% (m/v), gota a gota, até o pH da solução ser igual a 6,70. Manteve-se o sistema sob agitação magnética por 1 h a  $30^\circ\text{C}$  obtendo-se após esse tempo uma dispersão com precipitado de cores diversas dependendo do metal(II) usado que foi filtrada [74]. O sólido resultante foi lavado por três vezes com água bidestilada, seco a  $25^\circ\text{C}$  e posteriormente caracterizado por DRX, FTIR, MEV e MET. A Figura 23 mostra o passo a passo da síntese dos sólidos de cobalto(II), cobre(II), níquel(II) e zinco(II) que foram denominados HNCu/P, HNCu/P, HNNi/P e HNZn/P, respectivamente. A **Tabela 3** apresenta as nomenclaturas, as massas e os rendimentos dos sólidos obtidos pelo método de precipitação à pH crescente.



**Figura 23.** Representação esquemática da síntese do HSL pelo método de precipitação à pH crescente e reação química da reação de formação do HSL-

### Preparação do hidroxidodecilssulfato metálico ( $\text{HDM}^{2+}/\text{P}$ ) [74, 96-99]

Os HSL dos diferentes íons do metal(II) contendo como ânion intercalante o íon dodecilssulfato foram preparados de maneira semelhante aos sólidos contendo ânion nitrato empregando-se 25 mL de uma mistura de soluções aquosas de dodecilssulfato de sódio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e nitrato do metal(II)  $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  [96-99]. O sólido resultante foi lavado por três vezes com água bidestilada, seco a  $25^\circ\text{C}$  e posteriormente caracterizado por DRX, FTIR, MEV e MET. Os sólidos de cobalto (II), cobre(II), níquel(II) e zinco(II) foram denominados  $\text{HDCo}/\text{P}$ ,  $\text{HDCu}/\text{P}$ ,  $\text{HDNi}/\text{P}$  e  $\text{HDZn}/\text{P}$ , respectivamente. A **Tabela 3** apresenta as nomenclaturas, as massas e os rendimentos dos sólidos obtidos pelo método de precipitação à pH crescente.

### 3.3.3 Preparação dos hidróxidos duplos lamelares (HDL) [100]

Os sólidos de HDL de alumínio(III) e diferentes metais(II) foram preparados pelo método de precipitação a pH crescente (sólidos denominados de  $\text{HDL}/\text{M}^{2+}\text{Al}$  de diferentes metais – Tabela 3) [100]. Em um béquer de 200 mL, adicionou-se 20 mL uma solução aquosa preparada previamente contendo uma mistura de sais de nitrato de alumínio  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (10 mL) e nitrato do metal(II) de interesse  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  (10 mL). Em seguida, a essa solução foi adicionado gota a gota uma solução aquosa de hidróxido de sódio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  até se observar o pH constante igual a 9 [100]. O sistema foi mantido sob agitação magnética por 1 h a  $30^\circ\text{C}$  sendo obtido, após isso,

uma dispersão que na sequência foi centrifugada. O sólido resultante foi lavado/centrifugado por três vezes com água bidestilada, seco a 25 °C e posteriormente caracterizado por DRX, FTIR, MEV e MET. Os sólidos contendo como metais(II) os íons de cobalto (II), cobre(II), níquel(II) e zinco(II) foram denominados de HDL/CoAl, HDL/CuAl, HDL/NiAl e HDL/ZnAl, respectivamente.

A **Tabela 3** apresenta as nomenclaturas, as massas e os rendimentos de todos os sólidos lamelares preparados nesse trabalho.

**Tabela 3.** Detalhamento de informações experimentais obtidas na preparação dos compostos lamelares preparados nesse trabalho.

Nº	Sólido <sup>1</sup>	M <sup>2+</sup>	Ânion	Massa/ g	Rendimento <sup>2</sup> / %	Cor
1	HNCu/S	Co <sup>2+</sup>	nitrito	0,6792	76,07	Roxo
2	HNCu/S	Cu <sup>2+</sup>	nitrito	0,7592	99,86	Azul
3	HNNi/S	Ni <sup>2+</sup>	nitrito	0,7670	85,36	Verde
4	HNZn/S	Zn <sup>2+</sup>	nitrito	0,7494	78,86	Branco
5	HDCo/S	Co <sup>2+</sup>	DDS	0,0795	4,605	Azul
6	HDCu/S	Cu <sup>2+</sup>	DDS	0,2644	18,99	Azul
7	HDNi/S	Ni <sup>2+</sup>	DDS	0,1064	6,277	Verde
8	HDZn/S	Zn <sup>2+</sup>	DDS	0,1862	11,74	Branco
9	HNCu/M	Co <sup>2+</sup>	nitrito	0,4380	24,95	Marrom
10	HNCu/M	Cu <sup>2+</sup>	nitrito	0,3534	39,92	Azul
11	HNNi/M	Ni <sup>2+</sup>	nitrito	0,5345	31,04	Verde
12	HNZn/M	Zn <sup>2+</sup>	nitrito	0,6635	37,53	Branco
13	HDCo/M	Co <sup>2+</sup>	DDS	0,7250	21,63	Cinza
14	HDCu/M	Cu <sup>2+</sup>	DDS	0,7568	23,10	Azul
15	HDNi/M	Ni <sup>2+</sup>	DDS	0,9561	29,53	Verde
16	HDZn/M	Zn <sup>2+</sup>	DDS	0,7948	25,93	Branco
17	HNCu/A	Co <sup>2+</sup>	nitrito	0,6230	53,94	Verde
18	HNCu/A	Cu <sup>2+</sup>	nitrito	0,1651	16,80	Azul
19	HNNi/A	Ni <sup>2+</sup>	nitrito	0,1780	15,45	Verde
20	HNZn/A	Zn <sup>2+</sup>	nitrito	0,1907	16,07	Branco
21	HDCo/A	Co <sup>2+</sup>	DDS	1,3656	63,91	Verde
22	HDCu/A	Cu <sup>2+</sup>	DDS	0,6876	38,10	Azul
23	HDNi/A	Ni <sup>2+</sup>	DDS	0,5018	23,38	Verde
24	HDZn/A	Zn <sup>2+</sup>	DDS	0,3122	15,36	Branco
25	HNCu/P	Co <sup>2+</sup>	nitrito	0,7410	77,76	Verde
26	HNCu/P	Cu <sup>2+</sup>	nitrito	0,3401	35,78	Azul
27	HNNi/P	Ni <sup>2+</sup>	nitrito	0,9820	99,15	Verde
28	HNZn/P	Zn <sup>2+</sup>	nitrito	1,0964	100,00	Branco
29	HDCo/P	Co <sup>2+</sup>	DDS	0,0674	3,596	Verde
30	HDCu/P	Cu <sup>2+</sup>	DDS	1,3474	59,82	Azul
31	HDNi/P	Ni <sup>2+</sup>	DDS	1,1198	98,01	Verde
32	HDZn/P	Zn <sup>2+</sup>	DDS	0,6479	40,28	Branco
33	HDL/CoAl	Co <sup>2+</sup>	nitrito	0,6393	92,66	Rosa
34	HDL/CuAl	Cu <sup>2+</sup>	nitrito	0,6483	91,51	Azul
35	HDL/NiAl	Ni <sup>2+</sup>	nitrito	0,6835	99,21	Verde
36	HDL/ZnAl	Zn <sup>2+</sup>	nitrito	0,4622	68,00	Branco

<sup>1</sup>Nos sólidos de HSL, **S** = método solvotérmico, **M** = método mecanoquímico, **A** = método da difusão de amônia. **P** = método de precipitação a pH crescente <sup>2</sup>DDS = ânion intercalante é o dodecilssulfato. <sup>2</sup>O rendimento da preparação dos sólidos foi calculado com base na quantidade de matéria de reagente nitrito do metal(II) utilizado e na quantidade de matéria do metal presente no sólido que foi obtido. Ou seja, utilizando a seguinte equação:  $R (\%) = \frac{n \text{ (metal no produto)}}{n \text{ (metal no reagente)}} \times 100$ .

### 3.3.4 Avaliação da adsorção de piridina nos sólidos lamelares preparados

O sólido lamelar (sejam os HSL sejam os HDL preparados) previamente seco em estufa a 60 °C por 24 h e armazenado em dessecador com sílica gel sob vácuo por 24 h. Cerca de 0,100 g do sólido foi colocado em um béquer que foi levado a um dessecador de 2 L limpo e seco, contendo apenas um béquer de 100 mL com 50 mL de piridina. O dessecador fechado foi mantido por 24 h para a interação do vapor de piridina com o sólido lamelar. Na sequência, o sólido resultante desse processo foi retirado do dessecador e caracterizado por FTIR [101-105].

### 3.3.5 Imobilização da MnP tetraaniônica $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDCSPP})\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3]$ nos sólidos suportes preparados [29-48]

Em um balão de fundo redondo de 200 mL, adicionou-se 0,200 g do sólido suporte (os HSL preparados ou HDL) e 10 mL de solução metanólica da  $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDCSPP})\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3]$  na concentração de  $1,71 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . O sistema foi mantido em banho de ultrassom por 6 h a 25 °C sendo obtido após esse tempo uma dispersão vermelha. A dispersão foi centrifugada e o sólido vermelho isolado foi lavado/centrifugado exaustivamente com metanol, seco a 25 °C e caracterizado por UVVIS, FTIR e DRX. A solução sobrenadante da imobilização e as soluções de lavagens foram recolhidas quantitativamente e analisadas por UVVIS para a posterior determinação do valor de *loading* da MP nos suportes (quantidade de matéria de MP imobilizada por massa (g) do suporte) [29-48].

### 3.3.6 Reações catalíticas de oxidação do cicloexano [33-48]

A MnP, os sólidos suportes e os sólidos preparados pela imobilização da MnP nos sólidos suportes foram avaliados como catalisadores na reação de oxidação do cicloexano utilizando o iodosilbenzeno (PhIO) como doador de oxigênio e acetonitrila como solvente. Nessas reações catalíticas foi utilizada a proporção molar de 1:20:2000 (catalisador/oxidante/substrato) bem como temperatura ambiente e 1 h de reação [33-48].

### **A- Catálise homogênea utilizando a MnP [33-48]**

O método padrão empregado em todas as reações catalíticas de oxidação do cicloexano pode ser exemplificado pelo procedimento a seguir. Em um frasco de vidro de reação de 1,5 mL adicionou-se 0,0001 g da MnP e 0,001 g do iodosilbenzeno quando se adotou a proporção molar 1:200:2000 (catalisador/oxidante/substrato) ou 0,0001 g do iodosilbenzeno quando se adotou a proporção molar 1:20:2000 (catalisador/oxidante/substrato), 5 µL do cicloexano e 495 µL de acetonitrila [33-48]. A reação foi mantida sob agitação magnética, ausência de luz, temperatura de 25 °C, por 1 h. Na sequência, adicionou-se ao frasco de reação 100 µL de solução do inibidor sulfito de sódio preparada em acetonitrila. A solução da reação foi extraída para um balão volumétrico de 2 mL que foi avolumado com acetonitrila. Uma alíquota de 500 µL da solução da reação foi misturada com 25 µL de solução do padrão interno (*n*-octanol em acetonitrila,  $c = 1,2362 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) e a solução resultante foi analisada por cromatografia gasosa e os produtos e subprodutos da reação e padrão determinados quantitativamente pela método analítica de padronização interna [33-48]. As reações catalíticas foram realizadas em triplicatas.

### **B- Catálise heterogênea [33-48]**

O método padrão geral empregado para investigação da atividade catalítica dos sólidos preparados é descrito a seguir. Em um frasco de reação de 1,5 mL adicionou-se 10 mg do catalisador sólido (por exemplo, HSL/MnP) e 0,0002 g do iodosilbenzeno, adotando a proporção molar 1:20:2000 (catalisador/oxidante/substrato), 10 µL do cicloexano e 490 µL de acetonitrila. A reação foi mantida sob agitação magnética, ausência de luz, temperatura de 25 °C, por 1 h [33-48]. Na sequência, adicionou-se ao frasco de reação 100 µL do inibidor sulfito de sódio, a solução sobrenadante da reação foi extraída e o sólido catalisador lavado/centrifugado por 3 vezes com alíquotas de 200 µL de acetonitrila. Todos os extratos de lavagem bem como o sobrenadante da reação foram armazenados em um balão volumétrico de 2 mL e avolumado com acetonitrila. Na sequência, uma solução resultante da mistura de uma alíquota de 500 µL da solução do balão e 25 µL da solução de padrão interno (*n*-octanol em acetonitrila,  $C = 1,2362 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) foi preparada e analisada por cromatografia gasosa para a detecção e quantificação dos produtos e subprodutos da reação empregando o método analítico da padronização interna [33-48].

Também foram realizadas reações controle sem catalisador (apenas oxidante, substrato e solvente) bem como só com os sólidos suporte como catalisador, nas mesmas condições citadas acima. Todas as reações catalíticas foram realizadas em ao menos triplicatas.

### **C- Catalise heterogênea (Reusos) [33-48]**

O método padrão geral empregado para investigação da atividade catalítica dos sólidos recuperados após a catálise é descrito a seguir. O sólido que foi usado na reação de oxidação do cicloexano com PhIO foi recuperado por centrifugação e foi lavado por três vezes com alíquotas de 500 µL de acetonitrila, em seguida, seco a 25 °C por 24 h [33-48]. Então, esse sólido foi reutilizado como catalisador seguindo o método descrito no seu primeiro uso.

#### **3.3.7 Reações catalíticas de acetalização da cicloexanona com metanol**

##### **A- Catálise homogênea**

O método padrão geral empregado para investigação da atividade catalítica dos sólidos preparados é descrito a seguir. Em um frasco de reação de 1,5 mL adicionou-se 0,2 mg do catalisador MnP, 10 µL da cicloexanona e 1,00 mL do metanol. A reação foi mantida sob agitação magnética, aberto a luz, temperatura de 55 °C, por 2 h [78]. Na sequência, a solução da reação foi extraída e armazenada em um balão de 2 mL e avolumado com acetonitrila. Na sequência, uma solução resultante da mistura de uma alíquota de 500 µL da solução do balão e 10 µL da solução de padrão interno (*n*-octanol em acetonitrila,  $C = 1,2362 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) foi preparada e analisada por cromatografia gasosa para a detecção e quantificação dos produtos e subprodutos da reação empregando o método analítico da padronização interna [78].



## **B- Catálise heterogênea [51,78]**

O método padrão geral empregado para investigação da atividade catalítica dos sólidos preparados é descrito a seguir. Em um frasco de reação de 1,5 mL adicionou-se 10 mg do catalisador sólido HSL, 10 µL da cicloexanona e 1,00 mL do metanol. A reação foi mantida sob agitação magnética, aberto a luz, temperatura de 55 °C, por 2 h [78]. Na sequência, a solução sobrenadante da reação foi extraída e o sólido catalisador lavado por 3 vezes com alíquotas de 100 µL de acetonitrila. Todos os extratos de lavagem bem como o sobrenadante da reação foram armazenados em um balão de 2 mL e avolumado com acetonitrila. Na sequência, uma solução resultante da mistura de uma alíquota de 500 µL da solução do balão e 10 µL da solução de padrão interno (*n*-octanol em acetonitrila,  $C = 1,2362 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) foi preparada e analisada por cromatografia gasosa para a detecção e quantificação dos produtos e subprodutos da reação empregando o método analítico da padronização interna [78].

## **C- Catalise heterogênea (Reusos) [78]**

O método padrão geral empregado para investigação da atividade catalítica dos sólidos recuperados após a catálise é descrito a seguir. O sólido que foi usado na reação de acetalização da cicloexanona com metanol foi recuperado por centrifugação e foi lavado/centrifugado por três vezes com alíquotas de 500 µL de acetonitrila, em seguida, seco a 25 °C por 24 h [78]. Então, esse sólido foi reutilizado como catalisador, assim como foi descrito no seu primeiro uso.

### **3.3.8 Reações catalíticas sequenciais**

#### **A- Reações do tipo Tandem assistida [51,52]**

Os sólidos preparados pela imobilização da MnP nos sólidos suportes foram avaliados como catalisadores em uma reação do tipo Tandem assistida, tal reação sequencial envolve duas etapas de processo, a oxidação do cicloexano a cicloexanona e a acetalização da cicloexanona com metanol [51,52].

A reação de oxidação do cicloexano foi realizada utilizando o iodosilbenzeno (PhIO) como doador de oxigênio, acetonitrila como solvente e com proporção molar

de 1:20:2000 (catalisador/oxidante/substrato), ausência de luz, a temperatura de 25°C por 1h. Enquanto, a reação de acetalização foi realizada na condição experimental de 10 mg do catalisador sólido,  $0,66 \cdot 10^{-3}$  mol do substrato cicloexanona, 1,00 mL do metanol, aberto a luz, a temperatura de 55 °C por 2 h [20,51,78].

O método padrão geral empregado para investigação da atividade catalítica dos sólidos preparados é descrito a seguir. Em um frasco de reação de 1,5 mL adicionou-se cerca de 10 mg do catalisador sólido lamelar e 0,10 mg do iodosilbenzeno adotando-se a proporção molar 1:20:2000 (catalisador/oxidante/substrato), 5 µL do cicloexano e 495 µL de acetonitrila. A reação foi mantida sob agitação magnética, ausência de luz, temperatura de 25 °C, por 1 h [20,51]. Na sequência, adicionou-se ao frasco de reação 1,00 mL de metanol e manteve-se a reação sob agitação magnética, aberta a luz, temperatura de 55 °C por mais 2 h [51,78]. Então, em seguida, a solução sobrenadante da reação foi extraída e o sólido catalisador lavado por 3 vezes com alíquotas de 100 µL de acetonitrila. Todos os extratos de lavagem bem como o sobrenadante da reação foram armazenados em um balão de 2,0 mL e avolumado com acetonitrila. Na sequência, uma solução resultante da mistura de uma alíquota de 500 µL da solução do balão e 10 µL da solução de padrão interno (n-octanol em acetonitrila,  $C = 1,23 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>) foi preparada e analisada por cromatografia gasosa para a detecção e quantificação dos produtos e subprodutos da reação empregando o método analítico da padronização interna [51].

## **B- Outras reações do tipo Tandem assistida**

Alguns dos sólidos de HSL (HNNi/M, HNNi/P, HNCu/M, HNCu/P, HNZn/M e HNZn/P) foram também avaliados como catalisadores em uma reação do tipo Tandem assistida. Tal reação sequencial envolve duas etapas de processo, a oxidação do cicloexanol a cicloexanona e a acetalização da cicloexanona com metanol.

O método padrão geral empregado para investigação da atividade catalítica dos sólidos preparados é descrito a seguir. Em um frasco de reação de 1,5 mL adicionou-se cerca de 10 mg do catalisador sólido lamelar e 0,10 mg do iodosilbenzeno adotando-se a proporção molar 1:20:2000 (catalisador/oxidante/substrato), 6 µL do cicloexanol e 495 µL de acetonitrila. A reação foi mantida sob agitação magnética, ausência de luz, temperatura de 25 °C, por 1 h [106-108]. Na sequência, adicionou-se ao frasco de reação 1,00 mL de metanol e manteve-se a reação sob agitação

magnética, aberta a luz, temperatura de 55 °C por mais 2 h [78]. Então, em seguida, a solução sobrenadante da reação foi extraída e o sólido catalisador lavado por 3 vezes com alíquotas de 100 µL de acetonitrila. Todos os extratos de lavagem bem como o sobrenadante da reação foram armazenados em um balão de 2,0 mL e avolumado com acetonitrila. Na sequência, uma solução resultante da mistura de uma alíquota de 500 µL da solução do balão e 10 µL da solução de padrão interno (n-octanol em acetonitrila,  $C = 1,23 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) foi preparada e analisada por cromatografia gasosa para a detecção e quantificação dos produtos e subprodutos da reação empregando o método analítico da padronização interna [51,52].

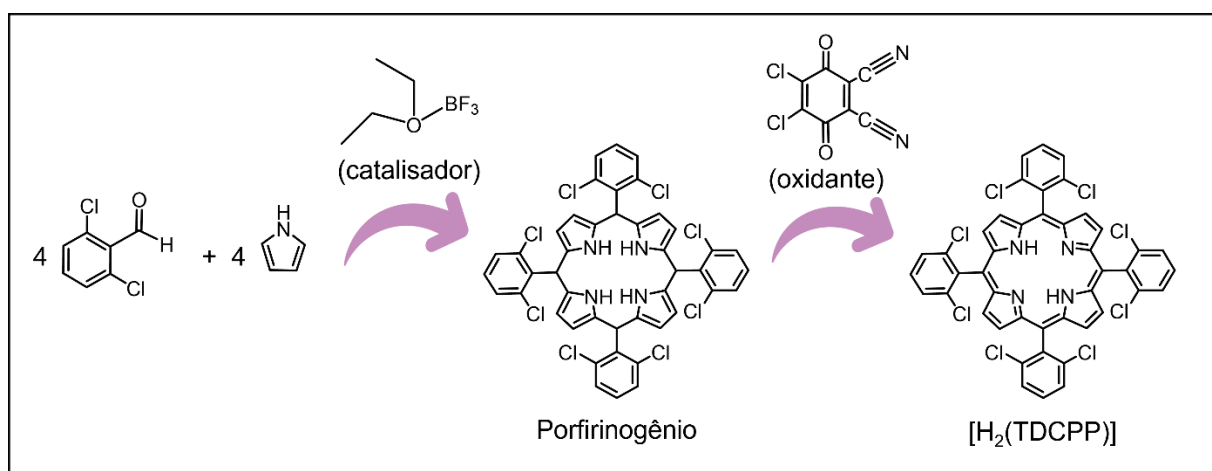
### **C- Catalise sequencial (Reusos) [51]**

O método padrão geral empregado para investigação da atividade catalítica dos sólidos recuperados após a catálise é descrito a seguir. O sólido que foi usado na reação de sequencial foi recuperado por centrifugação e foi lavado por três vezes com alíquotas de 500 µL de acetonitrila, em seguida, seco a 25 °C por 24 h. Então, esse sólido foi reutilizado como catalisador, assim como foi descrito no seu primeiro uso [51].

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Síntese da porfirina base livre [H<sub>2</sub>(TDCPP)]

A porfirina base livre [H<sub>2</sub>(TDCPP)] foi sintetizada pelo método de Lindsay *et al.* [15] (**Figura 24**), no qual, se realiza a reação de condensação do 2,6-diclorobenzaldeído com o pirrol, catalisada por um ácido de Lewis, por exemplo, o eterato de trifluoreto de boro, para a formação do intermediário de reação tetrapirrolmetano. Então, com a condensação intermolecular desse intermediário se obtém o porfirinogênio. Por fim, por meio da reação de oxidação do porfirinogênio com o oxidante 2,6-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona obtém-se a porfirina base livre [H<sub>2</sub>(TDCPP)] [15-20].



**Figura 24.** Representação esquemática da síntese da porfirina base livre [H<sub>2</sub>(TDCPP)].

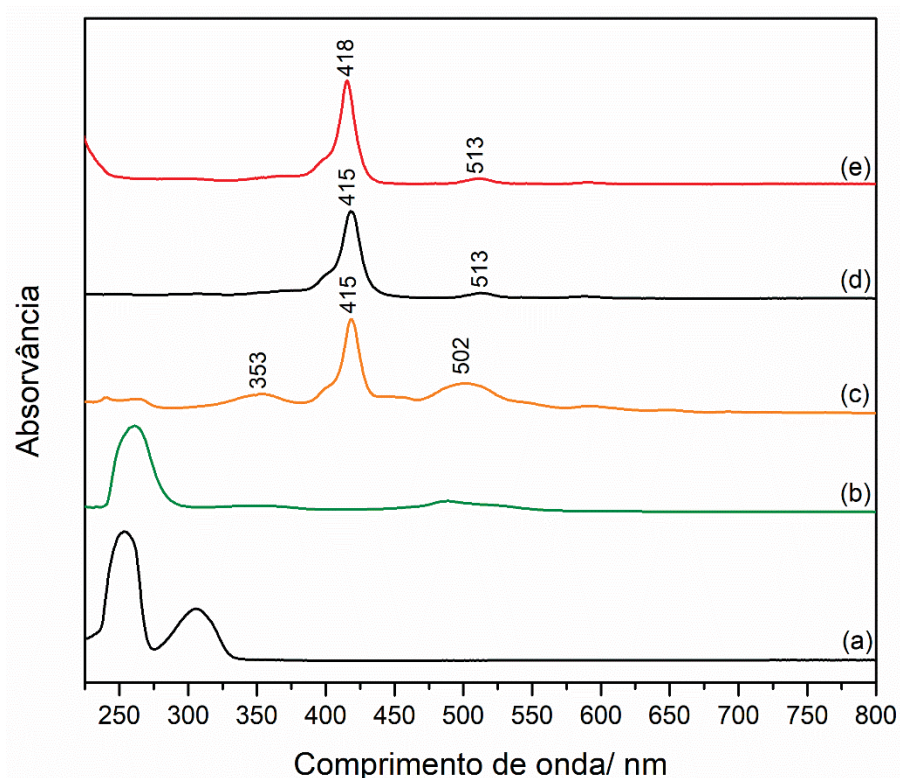
A porfirina base livre [H<sub>2</sub>(TDCPP)] que foi sintetizada nesse trabalho apresenta as bandas típicas dessa classe de compostos. O espectro eletrônico dessa porfirina (**Figura 25d**), diferentemente dos espectros das espécies precursoras (**Figura 25 a-c**), mostrou uma banda intensa (Soret) em 418 nm que foi atribuída a transição eletrônica entre os orbitais  $a_{1u} \rightarrow b_{2g}$ . Além disso, também se observou um conjunto de 4 bandas de intensidade moderada (Qs) na região de 450 nm a 700 nm atribuídas a transições eletrônicas de menor energia que ocorrem do orbital  $b_{1u}$  para os estados eletrônicos vibracionais dos orbitais  $b_{2g}$  e  $b_{3g}$  [18,19,26].

A porfirina [H<sub>2</sub>(TDCPP)] também foi caracterizada por RMN <sup>1</sup>H (**Figura 26**). O espectro apresenta o sinal em 7,8 ppm referente ao deutério do solvente (clorofórmio deuterado), o sinal em 7,26 ppm (s, 4H) atribuído aos átomos de hidrogênio em

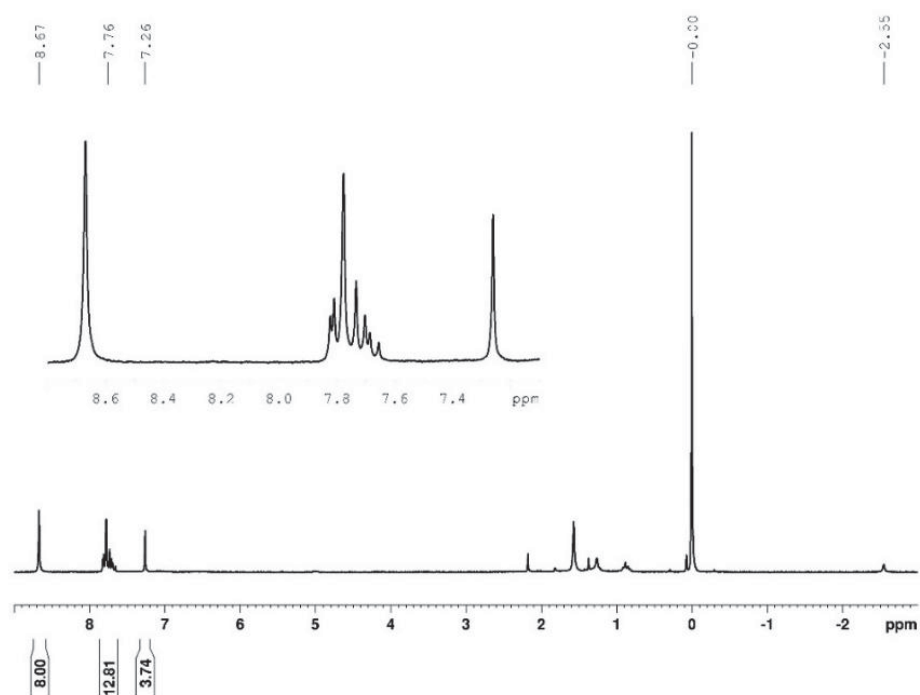
posições *para* nos substituintes meso fenila do macrociclo porfirínico, o sinal na região entre 7,60 e 7,90 ppm (m, 8H) atribuído aos átomos de hidrogênio em posições meta do grupo meso fenila substituintes do macrociclo porfirínico, além do sinal em 8,67 ppm (s, 8H) atribuído aos átomos de hidrogênio em posições  $\beta$ -pirrólicas no macrociclo porfirínico. Os resultados dessa caracterização sugerem que a porfirina base livre [H<sub>2</sub>(TDCPP)] foi obtida com alto grau de pureza, devido à ausência no espectro registrado de outros sinais que pudessem ser caracterizados como a presença de impurezas [18,19,109].

O espectro vibracional no infravermelho FTIR da porfirina base livre [H<sub>2</sub>(TDCPP)] (**Figura 27a**) apresenta também as bandas típicas referentes ao esqueleto carbônico do macrociclo porfirínico (**Tabela 4**), assim como, apresenta uma banda em 1650 cm<sup>-1</sup> atribuída a deformação angular da ligação N-H indicando a protonação dos nitrogênios pirrólicos desse macrociclo [18-20,110].

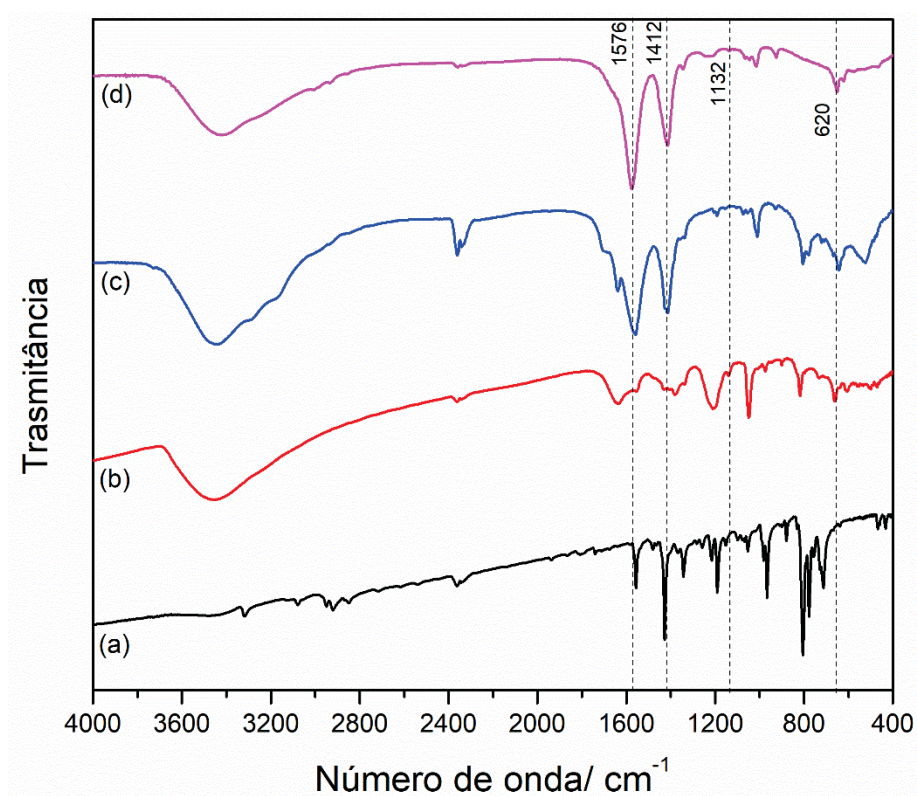
Tais evidências espectroscópicas confirmam a preparação do ligante porfirina base livre [H<sub>2</sub>(TDCPP)].



**Figura 25.** Espectros eletrônicos na região do UVVIS das soluções em solvente clorofórmio dos seguintes compostos: (a) mistura de 2,6- diclorobenzaldeído e pirrol, (b) porfirinogênio da porfirina [H<sub>2</sub>(TDCPP)], (c) mistura de [H<sub>2</sub>(TDCPP)] e polipirrol, (d) porfirina [H<sub>2</sub>(TDCPP)] e (e) porfirina aniônica [H<sub>2</sub>(TDCSPP)].



**Figura 26.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto  $[\text{H}_2(\text{TDCPP})]$  em clorofórmio.



**Figura 27.** Espectros vibracionais no infravermelho dos compostos: (a)  $[\text{H}_2(\text{TDCPP})]$ , (b)  $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$ , (c)  $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDCPP})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)]$  e (d)  $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDCSPP})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)]$ .



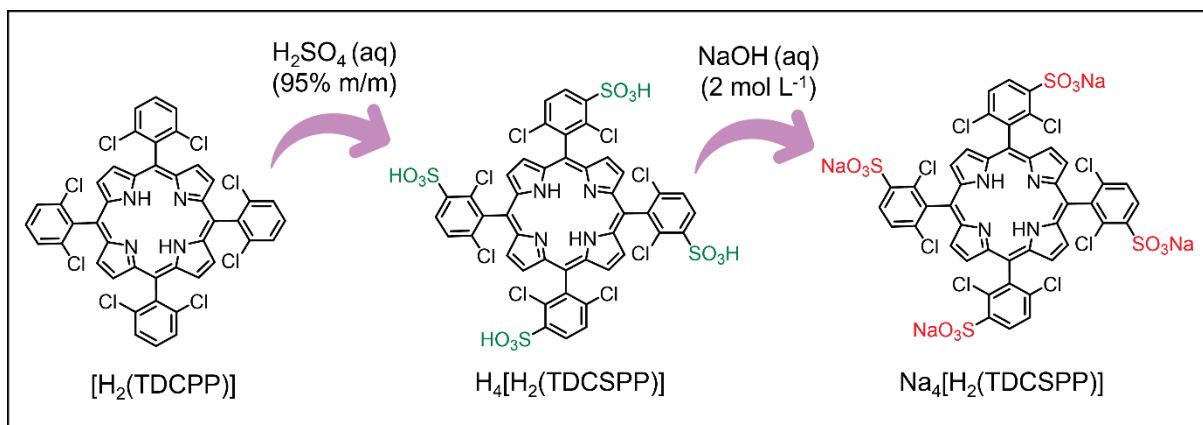
**Tabela 4.** Atribuição das principais bandas vibracionais referentes ao esqueleto carbônico das porfirinas sintetizadas nesse trabalho [18-20,110].

Número de onda/ $\text{cm}^{-1}$	Atribuição
1587	Deformação angular C=C no anel
1552	Deformação angular C=C no anel
1466	Deformação axial R'-CH-R"
1338	Deformação axial C-N
1153	Deformação C-H no plano do anel
1075	Deformação C-H no plano do anel
1004	Deformação angular C=C no anel
962	Deformação C-H fora do plano do anel
798	Deformação C-H fora do plano do anel
777	Deformação C-H <i>trans</i> CH fora do plano
713	Deformação C-H <i>cis</i> CH fora do plano

#### 4.2 Sulfonação da porfirina base livre [ $\text{H}_2(\text{TDCPP})$ ]

A porfirina [ $\text{H}_2(\text{TDCPP})$ ] foi submetida a reação de sulfonação seguindo-se o método de Turk *et al.* [94] (**Figura 28**). Nesse método, realizou-se a reação da porfirina base livre [ $\text{H}_2(\text{TDCPP})$ ] com ácido sulfúrico fumegante para a substituição eletrofílica aromática de hidrogênios fenílicos do anel macrocíclo porfirínico por grupos sulfonatos ( $-\text{SO}_3^-$ ). Com a sulfonação da porfirina neutra [ $\text{H}_2(\text{TDCPP})$ ] foi obtida a porfirina protonada  $\text{H}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$ . Então, após a reação de sulfonação, a solução ácida da porfirina base livre sulfonada foi neutralizada com uma solução aquosa de hidróxido de sódio, o que pode ter conferido aos seus grupos sulfonatos contra cátions sódio, possivelmente resultando na porfirina  $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$  [94].





**Figura 28.** Representação esquemática da reação de sulfonação da porfirina base livre  $\text{[H}_2\text{(TDCPP)]}$  para a obtenção da porfirina base livre tetraaniônica  $\text{Na}_4\text{[H}_2\text{(TDCSPP)]}$ .

A porfirina sulfonada  $\text{Na}_4\text{[H}_2\text{(TDCSPP)]}$  foi caracterizada por espectroscopia eletrônica na região do UVVIS. O espectro dessa porfirina (**Figura 24e**) apresentou uma banda intensa (Soret) na região de 415 nm que pode ser atribuída a transição eletrônica entre os orbitais  $a_{1u} \rightarrow b_{2g}$  semelhante ao que foi observado para a porfirina base livre neutra  $\text{[H}_2\text{(TDCPP)]}$  [18-20,26,94].

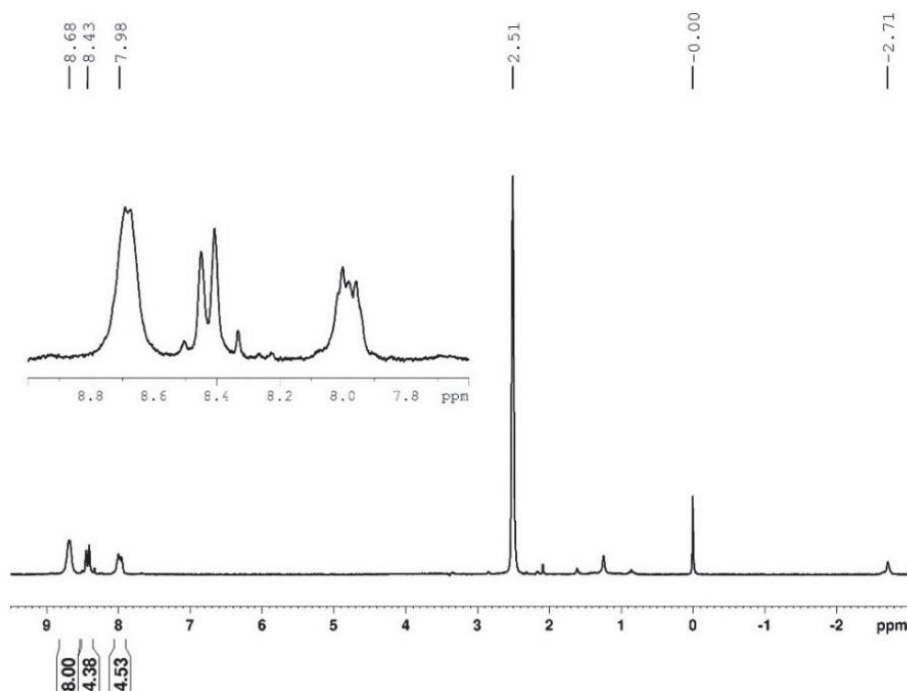
Além disso, também se observou um conjunto de 2 bandas de intensidade moderada (Qs) na região de 450 nm a 700 nm atribuídas a transições eletrônicas do orbital  $b_{1u}$  para os estados eletrônicos vibracionais dos orbitais  $b_{2g}$  e  $b_{3g}$ . Com a sulfonação da porfirina neutra  $\text{[H}_2\text{(TDCPP)]}$  se tem a inserção de grupos retiradores de densidade eletrônica e volumosos, os grupos sulfonatos, no anel macrociclo porfirínico, o que pode proporcionar a modificação da simetria da porfirina e, consequentemente, a simplificação do espectro eletrônico com a diminuição da quantidade de bandas de intensidade moderada (Q). Essa modificação espectral após a sulfonação já foi descrita na literatura [26,94].

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  da porfirina base livre  $\text{Na}_4\text{[H}_2\text{(TDCSPP)]}$  (**Figura 29**) apresenta um sinal na região entre 7,8 e 8,1 ppm (m, 4H) que pode ser atribuído aos átomos de hidrogênio em posições *meta* nos grupos substituintes *meso* fenila do macrociclo porfirínico. Além disso, o sinal na região entre 8,3 e 8,6 ppm (m, 4H) pode ser atribuído aos átomos de hidrogênio em posições *para* nos grupos substituintes *meso* fenila do macrociclo porfirínico e o sinal na região entre 8,6 e 8,8 ppm (m, 8H) atribuído aos átomos de hidrogênio em posições  $\beta$ -pirrólicas no macrociclo porfirínico [109].

Os resultados dessa técnica de caracterização sugerem que quatro átomos de hidrogênio em posições *meta* nos grupos substituintes *meso* fenila do macrociclo porfirínico foram substituídos, provavelmente, por grupos sulfonato, como era o objetivo utilizando a metodologia empregada, indicando a tetrassulfonação da porfirina base livre  $[H_2(TDCPP)]$  resultando na porfirina base livre tetrassulfonada  $Na_4[H_2(TDCSPP)]$  [109].

Além disso, não foram observados nos espectros sinais devido aos hidrogênios de grupamentos ácidos sulfônicos ( $SO_3H$ ), isso sugere que esses grupos funcionais foram devidamente neutralizados com a solução aquosa de hidróxido de sódio e podem ter sido formados os grupamentos sulfonatos ( $SO_3Na$ ) com contra cátion sódio o que confirma a fórmula  $Na_4[H_2(TDCSPP)]$  [94].

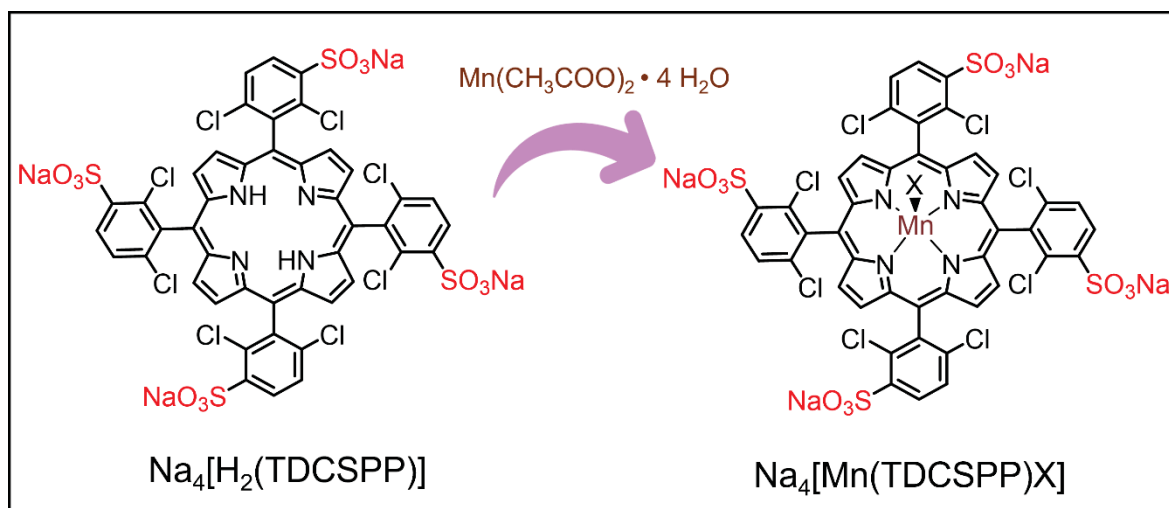
O espectro vibracional no infravermelho FTIR da porfirina sulfonada  $Na_4[H_2(TDCSPP)]$  (**Figura 26b**) mostrou o conjunto de bandas em  $1132\text{ cm}^{-1}$  e  $621\text{ cm}^{-1}$  referente a vibrações S-O dos grupos sulfonatos indicando o sucesso da reação de sulfonação a que foi submetida a porfirina  $[H_2(TDFPP)]$  para a obtenção desse composto (Tabela 4) [94,110].



**Figura 29.** Espectro de RMN  $^1H$  do composto  $[H_2(TDCSPP)]$  em metanol.

### 4.3 Metalação das porfirinas base livre [H<sub>2</sub>(TDCPP)] e [H<sub>2</sub>(TDFPP)]

As metaloporfirinas [Mn(TDCPP)] (MnP1) e [Mn(TDCSPP)] (MnP2) (**Figura 30**) foram obtidas pela reação de metalação das porfirinas base livre [H<sub>2</sub>(TDCPP)] e [H<sub>2</sub>(TDCSPP)] com o sal acetato de manganês em solvente N,N-dimetilformamida. No método de metalação, os íons acetato (provenientes do sal acetato de manganês) e o solvente N,N-dimetilformamida atuam como base de Brønsted-Lowry para desprotonar os átomos de nitrogênio amínicos da porfirina base livre, o que facilita a inserção do manganês na cavidade porfirínica e consequentemente a formação do composto de coordenação [95].



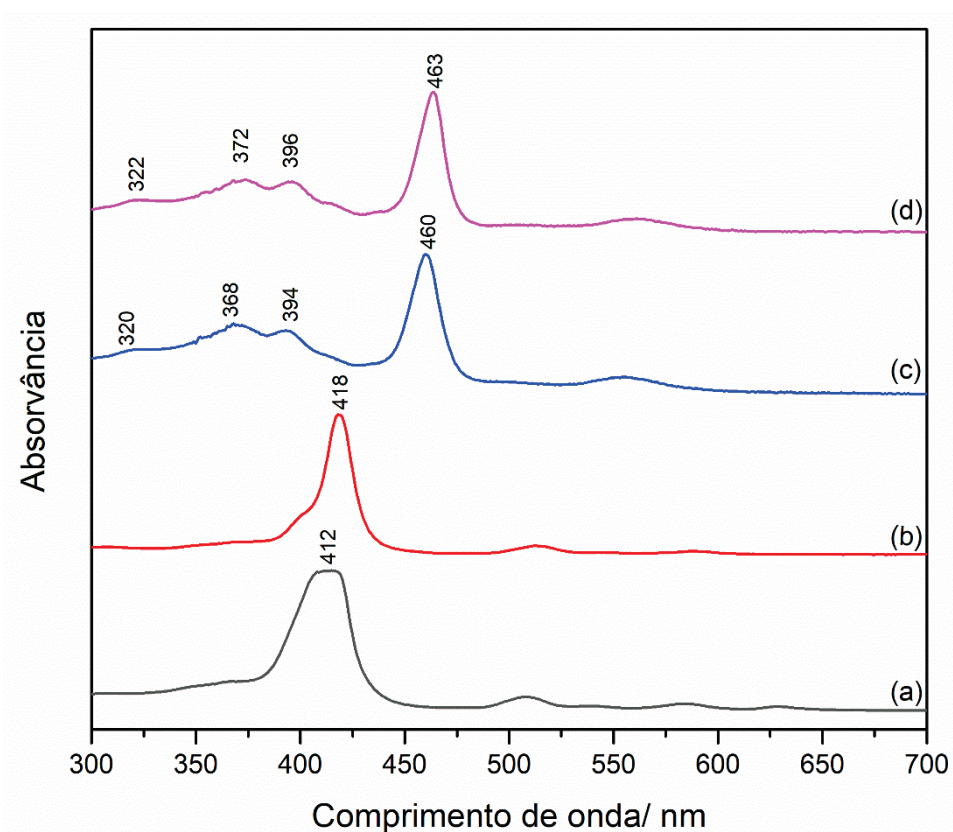
**Figura 30.** Representação esquemática da reação de metalação da porfirina base livre [H<sub>2</sub>(TDCSPP)] para a obtenção da metaloporfirina tetraaniônica Na<sub>4</sub>[Mn(TDCSPP)X], onde X pode ser ânion acetato.

Com a coordenação do íon de manganês(III) no macrociclo porfirínico ocorre o aumento de simetria de D<sub>2h</sub> para D<sub>4h</sub> na molécula. Além disso, ocorre uma mudança de simetria dos orbitais de fronteira, sendo que os orbitais HOMO passam a ter simetria a<sub>1u</sub> e a<sub>2u</sub> e os orbitais LUMO passam a ser duplamente degenerados com simetria e<sub>g</sub> (**Figura 4**) [26].

O espectro eletrônico da MnP1 (**Figura 31d**) apresentou a banda Soret em 463 nm com deslocamento batocrômico em relação a porfirina base livre (banda Soret em 418 nm) atribuída à transição eletrônica do orbital de simetria a<sub>1u</sub> ao orbital de simetria e<sub>g</sub> (a<sub>1u</sub> → e<sub>g</sub>) [18-20,26].

Outro efeito da maior simetria da MnP1 em comparação a porfirina base livre é a diminuição da quantidade de bandas Qs, pois o espectro passa a apresentar apenas duas bandas Qs na região de 450 nm a 700 nm atribuídas as transições eletrônicas de orbitais de simetria  $a_{2u}$  para os estados eletrônicos vibracionais dos orbitais de simetria  $e_g$ . Além disso, no espectro eletrônico da MnP observa-se três bandas em 322 nm, 372 nm e 396 nm devido a transferência de carga ligante-metal (TCLM) o que também é um indicativo da obtenção do composto de coordenação [18-20,26].

Além disso, o espectro da MnP2 (**Figura 31c**) apresentou banda Soret em 461 nm com deslocamento batocrômico em relação a porfirina base livre (banda Soret em 412 nm). O espectro da MnP2 mostrou três bandas em 320 nm, 368 nm e 394 nm atribuída a transferência de carga metal-ligante (TCML), indicando a formação do composto de coordenação, de modo similar ao observado para o composto MnP1 [18-20,26].



**Figura 31.** Espectros eletrônicos na região do UVVIS das soluções dos seguintes compostos: (a) porfirina neutra [H<sub>2</sub>(TDFPP)] e (b) porfirina neutra [H<sub>2</sub>(TDCPP)] em solvente clorofórmio; (c) metaloporfirina [Mn(TDFPP)] e (d) metaloporfirina [Mn(TDCPP)] em solvente metanol.

O espectro vibracional no infravermelho FTIR das metaloporfirinas [Mn(TDCPP)] (MnP1) e [Mn(TDCSPP)] (MnP2) (**Figura 27c e 27d**, respectivamente) apresenta bandas atribuídas ao esqueleto carbônico da porfirina e se nota a ausência de bandas referente a deformação axial da ligação N-H, o que indica que os átomos de nitrogênio pirrólicos da porfirina foram necessariamente desprotonados para a coordenação desse macrociclo com o íon metálico. O espectro de infravermelho também mostra um conjunto de bandas na região de  $1600\text{ cm}^{-1}$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas às deformações axiais assimétricas e simétricas, respectivamente, das ligações O-C=O do íon acetato que se encontra coordenado à mangânês(III) porfirina [110].

O conjunto dos resultados espectroscópicos apresentados confirma a metalação dos dois ligantes porfirina investigados.

#### **4.4 Preparação e caracterização dos hidroxissais lamelares (HSL)**

Nesse trabalho foram feitas tentativas de se preparar sólidos lamelares da família do hidroxissais lamelares (HSL). Para tanto foram utilizados 4 diferentes íons de metal de transição cobalto(II), cobre(II), níquel(II) e zinco(II). Foram empregados quatro métodos diferentes de preparação (**S** = método solvotérmico, **M** = método mecanoquímico, **A** = método da difusão de amônia. **P** = método de precipitação a pH crescente). Além disso, foram preparados sólidos contendo íons nitrato e íons dodecilssulfato como ânion intercalante do composto lamelar. Após purificados e secos os sólidos foram caracterizados por diferentes técnicas.

##### **4.4.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)**

Os resultados de caracterização dos sólidos por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) são apresentados na **Figura 32 e 33**.

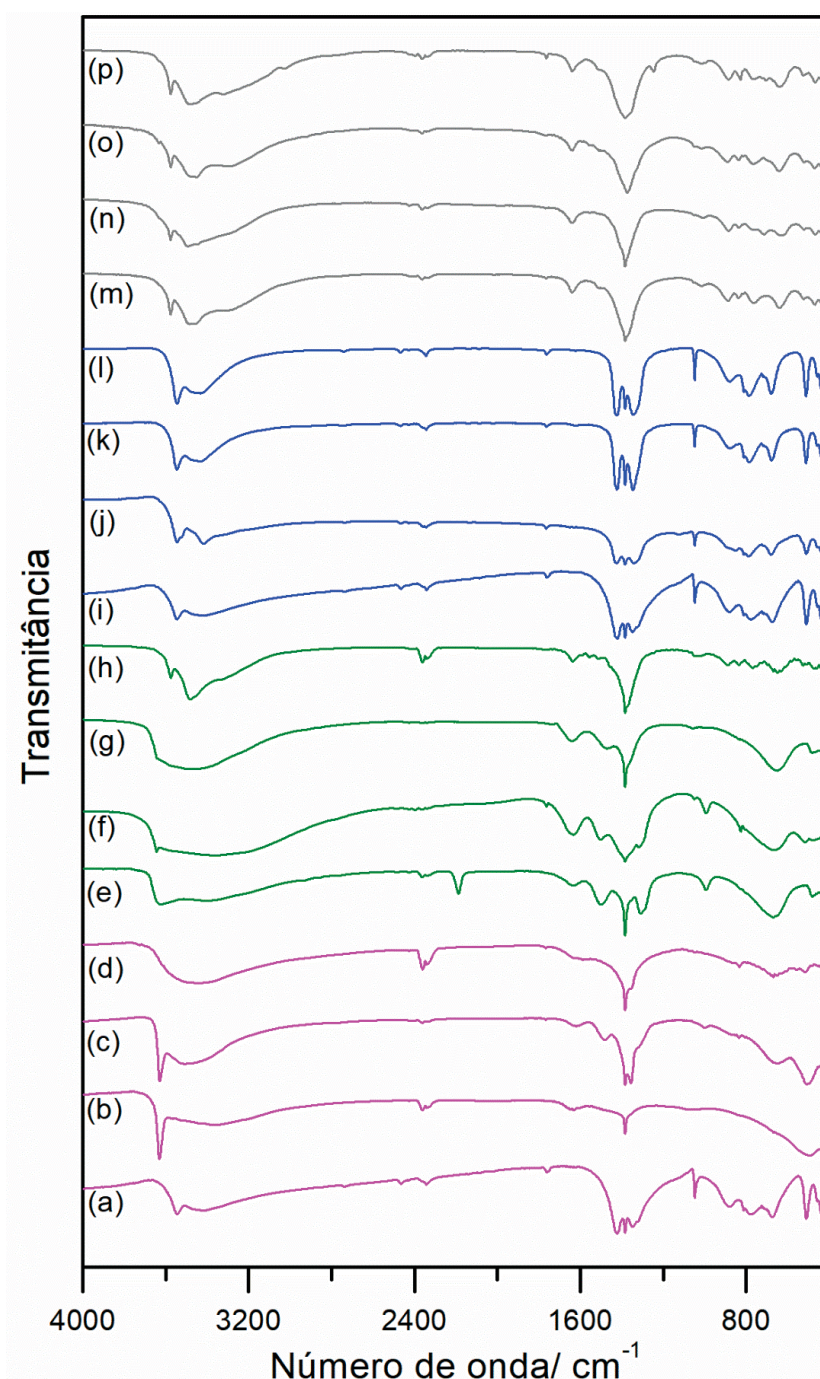
Nos espectros mostrados na **Figura 32**, onde são analisados os compostos preparados com o ânion intercalante nitrato, observam-se algumas bandas vibracionais em comum, por exemplo, as bandas na região de  $3500\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$  provenientes da deformação axial da ligação O-H, quando tais grupos hidroxilas encontram-se ligados à átomos de metais de transição. Além disso, as bandas na região de  $3100\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$  e em  $1600\text{ cm}^{-1}$  provenientes das deformações axiais das ligações O-H e H-O-H de moléculas de água que podem estar sorvidas nos sólidos

que foram preparados nesse trabalho [61,62]. Os espectros também mostram bandas menos intensas na região de 400-1000  $\text{cm}^{-1}$  devido às deformações axiais e angulares da ligação M-O, onde M pode ser um íon de cobalto(II), cobre(II), níquel(II) ou zinco(II) [61,62]. Por fim, os espectros apresentam uma banda em 1381  $\text{cm}^{-1}$  devido a deformação axial da ligação N-O de ânions nitratos em uma geometria trigonal planar com classificação de grupo pontual  $D_{3h}$ , sugerindo que este ânions nitrato pode estar livre entre as lamelas da estrutura dos sólidos de HSL [61,62].

Além disso, nos espectros vibracionais obtidos na tentativa de preparação do hidroxinitrato de cobalto, seguindo-se os métodos solvotérmico (HNC<sub>o</sub>/S) e difusão de amônia (HNC<sub>o</sub>/A) (**Figura 32a e 32c**) observa-se a presença de um conjunto de bandas em 1050  $\text{cm}^{-1}$ , 1354  $\text{cm}^{-1}$  e 1430  $\text{cm}^{-1}$  devido aos estiramentos (alongamento e encurtamento) da ligação N-O de ânions nitrato em uma geometria trigonal planar com classificação de grupo pontual  $C_{2v}$ , o que sugere que estes ânions nitratos podem compor a estrutura do sólido, com um átomo de oxigênio ligado à estrutura da lamela do HSL, como reportado por Markov *et al.* [111] na síntese do  $\text{Co}_2(\text{OH})_{3,3}(\text{NO}_3)_{0,78} \cdot 0,24\text{H}_2\text{O}$ , um hidroxissal de cobalto com ânions nitratos, sendo que o espectro vibracional revelou a presença de um conjunto de bandas na região de 800-1400  $\text{cm}^{-1}$  que indicam que os ânions nitratos estão interagindo com as lamelas mediante interações eletrostáticas e ligações químicas covalentes [111].

Nos espectros vibracionais dos sólidos obtidos na tentativa de preparação do hidroxinitrato de níquel, seguindo-se os métodos solvotérmico (HNNi/S), mecanoquímico (HNNi/M) e difusão de amônia (HNNi/A) (**Figura 32e, 32f e 32g**) observou-se um conjunto de bandas em 986  $\text{cm}^{-1}$ , 1303  $\text{cm}^{-1}$  e 1492  $\text{cm}^{-1}$  referentes aos estiramentos (alongamento e encurtamento) da ligação N-O de ânions nitrato em uma geometria trigonal planar com classificação de grupo pontual  $C_{2v}$ , o que sugere que nesses sólidos o ânion nitrato pode estar coordenado ao metal da lamela, por meio da ligação do átomo de oxigênio a lamela do HSL, o que condiz com o trabalho de Newman *et al.* [62] que reportaram a síntese do  $\text{Ni}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ , o hidroxinitrato de níquel pelo método de precipitação, sendo que no seu espectro vibracional apresentaram um conjunto de três bandas na região de 800-1400  $\text{cm}^{-1}$  que indicam a vibração da ligação N-O dos ânions nitrato que podem estar interagindo com as lamelas por forças eletrostáticas e pela formação de ligação química covalente, ou seja, com a possibilidade do nitrato estar coordenado ao íons níquel que compõe a lamela [62].





**Figura 32.** Espectros vibracionais na região do infravermelho dos sólidos obtidos na tentativa de preparação do hidroxinitrato lamelar: HNCu/S (a), HNCu/M (b), HNCu/A (c), HNCu/P (d); HNNi/S (e) HNNi/M (f), HNNi/A (g), HNNi/P (h); HNCu/S (i); HNCu/M (j), HNCu/A (k), HNCu/P (l); HNZn/S (m), HNZn/M (n), HNZn/A (o) HNZn/P (p).

De modo similar, os espectros vibracionais dos sólidos de hidroxinitrato de cobre, resultantes da preparação pelos quatro métodos (HNCu/S, HNCu/M, HNCu/A e HNCu/P - **Figura 32i, 32j, 32k e 32l**, respectivamente) também apresentam um



conjunto de bandas em  $1044\text{ cm}^{-1}$ ,  $1340\text{ cm}^{-1}$  e  $1423\text{ cm}^{-1}$  referentes aos estiramentos (alongamento e encurtamento) da ligação N-O de ânions nitrato em uma geometria trigonal planar com classificação de grupo pontual  $C_{2v}$ , o que sugere que ânions nitrato que compõem a estrutura desses sólidos podem também apresentar um átomo de oxigênio ligado à estrutura da lamela do HSL. Nesse sentido, no trabalho de Newman *et al.* [62] também foi sintetizado o hidroxinitrato de cobre pelo método de precipitação,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ , e no seu espectro vibracional destacaram-se as bandas na região de  $800\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  que sugerem a vibração N-O dos ânions nitratos que estão interagindo com as lamelas por meio de ligações covalente [61,62].

Os espectros vibracionais dos sólidos obtidos na tentativa de se preparar HSL dos diferentes metais contendo como ânion intercalante o dodecilssulfato (hidroxidodecilssulfato de cobalto(II), cobre(II), níquel(II) e zinco(II)) de acordo com os métodos solvotérmico, mecanoquímico, difusão de amônia e precipitação estão apresentados na **Figura 33**.

Nos espectros de FTIR é possível se identificar algumas bandas em comum entre todos os sólidos preparados desse grupo, como as bandas na região de  $3100\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ , referentes as deformações axiais das ligações H-O e H-O-H de moléculas de água sorvidas nesses sólidos. Pode-se observar também a presença de bandas de menores intensidades na região de  $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  que são típicas da deformação axial da ligação M-O ou M-OH, onde M pode ser o íon cobalto(II), cobre(II), níquel(II) ou zinco(II) [61,62].

As características espectrais e, portanto, as atribuições, são similares às aquelas que foram feitas para os HSL contendo como ânion o íon nitrato (hidroxinitrato lamelar), mostrando que as estruturas apresentam vibrações de grupos em comum como, por exemplo, os grupos hidroxila (O-H), óxido (M-O) e característica de hidrofílicidade devido ao fato de sorver moléculas água [63-65].

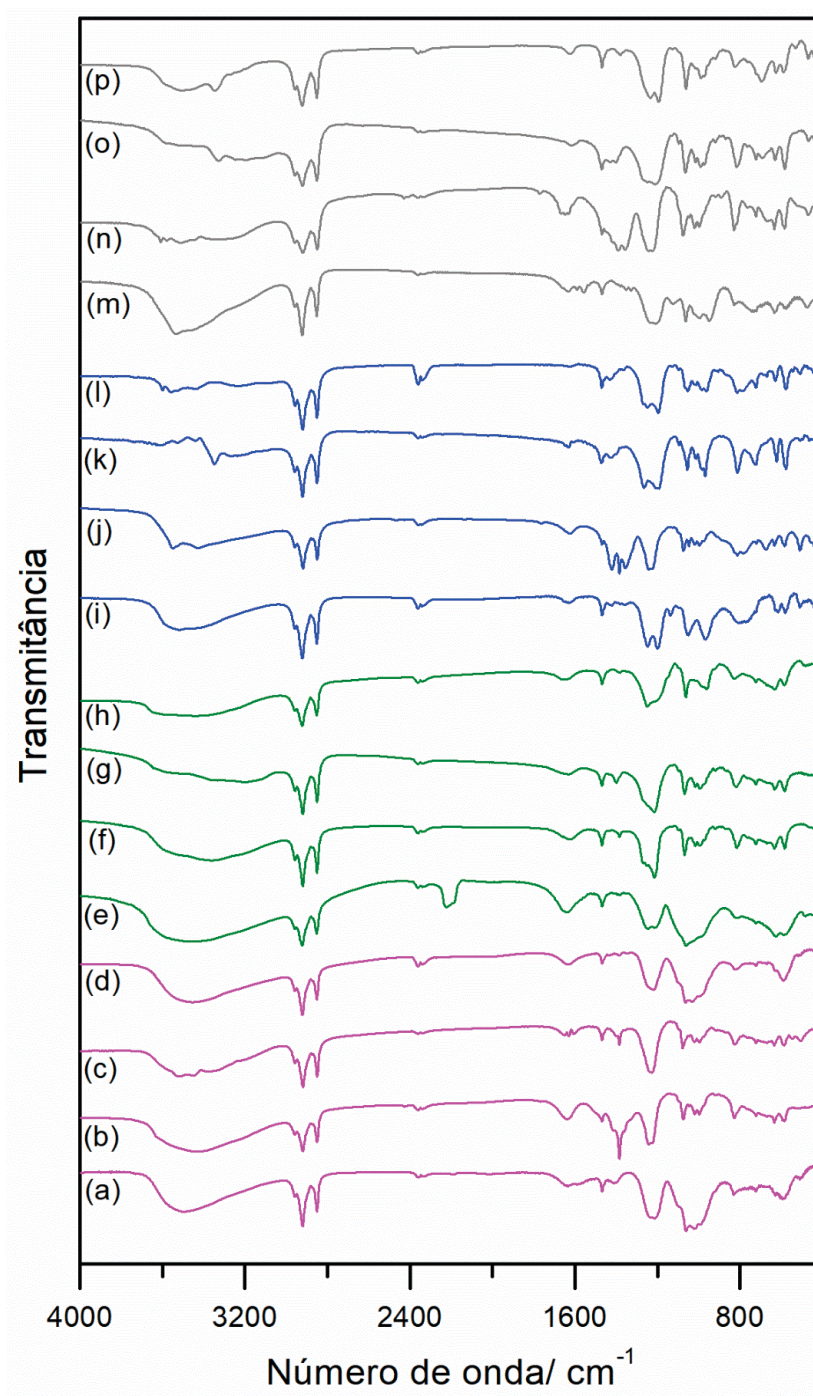
Além disso, os espectros vibracionais (**Figura 33**) mostram a presença de bandas finas e intensas em  $2957\text{ cm}^{-1}$ ,  $2930\text{ cm}^{-1}$  e  $2860\text{ cm}^{-1}$  que são provenientes de deformações axiais das ligações C-H, onde o átomo de carbono é alifático, que sugerem a presença de uma molécula orgânica na composição dos sólidos, como o ânion dodecilssulfato [97-99]. Por fim, nesses espectros pode ser observada também uma banda larga e intensa na região de  $1200\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  referente a sobreposição de bandas de deformações axiais simétricas e assimétricas da ligação S-O de grupos sulfonas e, se destaca uma banda fina e intensa em  $1056\text{ cm}^{-1}$  devido a deformação

da ligação S=O de grupos sulfóxidos, o que sugere a presença de grupos sulfonatos, ou seja, proveniente do ânion dodecilssulfato presente nesses sólidos [97-99].

Particularmente, nos espectros vibracionais dos sólidos resultantes da preparação dos hidroxidodecilssulfatos lamelares de cobalto(II) pelos métodos mecanoquímico (HDCo/M) e difusão de amônia (HDCo/A) (**Figura 33b e 33c**) observa-se a banda em  $1381\text{ cm}^{-1}$  referente a deformação da ligação N-O sugerindo a presença de ânions nitrato nesses sólidos. Porém, nos sólidos HDCo/S e HDCo/P (**Figura 33a e 33d**) não se observa essa mesma banda vibracional típica de ânions nitratos, indicando que nos sólidos obtidos por esses dois métodos a presença de ânions nitrato se existe, encontra-se em concentrações muito baixas prevalecendo na estrutura os ânions dodecilssulfato [97-99].

Esses resultados sugerem que nos sólidos HDCo/M e HDCo/A pode haver também a presença de sólidos contendo o íon nitrato intercalado (HNCo/M e HNCo/A, respectivamente), visto que esses métodos de síntese (**M** e **A**) podem favorecer a formação do hidroxinitrato lamelar. Por exemplo, na síntese mecanoquímica a reação entre o nitrato de cobalto e hidróxido de sódio resultam em HNCo/M que na presença de DDS posteriormente leva a formação do HDCo/M, no entanto se essa substituição de anions não for eficiente, após a síntese pode restar ainda alguma fração do hidroxinitrato lamelar [61,62].

Os espectros vibracionais dos demais sólidos obtidos de hidroxidodecilssulfato lamelar (níquel(II) (**Figura 33f, 33g e 33h**), cobre(II) (**Figura 33j, 33k e 33l**) e zinco(II) (**Figura 33n, 33o e 33p**)) mostram a presença da banda em  $1381\text{ cm}^{-1}$  que é referente à deformação axial da ligação N-O, possivelmente de ânions nitrato que, a exemplo dos sólidos de cobalto, podem ser contaminação para esses sólidos. Todavia, os espectros vibracionais dos sólidos que foram obtidos pelo método solvotérmico (**Figura 33e, 33i e 33m**) não apresentaram essa banda típica de nitrato ou quaisquer outras bandas na região de  $1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  que podem ser indexadas aos ânions nitrato ligado nas estruturas lamelares, ou seja, possivelmente esses sólidos obtidos pelo método solvotérmico dos metais níquel, cobre e zinco, a exemplo do cobalto não apresentam contaminação com nitrato (ou mesmo carbonato) e possivelmente têm na sua composição o ânion dodecilssulfato [61, 62, 97-99].



**Figura 33.** Espectros vibracionais na região do infravermelho dos sólidos obtidos na tentativa de preparação do hidroxinitrato lamelar: HDCo/S (a), HDCo/M (b), HDCo/A (c), HDCo/P (d); HDNi/S (e) HDNi/M (f), HDNi/A (g), HDNi/P (h); HDCu/S (i); HDCu/M (j), HDCu/A (k), HDCu/P (l); HDZn/S (m), HDZn/M (n), HDZn/A (o) HDZn/P (p).

#### 4.4.2 Difractometria de raios X

Os sólidos que foram preparados na tentativa de se obter o hidroxinitrato de cobalto foram caracterizados também por difratometria de raios X. Os difratogramas estão apresentados nas **Figuras 34a-d**.

O difratograma do sólido HNC<sub>o</sub>/S (**Figura 34a**) apresentou picos em valores de ângulo de 2 $\theta$  de 10,78°, 23,78°, 30,34°, 42,91°, 55,99° e 57,68° que correspondem aos planos de difração (003), (006), (101), (107), (110) e (113), respectivamente, característicos de um composto lamelar de cobalto, especificamente do HSL. Além disso, utilizando o pico de difração em valores de ângulo de 2 $\theta$  de 23,78° foi possível calcular por meio da Lei de Bragg [112] a distância basal desse composto lamelar o que resultou em 7,48 Å, o que é condizente com o composto lamelar HNC<sub>o</sub>/S que pode ser representado pela fórmula  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3) \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , onde o ânion nitrato encontra-se no espaço interlamelar e coordenado à lamela, semelhante ao que foi observado por Rajamathi *et al.* [69] que sintetizou o hidroxinitrato de cobalto pelo método solvotérmico e obteve para esse sólido a distância basal de 7,67 Å que é correspondente ao ânion nitrato intercalado entre lamelas do hidróxido de cobalto, onde os íons cobalto(II) encontram-se preferencialmente em campos octaédricos de coordenação [69,70].

O sólido HNC<sub>o</sub>/M (**Figura 34b**) apresentou picos em valores de ângulo de 2 $\theta$  de 19,14°, 32,74°, 37,99°, 51,49° que correspondem aos planos de difração (001), (101), (011) e (012), respectivamente, característicos de um composto lamelar de cobalto, especificamente o  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  que é um hidróxido lamelar neutro de cobalto(II). Utilizando-se o pico de difração em valor de ângulo de 2 $\theta$  de 19,14° foi possível calcular a distância basal desse composto lamelar igual a 4,63 Å, o que é condizente com o espaço interlamelar do hidróxido de cobalto  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  no qual se tem apenas a intercalação de moléculas de água [113-114].

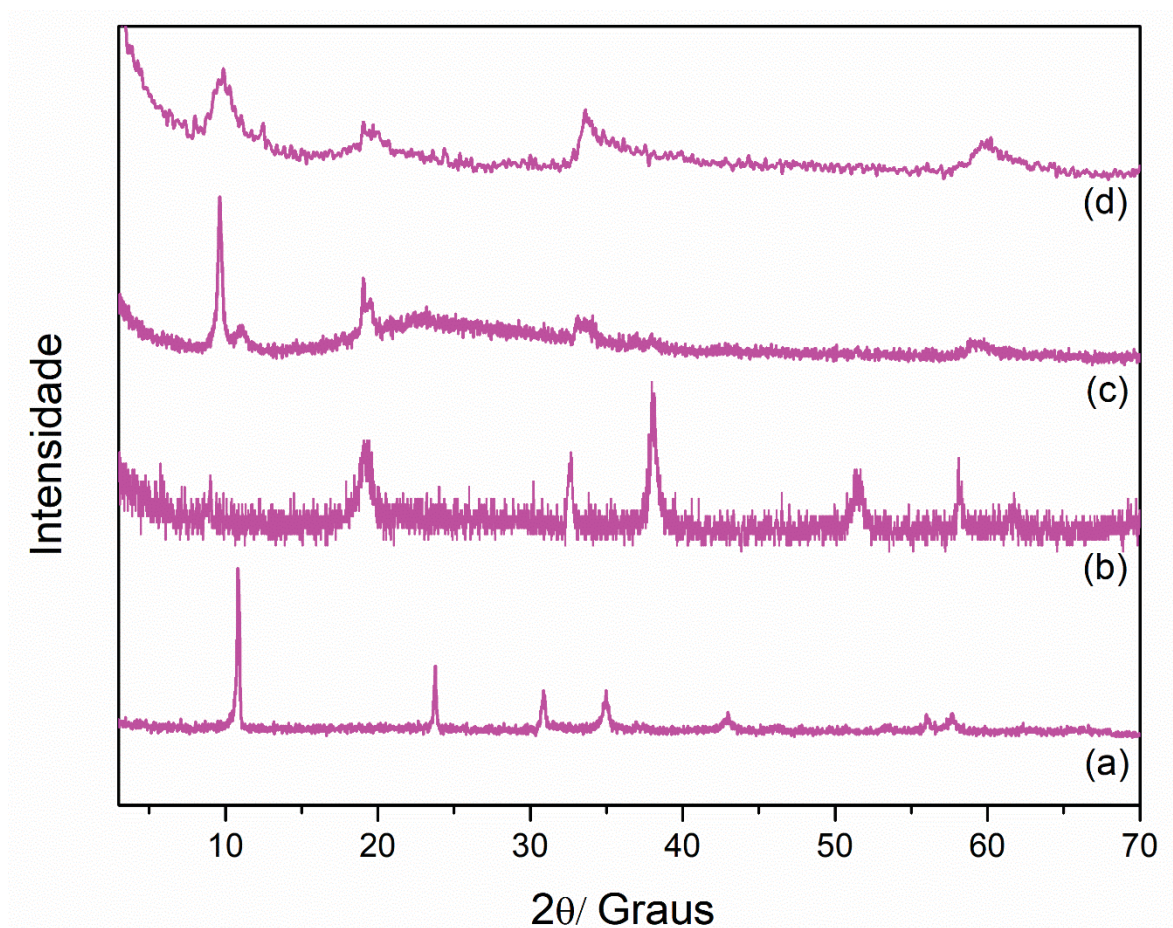
O sólido HNC<sub>o</sub>/A (**Figura 34c**) apresentou uma mistura de fases cristalinas, sendo que uma das fases apresentou os picos em valores de ângulo de 2 $\theta$  de 9,55° e 19,03° que correspondem a uma estrutura cristalina com os planos de difração (003) e (006). A outra fase cristalina apresentou os picos em 11,27° e 22,55° que também correspondem aos planos de difração (003) e (006). Ambas as fases correspondem a um sólido com estruturas lamelares, porém nesse sólido as estruturas apresentam variação do espaço interlamelar. Utilizando-se os picos em 9,55° e 11,27° das duas

fases se pode calcular as distâncias basais dessas estruturas que são iguais a 9,26 Å e 7,85 Å respectivamente. Tais distâncias são condizentes com o espaço interlamelar dos HSL de cobalto ocupados por ânions de nitratos e carbonatos hidratados, respectivamente [69,70].

Além disso, o difratograma do sólido HNC<sub>o</sub>/P apresentou picos em valores de ângulo de 2θ de 9,74°, 19,44°, 33,62° e 59,58° que correspondem aos planos de difração (003), (006), (101) e (113), respectivamente, característicos de um composto lamelar de cobalto, especificamente do HSL. Utilizando o pico de difração em 19,44 ° foi possível calcular a distância basal desse composto lamelar igual a 9,13 Å, o que é condizente com o composto lamelar HNC<sub>o</sub>/P que pode ser representado pela fórmula Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)·yH<sub>2</sub>O, onde o ânion nitrato encontra-se no espaço interlamelar e coordenado à lamela [61,62]. No trabalho de Rajamathi *et al.* [69] foi citado que os compostos de hidroxinitrato de cobalto com espaçamento basal maior que 9 Å, possivelmente, tem estruturas, nas quais, os íons cobalto(II) podem estar em campos octaédrico e/ou tetraédrico coordenados a grupos oxo e hidroxilas, ou seja, o HNC<sub>o</sub>/P apresenta uma fase cristalina diferente do HNC<sub>o</sub>/S.

Esses difratogramas sugerem que foi possível preparar, por 3 diferentes métodos, hidroxissais lamelares de cobalto, a exemplos do hidroxinitrato de cobalto. Além disso, na tentativa de preparação do hidroxinitrato de cobalto pelo método mecanoquímico (HNC<sub>o</sub>/M) também foi obtido o β-Co(OH)<sub>2</sub> que se trata de um hidróxido lamelar neutro de cobalto [113, 114] sendo esse sal pouco interessante para a finalidade de suporte para metaloporfirinas carregadas negativamente empregadas nesse trabalho.





**Figura 34.** Difrátogramas de raios X dos sólidos obtidos na tentativa de preparação dos hidroxinitrato lamelar: HNiCo/S (a), HNiCo/M (b), HNiCo/A (c) e HNiCo/P (d).

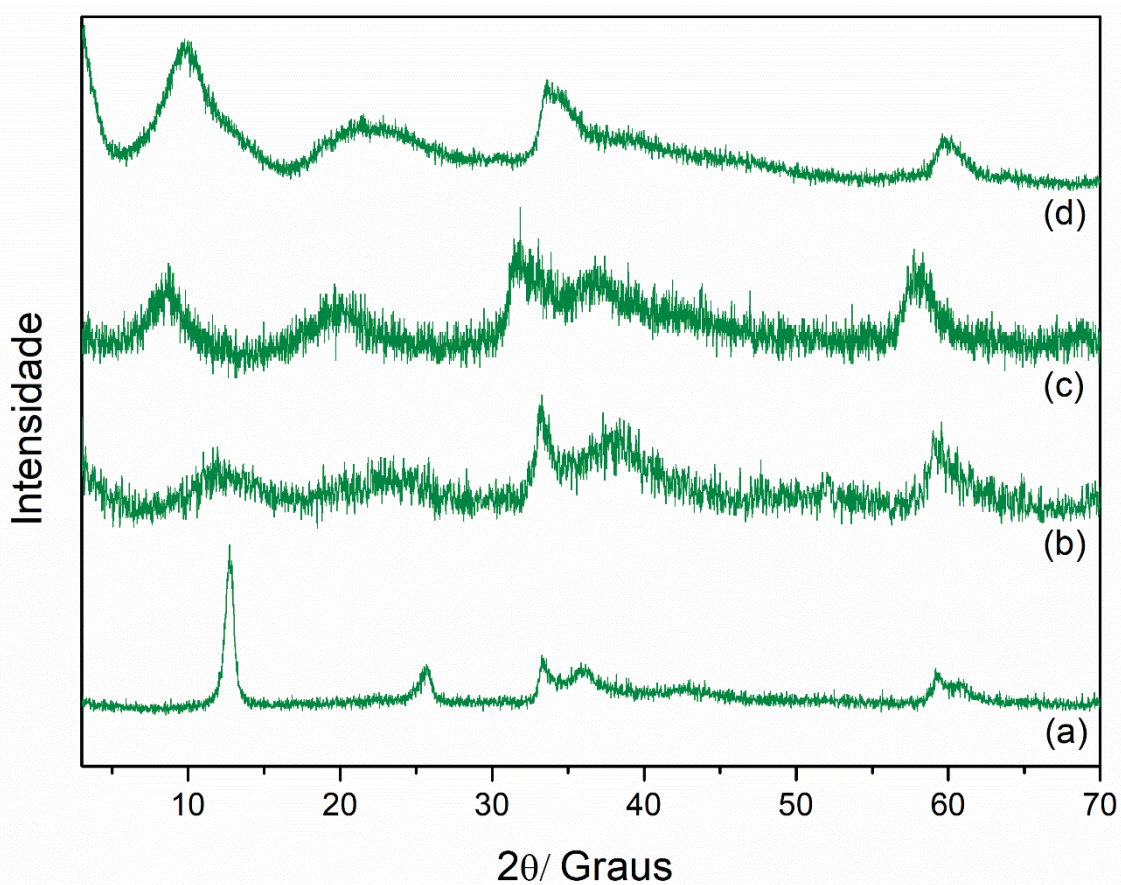
Os sólidos HSL de níquel(II) (HNNi/S, HNNi/M, HNNi/A e HNNi/P) foram caracterizados por difratometria de raios X e os difratogramas estão apresentados na **Figura 35a-d**.

Os sólidos HNNi/S e HNNi/M (**Figura 35a e 35b**) apresentaram picos em valores de ângulo de  $2\theta$  de  $12,72^\circ$ ,  $25,80^\circ$ ,  $33,56^\circ$  e  $59,18^\circ$  que correspondem aos planos de difração (003), (006), (101) e (113), respectivamente, característicos dos compostos lamelares como o hidroxinitrato de níquel [61,62,98]. O pico de difração em  $25,80^\circ$  foi usado para calcular a distância basal desses compostos lamelares o que resultou em  $6,90 \text{ \AA}$  sugerindo que possivelmente o ânion nitrato está intercalado entre as lamelas desse composto. Taibi et al. [98] prepararam um série de hidroxissais de níquel com diferentes ânions intercalantes e obteve para o sólido HNNi a distância basal de  $7,50 \text{ \AA}$  o que corrobora o resultado obtido nesse trabalho

De modo similar, no difratograma do sólido HNNi/A (**Figura 35c**) observam-se os picos de difração em  $8,70^\circ$ ,  $17,45^\circ$ ,  $31,42^\circ$  e  $58,32^\circ$  que correspondem aos planos

de difração (003), (006), (101) e (113), respectivamente de compostos lamelares semelhantes ao HSL [61,62], com distância basal igual a 10,16 Å. O sólido HNNi/P (**Figura 35d**) apresentou os picos de difração em 9,84°, 19,70°, 33,66° e 60,22° que correspondem aos planos de difração (003), (006), (101) e (113), respectivamente, e distância basal igual a 9,01 Å condizente com um composto lamelar que pode ser representado pela fórmula  $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  [62].

Os resultados dos difratogramas dos sólidos hidroxissal de níquel somados aos resultados obtidos nas análises de FTIR sugerem que o ânion nitrato pode encontrar-se ligado na lamela no sólido HNNi/A, apenas interagindo eletrostaticamente entre as lamelas nos sólidos HNNi/S e HNNi/M e parcialmente ligado à lamela no sólido HNNi/P.



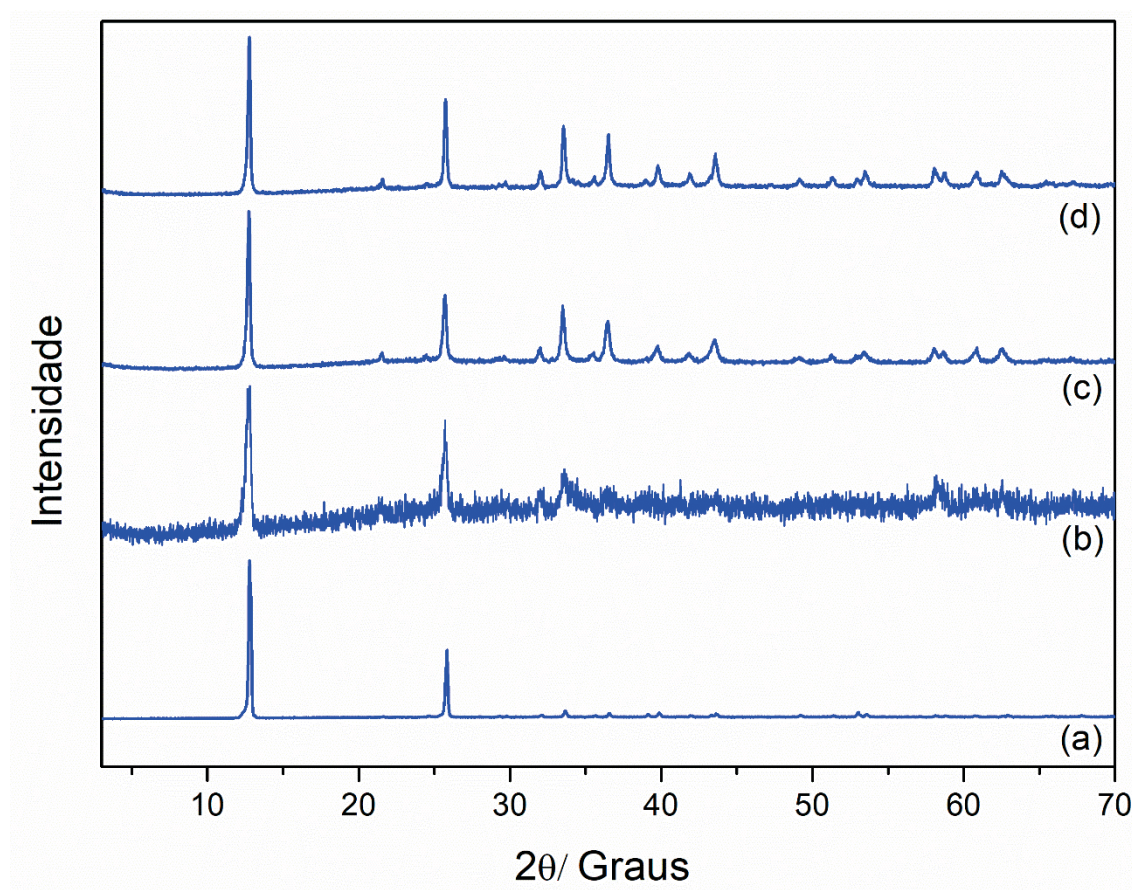
**Figura 35.** Difratogramas de raios X dos sólidos obtidos na tentativa de preparação dos hidroxinitrato lamelar: HNNi/S (e) HNNi/M (f), HNNi/A (g) e HNNi/P (h).

Os sólidos HNCu/S, HNCu/M, HNCu/A e HNCu/P também foram caracterizados por difratometria de raios X (**Figura 36a-d**) e apresentaram os picos em valores de



ângulo de  $2\theta$  de  $12,78^\circ$ ,  $25,83^\circ$ ,  $33,54^\circ$ ,  $35,97^\circ$  e  $58,25^\circ$  que são característicos dos compostos lamelares de hidroxinitrato de cobre esperados [115].

Além disso, utilizando o pico de difração em  $25,83^\circ$  foi possível calcular a distância basal desses compostos lamelares o que resultou em  $6,93 \text{ \AA}$  que é condizente com esses compostos lamelares que podem ser representados pela fórmula  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , onde, possivelmente, o ânion nitrato encontra-se no espaço interlamelar sem estar coordenado à lamela muito semelhante ao que foi reportado por Newman *et al.* [62] que preparou um hidroxinitrato de cobre pelo método da precipitação que apresentou a distância basal de  $6,90 \text{ \AA}$  que é referente a intercalação de ânions nitratos que encontram-se ligados covalentemente as lamelas.

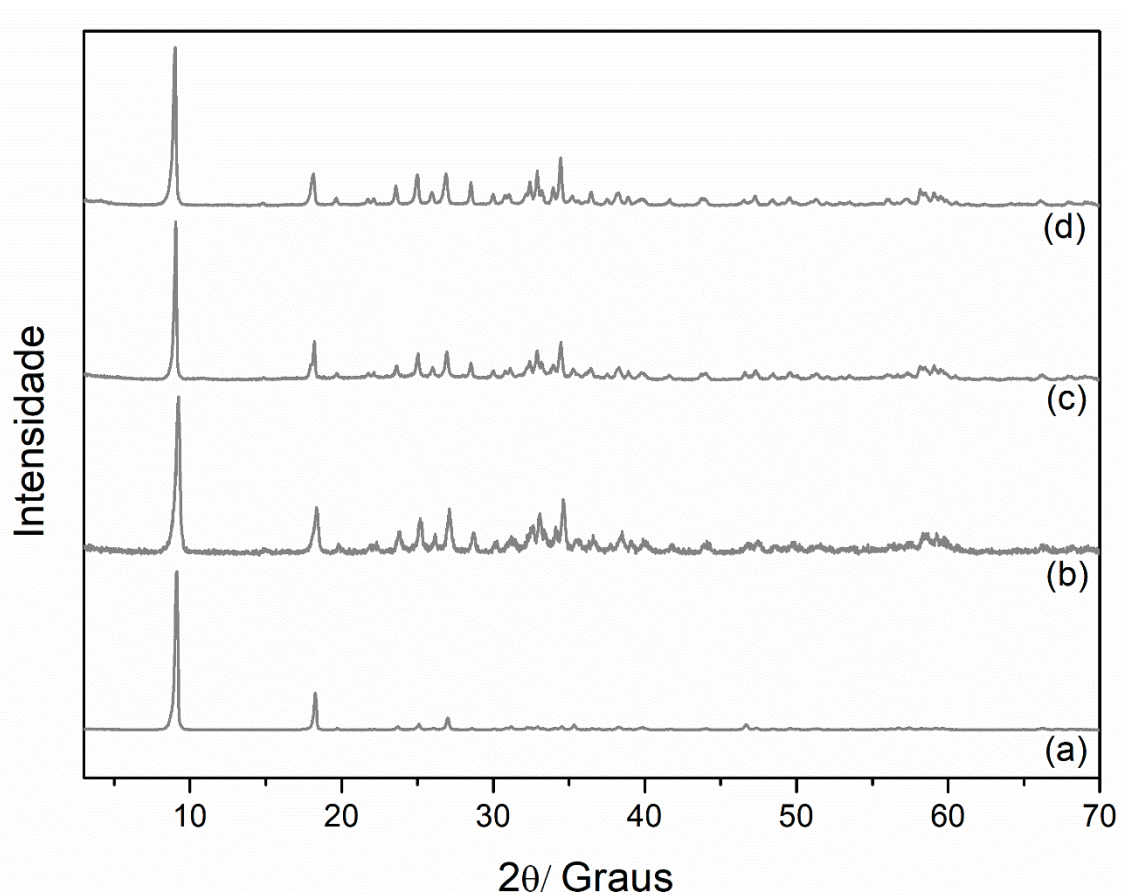


**Figura 36.** Difratogramas de raios X dos sólidos obtidos na tentativa de preparação dos hidroxinitrato lamelar: HNNi/S (e) HNNi/M (f), HNNi/A (g) e HNNi/P (h).

Os difratogramas dos sólidos obtidos na tentativa de se preparar o hidroxissal de zinco pelo método solvotérmico (HNZn/S), mecanoquímico (HNZn/M), difusão de amônia (HNZn/A) e precipitação (HNZn/P) (**Figura 37a-d**) apresentaram picos em valores de ângulo de  $2\theta$  de  $9,08^\circ$ ,  $18,23^\circ$  que podem ser correlacionados aos planos

de difração (100) e (200), além de mais picos menos intensos que são característicos do composto lamelar de íon zinco(II), HNZn [110, 111].

Além disso, utilizando-se o pico de difração em  $18,23^\circ$  foi possível calcular a distância basal desses compostos lamelares igual a  $9,73 \text{ \AA}$  que já foi anteriormente reportado para esse composto lamelar por Newman *et al.* [62] pelo método da precipitação que pode ser representado pela fórmula  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , onde o ânion nitrato encontra-se livre no espaço interlamelar como contra íon, sem estar coordenado a metais da lamela corroborando os resultados sugeridos pela análise de FTIR [61,62].



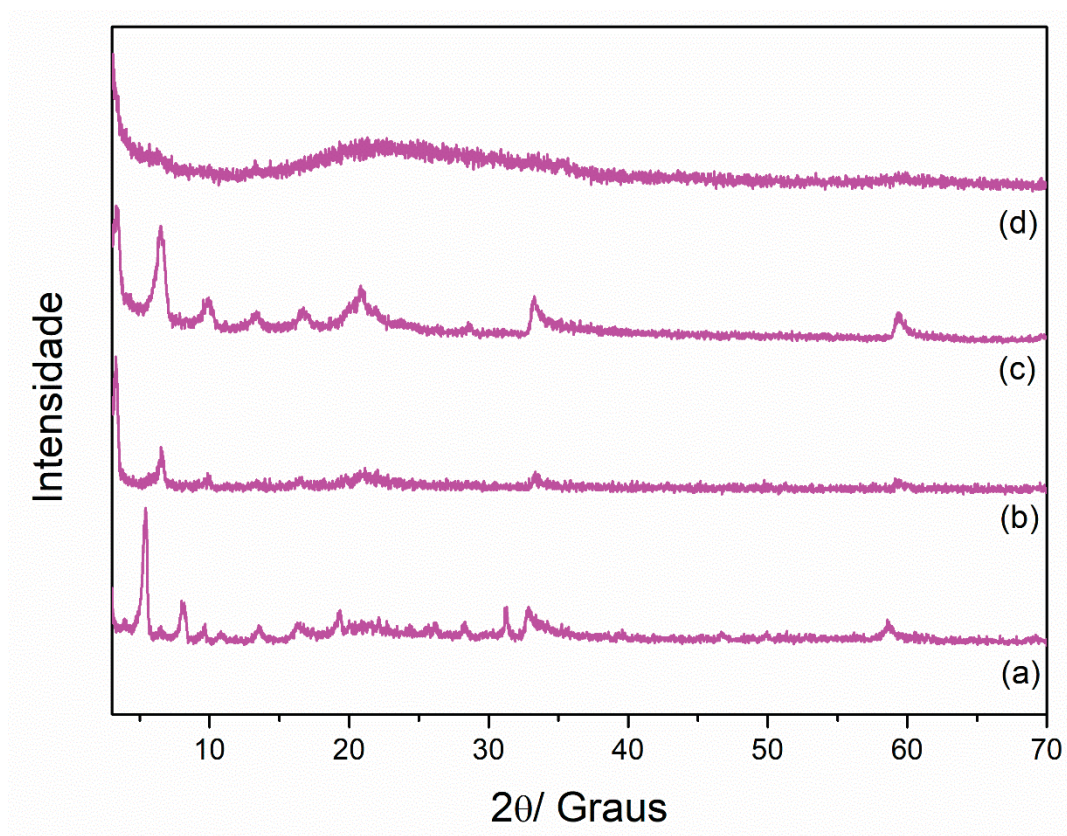
**Figura 37.** Difratomogramas de raios X dos sólidos obtidos na tentativa de preparação dos hidroxinitrato lamelar: HNZn/S (m), HNZn/M (n), HNZn/A (o) e HNZn/P (p).

Os difratogramas de três sólidos obtidos com o uso de cobalto(II) e ânion dodecilssulfato (HDCo/M, HDCo/A e HDCo/P estão apresentados na **Figura 38b-d**. Nesses difratogramas é possível observar os picos em valores de ângulo em  $2\theta$  de  $5,44^\circ$ ,  $8,12^\circ$ ,  $10,85^\circ$  que correspondem a família de planos de difração (006), (009) e

(0012), respectivamente, que são típicos da estrutura de compostos lamelares de cobalto, como o hidroxidodecilssulfato de cobalto [70,96]. Além disso, nesses difratogramas se destacam os demais picos em 19,65°, 31,26 ° e 58,53° que são referentes a outros planos cristalinos típicos da estrutura desse composto lamelar. Por fim, utilizando o pico em 5,90° (0012) foi possível calcular a distância basal desses compostos lamelares de cobalto igual a 33,59 Å que é condizente com a intercalação do ânion dodecilssulfato nos HSL de cobalto [70,96].

O difratograma do sólido de cobalto obtido pela síntese solvotérmica (HDCo/S) apresentado na **Figura 38a** mostra perfil de difração um pouco diferente dos sólidos resultantes pelos outros três métodos, com picos em 3,02°, 5,89°, 8,71° que correspondem aos planos de difração (100), (200) e (300) típicos do hidroxidodecilssulfato de cobalto quando o ânion dodecilssulfato está hidratado interagindo por forças eletrostáticas entre as lamelas. Utilizando o pico em 5,89° e a Lei de Bragg foi possível se calcular a distância basal desse composto lamelar e o resultado foi de 30,01 Å que sugere a presença do ânion dodecilssulfato entre as lamelas desse possível HSL. Por fim, para esses sólidos de cobalto e particularmente no difratograma do sólido HDCo/S, foram também observados picos menos intensos em 19,33°, 21,55° e 36,86° que também podem ser referenciados como picos característicos desse hidroxissal de cobalto [70,96].





**Figura 38.** Difratomogramas de raios X dos sólidos obtidos na tentativa de preparação dos hidroxidodecilssulfato lamelar: HDCo/S (a), HDCo/M (b), HDCo/A (c) e HDCo/P (d).

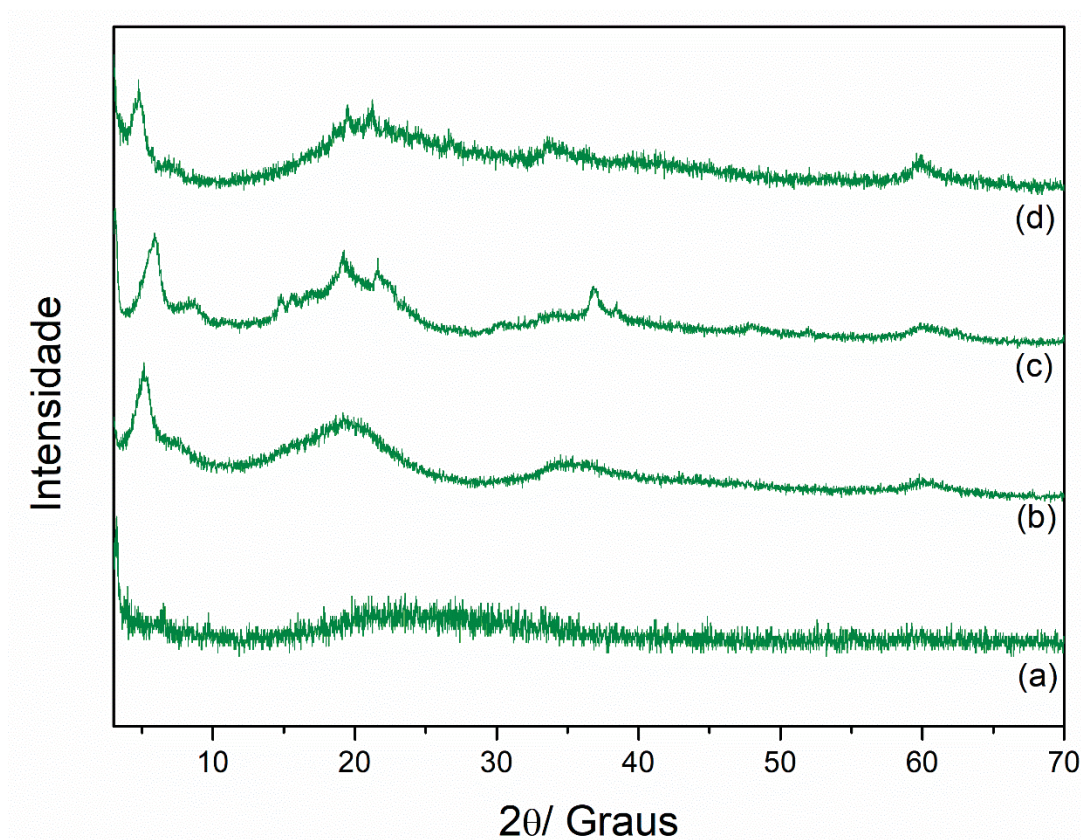
Os difratogramas dos sólidos resultantes do metal níquel(II) e do ânion dodecilssulfato (HDNi/S, HDNi/M, HDNi/A, HDNi/P) são apresentados na **Figura 39a-d**.

O difratograma do sólido HDNi/S (**Figura 39a**) não apresenta nenhum pico evidente sugerindo que esse sólido é amorfo, ou seja, ele não apresenta picos de difração no difratograma devido à ausência de estrutura cristalina com a repetição de planos de difração. Outra possibilidade é o sólido ser pouco cristalino e apresentar distância basal maior que 30 Å, então, seus picos de difração só poderiam ser registrados em ângulos menores que 3° e essa análise não seria possível de realizar, devido a uma restrição imposta pelo administrador do difratômetro que foi utilizado nesse trabalho.

Os difratogramas dos sólidos HDNi/M e HDNi/P (**Figuras 39b e 39d**) são muito semelhantes e observam-se picos em 5,13°, 7,33° que correspondem aos planos de difração (200) e (300), além dos picos em 19,23°, 33,84°, 35,76°, 59,85° que correspondem à estrutura típica do hidroxissal lamelar na qual foi intercalado o ânion dodecilssulfato [61,62], Utilizando-se o pico em 5,13° a distância basal foi calculada igual a 34,48 Å que sugere a intercalação do ânion dodecilssulfato entre as lamelar

desse provável HSL [62]. Taibi *et al.* [98] realizaram a síntese de hidroxissais de níquel usando diferentes ânions intercalantes, variou-se do ânion nitrato aos ânions alquilssulfonatos, sendo que no HSL com o ânion nitrato ele observou a distância basal de 7,5 Å e no HSL com o ânion tetradecilsulfato 32 Å, assim, esse trabalho sugere que com um ânion alquilssulfonato pode-se obter um sólido com a distância basal maior do que 30 Å, o que também se esperava ao preparar o hidroxidodecilssulfato de níquel [98].

O difratograma do sólido de níquel obtido pela síntese em difusão de amônia (HDNi/A) presente na **Figura 39c** mostra picos de difração em 3,02°, 5,89°, 8,71° que correspondem aos planos de difração (100), (200) e (300) e utilizando o pico em 5,89° e a Lei de Bragg foi possível se calcular a distância basal desse composto lamelar igual a 30,01 Å sugerindo também a presença do ânion dodecilssulfato entre as lamelas desse possível HSL. Por fim nesse difratograma também se observam picos pouco intensos em 19,33°, 21,55° e 36,86° que podem ser referenciados como picos característicos do hidroxissal de níquel [98].



**Figura 39.** Difratogramas de raios X dos sólidos obtidos na tentativa de preparação dos hidroxidodecilssulfato lamelar: HDNi/S (a), HDNi/M (b), HDNi/A (c) e HDNi/P (d).

O difratograma da **Figura 40a** referente ao sólido HDCu/S não apresentou picos na região  $2\theta$  de  $3-70^\circ$ , de modo similar ao que foi observado para o sólido HDNi/S, ou seja, esse sólido pode ser considerado pouco cristalino ou amorfo por não apresentar uma estrutura cristalina com planos de difração bem definidos que se repetem tridimensionalmente e, conseqüentemente, não podem gerar picos no difratograma. Outra possibilidade é o sólido ser pouco cristalino ter uma estrutura lamelar com distância basal maior que  $30 \text{ \AA}$ , assim, os picos só apresentar-se-iam em ângulos menores do que  $3^\circ$  e essa análise não pode ser realizada nesses ângulos.

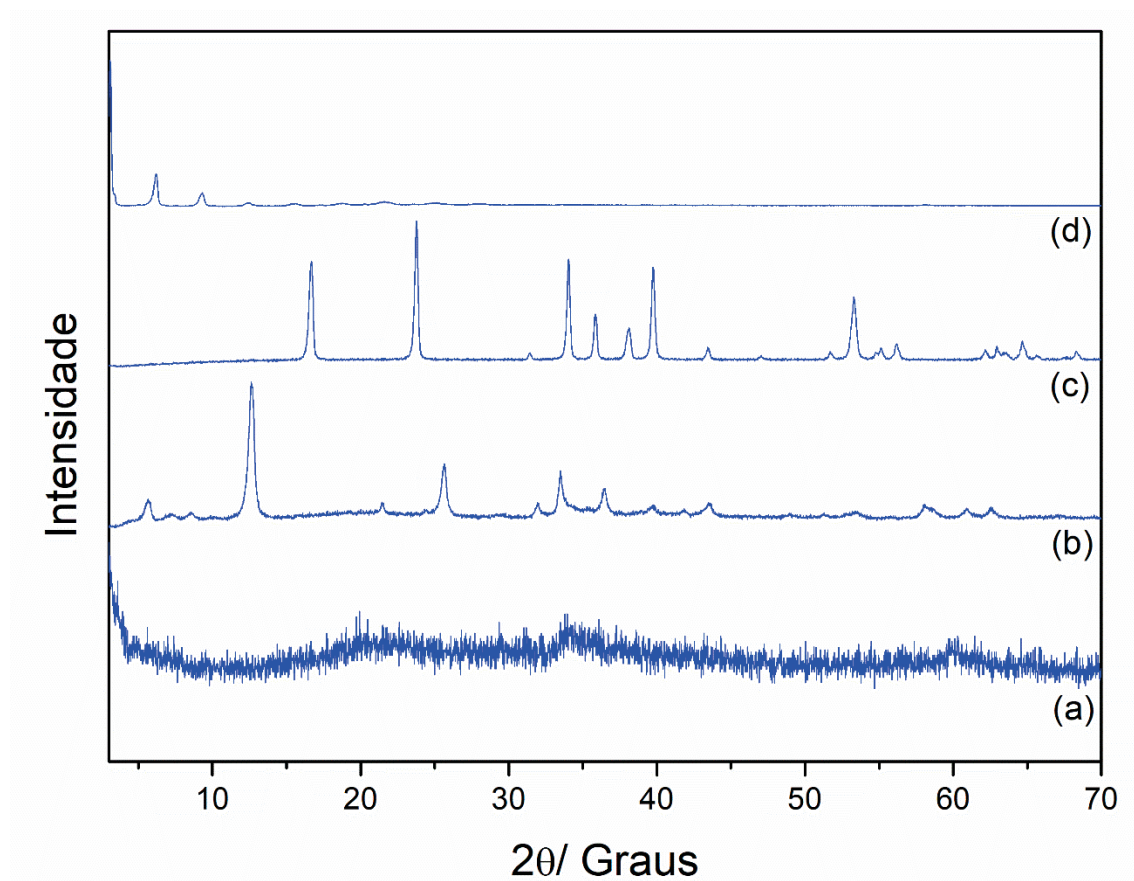
O difratograma da **Figura 40d** referente ao sólido HDCu/P apresenta picos na região em  $2\theta$  de  $3-10^\circ$ , especificamente de  $5,79^\circ$  e  $8,68^\circ$  correspondente aos planos de difração (200) e (300) que são característicos de um composto lamelar com maior espaço interlamelar, a exemplo do hidroxidodecilssulfato de cobre. Então, utilizando o pico em  $2\theta$  de  $8,68^\circ$  pode-se estimar o espaçamento basal desse composto lamelar igual a  $30,56 \text{ \AA}$  que é uma distância interlamelar que corresponde à intercalação do ânion dodecilssulfato hidratado [92].

A **Figuras 40b** apresenta o difratograma do sólido HDCu/M onde é possível observar os picos de difração em  $12,74^\circ$ ,  $25,76^\circ$ ,  $33,51^\circ$  e  $58,32^\circ$  que correspondem aos planos de difração (100), (200), (101) e (113), respectivamente, que indicam a formação do hidroxinitrato lamelar (HNCu/M) em detrimento do hidroxidodecilssulfato lamelar de cobre (HDCu/M) esperado [61,62].

Por fim, no difratograma do sólido HDCu/A (**Figura 40c**) se observam picos de difração em  $16,62^\circ$ ,  $23,73^\circ$ ,  $34,05^\circ$ ,  $35,87^\circ$ ,  $39,65^\circ$  e  $53,30^\circ$  correspondem aos planos de difração (020), (021), (002), (111), (130) e (150) que são característicos do  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  na sua fase ortorrômbica e que não corresponde a um composto lamelar e muito menos a um HSL [116].

O  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ortorrômbico normalmente é obtido pela reação dos cátions cobre(II) e ânions hidróxido em meio aquoso com pH acima de 10, ou seja, na tentativa de síntese do HSL de cobre pela difusão de amônia em uma solução de nitrato de cobre(II) pelo período de sete dias resultou na variação do pH de 7 até 11, na qual se formou o hidróxido de cobre conforme observado pela análise de difração de raios X [116,117].





**Figura 40.** Difratomogramas de raios X dos sólidos obtidos na tentativa de preparação dos hidroxidodecilssulfato lamelar: HDCu/S (a), HDCu/M (b), HDCu/A (c) e HDCu/P (d).

Os difratogramas dos sólidos HDZn/S, HDZn/M, HDZn/A e HDZn/P são apresentados na **Figura 41a-d**.

Para os sólidos HDZn/A e HDZn/P (**Figura 41c e 41d**) observam-se os picos em ângulos de  $2\theta$  de  $5,36^\circ$ ,  $8,18^\circ$  que são correspondentes aos planos (200) e (300), assim como uma “floresta de picos” que são típicos dos hidroxissais lamelares, a exemplo do HDZn [99,118]. Então, utilizando o pico de difração  $5,36^\circ$  e a Lei de Bragg, a distância basal desses compostos lamelares foi calculada igual a  $33,01 \text{ \AA}$ , valor condizente com a intercalação dos ânions dodecilssulfato entre as lamelas desses compostos HSL [99,118].

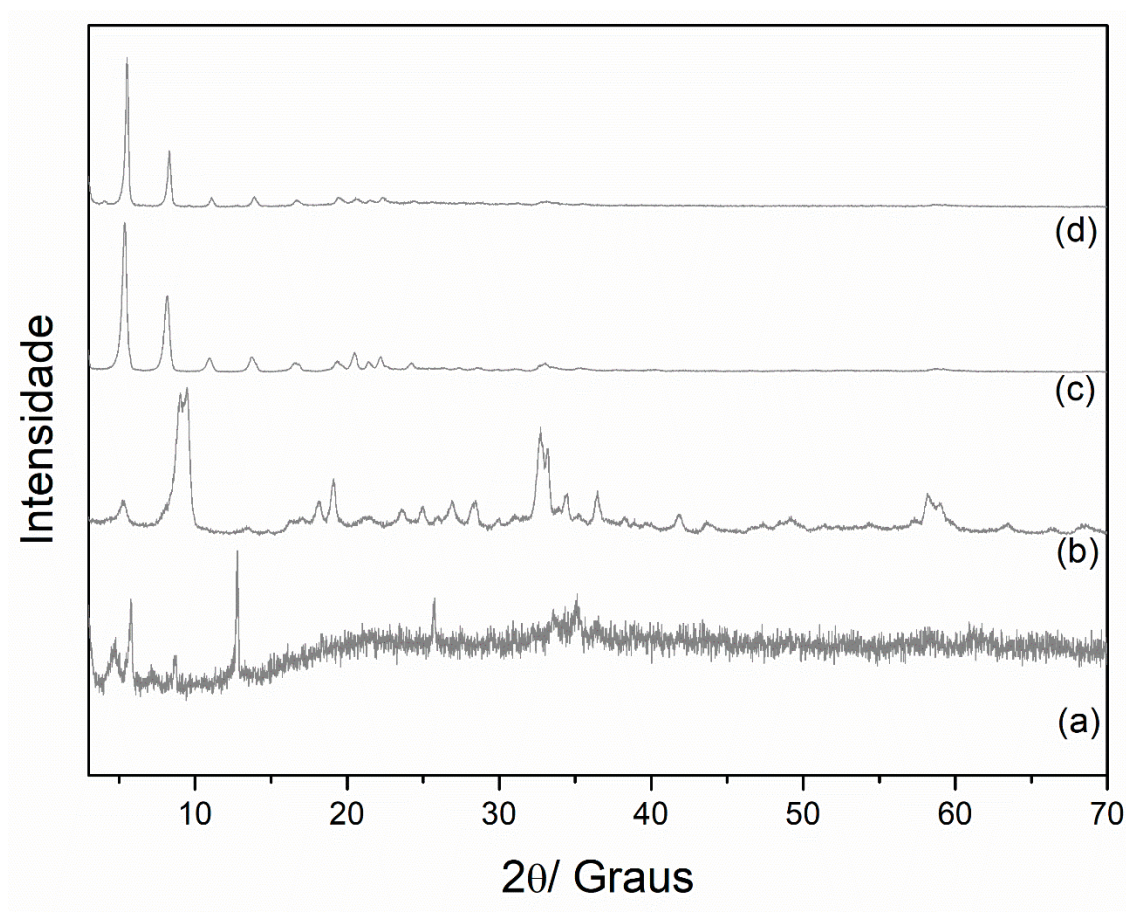
Ao se analisar os difratogramas dos sólidos de zinco obtidos pelos métodos solvotérmico (HDZn/S) e mecanoquímico (HDZn/M) (**Figuras 41a e 41b**) observa-se perfil de difração diferente do observado nos sólidos HDZn/A e HDZn/P.

O difratograma do sólido HDZn/S apresentado na **Figura 41a** mostra picos em  $12,53^\circ$ ,  $25,74^\circ$ ,  $35,14^\circ$  indexados aos planos (100), (200) e (101) que podem ser referentes ao sólido hidroxinitrato de zinco com o ânion nitrato coordenado na lamela



[99,118]. Então, utilizando o pico de difração  $25,74^\circ$  e a Lei de Bragg, a distância basal desses compostos lamelares foi calculada igual a  $6,92 \text{ \AA}$  o que corrobora a intercalação de nitrato ligado à lamela do HSL [61].

O difratograma do sólido HDZn/M apresentado na **Figura 41b** mostra picos em  $5,30^\circ$  e  $8,13^\circ$  indexados aos planos (100) e (200) típicos do hidroxissais lamelares onde se intercala o ânion dodecilssulfato. Por outro lado, também apresentou os picos em  $9,15^\circ$  e  $18,30^\circ$  referentes aos planos de difração (100) e (200), além de uma floresta de picos típicos dos sólido HNZn, sugerindo que nesse sólido, possivelmente, têm-se uma mistura de fases cristalinas, sendo uma fase composta do HDZn e a outra fase composta pelo HNZn [99,118].



**Figura 41.** Difratogramas de raios X dos sólidos obtidos na tentativa de preparação dos hidroxidodecilssulfato lamelar: HDZn/S (a), HDZn/M (b), HDZn/A (c) e HDZn/P (d).

#### 4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias de varredura dos sólidos de cobalto(II) e ânion nitrato (HNCu/S, HNCu/M, HNCu/A e HNCu/P) são apresentadas nas **Figuras 42a-d**. Essas micrografias mostram partículas no formato de placas empilhadas e pouco delaminadas que são típicas dos HSL [61-65,70]. Tais imagens representam as amostras em sua totalidade.

Particularmente, nota-se que a micrografia do sólido HNCu/S (**Figura 42a**) apresenta partículas em formato de placas que são tensionadas ao se empilhar e formam estruturas que lembram novelos de lã e essas placas tem, em média, 500 nm de espessura. No entanto, a micrografia dos sólidos HNCu/M (**Figura 42b**) e HNCu/P (**Figura 42d**) mostra também partículas em formato de placas que parece ter sido tensionadas ao serem empilhadas, essas placas tem, em média, 50 nm de espessura. Por fim, a micrografia do sólido HNCu/A (**Figuras 42c**) mostra partículas em formato de placas que se empilham sem uma orientação preferencial e as placas tem espessura de 200 nm [70].

De uma forma geral, essas micrografias mostram que as partículas dos sólidos HNCu/S e HNCu/A são maiores e mais espessas que as partículas dos sólidos HNCu/M e HNCu/P, além disso, as partículas HNCu/M tem tamanho e espessura uniforme, enquanto as partículas HNCu/A tem tamanho, formas e espessuras variáveis [70].

As micrografias de varredura dos sólidos de cobre(II) e ânion nitrato (HNCu/S, HNCu/M, HNCu/A e HNCu/P) são apresentadas nas **Figuras 42e-h**. As micrografias das **Figuras 42e e 42g** mostram partículas no formato de placas que são empilhadas e características de compostos lamelares como os HSL [95,119]. Todavia as micrografias da **Figuras 42f e 42h** mostram partículas granulares sem formato ou morfologia bem definidos, típicos de compostos que são pouco cristalinos [95,119].

Nessas micrografias, observa-se que as partículas do sólido HNCu/S (**Figura 42e**) apresentam uma morfologia de placas micrométricas retangulares que tem espessura de até 2  $\mu\text{m}$ , enquanto as partículas do sólido HNCu/A (**Figura 42g**) também tem a morfologia de placas retangulares empilhadas com tamanho e espessura uniformes, todavia, com as dimensões nanométricas. Por fim, os sólidos HNCu/M (**Figura 42f**) e HNCu/P (**Figura 42h**) são compostas de grânulos de formatos irregulares que

parecem ter sido fragmentados devido ao método mecanoquímico de preparação do HSL que foi empregado nesse caso [72,73,120].

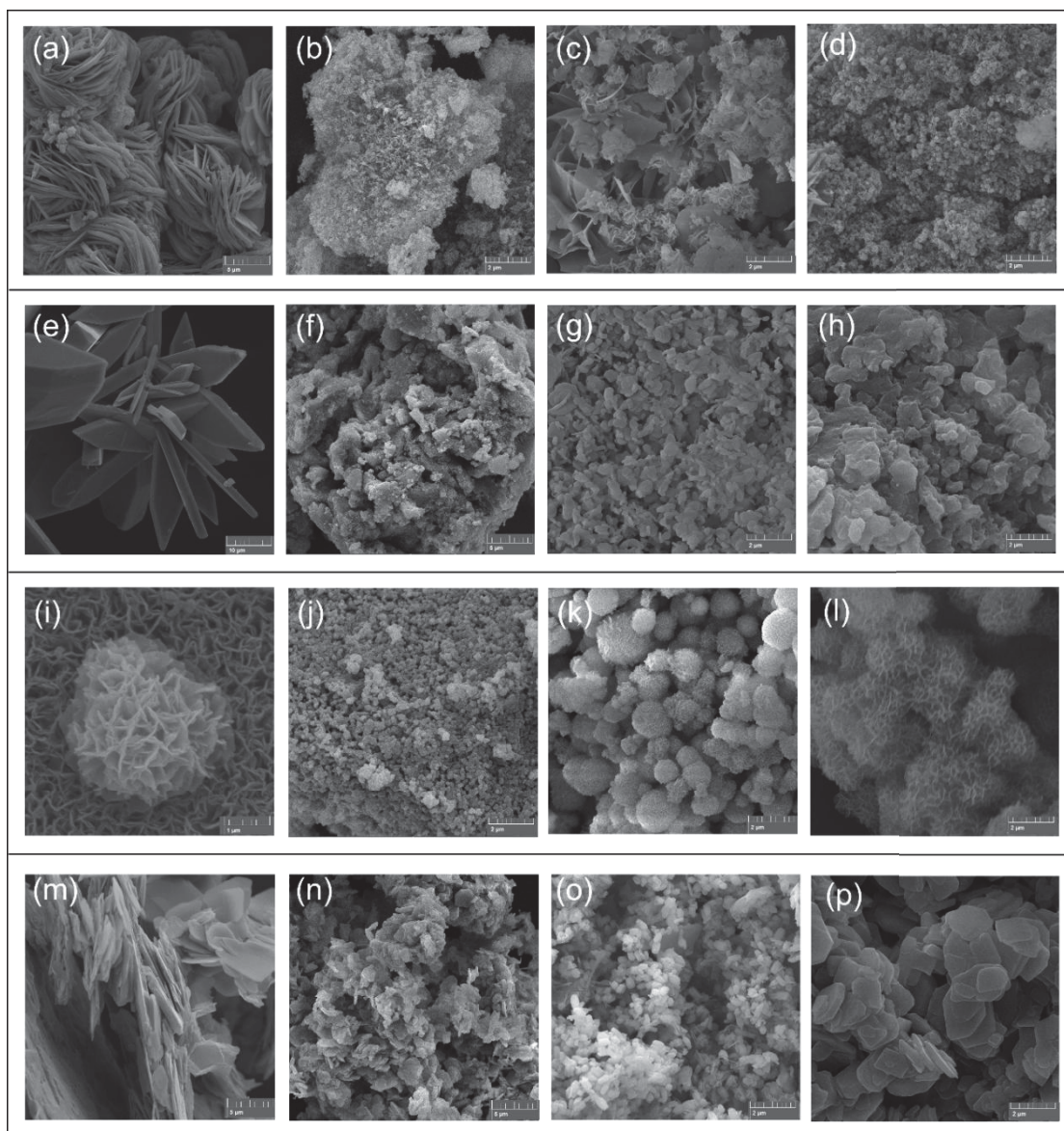
As micrografias dos sólidos de níquel(II) e nitrato (HNNi/S, HNNi/M, HNNi/A e HNNi/P) são apresentadas nas **Figuras 42i-k**.

Nas **Figuras 42i, 42k e 42l** se observam partículas em formato de placas que parecem ter sido tensionadas ao serem empilhadas e formam a estrutura do tipo de castelo de cartas, típica de compostos lamelares [61-65]. Além disso, essa estrutura resulta na formação de poros micrométricos. Todavia, na **Figura 42j** é possível ver partículas esféricas com diâmetro médio de 200 nm que não parecem ser relacionadas com a morfologia típica dos HSL. Tais imagens representam a amostra em sua totalidade.

As micrografias dos sólidos de zinco(II) e nitrato (HNZn/S, HNZn/M, HNZn/A e HNZn/P) são apresentadas nas **Figuras 42m-p**. As micrografias dos sólidos HNZn/S e HNZn/P apresentadas nas **Figuras 42m e 42p** mostram partículas com a morfologia de placas empilhadas e pouco delaminadas que são típicas de compostos lamelares como os HSL [61-65]. Essas partículas têm cerca de 1 µm de espessura e, novamente, parecem placas que foram tensionadas ao serem empilhadas de modo que parecem formar a estrutura de um novelo de lã (similar à estrutura apresentada pelo sólido HNCu/S) [114,118].

De modo similar, o sólido HNZn/M (**Figura 42n**) tem partículas em formato de placas que são empilhadas e típicas de composto lamelares [61-65], entretanto, essas partículas são bem menores que àsquelas do sólido HNZn/S, podendo apresentar espessura do cristalito menor que 100 nm. Além disso, essa micrografia indica que essas partículas estão mais delaminadas do que as partículas dos sólidos HNZn/S, visto que mostram partículas menores e placas menos espessas. O sólido HNZn/A que tem a micrografia apresentada na **Figura 42o** mostra partículas com morfologia granular e que tem tamanho nanométrico que tem tamanho e forma uniformes por toda a extensão da amostra e que se sugere a obtenção de cristalitos mais fragmentados e delaminados [72,73,120].





**Figura 42.** Micrografias de varredura dos sólidos: HnCo/S (a), HnCo/M (b), HnCo/A (c), HnCo/P (d); HnCu/S (e) HnCu/M (f), HnCu/A (g), HnCu/P (h); HnNi/S (i); HnNi/M (j), HnNi/A (k), HnNi/P (l); HnZn/S (m), HnZn/M (n), HnZn/A (o) HnZn/P (p).

Os sólidos que foram obtidos na presença do ânion dodecilssulfato também foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e as imagens obtidas estão apresentadas na **Figura 43**.

Os sólidos preparados com cobalto(II) e ânion dodecilssulfato **Figura 43a-d**, destaca-se a presença de partículas micrométricas menores que àquelas obtidas na preparação do hidroxinitrato de cobalto. A obtenção dessas partículas menores se deve ao fato de possivelmente ter sido intercalado o ânion dodecilssulfato entre as lamelas desse HSL, corroborando ao que foi observado no DRX desses sólidos, de

modo que um ânion grande pode levar ao colapso da estrutura da HSL e, conseqüentemente, a delaminação e ruptura das lamelas desse composto [69,70].

As Figuras **43e-h** mostram as micrografias dos sólidos HDCu/S, HDCu/M, HDCu/A e HNCu/P, respectivamente. Nessas micrografias se observam partículas com morfologia de placas, sendo que, de acordo com o sólido, o tamanho dessas placas empilhadas podem variar, por exemplo, os sólidos HDCu/A e HDCu/P apresentam partículas micrométricas com tamanho médio de 5  $\mu\text{m}$  e o sólido HDCu/M tem partículas também micrométricas com tamanho médio de 2  $\mu\text{m}$ , enquanto o sólido HDCu/S tem partículas nanométricas com as suas dimensões menores que 100 nm [96].

Além disso, as micrografias dos sólidos de níquel HDNi/S (**Figura 43i**) e de HNNi/M (**Figura 43j**) mostram uma estrutura de placas que parecem que foram condensadas umas às outras, formando uma possível e densa rede de hidróxido de níquel. Devido a forma como essas placas foram condensadas se observam reentrâncias e poros macrométricas no macro cristalito. Essa micrografia diverge das demais por não mostrar as placas individuais, porém mostra as placas condensadas em uma estrutura maior, micrométrica e que possivelmente se forma no mecanismo de hidrólise do metal e condensação dos seus grupos oxo-metal na etapa de formação do hidróxido de níquel lamelar, corroborando também os resultados das análises de DRX [97].

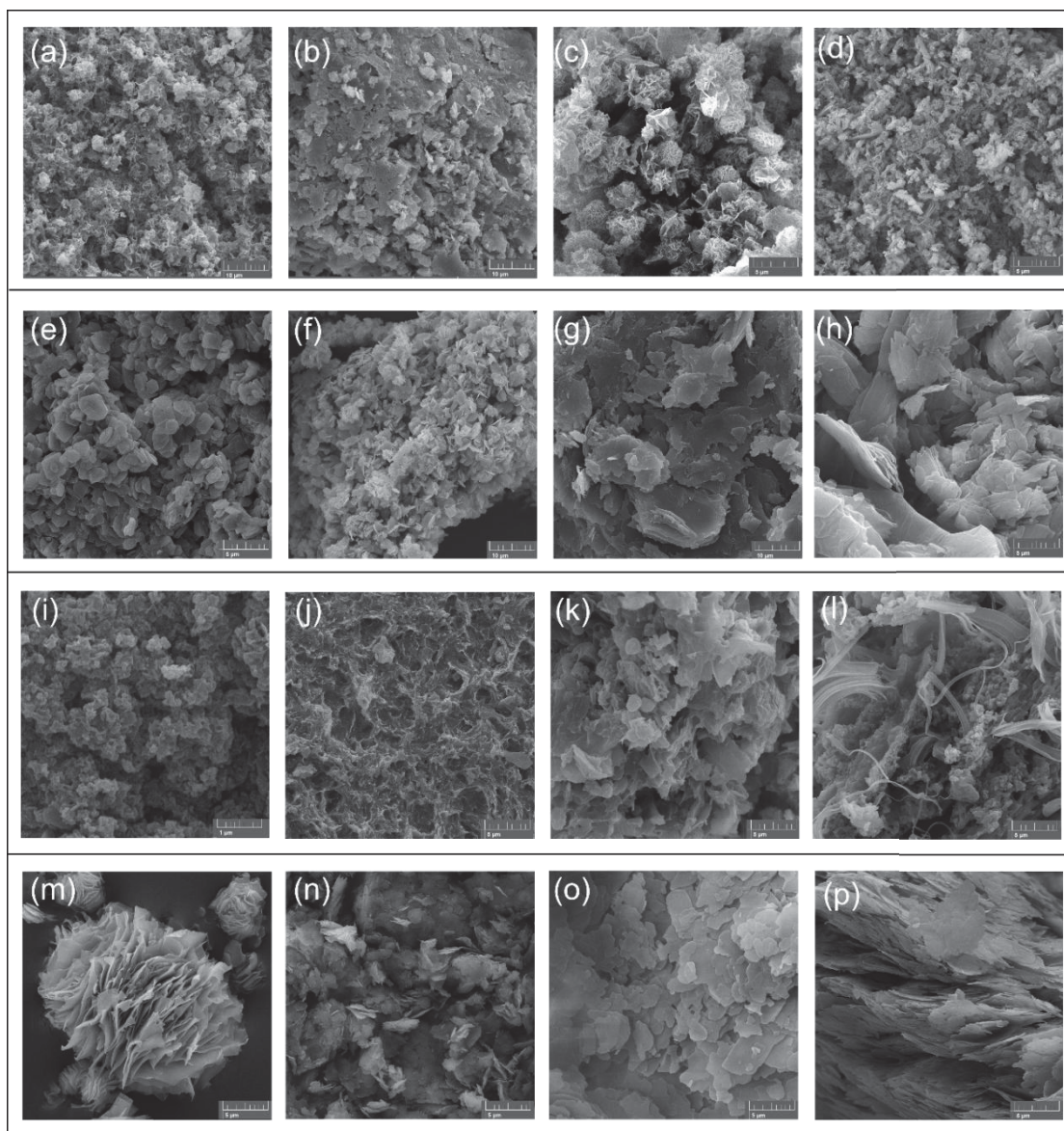
Ademais, os sólidos de níquel obtidos pelos métodos da difusão de amônia, (HDNi/A) e precipitação (HDNi/P) (**Figura 43k e 43l**) têm micrografias com partículas em formato de placas que são típicas dos compostos lamelares, como os HSL. Essas placas, de um modo geral, apresentam-se empilhadas e as placas do HDNi/P mostram-se menores que as placas do HDNi/A, sugerindo que a cinética do método de precipitação pode desfavorecer os processos de crescimento e cristalização da estrutura do HSL, enquanto o método de difusão de amônia favorece o crescimento lento e controlado dos cristalitos, o que pode ser visto nas micrografias.

Nesse sentido, Santona *et al.* [73] realizaram a síntese do hidroxissal lamelar pelo método mecanoquímico e observaram por MEV um sólido com a morfologia de partículas com tamanhos e formas irregulares, assim como mais fragmentadas, o que condiz com o resultado do sólido preparado pelo método mecanoquímico (HDNi/M) apresentado na **Figura 43f**.

Por outro lado, O'Hare *et al.* [71] realizaram a síntese de hidroxidodecilssulfatos lamelares pelo método da difusão de amônia e como resultados foram obtidos sólidos com a morfologia de partículas em formato de placas, essas partículas são micrométricas e se empilham no formato de castelo de cartas, assim como o sólido preparado de acordo com a síntese de difusão de amônia (HDNi/A) apresentado na **Figura 43h**.

Finalmente, todos os sólidos de zinco(II) na presença do ânion dodecilssulfato, obtidos pelos quatro métodos usados nesse trabalho (HDZn/S, HDZn/M, HDZn/A e HDZn/P) apresentaram micrografias com partículas em formatos de placas empilhadas e, ocasionalmente, tensionadas e dobradas de modo a formar uma estrutura de castelo de cartas (**Figura 43m-p**) [99]. Essas partículas micrométricas têm tamanho médio de 5  $\mu\text{m}$ , com características similares ao sólido HNZn/S, porém os sólidos HDZn mostraram-se com os cristalitos mais delaminados, possivelmente devido a intercalação do ânion dodecilssulfato que causa a instabilidade do empilhamentos das estruturas lamelares e pode causar o seu colapso, ou seja, a delaminação [99].





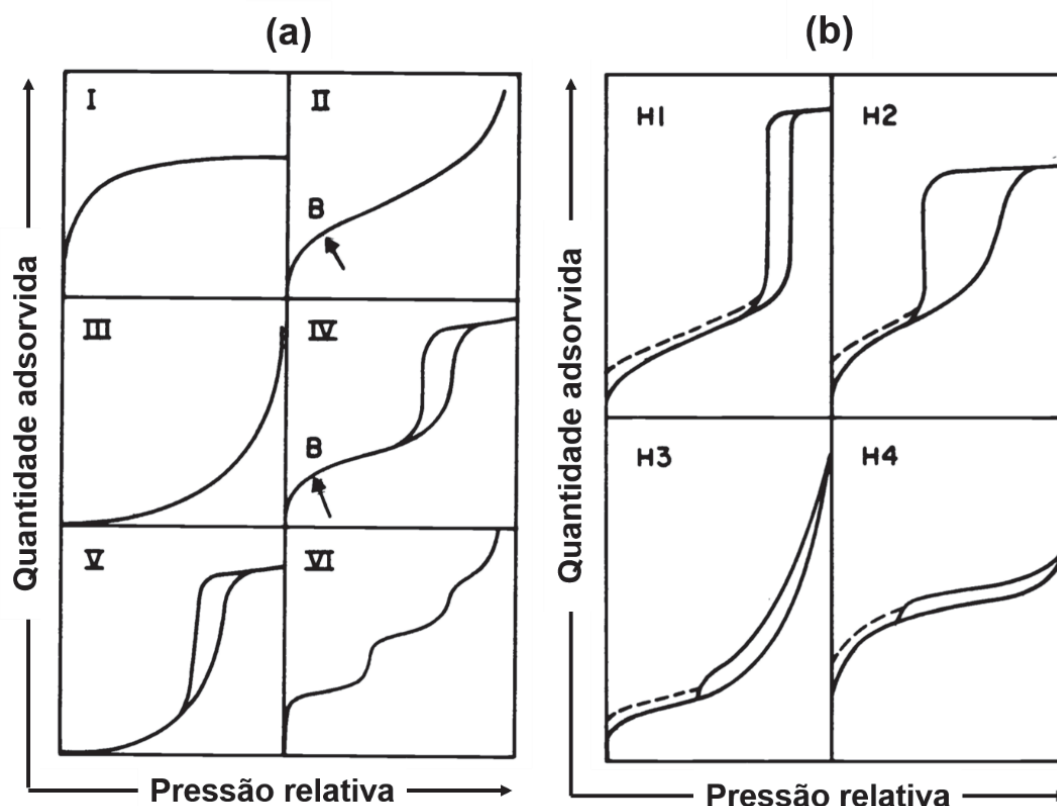
**Figura 43.** Micrografias de varredura dos sólidos: HDCo/S (a), HDCo/M (b), HDCo/A (c), HDCo/P (d); HDCu/S (e) HDCu/M (f), HDCu/A (g), HDCu/P (h); HDNi/S (i); HDNi/M (j), HDNi/A (k), HDNi/P (l); HDZn/S (m), HDZn/M (n), HDZn/A (o) HDZn/P (p).

#### 4.4.4 Análise textural de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET)

Os sólidos preparados foram caracterizados por análise textural de adsorção e dessorção de nitrogênio pelo método BET visando a determinação de suas áreas superficiais e a classificação de suas porosidades. A partir de análise textural de adsorção e dessorção de nitrogênio pelo método BET podem ser obtidas isotermas de fisissorção, sendo que as isotermas de fisissorção são classificadas segundo a IUPAC em seis tipos (Tipos I, II, III, IV, V e VI), além disso, tais isotermas podem apresentar curvas de histereses dos tipos H1, H2, H3 e H4 [121].



A **Figura 44** mostra os perfis de isotermas e as curvas de histereses que podem ser obtidas em uma análise textural BET genérica.

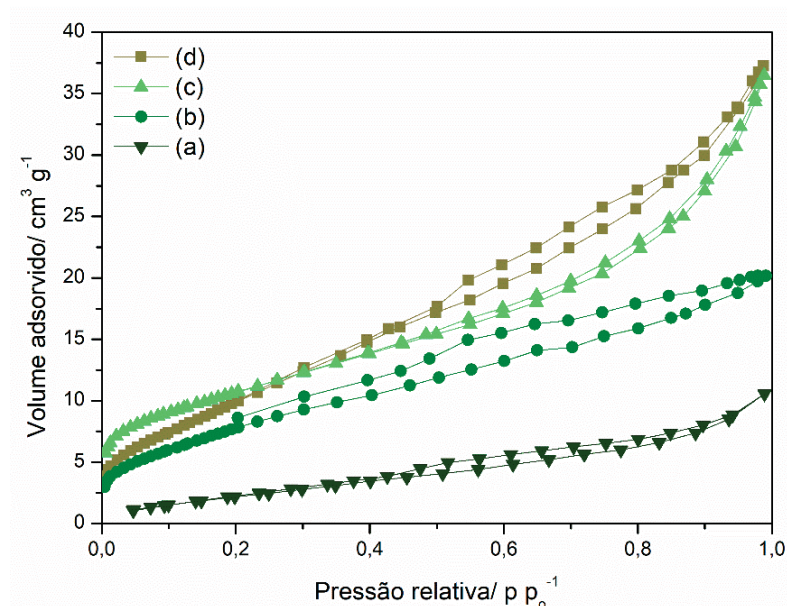


**Figura 44.** Classificação da IUPAC para os tipos de isotermas (a) e curvas histereses (b) [121].

As isotermas de adsorção e dessorção de gás nitrogênio dos sólidos preparados com níquel(II) e nitrato estão apresentadas na **Figura 45**. Pode-se observar para esses sólidos HNNi/S, HNNi/M, HNNi/A e HNNi/P isotermas do tipo II que são típicas de sólidos não porosos ou macroporosos (poros com diâmetro maior que 50 nm), de acordo com a definição da IUPAC [121]. Essas isotermas apresentam curvas com histereses do tipo H3 que podem ser associadas a aglomerados de partículas em formato de placas dando origem a poros em formatos de fendas [121,122], o que é condizente com a estrutura de uma composto lamelar, como os HSL.

Em resumo, o modo com o qual os sólidos de hidroxinitrato de níquel realizam a adsorção e a dessorção do gás nitrogênio, identificado nas suas isotermas da **Figura 45**, mostram que, possivelmente, esses sólidos são pouco porosos ou macroporosos pois o gás permeia com dificuldade as estruturas lamelares, sendo que os poros

existentes têm a característica de formato em fenda o que corrobora a obtenção de compostos lamelares [121,122].

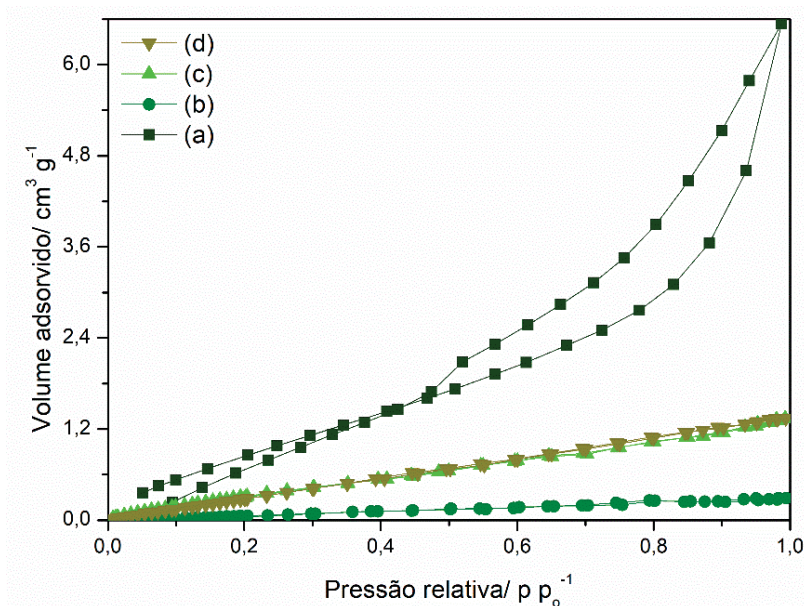


**Figura 45.** Isothermas de adsorção e dessorção de gás nitrogênio obtidas pelo método BET dos sólidos: HNNi/S (a); HNNi/M (b); HNNi/A (c) e HNNi/P (d).

Na **Tabela 5** são apresentados os valores de área superficial, volume total de poros e diâmetro médio de poro para os sólidos HNNi/S, HNNi/M, HNNi/A e HNNi/P, sendo que todos esses sólidos preparados apresentaram um valor de diâmetro médio de poro de, aproximadamente, 17 Å. Então, baseado nesse valor, sugere-se que esses poros identificados na análise textural são provenientes de bordas dos cristalitos delaminados, onde se tem maior acessibilidade ao gás nitrogênio. Além disso, as análises sugerem que os sólidos HNNi/A, HNNi/P e HNNi/M têm maior área superficial do que o sólido HNNi/S, o que corrobora as micrografias desses sólidos que mostram que o sólido HNNi/S é composto por cristalitos micrométricos, maiores que os cristalinos nanométricos das estruturas dos outros sólidos de níquel.

As isothermas de adsorção e dessorção de gás nitrogênio dos sólidos de níquel(II) preparados com o ânion dodecilssulfato são apresentadas na **Figura 46**. Para os sólidos HDNi/S, HDNi/M, HDNi/A e HDNi/P também foram obtidas isothermas do tipo II que são típicas de sólidos não porosos ou macroporosos (poros com diâmetro maior que 50 nm), de acordo com a definição da IUPAC [121]. Entretanto, apenas a isoterma do sólido HDNi/S (**Figura 46a**) apresentou uma curva histerese do tipo H3 que é típica de estruturas em placas com poros em fendas e característica de sólido lamelar, o

que sugere que os demais sólidos (**Figura 46b-d**) não apresentaram poros ou os seus poros estavam indisponíveis a permeação do gás usado na análise.



**Figura 46.** Isotermas de adsorção e dessorção de gás nitrogênio obtidas pelo método BET dos sólidos: HDNi/S (a); HDNi/M (b); HDNi/A (c) e HDNi/P (d).

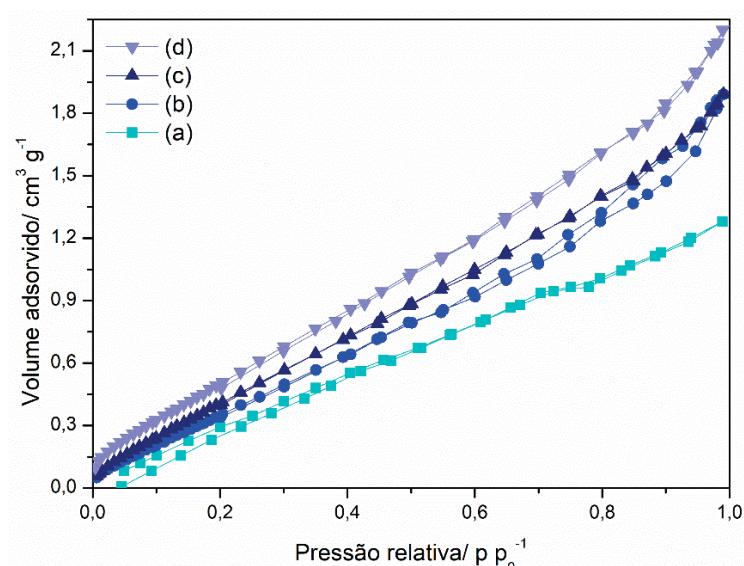
Na **Tabela 5** são apresentados os dados de área superficial dos sólidos de níquel(II) e ânion dodecilssulfato (HDNi/S, HDNi/M, HDNi/A e HDNi/P) onde se observa que o sólido obtido pela síntese solvotérmica (HDNi/S) foi aquele que apresentou a maior área superficial, igual a  $66,317 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , além disso, os sólidos HDNi/A e HDNi/P apresentaram valores de áreas superficiais de, aproximadamente,  $16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , por fim, o HDNi/M foi o sólido que apresentou a menor área superficial igual a  $5,298 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

De uma forma geral, os HSL costumam apresentar valores discretos de área superficial que variam de  $10\text{-}20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  visto que não são sólidos muito porosos [51], para que os HSL apresentem maiores valores de área superficial precisam ser delaminados ou fragmentados [51,123-125]. Nesse trabalho, os sólidos HSL com ânion dodecilssulfato apresentam uma estrutura de empilhamento de lamelas com distância basal igual ou maior que  $30 \text{ \AA}$ , ou seja, essa estrutura é menos compacta e, conseqüentemente, são mais fracas as forças de atração que mantem a estrutura de empilhamento dessas lamelas, o que pode ocasionar o seu colapso com um processo de delaminação. Assim, os sólidos do tipo hidroxidodecilssulfato lamelar delaminados apresentam maiores áreas superficiais, como é o caso do sólido HDNi/S. Por outro

lado, alguns desses sólidos apresentaram áreas superficiais mais discretas como o HDNi/M para o qual se obteve partículas mais fragmentadas e menos delaminadas como mostrado na análise de MEV (**Figura 43f**).

Adicionalmente, os sólidos HDNi/S, HDNi/A e HDNi/P apresentaram diâmetro médio de poro entre 15 e 19 Å, o que indica que os poros nesses sólidos podem ser devido ao empilhamento de cristalinos na ação de compactação do sólido ou na deformação das bordas dos cristalitos, permitindo a formação de poros em fenda [123-125]. Porém, observa-se que o sólido HDNi/M foi aquele que apresentou o menor valor de área superficial e mostrou o maior valor de diâmetro médio de poro igual a 24,701 Å, o que sugere que esse sólido pode ter poros grandes e em menor quantidade em relação aos demais sólidos de HDNi [123-125]. Esse sólido HDNi/M apresentou perfil de difração de raios X que indica que é um HSL com DDS intercalado entre as lamelas, assim como os demais sólidos HDNi, entretanto, as micrografias de MEV desse sólido mostra que ele é menos delaminado do que os outros sólidos de HDNi e por isso ele apresenta menor área superficial [123-125].

As isotermas dos sólidos obtidos com cobre(II) e ânion nitrato estão apresentadas na **Figura 47**.

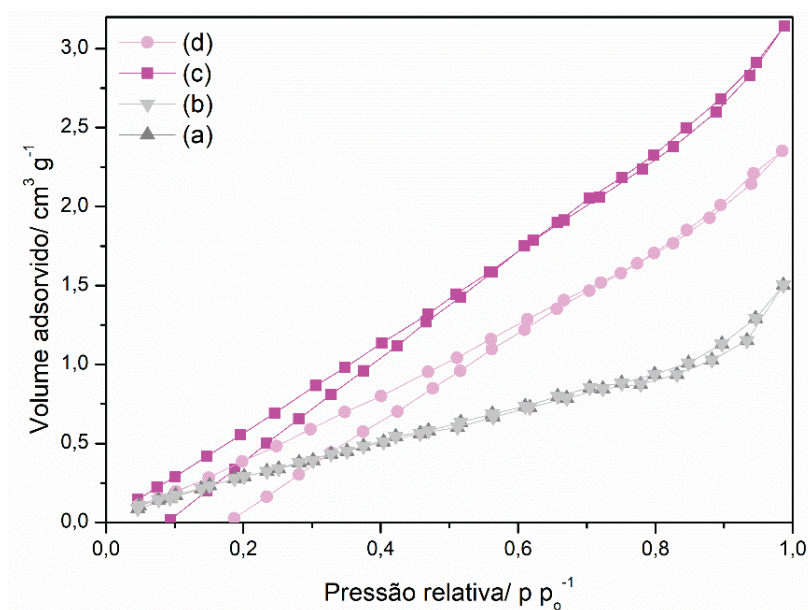


**Figura 47.** Isotermas de adsorção e dessorção de gás nitrogênio obtidas pelo método BET dos sólidos: HNCu/S (a); HNCu/M (b); HNCu/A (c) e HNCu/P (d).

As isotermas de adsorção e dessorção de gás nitrogênio dos sólidos de cobre HNCu/S, HNCu/M, HNCu/A e HNCu/P (**Figura 47a-d**, respectivamente) aparentam



ser do tipo II, o que mostra que os sólidos preparados nesse trabalho são pouco porosos ou não porosos, uma característica comum para os compostos lamelares, sejam eles HDL ou HSL. De modo similar, foi possível se identificar no perfil da isoterma a presença de uma curva histerese H3 que se refere a estrutura de um sólido formado de placas empilhadas que podem ter poros em formato de fendas [51,123-125], o que sugere que esses sólidos são da família de compostos lamelares e podem ter estrutura de HSL.



**Figura 48.** Isotermas de adsorção e dessorção de gás nitrogênio obtidas pelo método BET dos sólidos: HNCu/S (a); HDCo/S (b); HNZn/S (c) e HDZn/S (d).

No que diz respeito aos dados de área superficial, volume total de poros e diâmetro médio de poros (**Tabela 5**), os sólidos de cobre tem menor área superficial que os sólidos de níquel, o que pode ser explicado pelo fato dos sólidos de cobre terem cristalitos grandes e com alta cristalinidades, enquanto os sólidos de níquel tem cristalitos mais delaminados e fragmentados como sugeriu as análises de DRX (**Figura 35**) e MEV (**Figura 42**). Além disso, os sólidos HNCu/M, HNCu/A e HNCu/P apresentam maior área superficial do que o sólido HNCu/S, corroborando os resultados de MEV (**Figura 42i-i**) onde as micrografias desse sólidos mostraram que o sólido HNCu/S apresentava partículas micrométricas e espessas e os sólidos HNCu/M, HNCu/A e HNCu/P, partículas menores e mais fragmentadas.

Por fim, as isotermas de adsorção e dessorção de gás nitrogênio pelos sólidos obtidos com cobalto(II) e zinco(II) pelo método solvotérmico, com ânion nitrato ou

dodecilssulfato estão apresentadas na **Figura 48**. Essas isotermas também parecem ser do tipo II típicas de sólidos pouco porosos ou não porosos contendo curva histerese do tipo H3, típica de sólidos de morfologia em placa com poros em fendas [121,122], sugerindo que esses sólidos possivelmente tenham estruturas lamelares.

**Tabela 5.** Os valores de área superficial e volume de poro dos HSL determinados por análise textural pelo método BET.

HSL	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro de poro (Å)
HNCo/S	29,6	3,17 • 10 <sup>-2</sup>	19,7
HNZn/S	19,2	2,85 • 10 <sup>-2</sup>	15,3
HNNi/S	9,58	1,63 • 10 <sup>-2</sup>	17,1
HNNi/M	28,7	3,11 • 10 <sup>-2</sup>	17,3
HNNi/A	37,9	5,64 • 10 <sup>-2</sup>	17,0
HNNi/P	37,5	5,76 • 10 <sup>-2</sup>	17,3
HNCu/S	11,0	1,15 • 10 <sup>-2</sup>	15,3
HNCu/M	17,7	3,10 • 10 <sup>-2</sup>	17,2
HNCu/A	18,8	2,87 • 10 <sup>-2</sup>	15,3
HNCu/P	19,3	3,10 • 10 <sup>-2</sup>	17,2
<hr/>			
HDCo/S	30,3	3,53 • 10 <sup>-2</sup>	17,4
HDZn/S	15,6	2,08 • 10 <sup>-2</sup>	15,3
HDNi/S	66,3	1,58 • 10 <sup>-1</sup>	17,5
HDNi/M	5,29	0,492 • 10 <sup>-3</sup>	24,7
HDNi/A	16,0	2,05 • 10 <sup>-2</sup>	19,0
HDNi/P	16,6	1,80 • 10 <sup>-2</sup>	15,3
HDCu/S	22,2	4,66 • 10 <sup>-2</sup>	17,5

Com relação aos dados de área superficial desses sólidos HSL (**Tabela 5**), observa-se que o sólido HDCo/S apresenta valor de área superficial de 30,314 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> enquanto o sólido HNCo/S área muito semelhante de 29,661 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, mostrando que a presença de um ânion mais volumoso, como o dodecilssulfato, na estrutura lamelar não resulta necessariamente em maior área superficial, mas pode causar algumas



mudanças texturais como a maior delaminação do sólido como mostram as micrografias de varredura desses materiais (**Figura 43a-d**) [96-99,118].

De forma análoga, os sólidos HNZn/S e HDZn/S apresentaram valores parecidos de área superficial, volume de poro e diâmetro médio de poro, o que mostra que para esses sólidos, de maneira semelhante aos de cobalto(II) preparados pelo método solvotérmico, a variação do ânion intercalante na estrutura lamelar aparentemente não modifica drasticamente as características texturais desses sólidos [96-99,118].

#### 4.4.5 Análise da acidez dos sólidos

A acidez dos sólidos obtidos do tipo hidroxinitrato metálico foi investigada frente a uma reação com vapor de piridina, pois, a reação do sólido com a piridina pode demonstrar uma reação ácido-base e, assim, sugerir a presença de sítios ácidos nesses sólidos. A caracterização da possível acidez dos sólidos foi realizada pela exposição do sólido, em ambiente confinado, ao vapor de piridina de forma a saturar toda a sua superfície [101]. Após isso, realizou-se a avaliação dos sólidos lamelares por FTIR e todos os espectros registrados estão apresentados na **Figura 49**.

Os espectros vibracionais (**Figura 49**) mostram que possivelmente não houve modificação da composição do hidroxinitrato lamelar após a sua reação com a piridina visto serem muito semelhantes aos espectros registrados para esses sólidos (**Figura 32**) previamente, o que já era esperado, pois não se espera que essa reação modifique a estrutura, o ânion intercalante ou os principais grupos funcionais dos HSL [101].

De forma geral todos os espectros apresentam bandas alargadas na região de 3200-3700  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao estiramento da ligação H-O de moléculas de água que se encontram adsorvidas nesses sólidos [61-65]. Além disso, mostram um conjunto de bandas menos intensas na região de 400-800  $\text{cm}^{-1}$  devido aos estiramentos e deformações das ligações de grupos óxido (M-O) que compõem a estrutura do sólido lamelar [61-65]. De modo similar, apresentaram bandas mais finas e intensas na região de 1200-1600  $\text{cm}^{-1}$  que são referentes aos ânions intercalantes do sólido lamelar, que podem ser nitrato ou carbonato conforme já discutido previamente [61-65].

Além disso, os espectros apresentaram bandas importantes devido a adsorção de piridina no sólido (**Tabela 6**) como, por exemplo, na região de 2200-2260  $\text{cm}^{-1}$

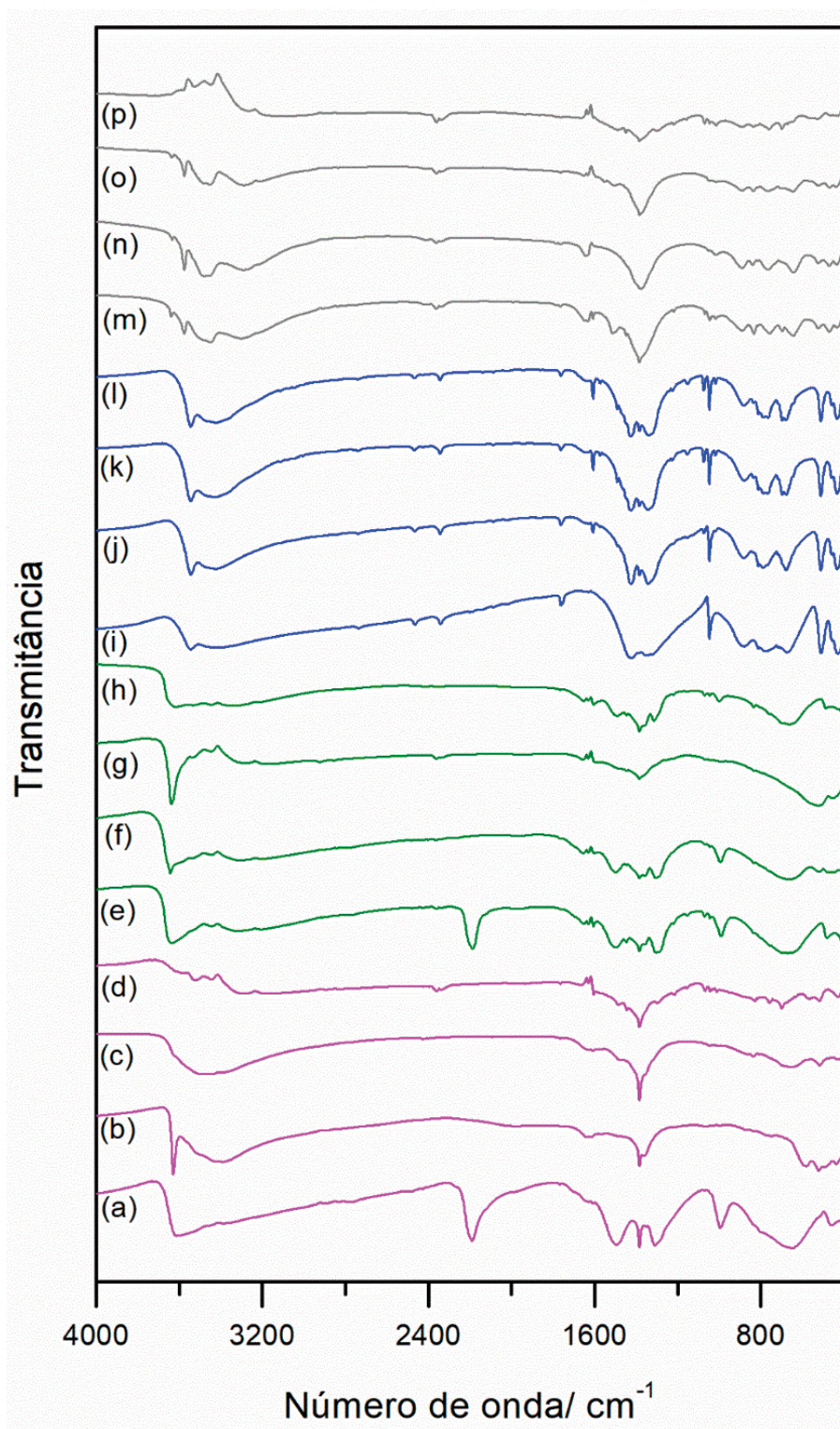
referente a vibrações de ligações N=C da estrutura da piridina, assim como, na região de 700-1500  $\text{cm}^{-1}$  referente a vibrações de ligações C-C ou C-H do esqueleto carbônico da piridina [101-105].

**Tabela 6.** Atribuição das principais bandas vibracionais referentes a molécula de piridina adsorvida nos sólidos preparados nesse trabalho [101].

Piridina com ligação de hidrogênio	Piridina com ligação coordenativa	Piridina protonada
1440-1447 $\text{cm}^{-1}$ (v.s.)	1447-1460 $\text{cm}^{-1}$ (v.s.)	1485-1500 $\text{cm}^{-1}$ (s)
1485-1490 $\text{cm}^{-1}$ (w)	1488-1503 $\text{cm}^{-1}$ (v)	1540 $\text{cm}^{-1}$ (s)
1580-1600 $\text{cm}^{-1}$ (s)	1580 $\text{cm}^{-1}$ (v)	1620 $\text{cm}^{-1}$ (s)
	1600-1633 $\text{cm}^{-1}$ (s)	1640 $\text{cm}^{-1}$ (s)

Intensidade das bandas: v.s. - muito forte, s – forte, m – média, w – fraca, v.w. - muito fraca e v – variável [101].

As bandas vibracionais que indicam qualquer reação da piridina agindo como base com o sólido lamelar agindo como ácido encontram-se na região de 1700-1400  $\text{cm}^{-1}$  [101-105]. Para uma melhor análise dessa região, a **Figura 50** apresenta os espectros vibracionais ampliados nessa região e, adicionalmente, a **Tabela 6** mostra as atribuições das principais bandas vibracionais referentes as principais interações ácido-base esperadas para a molécula de piridina e os sólidos ácidos a) ligando-se covalentemente ao sólido, b) ligando-se por ligação de hidrogênio ao sólido ou c) desprotonando o sólido e formando o íon piridínio [101].



**Figura 49.** Espectros vibracionais na região do infravermelho dos sólidos obtidos pela adsorção de piridina no hidroxinitrato lamelar: HNCu/S/Py (a), HNCu/M/Py (b), HNCu/A/Py (c), HNCu/P/Py (d); HNNi/S/Py (e) HNNi/M/Py (f), HNNi/A/Py (g), HNNi/P/Py (h); HNCu/S/Py (i); HNCu/M/Py (j), HNCu/A/Py (k), HNCu/P/Py (l); HNZn/S/Py (m), HNZn/M/Py (n), HNZn/A/Py (o) HNZn/P/Py (p).

A **Figura 50a-d** mostra os espectros vibracionais dos sólidos de cobalto(II) e ânion nitrato (HnCo/S/Py, HnCo/M/Py, HnCo/A/Py e HnCo/P/Py).

Comparando os espectros desses sólidos observa-se que apenas o sólido HnCo/P/Py (**Figura 50d**) apresentou bandas em 1650 e 1630  $\text{cm}^{-1}$  referente as vibrações das ligações C-N da molécula de piridina quando o seu átomo de nitrogênio atua como uma base de Lewis doando par de elétrons ao hidrogênio dos grupos H-O do sólido lamelar estabelecendo uma ligação de hidrogênio [C-N---H-O] [101]. Adicionalmente, esse sólido apresentou também bandas em 1610  $\text{cm}^{-1}$ , 1490  $\text{cm}^{-1}$  e 1450  $\text{cm}^{-1}$  referente aos modos vibracionais da ligação C-N da molécula de piridina quando o átomo de nitrogênio atua como uma base de Lewis e doa um par de elétron para um átomo de cobalto(II) (M) que compõe o sólido lamelar estabelecendo uma ligação coordenada covalente [C-N-M-O] [101]. Dessa forma é possível sugerir que o sólido **HnCo/S** apresenta acidez de Lewis e acidez de Brønsted-Lowry típica onde prótons são transferidos para a base levando a espécie catiônica íon piridínio [101].

Os espectros vibracionais dos sólidos de níquel com ânion nitrato (HnNi/S/Py, HnNi/M/Py, HnNi/P/Py, HnNi/A/Py) são apresentados na **Figura 50e-h**, respectivamente.

Nos espectros dos sólidos HnNi/S/Py, HnNi/M/Py e HnNi/P/Py (**Figura 50e, 50f e 50h**) observam-se bandas em 1650 e 1630  $\text{cm}^{-1}$ , além das bandas em 1610  $\text{cm}^{-1}$ , 1490  $\text{cm}^{-1}$  e 1450  $\text{cm}^{-1}$  que, semelhantemente ao sólido HnCo/S indicam a presença de acidez de Lewis nesses sólidos lamelares [101-105].

Todavia o espectro do sólido HnNi/A/Py (**Figura 50g**) apresentou apenas as bandas em 1650 e 1630  $\text{cm}^{-1}$  que são referentes a vibração da ligação C-N da molécula de piridina em ligação hidrogênio com H-O do sólido lamelar, sugerindo que esse sólido apresenta menor acidez de Lewis que os outros sólidos de níquel analisados [101-105]. Esse comportamento corrobora o resultado do DRX desse sólido (**Figura 35c**) que sugere que esse sólido tem em sua estrutura ânions nitratos hidratados intercalados entre as lamelas (distância basal de 10 Å), mas esses ânions não se encontram ligados nas lamelas, o que diminui a sua acidez de Lewis [61,62].

Analisar se os ânions nitratos estão ou não ligados na lamela do HSL ajuda na determinação da acidez de Lewis do sólido, visto que os ânions nitratos ligados na lamela podem ser melhores grupos de saída do que os ânions hidroxila, assim, liberando uma posição de ligação para o metal(II) atuar como ácido de Lewis, o que não acontece com o sólido HnNi/A para a reação com a piridina [101-105].

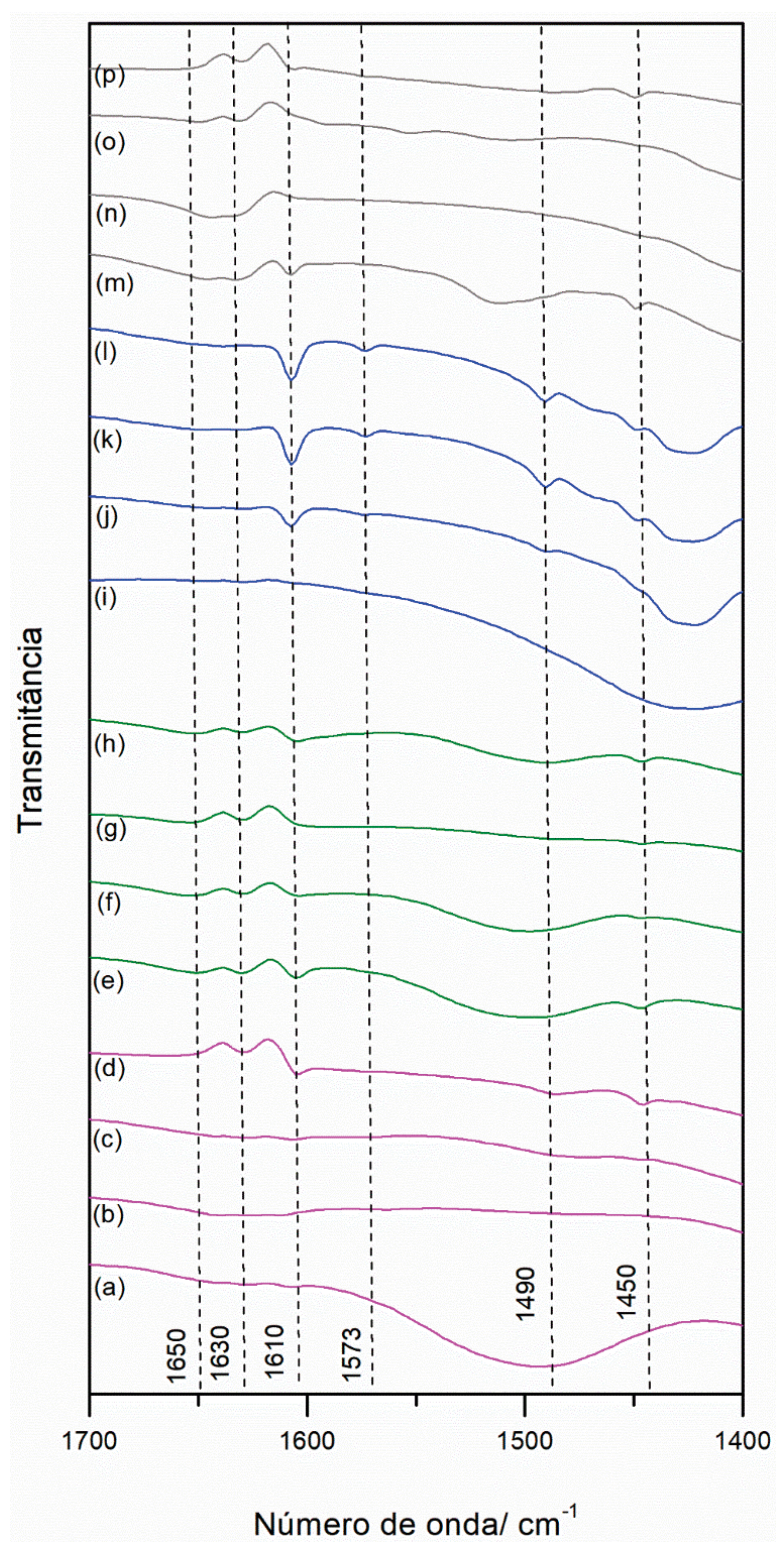


Os espectros vibracionais dos sólidos de cobre(II) e nitrato após exposição ao vapor de piridina estão apresentados nas serie de espectros da Figura 28i a l. O espectro vibracional do sólido HNCu/S/Py (**Figura 50i**) não apresentou bandas vibracionais significativas e intensas na região de  $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ , o que denota que esse sólido pode não ter interagido por meio de ligações química com a piridina e, sugerindo sua baixa capacidade de atuar como ácido de Lewis ou ácido de Bronsted diante dessa base [101-105].

Por outro lado, os espectros vibracionais dos sólidos HNCu/M/Py, HNCu/A/Py e HNCu/P/Py (**Figura 50j-l**, respectivamente) mostram bandas vibracionais em  $1610\text{ cm}^{-1}$ ,  $1573\text{ cm}^{-1}$ ,  $1490\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$  que são se referem, como já mencionado, aos modos vibracionais da ligação C-N da molécula da piridina quando o nitrogênio atua como uma base de Lewis e doa uma par de elétrons a um átomo metálico da estrutura do sólido lamelar que atua como ácido de Lewis, sugerindo uma interação ácido-base, e indicando que esses sólidos de cobre(II) obtidos pelos métodos mecanoquímico, difusão de amônia e coprecipitação apresentam acidez de Lewis mais pronunciada que o sólido preparado pelo método solvotérmico. Entretanto, os espectros não apresentaram as bandas referentes ao íon piridínio, o que sugere uma ausência pronunciada de acidez de Brønsted-Lowry [101].

Por fim, os espectros vibracionais dos sólidos de zinco(II) e anions nitrato são apresentados na **Figura 50** no conjunto de espectros de **50m** a **50p**. Os espectros dos sólidos HNZn/S/Py e HNZn/P/Py (**Figura 50m e 50p**, respectivamente) apresentam as bandas em  $1650\text{ cm}^{-1}$ ,  $1630\text{ cm}^{-1}$ ,  $1610\text{ cm}^{-1}$ ,  $1573\text{ cm}^{-1}$ ,  $1490\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$  que sugerem uma acidez de Lewis nesses sólidos [102]. Porém os espectros dos sólidos HNZn/M/Py e HNZn/A/Py (**Figura 50n e 50o**, respectivamente) mostram com detalhamento apenas as bandas em  $1650\text{ cm}^{-1}$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$ , o que pode indicar menor acidez de Lewis [102] em ambos os sólidos preparados pelos métodos mecanoquímico e difusão da amônia em comparação com os métodos solvotérmico e coprecipitação.

Em resumo, a análise vibracional dos sólidos preparados com os diferentes metais(II) e na presença do ânion nitrato e expostos aos vapores de piridina revelou que os sólidos do cobre(II) (HNCu/M, HNCu/A e HNCu/P) apresentaram maiores evidências de serem melhores ácidos de Lewis, mostrando com clareza nos espectros vibracionais o conjunto de bandas que sugerem a interação da molécula de piridina com o cobre(II) da lamela do HSL.



**Figura 50.** Ampliação na região de 1400-1700  $\text{cm}^{-1}$  dos espectros vibracionais na região do infravermelho dos sólidos obtidos pela adsorção de piridina no hidroxinitrato lamelar: HNCu/S/Py (a), HNCu/M/Py (b), HNCu/A/Py (c), HNCu/P/Py (d); HNNi/S/Py (e) HNNi/M/Py (f), HNNi/A/Py (g), HNNi/P/Py (h); HNCu/S/Py (i); HNCu/M/Py (j), HNCu/A/Py (k), HNCu/P/Py (l); HNZn/S/Py (m), HNZn/M/Py (n), HNZn/A/Py (o) HNZn/P/Py (p).



Por outro lado, os sólidos de cobalto(II) (HNC<sub>o</sub>/S, HNC<sub>o</sub>/M e HNC<sub>o</sub>/A) não apresentaram evidências de serem sólidos ácidos de Lewis ou ácidos de Brønsted-Lowry por não apresentarem bandas que indiquem a interação da piridina com esses sólidos [103].

Além disso, nesses sólidos HSL com nitrato foi observado que dependendo se o ânion nitrato está ligado ou não na lamela do HSL, o que foi discutido nas análises de FTIR e DRX desses sólidos (**Figura 32, 34, 35, 36 e 37**), o sólido pode apresentar ou não acidez de Lewis [103]. Por exemplo, correlaciona-se as análises dos sólidos de cobre que indicam que o ânion nitrato está ligado na lamela do com os indicativos que esses sólidos apresentam acidez de Lewis.

Nos sólidos HSL de cobalto(II) e cobre(II), quando o nitrato está ligado na lamela, pode ocorrer uma distorção tetragonal de suas estruturas devido ao efeito Jahn Teller que resulta no alongamento da ligação metal(II)-nitrato e possivelmente no enfraquecimento ou até na clivagem heterolítica dessa ligação química. Se ocorre a clivagem da ligação metal(II)-nitrato, o metal(II) fica com uma posição de coordenação sem ligação e o metal mostra-se disponível para atuar como um ácido de Lewis, o que pode justificar a acidez de Lewis de alguns dos sólidos HSL de cobalto e cobre.

Porém, ao se realizar uma comparação dos resultados de acidez dos sólidos HSL de cobalto(II) e cobre(II), observa-se que os sólidos de cobre(II) apresentaram maior acidez de Lewis, o que pode ser entendido em função da maior labilidade do cobre(II) que apresenta um efeito Jahn Teller mais pronunciado do que os demais metais(II) estudados nesse trabalho, o que pode ser entendido devido a sua configuração eletrônica de valência ( $3d^9$ ) que para a maior estabilização de campo cristalino sofre maior distorção tetragonal.

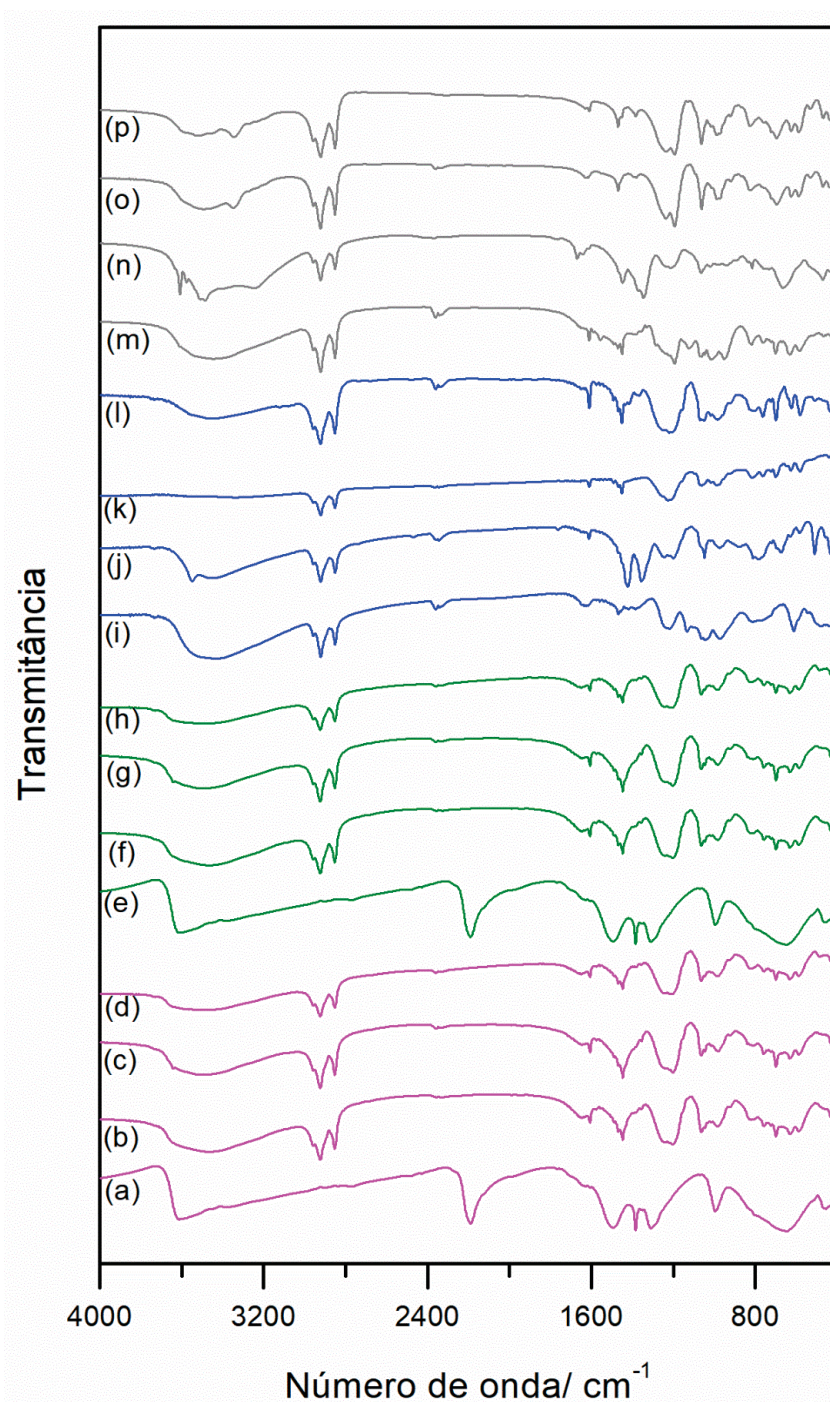
Os sólidos preparados com os diferentes metais na presença do ânion dodecilssulfato também foram expostos ao vapor de piridina visando investigar a sua acidez além de qualificá-la em acidez de Brønsted ou de Lewis. Todos os sólidos resultantes foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e os espectros estão apresentados na **Figura 51**.

Os espectros da **Figura 51** mostram que após os processos de adsorção da piridina ou até mesmo reação da piridina com o sólido lamelar não ocorreu a modificação da composição química desses materiais que ainda apresentam o perfil de bandas já discutido previamente (**Figura 33**) como, por exemplo, a presença da

banda alargada na região de 3100-3700  $\text{cm}^{-1}$  devido a vibração da ligação H-O de moléculas de água que encontram-se adsorvidas no sólido lamelar [99] ou um conjunto de três bandas com forte intensidade em 2957  $\text{cm}^{-1}$ , 2930  $\text{cm}^{-1}$  e 2860  $\text{cm}^{-1}$  que são provenientes de deformações axiais das ligações C-H, onde o átomo de carbono é alifático sugerindo a presença do ânion dodecilssulfato nesses sólidos [99].

Adicionalmente, na **Figura 52** são apresentados os espectros da **Figura 51**, porém em ampliação na região de 1400-1700  $\text{cm}^{-1}$  de modo a se evidenciar a região onde se apresentam as bandas referentes as vibrações das ligações C-N da piridina, assim como os desdobramentos dessas bandas mediante ligação química da piridina com o sólido lamelar [101], conforme detalhado na **Tabela 6**.

Os espectros dos sólidos de cobalto(II) e ânion dodecilssulfato após reação com a piridina estão apresentados na **Figura 51a-d**. Especificamente o sólido HDCo/S/Py (**Figura 51a**) não apresentou bandas na região de 1400-1700  $\text{cm}^{-1}$  o que indica que este sólido não interagiu fortemente com a piridina e, conseqüentemente, pode não apresentar acidez de Lewis ou de Brønsted-Lowry pronunciada, o que foi igual ao observado para o sólido de cobalto(II) e ânion nitrato HNCó/S/Py [101-105].



**Figura 51.** Espectros vibracionais na região do infravermelho dos sólidos obtidos pela adsorção de piridina no hidroxidodecilssulfato lamelar: HDCo/S/Py (a), HDCo/M/Py (b), HDCo/A/Py (c), HDCo/P/Py (d); HDNi/S/Py (e) HDNi/M/Py (f), HDNi/A/Py (g), HDNi/P/Py (h); HDCu/S/Py (i); HDCu/M/Py (j), HDCu/A/Py (k), HDCu/P/Py (l); HDZn/S/Py (m), HDZn/M/Py (n), HDZn/A/Py (o) HDZn/P/Py (p).

Todavia, os sólidos HDCo/M/Py, HDCo/A/Py e HDCo/P/Py (**Figura 51b-d**, respectivamente) apresentaram um conjunto de bandas em  $1610\text{ cm}^{-1}$ ,  $1490\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$  devido aos estiramentos das ligações C-N das moléculas de piridina [101-

105]. De acordo com as informações contidas na **Tabela 6**, quando os espectros vibracionais apresentam esse conjunto de bandas pode-se inferir que a piridina se encontra ligada covalentemente as estruturas dos sólidos lamelares sugerindo que esses sólidos podem apresentar acidez de Lewis [101-105]. Esse parece ser o caso dos sólidos HDCo/M, HDCo/A e HDCo/P. Esses resultados sugerem que na preparação desses sólidos de cobalto(II) o método de síntese escolhido resultou em sólidos com características de acidez diferente sendo o método solvotérmico o que levou ao sólido com menor acidez, fato esse que pode prejudicar o seu uso como catalisador ácido.

Além disso, esses resultados também sugerem que os sólidos com o ânion dodecilssulfato (DDS) apresentaram maior acidez do que os sólidos com o ânion nitrato, o que pode ser devido ao fato de que esses sólidos podem ser mais facilmente delaminados dado a presença entre as lamelas do ânion grande de DDS e, dessa forma, o acesso aos sítios ácidos é facilitado [126]. Nesse sentido, esses processos de delaminação dos sólidos HDCo ficam mais evidentes ao se analisar o difratogramas desses sólidos (**Figura 38a-d**) com picos alargados que indicam que seus cristalitos são menores e nas micrografias de MEV para esses sólidos (**Figura 43a-d**) que mostram partículas em formato de placas mais delaminadas [126].

Os espectros dos sólidos de níquel(II) e o ânion DDS são apresentados na **Figura 52e-h**. O espectro do sólido HDNi/S/Py (**Figura 52e**), de maneira semelhante ao composto de cobalto(II) também não apresentou bandas na região de  $1400-1700\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo que não houve interações do tipo ácido-base entre o sólido e a piridina e, quem sabe, na presença desse ânion o método solvotérmico não seja adequado para gerar sólidos com acidez de Lewis pronunciada [101]. Esse fato pode estar relacionado a este método de síntese levar a sólidos com partículas em formato de placas grandes em escala micrométrica em uma estrutura com alta cristalinidade como foi indicado no difratograma da **Figura 39a** e na imagem de MEV da **Figura 43a**, o que causa a pouca disponibilidade do metal(II) na lamela [69,70].

Por outro lado, os espectros dos sólidos HDNi/M/Py, HDNi/A/Py e HDNi/P/Py, semelhantemente aos sólidos de cobalto(II) com o ânion DDS mostraram um conjunto de bandas em  $1610\text{ cm}^{-1}$ ,  $1573\text{ cm}^{-1}$ ,  $1490\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$  que são típicas da vibração da ligação C-N da piridina e indicam que a piridina pode estar ligada ao sólido e, dessa forma, sugere-se que esses sólidos lamelares apresentem acidez de Lewis [101]. Além disso, a presença da banda em  $1490\text{ cm}^{-1}$  nos espectros desses sólidos

também pode indicar a formação do íon piridínio e, assim, sugerir que os sólidos apresentem também alguma acidez de Brønsted-Lowry [101].

Finalmente, os espectros vibracionais dos sólidos de zinco(II) e o ânion DDS são apresentados na **Figura 52i-p**. Nesses espectros observam-se as bandas de vibração da ligação C-N das moléculas de piridina quando ligadas covalentemente aos sólidos lamelares (**Tabela 6**) sugerindo também para os sólidos de zinco a presença de acidez de Lewis [101-105].

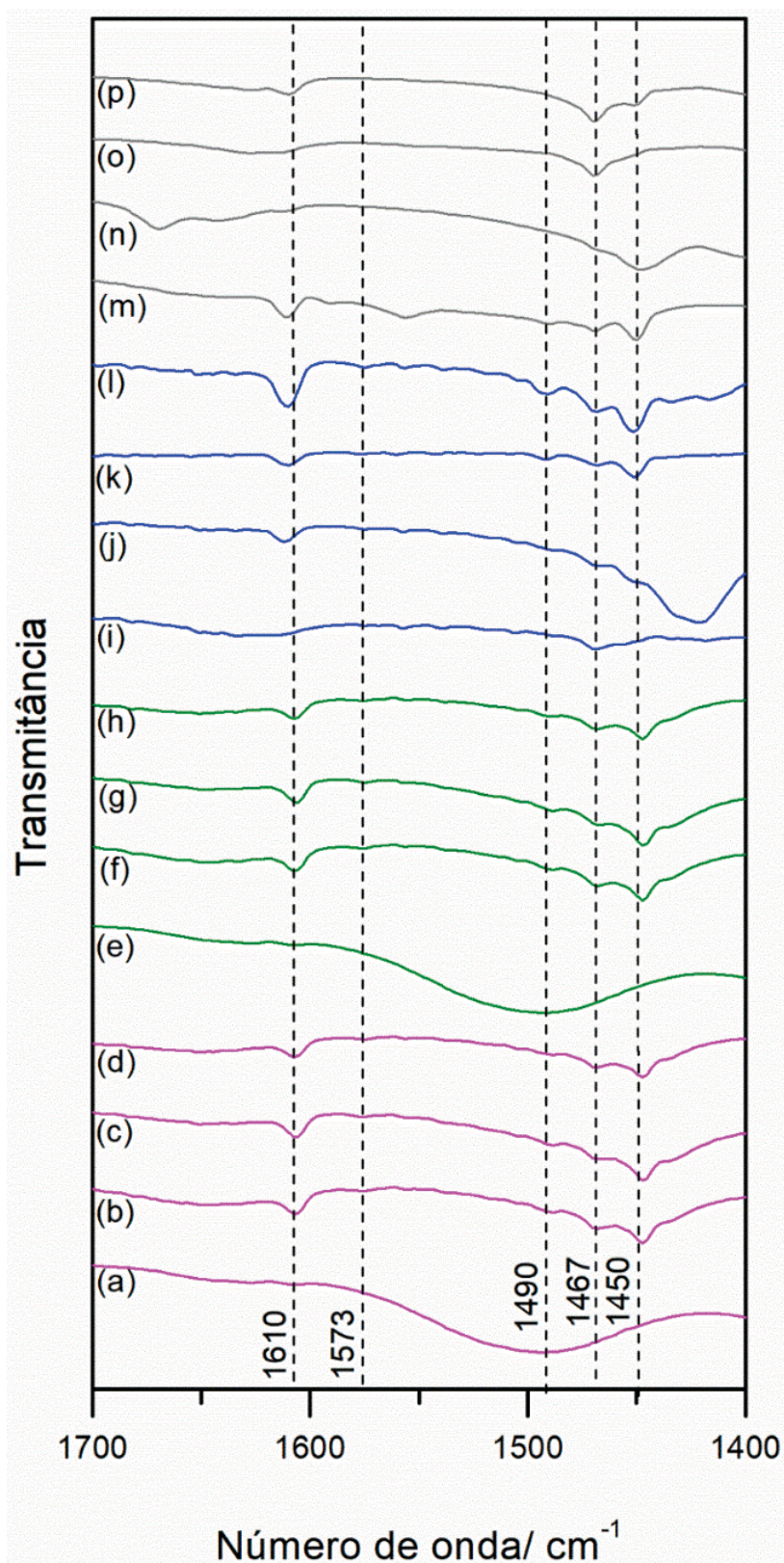
Embora muitos dos espectros dos sólidos dos diferentes metais(II) analisados sugeriram a presença de acidez de Lewis, comparando essa região na **Figura 52** observa-se diferenças na intensidade das bandas presentes (C-N). Qualitativamente, por exemplo, dentre os sólidos de cobre(II) que reagiram com piridina, o sólido HDCu/S foi aquele que apresentou as bandas menos intensas, enquanto o sólido HDCu/P foi aquele que apresentou as bandas mais intensas (ressaltando que todos os experimentos foram padronizados para se utilizar a mesma porcentagem de massa dos HSL na reação com piridina e na caracterização por FTIR). Nessa comparação pode-se supor que o sólido HDCu/P possivelmente tem mais sítios ácidos de Lewis disponíveis que os demais sólidos de cobre [101].

Fazendo a mesma comparação com os sólidos dos diferentes metais podemos observar que com a exceção dos sólidos de cobalto(II), níquel(II) e zinco(II) obtidos pelo método solvotérmico (HDCo/S, HDNi/S e HDCu/S) que não apresentaram acidez de Lewis ou acidez de Brønsted-Lowry, os demais sólidos apresentaram evidências em seus espectros da interação da piridina com o sólido HSL para ao menos indicar uma acidez de Lewis [101].

De modo similar, o sólido de zinco obtido pelo método de difusão de amônia apresentou no seu espectro bandas que indicam uma acidez de Brønsted-Lowry.

Esses resultados sugerem que os sólidos de metal(II) e dodecilssulfato são mais ácidos do que os sólidos de metal(II) e nitrato, o que pode ser explicado pela disponibilidade dos sítios ácidos nos sólidos com DDS que tem uma morfologia e textura diferenciadas pela sua delaminação, exfoliação e fragmentação como foi mostrado na análise de MEV desses materiais [79,96-99] (**Figura 43**).





**Figura 52.** Ampliação na região de  $1400\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  dos espectros vibracionais na região do infravermelho dos sólidos obtidos pela adsorção de piridina no hidroxidodecilssulfato lamelar: HDCo/S/Py (a), HDCo/M/Py (b), HDCo/A/Py (c), HDCo/P/Py (d); HDNi/S/Py (e) HDNi/M/Py (f), HDNi/A/Py (g), HDNi/P/Py (h); HDCu/S/Py (i); HDCu/M/Py (j), HDCu/A/Py (k), HDCu/P/Py (l); HDZn/S/Py (m), HDZn/M/Py (n), HDZn/A/Py (o) HDZn/P/Py (p).



Baseado na análise de acidez dos sólidos HSL frente a sua reação com vapor de piridina, foi montado o quadro da **Figura 53** que classifica esses sólidos como ácidos de Lewis, ácidos de Brønsted-Lowry ou com ausência de sítios ácidos. Esse quadro sugere a acidez apresentada por esses sólidos HSL e, assim, indicar dentre os todos os sólidos preparados quais os possíveis melhores catalisadores ácidos. Dessa forma é possível se destacar os sólidos de cobre(II) como possíveis bons catalisadores ácidos.

HSL	Sólido ácido de Lewis	Sólido ácido de Brønsted-Lowry	Sólido sem atividade ácida
<b>HSL (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)</b>	HNCo/P, HNNi/S, HNNi/M, HNNi/M, HNNi/P, HNCu/M, HNCu/M, HNCu/A, HNCu/P, HNZn/S e HNZn/P.	HNCo/P, HNNi/S, HNNi/M, HNNi/M, HNNi/P, HNZn/S, HNZn/M, HNZn/A e HNZn/P.	HNCu/S e HNCo/S.
<b>HSL (DDS)</b>	HDCo/M, HDCo/A, HDCo/P, HDNi/M, HDNi/A, HDNi/P, HDCu/M, HDCu/A, HDCu/P, HDZn/S, HDZn/M, HDZn/A e HDZn/P.	HDZn/M.	HDCo/S, HDNi/S e HDCu/S.

**Figura 53.** Quadro com a classificação dos sólidos HSL preparados nesse trabalho com base na sua acidez de Lewis, acidez de Brønsted-Lowry e na ausência de acidez.

#### 4.4.6 Análise da composição dos sólidos

Os sólidos HSL preparados foram também analisados por espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente e foram determinadas as concentrações em massa de cobalto, níquel, cobre e zinco. Os resultados foram apresentados na **Tabela 7**.

Os sólidos HSL de cobalto(II) e ânion nitrato comumente apresentam a fórmula  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$  [69,70] e de acordo com essa fórmula a porcentagem mássica de cobalto é igual a 51,04%, ou seja, em 100 g do HSL de cobalto 51,04 g é referente a massa de cobalto. Na **Tabela 7** (linhas 1 e 3) os sólidos de HNCó/S e HNCó/A, respectivamente, apresentam porcentagem de cobalto de  $41,6 \pm 6,81\%$  e  $48,2 \pm 5,80\%$  que são valores similares ao valor teórico de 51,04%, considerando-se o erro da medida experimental. Esses resultados sugerem que esse sólido de cobalto e ânion nitrato tem a fórmula  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$  com pequenas variações que podem ser devido a hidratação do sólido [69,70]. Esse resultado corrobora os resultados de FTIR e DRX (**Figuras 32a e 32c, 34a e 34c**) para esses sólido que já indicavam a síntese de um hidroxissal de cobalto.

O sólido HNCó/P (**Tabela 7, linha 4**) apresentou um valor menor de cobalto igual a  $37,2 \pm 6,68\%$  que corresponde a fórmula  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ou seja, nesse HSL, possivelmente, tem maior quantidade de água de ligação [69,70]. Por outro lado, o sólido HNCó/M (**Tabela 7, linha 2**) apresentou valor superior de cobalto,  $60,9 \pm 5,44\%$ . As análises FTIR e DRX (**Figuras 32b e 34b**) realizadas com esses sólido sugeriam ser esse sólido ser o  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  que tem 63,40% de massa de cobalto. Sendo assim os resultados de ICP do sólido HNCó/M também sugerem ser ele um hidróxido de cobalto simples e neutro [113].

Além disso, esses sólidos apresentaram porcentagens mássicas discretas dos elementos níquel, cobre e zinco que são contaminantes que podem ser encontrados nos reagentes utilizados para a síntese desse HSL.

Os sólidos HSL de níquel(II) e nitrato podem ser representados pela fórmula  $\text{Ni}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$  [61,62] e nessa fórmula a porcentagem de níquel é igual a 50,94%.

Os sólidos HNNi/M e HNNi/P (**Tabela 7, linhas 10 e 12**) apresentam porcentagem de níquel igual a  $56,6 \pm 5,71\%$  e  $48,3 \pm 4,14\%$  que, considerando o desvio padrão da análise, são valores que indicam esses sólidos podem ser os HSL de níquel e corroboram as demais análises que foram realizadas com esses sólidos que também sugeriram ser eles os HSL preparados [61, 2].

De modo similar, o HNNi/S (**Tabela 7, linha 9**) apresentou uma quantidade menor de níquel ( $42,5 \pm 0,28\%$ ) condizente com a fórmula desse hidroxissal lamelar  $\text{Ni}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2$  [61,62].

Por fim, o sólido HNNi/A que apresentou valor de 70,5% de níquel possivelmente é composto de uma mistura do HSL de níquel(II) e ânion nitrato com um óxido de níquel com fórmula  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  [114].

Nas análises dos sólidos de cobre(II) e ânion nitrato (HNCu/M, HNCu/A e HNCu/P - **Tabela 7**, linhas 18, 19 e 20, respectivamente) foram obtidas as porcentagens de cobre iguais a  $50,7 \pm 1,40\%$ ,  $56,1 \pm 8,70\%$ ,  $54,0 \pm 2,00\%$  condizentes com a fórmula mais provável desse HSL de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  [61,62,75,79]. Nessa fórmula a porcentagem de cobre é 52,93%. Sendo assim, as análises de ICP sugerem-se que foram obtidos os HSL de cobre(II) o que corrobora as análises de DRX e FTIR (**Figuras 32j-l e 36b-d**) desses sólidos que já indicavam a obtenção do composto hidroxissal lamelar [62].

Por fim, os sólidos de zinco(II) e nitrato HNZn/S, HNZn/A e HNZn/P (**Tabela 7**, linhas 25, 27 e 28, respectivamente) apresentaram 42 a 46% de zinco e esses valores são correspondentes de um composto de fórmula  $\text{Zn}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  comumente utilizada para o hidroxinitrato de zinco [53,54,73] e que tem 46,73% de zinco por fórmula. Assim como essa análise, as análises desses sólidos por DRX também indicaram a obtenção da fase cristalina mais comum do HNZn. A análise apontou que o sólido HNZn/M tem maior porcentagem de zinco dentre os compostos preparados o que sugere uma menor quantidade de água de ligação nesse composto.

Os sólidos HSL de cobalto e DDS comumente é reportado na literatura com a fórmula  $\text{Co}_2(\text{OH})_{3,66}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_{0,33}$  e de acordo com essa fórmula o HSL tem 44,02% de cobalto [96,114].

Na **Tabela 7**, linhas 5, 6, 7 e 8, são apresentados os resultados de análise por ICP-OES dos sólidos HDCo/S, HDCo/M, HDCo/A e HDCo/P com as porcentagens de cobalto iguais a  $43,4 \pm 5,50\%$ ,  $43,0 \pm 1,90\%$  e  $46,5 \pm 1,50\%$ , respectivamente, o que sugere que esses sólidos são os HSL de cobalto e DDS que se esperava obter [96,114]. Outras análises desses sólidos por FTIR e DRX (**Figuras 33 e 38**) já indicavam a obtenção dos sólidos HSL.

Os sólidos de HSL de níquel(II) e ânion DDS (HDNi/S, HDNi/M, HDNi/A, HDNi/P) apresentaram valores de porcentagem de níquel de aproximadamente 30% que condiz com a porcentagem de níquel na fórmula  $\text{Ni}_2(\text{OH})_{3,33}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_{0,66}$  que tem valor teórico de 33,71% de níquel [62,98]. As análises de FTIR e DRX desses sólidos (**Figuras 33e-h e 39a-d**) sugeriram ser os sólidos hidroxissais lamelares, o que leva a crer que a fórmula citada está possivelmente correta.

Nas análises dos sólidos HSL de cobre(II) e ânion DDS (HDCu/S e HDCu/M - **Tabela 7**, linhas 21 e 22, respectivamente) foram obtidas porcentagens de cobre iguais a  $25,5 \pm 3,23$  e  $33,8 \pm 5,90$ , respectivamente, que são condizentes com a fórmula desse composto igual a  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_1$  [115], visto ser a porcentagem calculada de cobre nessa fórmula igual a 28,65%.

Por outro lado, o sólido HDCu/P (**Tabela 7, linha 24**) tem porcentagem de cobre igual a  $18,4 \pm 1,81\%$  mais condizentes com um HSL de fórmula  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ , [96,115] (com duas unidades de DDS por fórmula) onde a porcentagem de cobre por fórmula é igual a 18,37%.

Esses resultados obtidos na análise dos compostos de cobre contendo íon DDS indicam que a depender do método de síntese se tem maior o menor inclusão do ânion dodecilssulfato na estrutura do HSL, sendo que no método de precipitação a pH crescente (**P**), que foi um método de síntese realizado onde os reagentes estão totalmente solúveis no meio de reação, o sólido HSL cristaliza com duas unidades de DDS [96].

**Tabela 7.** Porcentagem em massa de Co, Ni, Cu e Zn nos sólidos HSL preparados nesse trabalho.

Número	HSL	Co / %	Ni / %	Cu / %	Zn / %
1	HNCu/S	<b>41,6 ± 6,81</b>	0,09 ± 0,00	0,05 ± 0,01	0,31 ± 0,06
2	HNCu/M	<b>60,9 ± 5,44</b>	2,76 ± 1,55	0,70 ± 0,20	0,85 ± 0,58
3	HNCu/A	<b>48,2 ± 5,80</b>	1,01 ± 0,33	0,16 ± 0,08	0,43 ± 0,04
4	HNCu/P	<b>37,2 ± 6,68</b>	0,69 ± 0,22	0,16 ± 0,01	0,86 ± 0,05
5	HDCu/S	<b>43,4 ± 5,50</b>	0,08 ± 0,01	0,42 ± 0,20	1,10 ± 0,72
6	HDCu/M	<b>43,0 ± 1,90</b>	0,05 ± 0,05	0,53 ± 0,01	0,63 ± 0,27
7	HDCu/A	<b>43,0 ± 4,44</b>	0,10 ± 0,08	0,17 ± 0,08	0,57 ± 0,41
8	HDCu/P	<b>46,5 ± 1,50</b>	0,19 ± 0,08	0,10 ± 0,01	1,07 ± 0,67
9	HNNi/S	0,09 ± 0,02	<b>42,5 ± 0,28</b>	0,06 ± 0,00	0,61 ± 0,23
10	HNNi/M	0,34 ± 0,27	<b>56,6 ± 5,71</b>	0,17 ± 0,01	1,51 ± 0,67
11	HNNi/A	0,07 ± 0,02	<b>70,5 ± 2,80</b>	0,27 ± 0,19	1,12 ± 0,12
12	HNNi/P	0,12 ± 0,01	<b>48,3 ± 4,14</b>	0,22 ± 0,13	0,92 ± 0,49
13	HDNi/S	0,08 ± 0,04	<b>30,1 ± 3,68</b>	0,11 ± 0,00	1,25 ± 0,37
14	HDNi/M	0,06 ± 0,02	<b>31,6 ± 4,77</b>	0,40 ± 0,32	1,91 ± 1,74
15	HDNi/A	0,06 ± 0,02	<b>32,5 ± 1,30</b>	0,19 ± 0,17	1,09 ± 0,30
16	HDNi/P	0,39 ± 0,16	<b>28,6 ± 5,28</b>	0,17 ± 0,01	1,45 ± 0,48
17	HNCu/S	0,01 ± 0,01	0 ± 0	<b>33,7 ± 1,36</b>	0,13 ± 0,02
18	HNCu/M	0,02 ± 0,00	0,60 ± 0,11	<b>50,7 ± 1,40</b>	1,55 ± 1,24
19	HNCu/A	0,13 ± 0,01	1,04 ± 0,44	<b>56,1 ± 8,70</b>	1,11 ± 0,34
20	HNCu/P	0,10 ± 0,01	0,83 ± 0,27	<b>54,0 ± 2,00</b>	0,83 ± 0,43
21	HDCu/S	0,18 ± 0,04	0,01 ± 0,01	<b>25,5 ± 3,23</b>	1,13 ± 0,26
22	HDCu/M	0,04 ± 0,06	0,07 ± 0,09	<b>33,8 ± 5,90</b>	0,58 ± 0,23
23	HDCu/A	0 ± 0	0,04 ± 0,00	<b>14,9 ± 0,70</b>	0,58 ± 0,38
24	HDCu/P	0,11 ± 0,15	0,03 ± 0,03	<b>18,4 ± 1,81</b>	0,55 ± 0,52
25	HNZn/S	0,03 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,04 ± 0,00	<b>43,7 ± 2,50</b>
26	HNZn/M	0,03 ± 0,04	0,97 ± 0,63	0,18 ± 0,01	<b>65,1 ± 4,20</b>
27	HNZn/A	0,10 ± 0,01	0,89 ± 0,29	0,27 ± 0,16	<b>45,5 ± 7,25</b>
28	HNZn/P	0,02 ± 0,00	0,38 ± 0,05	0,08 ± 0,01	<b>42,5 ± 4,78</b>
29	HDZn/S	0 ± 0	0,04 ± 0,00	0,38 ± 0,22	<b>25,5 ± 1,69</b>
30	HDZn/M	0 ± 0	0 ± 0	0,09 ± 0,01	<b>40,6 ± 0,84</b>
31	HDZn/A	0 ± 0	0 ± 0	0,07 ± 0,01	<b>28,1 ± 0,97</b>
32	HDZn/P	0 ± 0	0 ± 0	0,07 ± 0,02	<b>28,1 ± 3,64</b>

Os sólidos de zinco(II) e ânion DDS (HDZn/S, HDZn/A e HDZn/P - **Tabela 7**, linhas 29, 31 e 32) apresentaram aproximadamente 30% de zinco o que corresponde a fórmula mais adequada para esse composto igual a  $\text{Zn}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_1$  que tem 29,24% em massa de zinco [99]. Então, essa análise indica a obtenção de um composto de zinco com fórmula citada acima, assim como esperado, como foi sugerido pelas análises de DRX (**Figura 41a e 41b-d**) desses sólidos discutidas previamente.

#### 4.5 Preparação dos hidróxidos duplos lamelares (HDL)

A fim de melhor entender o comportamento dos sólidos lamelares da família dos hidroxissais lamelares de diferentes metais (HSL) preparados nesse trabalho quanto a sua estrutura, morfologia, acidez, capacidade catalítica e uso como suporte para o catalisador metaloporfirina, foram feitas também sínteses de sólidos da família dos HDL, na proporção em quantidade de matéria 2:1 metal(II)/Metal(III) empregando íons dos metais(II) usados na preparação dos HSL. Para tanto foi utilizado o método da co-precipitação a pH crescente [54,55,57-60] visto ser esse método bem conhecido e de sucesso para a preparação de sólidos de HDL.

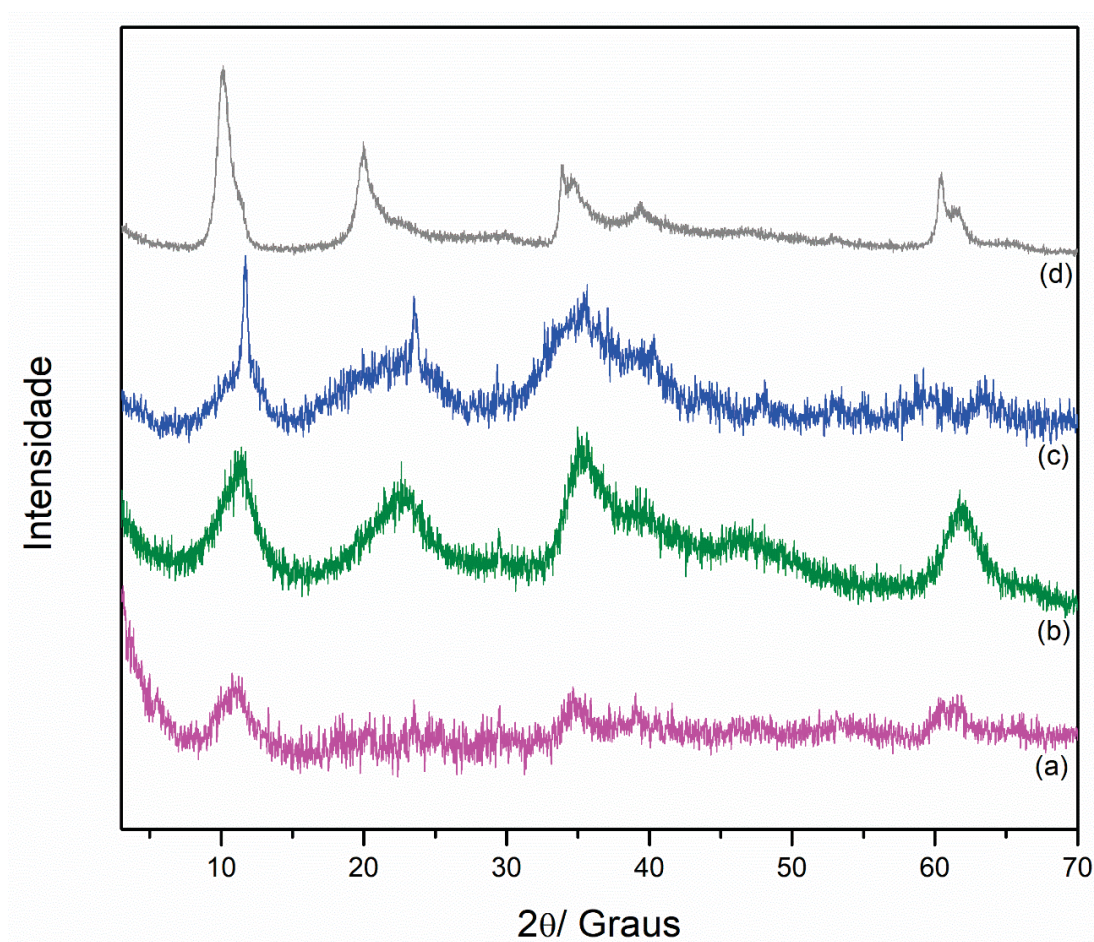
Os sólidos dos hidróxidos duplos lamelares (HDL) foram caracterizados por difratometria de raios X e os difratogramas estão apresentados na **Figura 54**.

O difratograma do sólido de HDL CoAl (2:1) (**Figura 54a**) mostrou um pico basal em valores de ângulo de  $2\theta$  de  $11,00^\circ$  referente ao plano de difração (003) que é típico dessa classe de compostos [57,58] e indica o empilhamento de lamelas em um eixo preferencial z (**Figura 55**). Com base nesse pico e utilizando a Lei de Bragg foi possível calcular a distância basal para esse sólido igual a 8,24 Å que é correspondente a intercalação de ânions nitratos hidratados. Além disso, também foram observados os picos em  $34,60^\circ$ ,  $60,24^\circ$  e  $61,71^\circ$  referentes aos planos de difração (012), (110) e (113) que se referem ao crescimento da lamela no plano xy [57,58] (**Figura 54**).

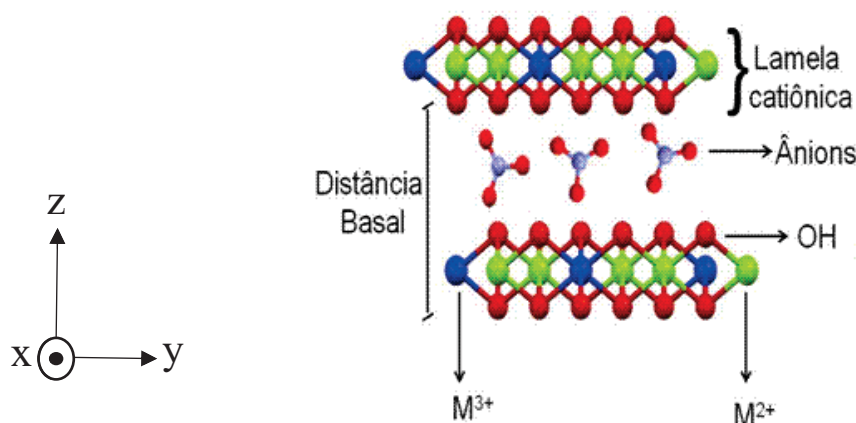
Os difratogramas dos sólidos dos HDL NiAl (2:1) e HDL Cu/Al (2:1) estão apresentados nas **Figuras 54b e 54c**, respectivamente. Esses difratogramas tem grande similaridades entre si e apresentam os picos basais em  $11,75^\circ$  e  $23,55^\circ$  indexados aos planos de difração (003) e (006). Utilizando o pico em ângulos  $2\theta$  de  $23,55^\circ$  foi possível de se calcular a distância basal nesses sólidos igual a 7,74 Å que



pode sugerir que ânions nitratos estão intercalados entre as lamelas, possivelmente ligados covalentemente nas lamelas desses sólidos [57,58]. Além disso, esses sólidos também apresentaram outros picos em 35,48° e 61,95° que são indexados aos planos (012) e (110) e tem relação com o crescimento das lamelas no plano xy (**Figura 55**).



**Figura 54.** Difratomogramas de raios X dos sólidos obtidos na tentativa de preparação dos hidróxidos duplos lamelares (HDL): HDL/CoAl (2:1) (a), HDL/NiAl (2:1) (b), HDL/CuAl (2:1) (c) e HDL/ZnAl (2:1) (d).



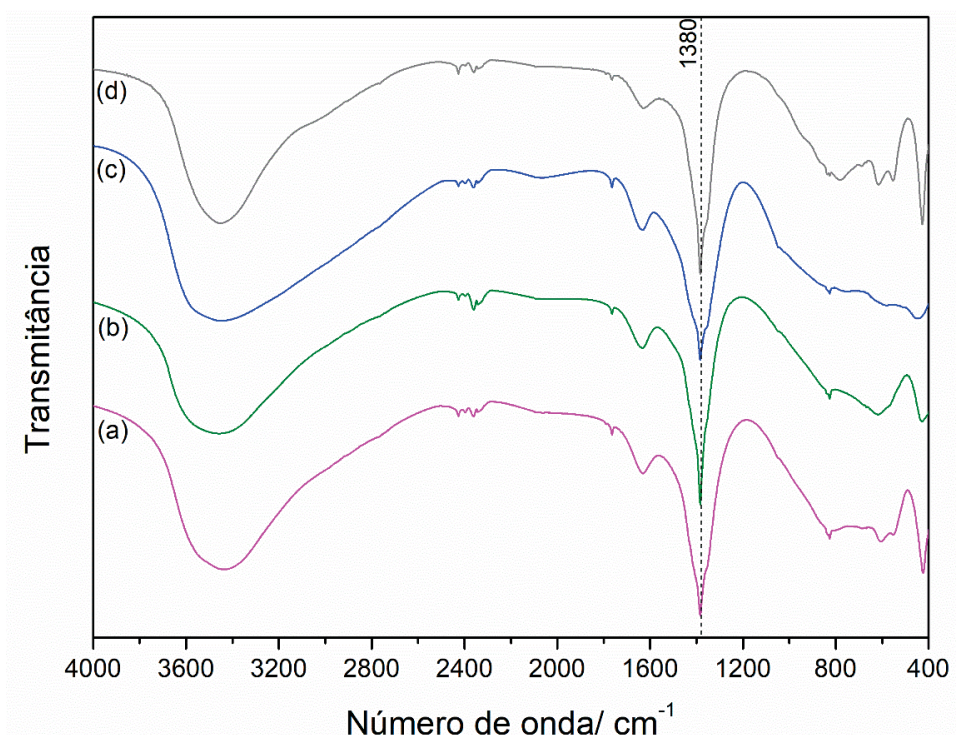
**Figura 55.** Representação esquemática da estrutura dos hidróxidos duplos lamelares: (a) visão lateral e (b) visão superior de uma lamela [43].

Por fim, o difratograma do sólido do HDL ZnAl (2:1) é apresentado na **Figura 54d** e mostra padrão típico dessa família de compostos lamelares, com picos basais em  $10,04^\circ$ ,  $19,93^\circ$ ,  $30,14^\circ$  que são indexados aos planos (003), (006) e (009) e demais picos em ângulos  $2\theta$  de  $34,58^\circ$ ,  $60,47^\circ$  e  $61,60^\circ$  referentes aos planos (012), (110) e (113) [57,58,100]. Baseado no pico indexado ao plano de difração (009) foi possível calcular a distância basal igual a  $9,12 \text{ \AA}$  que sugere a intercalação de ânions nitratos hidratados que não estão ligados na lamela, apenas apresentam interações de caráter eletrostático com as lamelas [100].

Os sólidos dos HDL também foram caracterizados por FTIR e os espectros vibracionais estão apresentados na **Figura 56**.

Nos espectros vibracionais desses sólidos (**Figura 56a-d**) observou-se um banda alargada na região de  $3100\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$  referente a vibração da ligação H-O de moléculas de água que hidratam os sólidos, assim como, bandas menos intensas na região de  $400\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$  referentes aos estiramentos das ligações óxido M-O que compõe as estruturas das lamelas desses sólidos. Além disso, observou-se a presença de uma banda intensa em  $1380 \text{ cm}^{-1}$  que é indexada aos modos vibracionais da ligação N-O de ânions nitratos que são possíveis contra íons das lamelas que não estão ligados nas lamelas, interagem com as lamelas por interações eletrostáticas [57,58,100].

Em resumo, os espectros vibracionais apresentaram grande similaridade por se tratar de estruturas com grupos funcionais iguais ou similares e composição de hidróxidos de metais com contra íon nitrato e alto grau de hidratação [40-45].



**Figura 56.** Espectros de vibraçõais na região do infravermelho dos sólidos obtidos na tentativa de preparação dos hidróxidos duplos lamelares (HDL): HDL/CoAl (2:1) (a), HDL/NiAl (2:1) (b), HDL/CuAl (2:1) (c) e HDL/ZnAl (2:1) (d).

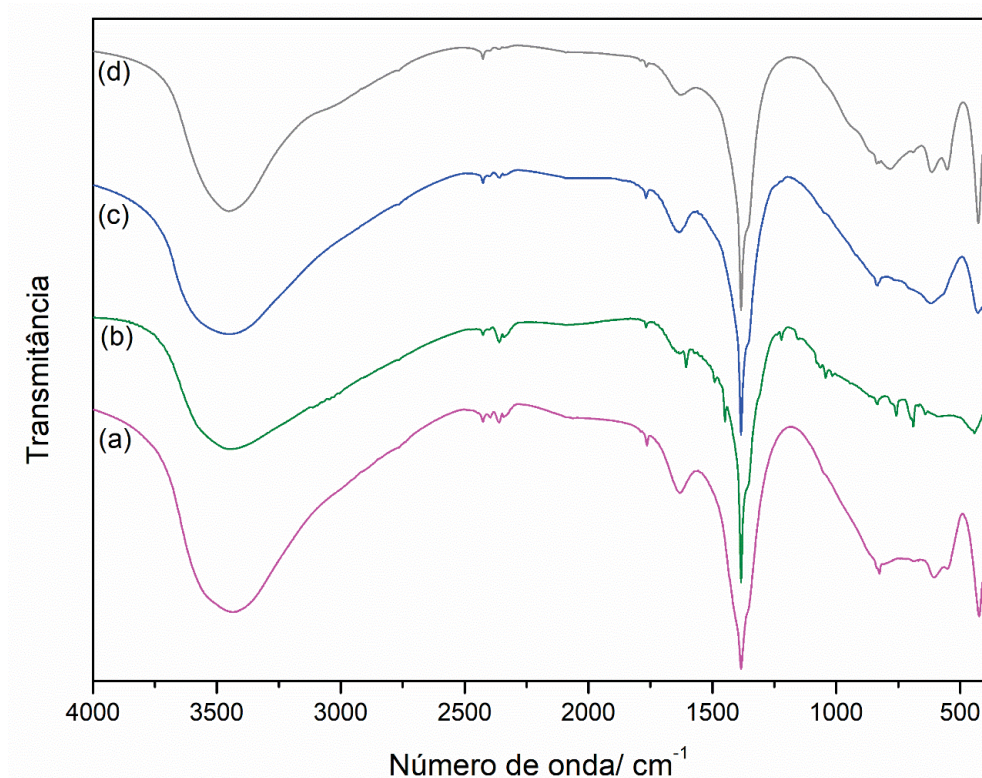
Por fim, os sólidos de HDL foram avaliados frente a reação com vapor de piridina para a identificação de seus sítios ácidos de forma similar ao que foi feito para os sólidos de HSL relatado previamente. Após a adsorção física e química de piridina os sólidos foram caracterizados por FTIR (**Figura 57**).

Os sólidos de HDL de CoAl, CuAl e HDL ZnAl (**Figuras 57a, 57c e 57d**, respectivamente) apresentaram perfil espectral semelhante ao observado nas suas caracterizações por essa técnica apresentado na **Figura 56** e não mostraram bandas que pudessem ser atribuídas a presença de vibrações da ligação C-N da piridina na região de 1400-1700  $\text{cm}^{-1}$ , conforme apresentado no **Tabela 6**, sugerindo que esses sólidos possivelmente não apresentam acidez de Lewis ou Bronsted pronunciada [101].

Por outro lado, o sólido HDL NiAl (**Figura 51b**) apresentou perfil espectral muito diferente ao apresentado na **Figura 56**, com um conjunto de quatro bandas na região de 1400-1700  $\text{cm}^{-1}$ , se diferenciando dos outros sólidos de HDL preparados e sugerindo a presença de acidez de Lewis nesse sólido [101]. De todos os quatro HDL preparados nesse trabalho, o HDL de NiAl foi o único que apresentou acidez frente a reação com vapor de piridina e isso pode ser entendido pelo fato desse HDL ser um



sólido com morfologia diferenciada dos demais sólidos HDL [56-58], o sólido de NiAl tem partículas em placas que são muito mais delaminadas e que costumam formar a estrutura do tipo castelo de cartas e por isso nesse sólido os sítios ácidos de Lewis estão mais disponíveis para a interação com a piridina [101-105].



**Figura 57.** Espectros de vibracionais na região do infravermelho dos sólidos de HDL após adsorção de piridina: HDL/CoAl (a), HDL/NiAl (b), HDL/CuAl (c) e HDL/ZnAl (d).

#### 4.6 Imobilização da $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDCSPP})(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)]$ nos HSL preparados

A manganês(III)porfirina tetraaniônica  $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDCSPP})(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)]$  foi imobilizada nos diferentes sólidos de hidroxissais preparados (HSL) e espera-se que a interação entre esse complexo e o sólido deva ocorrer preferencialmente via interação eletrostática, visto que a MnP apresenta cargas negativas em grupos sulfonatos e os HSL apresentam cargas residuais positivas [37-39].

Na **Tabela 8** são apresentados os valores de *loading* (quantidade de matéria de MnP/massa em gramas de sólido suporte), os valores de percentagem de imobilização da MnP usada nos sólidos suporte preparados e os valores de percentagem mássica da MnP nos sólidos suportes.

A porcentagem de imobilização e os valores de *loading* foram calculados a partir dos valores de quantidade de matéria de MnP imobilizada por unidade de massa de suporte usada [37-39]. Para tanto, a quantidade de MnP imobilizada foi determinada pela diferença entre a quantidade de matéria inicial de MnP usada na reação de imobilização e quantidade de matéria de MnP que não foi imobilizada, quantidade essa determinada pela análise quantitativa das soluções resultantes do processo de imobilização empregando a espectroscopia eletrônica na região do UVVIS [37-39].

**Tabela 8.** Os valores de *loading* e porcentagem de imobilização da MnP nos sólidos suportes.

<b>Suporte</b>	<b>% imobilização<sup>1</sup></b>	<b><i>loading</i><sup>2</sup> (mol g<sup>-1</sup>)</b>	<b>% <i>mássica</i> (m/m) da MnP<sup>3</sup></b>
HNCu/S	95,38	$7,00 \cdot 10^{-6}$	0,99
HNCu/S	29,16	$2,46 \cdot 10^{-6}$	0,35
HNNi/S	59,75	$4,41 \cdot 10^{-6}$	0,62
HNZn/S	20,69	$2,04 \cdot 10^{-6}$	0,29
HNCu/M	-	-	-
HNCu/M	73,30	$5,20 \cdot 10^{-6}$	0,73
HNNi/M	99,87	$7,85 \cdot 10^{-6}$	1,11
HNZn/M	96,78	$6,34 \cdot 10^{-6}$	0,89
HNCu/A	100,00	$6,87 \cdot 10^{-6}$	0,97
HNCu/A	-	-	-
HNNi/A	98,65	$7,06 \cdot 10^{-6}$	1,00
HNZn/A	83,30	$6,91 \cdot 10^{-6}$	0,98
HNCu/P	94,04	$1,12 \cdot 10^{-5}$	1,58
HNCu/P	67,37	$1,17 \cdot 10^{-5}$	1,64
HNNi/P	98,62	$1,88 \cdot 10^{-5}$	2,65
HNZn/P	100,00	$1,40 \cdot 10^{-5}$	1,97

<sup>1</sup>Porcentagem de imobilização = (quantidade de matéria de MnP retida no sólido/quantidade de matéria de MnP adicionada) x 100. <sup>2</sup>Valor de *loading*: medida da quantidade de matéria da MnP por unidade de massa do suporte. <sup>3</sup>Porcentagem mássica da MnP no suporte = (massa da MnP retida no sólido/massa do sólido).

Os resultados apresentados na **Tabela 8** mostram que os valores de *loading* e de porcentagem de imobilização variam de forma significativa dependendo da composição dos sólidos suportes. Isso ocorre porque a interação entre MnP e o suporte é de caráter eletrostático, onde a MnP tem cargas negativas advindas dos seus grupos funcionais sulfonatos e o HSL tem cargas residuais positivas devido ao balanceamento de carga entre íons metálicos e grupos oxo nas composições da sua lamela, ou seja, quanto mais carga residual positiva tem a lamela do HSL, maior será a força da sua interação eletrostática com a MnP [51].

Os resultados apresentados (**Tabela 8**) sugerem que os sólidos suportes de cobalto e de níquel, que tem os íons do metal(II) em arranjo octaédrico, ligados com grupos oxo, hidroxila e moléculas de água, apresentam-se como os melhores suportes para a imobilização da MnP, visto que os sólidos HNC<sub>o</sub>/S, HNC<sub>o</sub>/A e HNC<sub>o</sub>/P (sólidos de cobalto) e HNNi/M, HNNi/A e HNNi/P (sólidos de níquel), apresentaram as maiores porcentagens de imobilização (95,38%, 100%, 94,04, 99,87%, 98,65% e 98,62, respectivamente) e valores de *loading* de aproximadamente  $7,0 \times 10^{-6}$  mol g<sup>-1</sup> que são valores significativos do ponto de vista da imobilização dessa família de complexos catalíticos em suportes lamelares de características catiônicas como são os HSL [61-65].

Além disso, essa interação entre MnP e suporte também depende da área superficial exposta do suporte que é um parâmetro que varia significativamente a depender da porosidade e distribuição do tamanho de partículas do sólido suporte [51]. Nas micrografias dos sólidos suportes apresentadas na **Figura 42** foi observado que os hidroxissais de níquel e cobalto apresentavam partículas em formato de placa que eram mais delaminadas e com tamanhos menores que àquelas partículas em formato de placas pouco delaminadas dos hidroxissais de cobre e zinco [61,72,73]. Tendo isso em vista, sugere-se que essa característica morfológica desses hidroxissais lamelares de níquel e de cobalto favoreceu a imobilização da MnP e desfavoreceu a imobilização dessa MnP nos hidroxissais de cobre e zinco, resultando nos resultados que são apresentados na **Tabela 8**.

Também vale ressaltar que o método de síntese foi um parâmetro interferente para a obtenção de um bom ou ótimo suporte para a imobilização dessa MnP. Por exemplo, analisando-se os compostos de níquel(II), observa-se que o sólido que foi obtido pelo método solvotérmico (HNNi/S) foi apenas bom suporte para a MnP com uma porcentagem de imobilização de cerca de 59% enquanto todos os outros sólidos



de níquel apresentaram porcentagem de imobilização perto de 98 a 100%. De forma geral, o mesmo se repete quando se compara os sólidos dos diferentes metais obtidos pelos quatro diferentes métodos [69-74]. Esse comportamento pode ser explicado pela comparação das áreas superficiais desses sólidos, sendo que o sólido HNNi/S apresentou área de  $9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , enquanto o sólido HNNi/M  $28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e os sólidos HNNi/A e HNNi/P  $37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e quanto maior a área superficial melhor a interação das espécies MnP com o sólido HSL [37-39].

Por outro lado, de forma geral, para todos os sólidos dos diferentes metais o método de difusão de amônia (**A**) resultou em sólidos um pouco melhores como suportes para a MnP do que o método solvotérmico e esse fato se deve aos parâmetros importantes para a imobilização da MnP, como a porosidade e o tamanho de partículas dos sólidos suporte que são menores e mais delaminados nos sólidos obtidos por esse método se comparado àqueles sólidos preparados pelo método solvotérmico como pode ser observado nas imagens de MEV desses sólidos na **Figura 42** e nas análises texturais (**Tabela 5**), onde os sólidos com nitrato e obtidos pelo método de difusão de amônia tem maior área superficial que àqueles obtidos pelo método solvotérmico [71].

O mesmo comportamento se observa nos sólidos obtidos pelo método mecanoquímico que também foram ótimos suportes para a MnP se comparado ao método solvotérmico, possivelmente porque são sólidos com partículas menores (com dimensões nanométricas) e mais delaminadas, como observado pelas análises de MEV (**Figura 42**), o que é um fator preponderante para a exposição das lamelas e aumento da área superficial do HSL que pode ser comprovada pelas análises texturais (**Tabela 5**), onde concluiu-se que os sólidos obtidos pela síntese mecanoquímica tem áreas superficiais maiores que àqueles que foram obtidos pela síntese solvotérmica [72,73].

Por fim, os sólidos obtidos pelo método de precipitação foram também ótimos suportes para a MnP se comparado ao método solvotérmico. Esse fato pode ser uma consequência do fato que neste método de precipitação rápida dos hidróxidos de metal(II) com pH crescente não se favorece os processos de crescimento e cristalização das partículas de HSL e, desse modo, as partículas se mantêm com dimensões nanométricas, fragmentadas e delaminadas, com maior área superficial exposta para a imobilização da MnP, assim como foi observado nas análises texturais que apresentaram que esses sólidos tiveram área superficial maior que àqueles

sólidos obtidos pela síntese solvotérmica, por exemplo, o HNCu/S tem área superficial de  $11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  enquanto o HNCu/M tem área superficial de  $19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Os sólidos obtidos pela imobilização da MnP nos suportes lamelares do tipo HSL preparados nesse trabalho foram caracterizados por técnicas espectroscópicas como a espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) [37-39]. Os espectros vibracionais são apresentados na **Figura 58**.

Os espectros vibracionais apresentados na **Figura 58** tem como características gerais as principais bandas que são típicas dos hidroxissais lamelares. Nos espectros podem ser observadas bandas na região de  $3100\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$  que podem ser associadas às deformações axiais das ligações O-H ou H-O-H de moléculas de água que podem estar sorvidas nesses compostos [61-65].

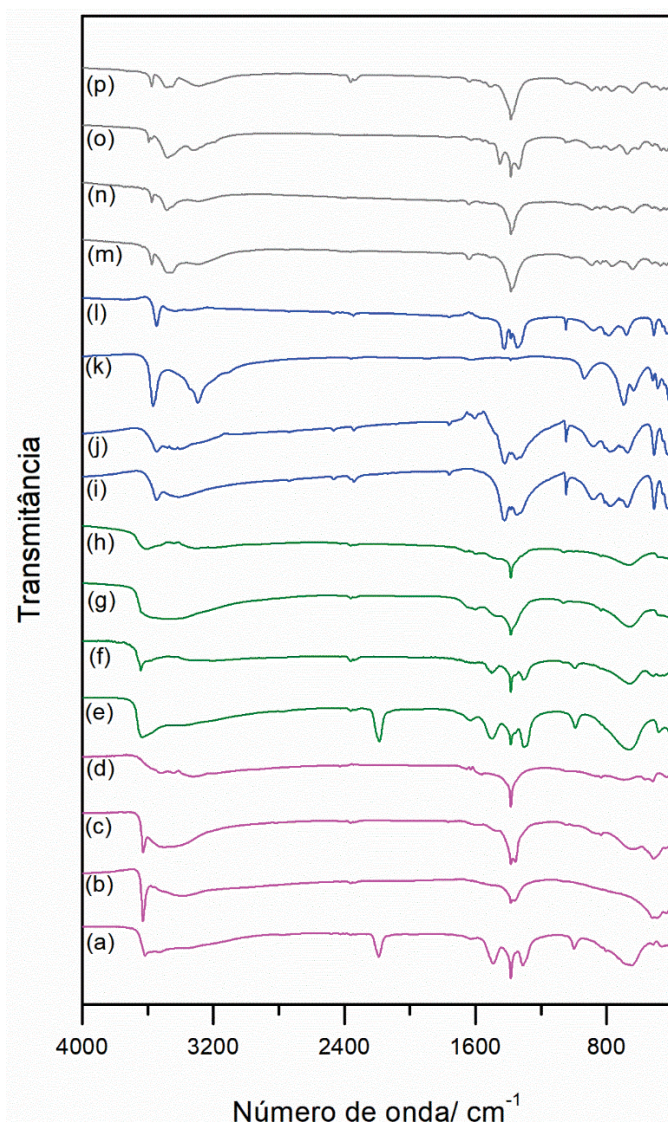
Além disso, tem-se a banda em  $1381 \text{ cm}^{-1}$  que se refere à deformação axial da ligação N-O que sugere a presença de nitrato nesse sólido, essa é uma banda que se esperava de um hidroxinitrato lamelar. Ademais os espectros também mostram um conjunto de bandas na região de  $400\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$  que podem ser relativas à deformações axiais das ligações M-O de grupos funcionais metal-oxo que são típicas de estruturas de óxidos metálicos, hidróxidos metálicos e especificamente de hidroxissais lamelares (HSL) [61-65].

Alguns dos sólidos obtidos (HNCu/S/MP, HNNi/S/MP, HNNi/M/MP, HNNi/A/MP, HNCu/S/MP, HNCu/M/MP, HNCu/P/MP e HNZn/A/MP) que foram apresentados nas **Figuras 58a, 58e, 58f, 58g, 58i, 58j, 58l e 58o** também apresentaram um conjunto de bandas em  $1310 \text{ cm}^{-1}$  e  $1505 \text{ cm}^{-1}$  que correspondem a vibração da ligação N-O que indicam também a presença de íons nitrato como possíveis ânions intercalantes, ligados as lamelas [61-65].

Por fim vale ressaltar o espectro do sólido HNCu/A (**Figura 58k**) que não apresenta bandas na região de  $1200\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$  e esse fato sugere que possivelmente não há um ânion intercalado nessa estrutura lamelar por possivelmente se tratar de um hidróxido de cobre neutro [116-117].

Nos espectros vibracionais não foi possível se observar bandas que são típicas da MnP, como bandas finas e intensas na região de  $500\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$  que podem ser atribuídas à vibração de ligações C-C e C-H que sugerem a presença de estrutura molecular orgânica do denominado esqueleto carbônico da porfirina, assim como, as bandas mais largas e igualmente intensas na região de  $1300\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$  que podem ser atribuídas à vibração de ligações C-O e C=O de ânions acetato que são contra

íons dessa metaloporfirina [110]. Essa ausência das bandas típicas da metaloporfirina no espectro vibracional ocorre pelo fato das espécies metaloporfirínicas estarem em concentrações muito baixas no sólido suporte, visto ser a porcentagem mássica de metaloporfirina no sólido suporte (**Tabela 8**) igual ou inferior a 2%.



**Figura 58.** Espectros vibracionais na região do infravermelho dos sólidos obtidos após a imobilização da MP nos HSL com nitrato: HNCu/S/MP (a), HNCu/M/MP (b), HNCu/A/MP (c), HNCu/P/MP (d); HNNi/S/MP (e) HNNi/M/MP (f), HNNi/A/MP (g), HNNi/P/MP (h); HNCu/S/MP (i); HNCu/M/MP (j), HNCu/A/MP (k), HNCu/P/MP (l); HNZn/S/MP (m), HNZn/M/MP (n), HNZn/A/MP (o) HNZn/P/MP (p).

Além disso, realizou-se a caracterização dos sólidos do tipo HSL/MP por difratometria de raios X de amostra em pó visto que essa técnica é adequada para

indicar a possibilidade de mudança da estrutura cristalina dos hidroxissais lamelares após a reação de imobilização da MnP (**Figura 59**).

De forma geral, os difratogramas dos sólidos de cobalto HNCu/S/MP e HNCu/P/MP (**Figura 59a e 59d**) apresentaram os mesmos picos de difração dos seus sólidos precursores (**Figura 34a e 34d**), com a ressalva de que os picos basais estão menos intensos, o que possivelmente se deve ao fato da delaminação desses sólidos durante o processo de imobilização da MnP [69,70].

Entretanto, os sólidos HNCu/M e HNCu/A (**Figura 59b e 59c**) mostraram picos de difração da fase cristalina HSL e picos de difração em  $19,24^\circ$ ,  $37,80^\circ$  e  $51,46^\circ$  que são indexados aos planos (001), (002) e (012) que são típicos do  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> é um composto lamelar neutro, ou seja, esses sólidos são sólidos por uma mistura de compostos do tipo hidróxidos de cobalto lamelar [113].

O  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> tem uma estrutura neutra [113], ou seja, não se esperava a imobilização da MnP nesse sólido, entretanto, na reação de imobilização da MnP foi observado o decoloramento da solução sobrenadante o que sugere a imobilização da MnP nesse sólido, por exemplo, por oclusão em seus poros ou até na sua estrutura lamelar [113].

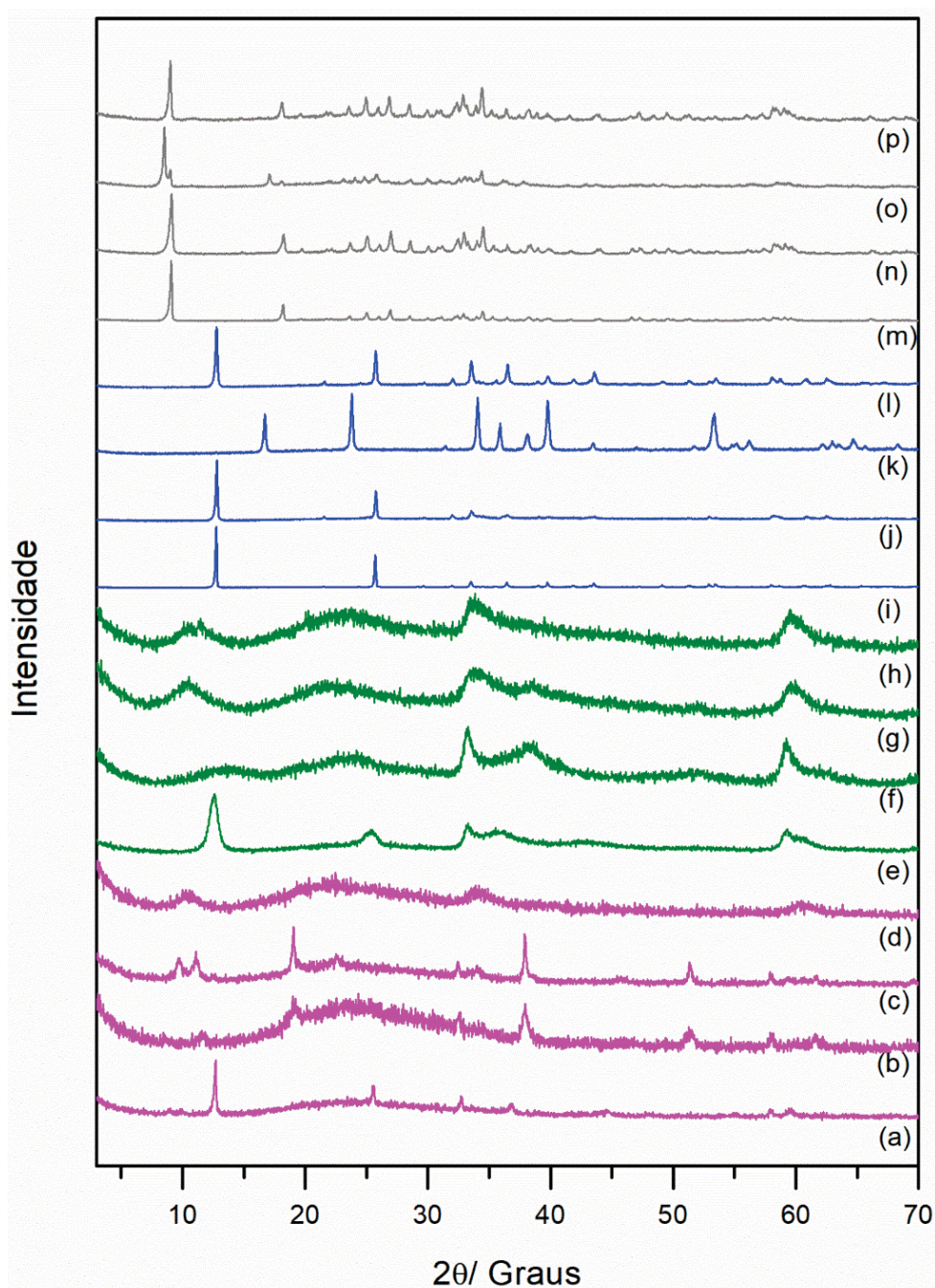
Os difratogramas dos sólidos de níquel HNNi/S/MP, HNNi/M/MP, HNNi/A/MP e HNNi/P/MP (**Figura 59e-h**) apresentaram os mesmos picos de difração dos seus precursores (**Figura 35a-d**), mostrando boa estabilidade frente a reação de imobilização da MnP [61,62].

Com relação aos difratogramas dos sólidos de cobre HNCu/S/MP, HNCu/M/MP, HNCu/A/MP e HNCu/P/MP (**Figura 59i-l**), apenas o difratograma do sólido HNCu/A/MP (**Figura 59k**) apresentou mudanças de fase cristalina com relação aos difratogramas dos sólidos suporte que foi precursor (HNCu/A, **Figura 36c**), pois, para esse sólido, possivelmente, ocorreu a degradação do HSL e formação do Cu(OH)<sub>2</sub> lamelar e neutro [116,117].

Por fim, em todos os difratogramas dos sólidos de zinco HNZn/S/MP, HNZn/M/MP, HNZn/A/MP e HNZn/P/MP (**Figura 59m-p**), observou-se a manutenção da fase cristalina do hidroxinitrato de zinco após o processo de imobilização da MnP, porém no sólido HNZn/A/MP observou-se uma misturas de fases cristalinas do HNZn se comparado ao DRX (**Figura 37c**) , sugerindo que o processo de imobilização da MnP nesse sólido pode ter levado à uma modificação ou degradação parcial da sua



estrutura lamelar levando a obtenção de outras fases cristalinas de compostos hidróxido de zinco [43].



**Figura 59.** Difrátogramas dos sólidos obtidos na tentativa de imobilização da MP no hidroxinitrato lamelar: HNCu/S/MP (a), HNCu/M/MP (b), HNCu/A/MP (c), HNCu/P/MP (d); HNNi/S/MP (e) HNNi/M/MP (f), HNNi/A/MP (g), HNNi/P/MP (h); HNCu/S/MP (i); HNCu/M/MP (j), HNCu/A/MP (k), HNCu/P/MP (l); HNZn/S/MP (m), HNZn/M/MP (n), HNZn/A/MP (o) HNZn/P/MP (p).

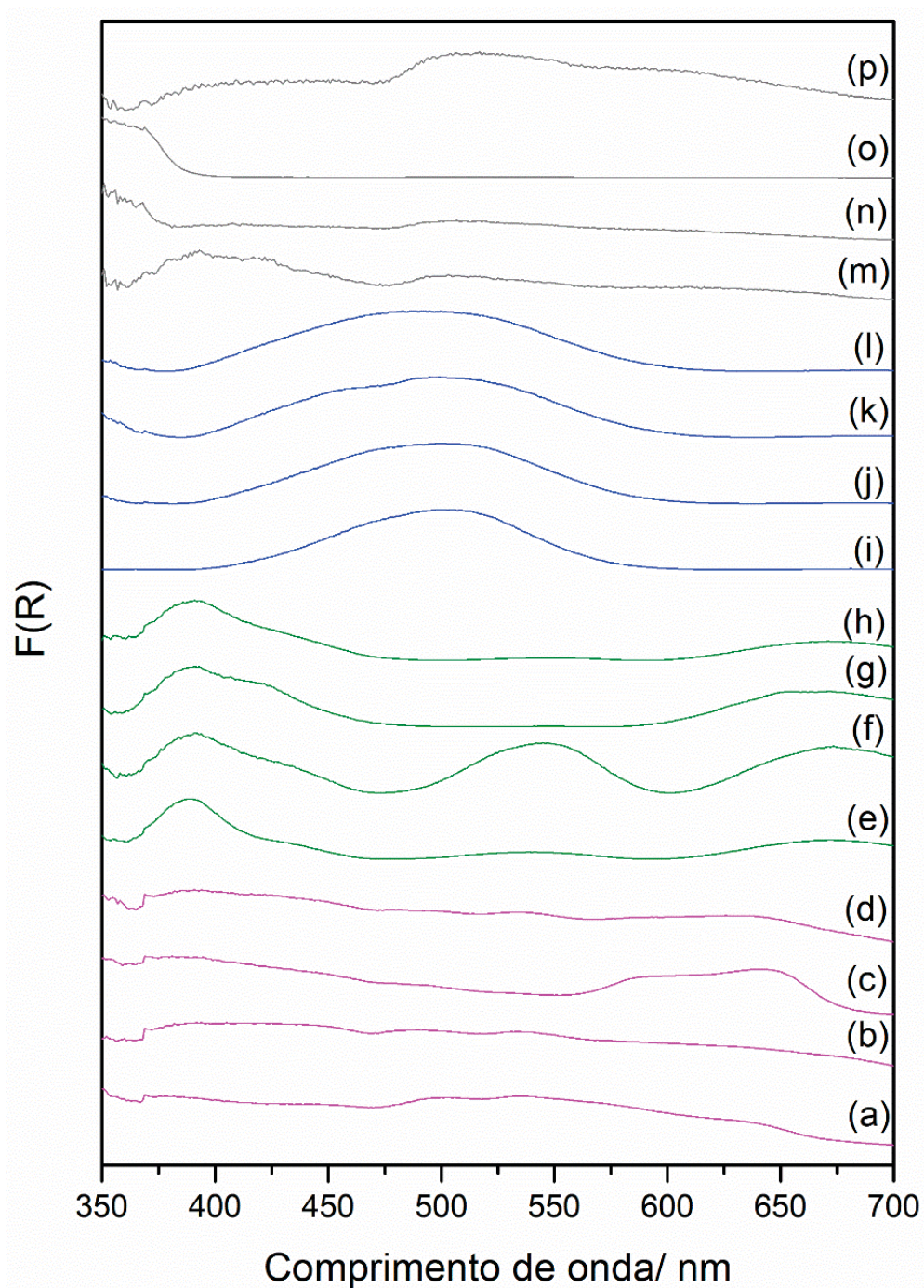


Realizou-se a caracterização dos sólidos do tipo HSL e HSL/MP por espectroscopia eletrônica na região do UVVIS de amostra sólido por reflectância difusa. Essa técnica é adequada para se caracterizar metaloporfirinas imobilizadas em diferentes suportes [37-39,51] visto que, dado o grande valor da absorvidade molar ( $\epsilon$ ) desses complexos, sua presença pode ser caracterizada nos sólidos resultantes do processo de imobilização mesmo que os valores de porcentagem e *loading* sejam baixos (**Figuras 60 e 61**, respectivamente).

Essa técnica foi utilizada com o caráter de se caracterizar a presença da MP nos sólidos suporte de forma qualitativa [37-39].

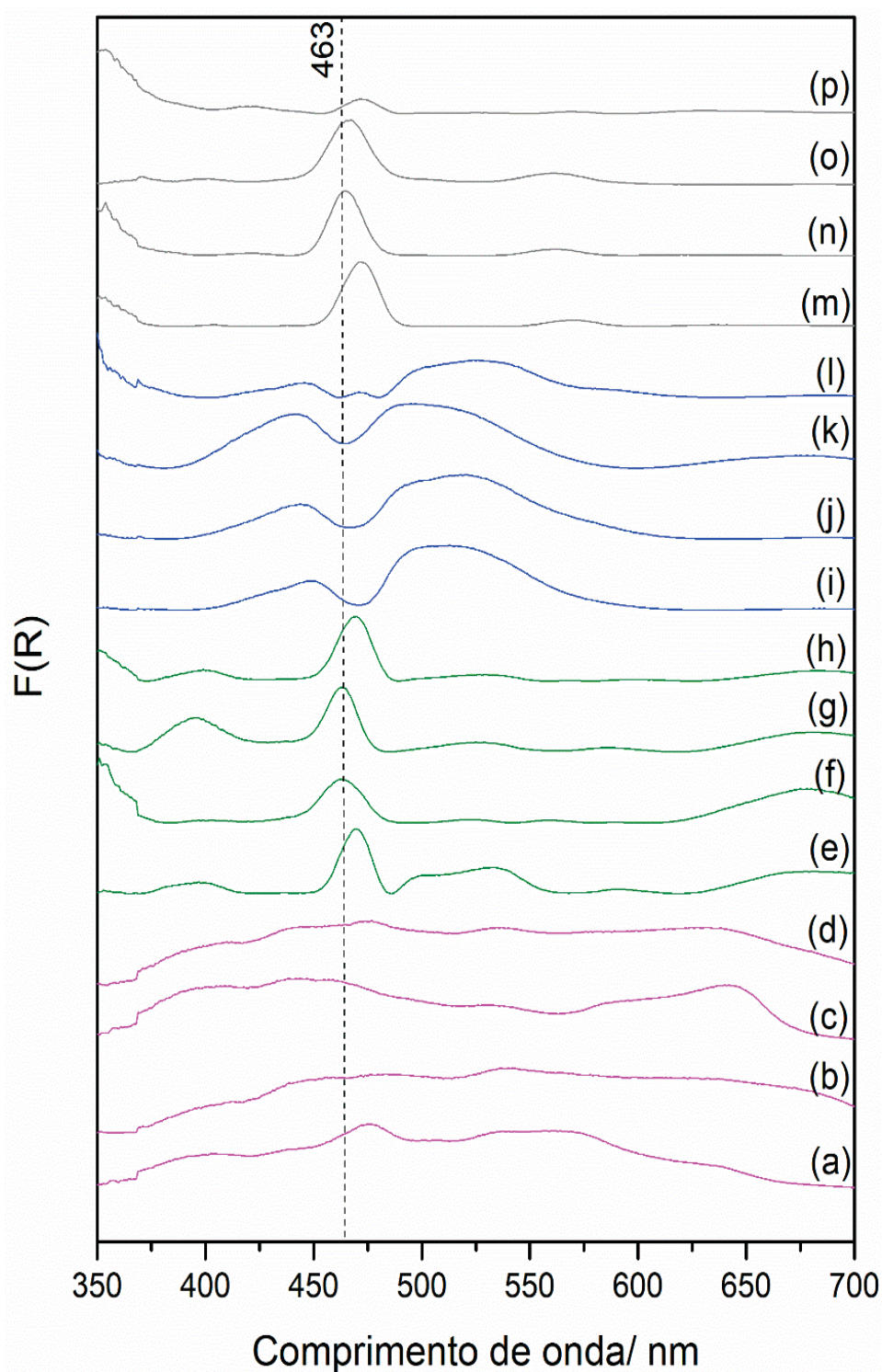
Nos espectros dos sólidos HSL (**Figura 60**) foram observadas apenas bandas pouco intensas e alargadas na região do visível devido às transições eletrônicas do tipo d-d (que ocorrem nos orbitais d não degenerados) nos metais(II) que compõe as lamelas dos HSL [51].

Nos espectros dos sólidos HSL/MP (**Figura 61**) em geral é observada uma banda Soret intensa em 470 nm que, como já mencionado, é típica dessa classe de compostos metaloporfirínicos contendo como íon metálico o manganês(III) [15,16] (**Figura 31d**). Todavia, alguns dos sólidos não apresentaram a banda Soret tão evidente e intensa em 470 nm como outros, o que sugere que nesses sólidos a concentração desse complexo pode estar muito baixa e em outros em concentração alta, corroborando em algum grau os dados apresentados na **Tabela 7** [37-39], como pode ser observado para os sólidos de zinco e níquel onde se observa em todos os espectros a banda Soret bem pronunciada.



**Figura 60.** Espectros eletrônicos na região do UVVIS dos sólidos obtidos na tentativa de preparação do hidroxinitrato lamelar: HNCu/S (a), HNCu/M (b), HNCu/A (c), HNCu/P (d); HNNi/S (e) HNNi/M (f), HNNi/A (g), HNNi/P (h); HNCu/S (i); HNCu/M (j), HNCu/A (k), HNCu/P (l); HNZn/S (m), HNZn/M (n), HNZn/A (o) HNZn/P (p).





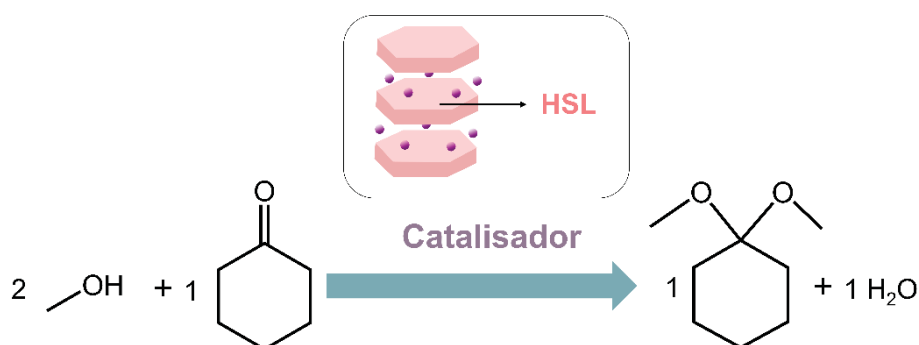
**Figura 61.** Espectros eletrônicos na região do UVVIS dos sólidos obtidos na tentativa de preparação do hidroxinitrato lamelar: HNCu/S/MP (a), HNCu/M/MP (b), HNCu/A/MP (c), HNCu/P/MP (d); HNNi/S/MP (e) HNNi/M/MP (f), HNNi/A/MP (g), HNNi/P/MP (h); HNCu/S/MP (i); HNCu/M/MP (j), HNCu/A/MP (k), HNCu/P/MP (l); HNZn/S/MP (m), HNZn/M/MP (n), HNZn/A/MP (o) HNZn/P/MP (p).

## 4.7 Estudos catalíticos empregando os sólidos preparados

### 4.7.1 Catálise da reação de acetalização da ciclohexanona com metanol

A reação de acetalização da ciclohexanona com metanol ao produto Dimetil ciclohexanona cetal é uma reação prova de conceito para a investigação da atividade catalítica dos sólidos de HSL atuando como catalisadores ácidos bem como, posteriormente para a investigação da ação multifuncional dos materiais preparados pela imobilização de MP nos HSL, em reações sequenciais [51,81].

Nessa reação, tem-se a necessidade de ativar a carbonila da ciclohexanona, um processo que consiste em formar uma ligação entre o catalisador ácido e o oxigênio dessa carbonila (**Figura 17**), tornando o grupo carbonílico mais eletrofílico e susceptível a ataques do metanol para assim formar o composto de interesse que é o dimetil ciclohexanona cetal (**Figura 62**) [51,76-78,81].



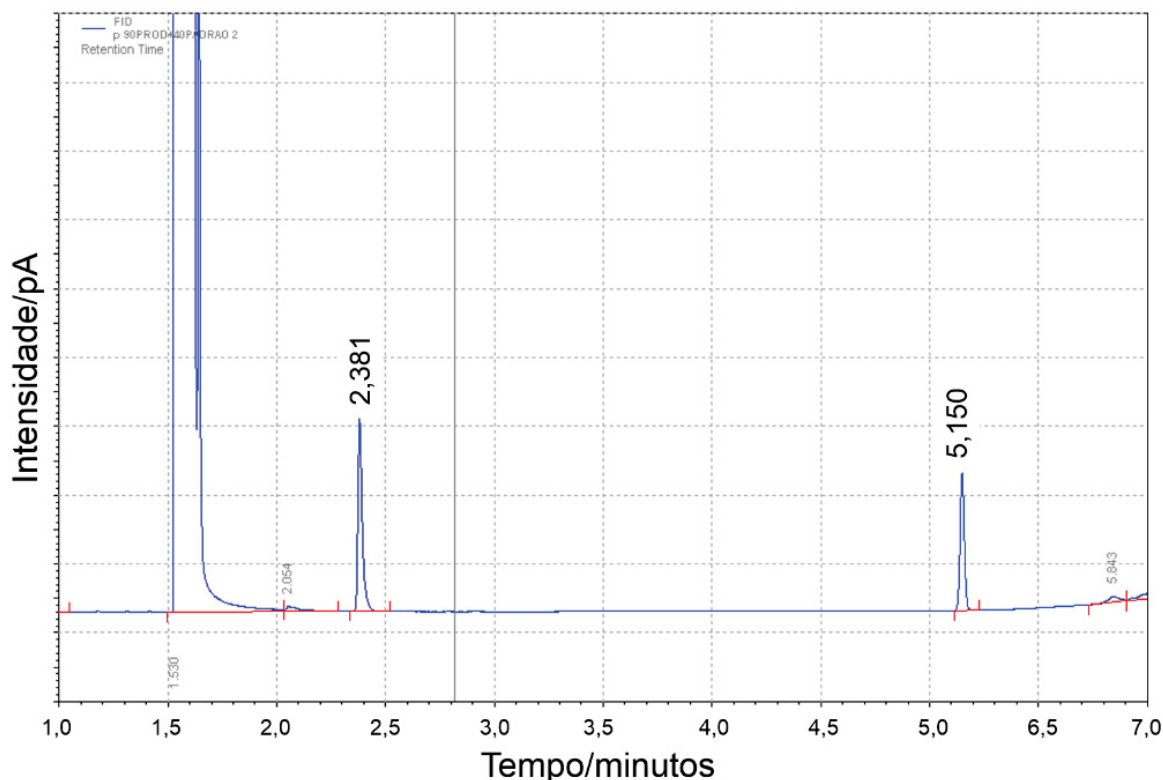
**Figura 62.** Representação esquemática da reação catalítica de acetalização da ciclohexanona com metanol ao produto dimetil ciclohexanona cetal.

O produto dimetil ciclohexanona cetal obtido na reação de acetalização da ciclohexanona foi quantificado por cromatografia gasosa utilizando o método de padronização interna. Um exemplo de cromatograma obtido (**Figura 63**) pela análise de alíquotas do sobrenadante dessa reação apresenta picos em 1,590, 2,381 e 5,150 minutos indexados ao solvente acetonitrila, ao dimetil ciclohexanona cetal e ao padrão n-octanol, respectivamente.

Em nosso grupo de pesquisa já foram preparados catalisadores ácidos para ativação de carbonilas em reações de esterificação. Santos *et. al.* [127] prepararam um catalisador sólido baseado em sílica/ $\text{WO}_3$  que foi empregado na esterificação e

transesterificação do óleo de soja aos respectivos produtos ésteres, sendo que obtiveram até 93% de rendimento desses produtos.

Peruzzolo *et al.* [128] também prepararam um catalisador sólido baseado em sílica mesoporosa/ $\text{WO}_3$  que foi estudado como catalisador da esterificação do ácido palmítico com metanol ao palmitato de metila, obtendo até 99% de rendimento nessa reação. Baseado nesses relatos decidiu-se investigar o uso de sólidos da família dos HSL como catalisadores ácidos na reação de acetalização da ciclohexanona com metanol visando explorar as suas característica de acidas [51]. A **Tabela 7** apresenta os resultados catalíticos obtidos nesse estudo empregando os HSL preparados nesse trabalho empregando diferentes metal(II) e quatro métodos de síntese.



**Figura 63.** Cromatograma representativo da análise de uma alíquota do sobrenadante da reação de oxidação do ciclohexano acrescida do padrão n-octanol (n-octanol), no qual se encontram os picos: 2,381 minutos (dimetil ciclohexanona cetal), 5,150 minutos (n-octanol).

Uma proposta de mecanismo para a reação catalítica de acetalização da ciclohexanona por compostos baseados em HSL pode ser idealizada baseado no trabalho de R. M. da Silva Junior *et al.* [51] e foi apresentada na **Figura 17** desta tese. Dessa forma, analisando o mecanismo catalítico da reação de acetalização da ciclohexanona com metanol, sugere-se que a disponibilidade do sítio ácido de Lewis



e/ou de Brønsted-Lowry para atuar como catalisador é preponderante para essa reação [51]. Assim, a presença desses sítios nos sólidos estudados podem auxiliar na interpretação dos resultados catalíticos apresentados na **Tabela 9 e 10**.

A **Tabela 9** apresenta os resultados catalíticos empregando os sólidos de HSL preparados com os diferentes metais(II), empregando os quatro métodos utilizados e contendo o íon nitrato como ânion intercalante ( $\text{HNM}^{2+}$ /método).

Inicialmente, observa-se que a reação na ausência de catalisador não apresenta qualquer rendimento de produto (**Tabela 9, reação 1**) sugerindo que a reação de acetaliação da cicloexanona com metanol pode ser uma reação termodinamicamente favorável, entretanto, é uma reação cineticamente desfavorável e por isso demanda do uso de um catalisador que seja capaz de superar a sua energia de ativação e proporcionar a formação do produto dimetil-cicloexanona-cetal [51,76-78,81].

Os resultados da **Tabela 9** mostram que quase todos os sólidos que foram preparados nesse trabalho atuaram com catalisadores da reação, com a exceção dos sólidos  $\text{HNCu/M}$  e  $\text{HNCu/A}$  que não apresentaram rendimento do produto esperado nessa reação o dimetil-cetal-cicloexanona (**Tabela 9, reações 3 e 16**, respectivamente). Isso pode ser explicado baseado nas análises de FTIR e DRX (**Figuras 32 e 36**, respectivamente) realizadas nesses sólidos  $\text{HNCu/M}$  e  $\text{HNCu/A}$  e discutidas previamente que indicaram que ambos os sólidos não são hidroxissais lamelares e sim hidróxidos lamelares de estrutura  $\text{Co(OH)}_2$  e  $\text{Cu(OH)}_2$ , respectivamente. Nessas estruturas os cátions cobalto(II) e cobre(II) encontram-se em arranjos octaédricos e coordenados à ligantes óxidos [61 62,68], sendo que esses ligantes têm uma maior dificuldade de serem eliminados para a formação de um sítio ativo de metal(II) que pode ligar à carbonila da cicloexanona, ativando-a e possibilitando a catálise da acetaliação.

Os sólidos HSL de cobalto de zinco mostraram rendimentos catalíticos nessa reação (**Tabela 9, reações 2 a 9 exceto reação 3**), o que sugere que na estrutura do HSL de cobalto  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4) \cdot y\text{H}_2\text{O}$  [69,70] ou de zinco  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  [63,64,99] tem-se a possibilidade de eliminação de um ligante água ou nitrato ou dodecilssulfato (para sólidos contendo esse ânion intercalado (Tabela 10) para que o metal(II) mesmo em arranjo octaédrico possa constituir um sítio ativo e, conseqüentemente, atuar como catalisador dessa reação. Entretanto, os rendimentos catalíticos desses sólidos de cobalto(II) e zinco(II) foram baixos independente do método de preparação do HSL

(<10% de rendimento ao dimetil-cicloexanona cetal), o que sugere que nesses sólidos de HSL os sítios ativos não estão muito disponíveis para a catalise, visto que esses sólidos apresentaram a morfologia de partículas micrométricas e espessas (**Figuras 42a-d, 42m-o e 43a-d, 43m-o**) que podem dificultar o acesso dos reagentes ao catalisador durante a reação ou ainda, a acidez desses compostos não é suficiente para a reação, conforme será discutido mais adiante.

Os sólidos HSL de níquel, no geral, mostraram rendimentos catalíticos maiores ou iguais a 15% de conversão ao dimetil-cicloexanona cetal (**Tabela 7, reação 10 a 13**) superiores aqueles obtidos com os sólidos HSL de cobalto e zinco. Esses compostos possivelmente apresentam as fórmulas  $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  [62] ou  $\text{Ni}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4) \cdot y\text{H}_2\text{O}$  [98], sendo que nessas fórmulas os cátions níquel(II) podem estar ligados aos ânions óxido, hidroxila, água ou ânion (nitrato ou dodecilssulfato). O cátion níquel assume um arranjo octaédrico que possivelmente tem geometria distorcida. Assim, essa distorção pode ser responsável pelo enfraquecimento da ligação do níquel e seus respectivos ligantes, levando a eliminação de um ligante para a formação de um sítio catalítico ácido de Lewis que pode atuar na catálise da reação de acetalização [98].

Por fim, os sólidos HSL de cobre(II) foram os melhores catalisadores dessa reação, apresentando rendimento próximos a 100% em alguns casos (**Tabela 7, reações 14, 15 e 17**). Esses sólidos apresentam a fórmula  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  [62] ou  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4) \cdot y\text{H}_2\text{O}$  [115], onde o cátion cobre pode sofrer, de modo mais pronunciado que o cobalto(II), o efeito Jahn-Teller com a distorção da sua estrutura no hidroxissal que pode estar ligado aos ânions hidroxila, óxido, água ou ânion (nitrato ou dodecilssulfato) [129]. Assim, com a possibilidade dessa distorção ocorrer, se tem o alongamento das ligações M-ligante ao longo de um eixo z arbitrário e o achatamento das ligações presente no plano xy que é perpendicular ao eixo z. Dessa forma, o efeito Jahn-Teller poderia favorecer a eliminação de um ligante da estrutura do HSL [129], o que possibilitaria ao cobre, mesmo em coordenação octaédrica, formar um sítio ativo e ser catalisador dessa reação de acetalização [129].

Além disso, visto ser essa reação catalisada por espécies acidas, a acidez dos sólidos aqui preparados, além das propriedades composicionais, morfológicas e texturais, podem também explicar as tendências observadas nos resultados catalíticos empregando esses sólidos (**Tabelas 9 e 10**) [51,68,81].

Os sólidos de cobre se mostraram os melhores catalisadores nessa reação de acetaliação, enquanto os sólidos de cobalto e zinco apresentaram resultados modestos. Na caracterização desses sólidos visando identificar a presença de sítios ácidos, por interação com vapor de piridina e posterior caracterização das ligações metal(II)-piridina por espectroscopia vibracional (**Figuras 50 e 52**) observou-se que, modo geral, os sólidos hidroxinitrato de cobalto (**Figura 50a-d**) não apresentaram uma acidez de Lewis predominando, sendo isso só observado para o sólido HNCu/P (**Figura 50d**), tipicamente uma acidez de Brønsted-Lowry [101]. Por outro lado, os sólidos hidroxinitrato de cobre (**Figura 50i-l**) apresentaram resultados indicativos da presença dos sítios ácidos de Lewis nesses sólidos corroborando os resultados catalíticos desses sólidos com valores expressivos de rendimentos nessa reação, como o HNCu/M (**Tabela 9, reação 15**) com até 93% de rendimento ao dimetil-cicloexanona cetel sugerindo a correlação da acidez com a elevada performance catalítica [101,68].

Os sólidos de níquel, em geral, também apresentaram acidez de Lewis e uma modesta acidez de Brønsted-Lowry (**Figura 53**), com exceção do sólido HDN/S que não apresentou acidez frente a reação com piridina [101-105]. Essa característica de acidez dos sólidos de níquel também pode explicar atividade catalítica desses sólidos, por exemplo, os sólidos HNNi/S e HNNi/M são bons catalisadores ácidos da acetaliação da cicloexanona, apresentando ~15% de rendimento ao cetel para ambos os catalisadores e esses dois sólidos apresentaram resultados indicativos das presenças de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted-Lowry [101,68] (**Figuras 53**).

Por outro lado, os sólidos de zinco também tem sítios ácidos de Brønsted-Lowry e sítios ácidos de Lewis, porém, a sua atividade catalítica é mais discreta na acetaliação, por exemplo o HNZn/P com ~9% de cetel, o que pode sugerir que esses sólido de zinco tem menor quantidade de sítios ácidos de Lewis e por isso é um pior catalisador. No entanto, não é possível afirmar isso somente baseado na análise qualitativa de interação da piridina com o sólido, mas a menor intensidade de suas bandas C-N da piridina em comparação as bandas dos demais sólidos já sugerem essa possibilidade [101].

Apenas considerando os resultados catalíticos dos sólidos HSL de hidroxinitrato de metal(II) apresentados na **Tabela 9** (excluindo os sólidos que apresentaram resultado nulo), os sólidos foram organizados em ordem decrescente de rendimento apresentado.

$$\text{HNCu/M} > \text{HNNi/P} > \text{HNCu/P} > \text{HNNi/S} \sim \text{HNNi/M} > \text{HNCu/S} > \text{HNCu/P} \sim \text{HNZn/P} \sim \text{HNZn/S} > \text{HNNi/A} > \text{HNZn/M} > \text{HNZn/A} > \text{HNCu/S} \sim \text{HNCu/A}$$

Nessa sequência, é possível observar que em geral os melhores catalisadores para a reação de acetalização são os sólidos HSL de cobre(II) e níquel(II) seguidos dos HSL de cobalto e zinco.

Além disso, essa organização em sequência de rendimentos também indica que, além dos diferentes metais presentes nos HSL e, portanto, sua acidez, o método de síntese dos sólidos investigados parece também influenciar os resultados catalíticos, visto que sólidos de cobre ocupam a primeira, segunda e quinta posições dessa sequência em lugar de ocuparem posições consecutivas caso o fator único direcionador do rendimento fosse a acidez [51,68,130].

Nesse sentido e de maneira geral observando a sequência apresentada, é possível sugerir que o método de síntese mecanoquímico (M) foi o melhor para se preparar um catalisador sólido, enquanto o método de síntese de difusão de amônia (A) foi um dos piores. Tais resultados corroboram as análises de microscopia eletrônica de varredura (**Figuras 42 e 43**) que sugeriram que o método de síntese pode causar variações significativas da morfologia e tamanho de partícula do HSL, o que é um fator importante para a atividade catalítica desses sólidos [51].

Por exemplo, as imagens de MEV do sólido de níquel obtido pela rota mecanoquímica (HNNi/M) mostrou a presença de partículas menores, mais delaminadas e mais porosas (**Figura 42j**), o que novamente demonstra a importância da morfologia do material na disponibilidade do sítio ativo do catalisador, resultando no bom resultado catalítico apresentado pelo sólido (**Tabela 9, reação 11**) [51,68].

O melhor resultado catalítico observado para o sólido HNCu/M em comparação com todos os outros sólidos de metal(II) preparados neste trabalho também apontaram para a associação do íon metal(II) e o método de preparação do sólido (método mecanoquímico). Neste método, os reagentes e produtos sólidos formados são macerados manualmente, o que resulta na quebra parcial das partículas de HSL, resultando em um material com baixa cristalinidade e menores tamanhos de partículas, o que pode favorecer a difusão e o acesso dos reagentes aos sítios ativos de cobre [72,73]. De fato, a análise DRX (**Figura 36b**) e a imagem de microscopia (**Figura 42f**) do sólido HNCu/M corroboram essa conclusão.

Nos sólidos preparados pelo método de difusão de amônia (**A**), o processo de cristalização e o crescimento dos sólidos cristalinos são favorecidos [71]. Essa melhor cristalinidade, comprovada pela análise DRX (**Figuras 34, 35, 36 e 37**), poderiam dificultar o acesso dos reagentes aos sítios catalíticos presentes nos sólidos, resultando nos piores resultados catalíticos observados (**Tabela 9**), sendo assim, de forma geral, os sólidos obtidos por esse método ocupam as últimas posições no sequenciamento mostrado.

Os sólidos HDL também foram avaliados como catalisadores da reação de acetalização da cicloexanona com metanol e os resultados desses sólidos HDL CoAl, HDL NiAl, HDL CuAl e HDL NiAl (**Tabela 9, linhas 18-21**) foram de rendimentos <1%, o que sugere que esses sólidos não são bons catalisadores ácidos para essa reação.

A análise da acidez dos sólidos HDL já indicavam que o HDL NiAl poderia ser o único candidato a catalisador com resultados que sugeriam a presença de acidez de Lewis [101] e, por isso, esperava-se que esse sólido fosse um bom catalisador da reação de acetalização. Porém, os resultados catalíticos somados aos resultados da determinação de acidez sugerem que os grupos ácidos que foram disponíveis para a interação com as moléculas de piridinas e, portanto, demonstrando alguma acidez para esse sólido, parecem não estar disponíveis para a interação com a cicloexanona e metanol no meio de reação de modo a provocar a reação de acetalização, levando aos resultados catalíticos baixos observados.

Alguns sólidos foram empregados em experimentos de reuso do catalisador. Esses resultados estão apresentados na **Tabela 9 e Figura 64**.



**Tabela 9.** Catálise da acetalização da cicloexanona com metanol ao dimetil cicloexanona cetal empregando os hidroxissais lamelares contendo ânion **nitrito**.

Reação	Catalisador	Dimetil cicloexanona cetal / rendimento (%)
1	Sem catalisador	0 ± 0
2	HNCu/S	1,23 ± 0,28
3	HNCu/M	0,00 ± 0,00
4	HNCu/A	0,97 ± 0,46
5	HNCu/P	8,56 ± 0,27
6	HNZn/S	6,38 ± 1,54
7	HNZn/M	2,96 ± 0,43
8	HNZn/A	1,46 ± 0,18
9	HNZn/P	8,93 ± 0,65
10	HNNi/S	15,4 ± 0,49
10R1	HNNi/S (1° reuso)	13,8 ± 1,10
10R2	HNNi/S (2° reuso)	11,0 ± 1,69
10R3	HNNi/S (3° reuso)	3,07 ± 1,33
11	HNNi/M	14,9 ± 2,79
11R1	HNNi/M (1° reuso)	21,2 ± 2,71
11R2	HNNi/M (2° reuso)	25,9 ± 3,36
11R3	HNNi/M (3° reuso)	26,8 ± 0,69
12	HNNi/A	5,49 ± 0,15
12R1	HNNi/A (1° reuso)	4,22 ± 0,09
12R2	HNNi/A (2° reuso)	1,67 ± 0,04
12R3	HNNi/A (3° reuso)	1,03 ± 0,11
13	HNNi/P	28,0 ± 0,88
13R1	HNNi/P (1° reuso)	6,91 ± 0,24
13R2	HNNi/P (2° reuso)	4,55 ± 0,16
13R3	HNNi/P (3° reuso)	1,89 ± 0,07
14	HNCu/S	13,4 ± 1,50
14R1	HNCu/S (1° reuso)	2,96 ± 0,38
14R2	HNCu/S (2° reuso)	1,24 ± 0,29
14R3	HNCu/S (3° reuso)	1,43 ± 0,03
15	HNCu/M	93,4 ± 1,35
15R1	HNCu/M (1° reuso)	12,5 ± 1,75
15R2	HNCu/M (2° reuso)	11,7 ± 0,88
15R3	HNCu/M (3° reuso)	11,0 ± 0,56
16	HNCu/A	0,00 ± 0,00
16R1	HNCu/A (1° reuso)	4,78 ± 0,50
16R2	HNCu/A (2° reuso)	24,3 ± 1,58
16R3	HNCu/A (3° reuso)	31,1 ± 0,540
17	HNCu/P	19,9 ± 2,80
17R1	HNCu/P (1° reuso)	2,90 ± 0,46
17R2	HNCu/P (2° reuso)	2,25 ± 0,31
17R3	HNCu/P (3° reuso)	1,78 ± 0,01
18	HDL CoAl	0,44 ± 0,01
19	HDL NiAl	0,36 ± 0,01
20	HDL CuAl	0,51 ± 0,08
21	HDL ZnAl	0,54 ± 0,03

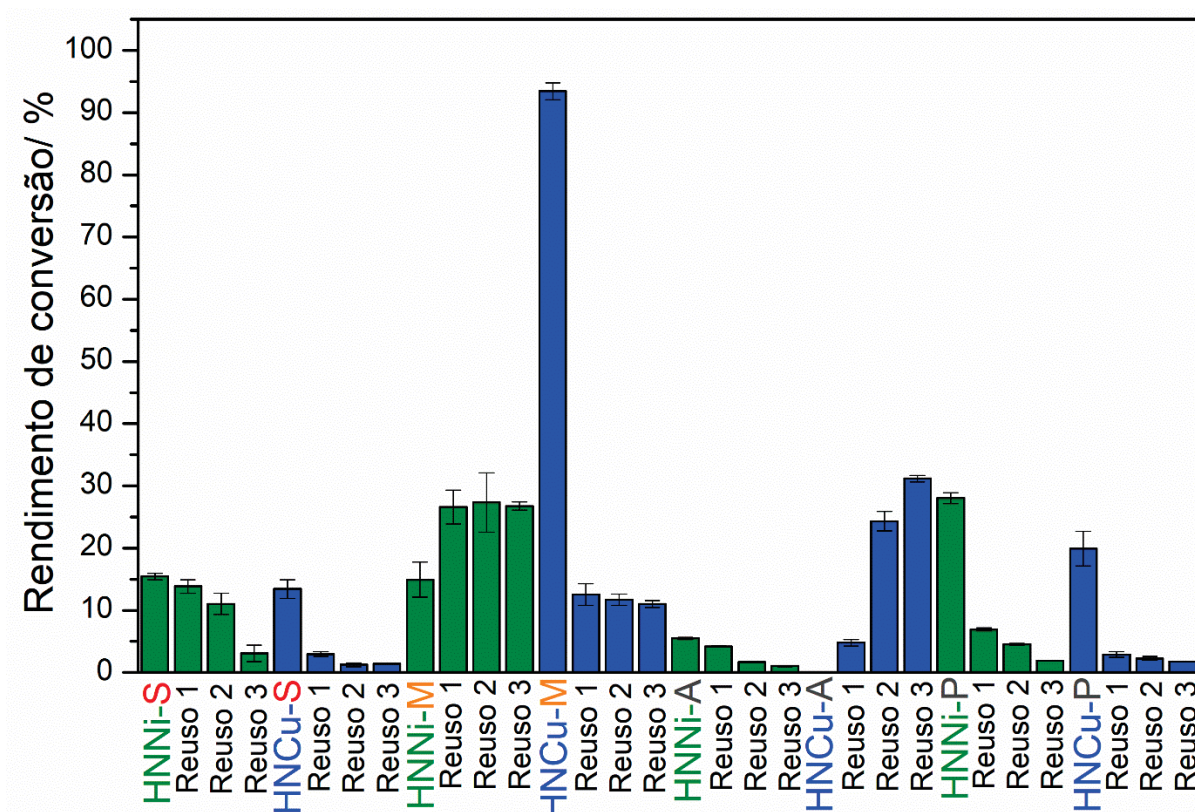
**Tabela 10.** Catálise da acetalização da cicloexanona com metanol ao produto dimetil cicloexanona cetal empregando os hidroxissais lamelares contendo ânion **DDS**.

Reação	Catalisador	Dimetil cicloexanona cetal / rendimento (%)
1	DDS	0,44 ± 0,02
2	HDCo/S	1,07 ± 0,16
3	HDCo/M	1,81 ± 0,29
4	HDCo/A	1,30 ± 0,21
5	HDCo/P	6,58 ± 1,76
6	HDZn/S	14,6 ± 2,19
7	HDZn/M	4,59 ± 1,02
8	HDZn/A	2,84 ± 0,64
9	HDZn/P	11,5 ± 1,32
10	HDNi/S	8,93 ± 0,63
10R1	HDNi/S (1° reuso)	5,93 ± 1,09
10R2	HDNi/S (2° reuso)	4,54 ± 0,53
10R3	HDNi/S (3° reuso)	2,92 ± 0,85
11	HDNi/M	7,34 ± 0,09
11R1	HDNi/M (1° reuso)	20,3 ± 2,58
11R2	HDNi/M (2° reuso)	73,7 ± 0,87
11R3	HDNi/M (3° reuso)	100,0 ± 0,50
12	HDNi/A	53,5 ± 0,23
12R1	HDNi/M (1° reuso)	54,7 ± 4,90
12R2	HDNi/M (2° reuso)	59,7 ± 0,73
12R3	HDNi/M (3° reuso)	61,1 ± 2,6
13	HDNi/P	13,1 ± 0,63
13R1	HDNi/P (1° reuso)	20,5 ± 2,45
13R2	HDNi/P (2° reuso)	42,9 ± 1,45
13R3	HDNi/P (3° reuso)	69,5 ± 4,40
14	HDCu/S	72,7 ± 0,87
14R1	HDCu/S (1° reuso)	74,6 ± 0,84
14R2	HDCu/S (2° reuso)	76,7 ± 0,65
14R3	HDCu/S (3° reuso)	99,5 ± 4,24
15	HDCu/M	29,8 ± 2,74
15R1	HDCu/M (1° reuso)	63,1 ± 2,06
15R2	HDCu/M (2° reuso)	59,4 ± 1,42
15R3	HDCu/M (3° reuso)	59,1 ± 1,17
16	HDCu/A	6,14 ± 0,09
16R1	HDCu/A (1° reuso)	5,21 ± 0,13
16R2	HDCu/A (2° reuso)	2,92 ± 0,07
16R3	HDCu/A (3° reuso)	2,81 ± 0,72
17	HDCu/P	54,6 ± 1,76
17R1	HDCu/P (1° reuso)	39,6 ± 1,06
17R2	HDCu/P (2° reuso)	30,3 ± 3,55
17R3	HDCu/P (3° reuso)	28,0 ± 0,42

Na **Figura 64** estão apresentados os resultados da reciclagem e três reusos dos HSL do tipo hidroxinitrato de cobre e níquel como catalisadores da reação de acetalização estudada nesse trabalho.

Os sólidos de HSL de níquel preparados pelos diferentes métodos, apresentaram, em geral, nos seus reusos atividades catalíticas similares às aquelas apresentadas no primeiro uso, sugerindo a estabilidade dos sólidos e sua capacidade em serem reutilizados frente a reação catalítica de acetalização. No entanto, os sólidos de cobre não apresentaram o mesmo resultado. Os sólidos HNCu/S e HNCu/M apresentaram um queda expressiva de suas atividades catalíticas do primeiro uso para os reusos, o que pode sugerir alguma instabilidade da sua estrutura nas condições da reação catalítica. Uma observação experimental que suporta essa sugestão foi a observação de cor azul da solução do sobrenadante da reação durante a catálise, sugerindo a lixiviação de íons cobre(II) dos sólidos catalíticos de HNCu/S e HNCu/M. Essa perda mássica de espécies catalíticas de cobre(II) dos sólidos HNCu/S e HNCu/M podem ter resultado nessa expressiva diminuição dos rendimentos catalíticos entre o primeiro uso e o primeiro reuso. No entanto, após essa perda mássica de íons cobre nos reusos posteriores o mesmo não foi observado e os rendimentos de reuso se estabilizam para esses sólidos. A causa dessa perda mássica após o primeiro uso dos sólidos catalíticos permanece desconhecida.

O sólido de cobre HNCu/A mostrou um aumento da sua atividade catalítica nos reusos (**Figura 64**) e nenhuma cor azul foi observada nas soluções de reação. Particularmente, o sólido HNCu/A não apresentou no primeiro uso qualquer atividade catalítica e, surpreendentemente, apresentou atividade catalítica crescente no reusos consecutivos. Tal resultado completamente diferente dos dois sólidos inicialmente discutidos sugere que esses dois sólidos podem ser mais estáveis que os dois iniciais (HNCu/S e HNCu/M) e o reuso foi positivo visto que os sítios ácidos de Lewis nesses sólidos são os mais expressivos. Somado a isso, esses dois sólidos também podem ter sofrido fragmentação e delaminação das estruturas causada pela agitação magnética da dispersão no meio da reação de acetalização, como consequência, possivelmente os sítios ativos desses sólidos de cobre ficam mais expostos e disponíveis para a interação com os reagentes da reação e, assim, os rendimentos melhoraram nos reusos (**APÊNDICES 3 e 4**).



**Figura 64.** Representação em gráfico de barras dos rendimentos de conversão da ciclohexanona ao dimetil-ciclohexanona cetral nas reações catalíticas com os sólidos hidroxinitrato.

Comparando os resultados catalíticos dos sólidos de cobre(II) contendo o ânion DDS (**Tabela 10**) com os sólidos contendo o ânion nitrato HNCu/S, HNCu/M e HNCu/P que apresentaram rendimentos de 13%, 93% e 19%, respectivamente (**Tabela 9**), se destaca o maior rendimento catalítico do HDCu/S em comparação ao HNCu/S (~73% contra 13%), o que pode ser explicado observando as características morfológicas desses dois sólidos contendo diferentes ânions intercalantes. As imagens de MEV do sólido HNCu/S apresenta partículas muito grandes, espessas e aparentemente pouco porosas (**Figura 42i**), enquanto as imagens de MEV do sólido de HDCu/S, devido a intercalação do DDS, apresenta partículas menores e delaminadas (**Figura 43i**), o que é importante para o aumento de área de contato entre o catalisador e reagentes na catálise afetando diretamente o resultado catalítico observado.

Dentre os resultados catalíticos apresentados na **Tabela 10** destaca-se o menor rendimento catalítico do sólido HDCu/M (~30%, **Tabela 10**, **reação 15**) em comparação com o resultado do sólido HNCu/M (~93%, **Tabela 9**, **reação 15**). Novamente, a morfologia do sólido HDCu/M pode explicar tais resultados visto que

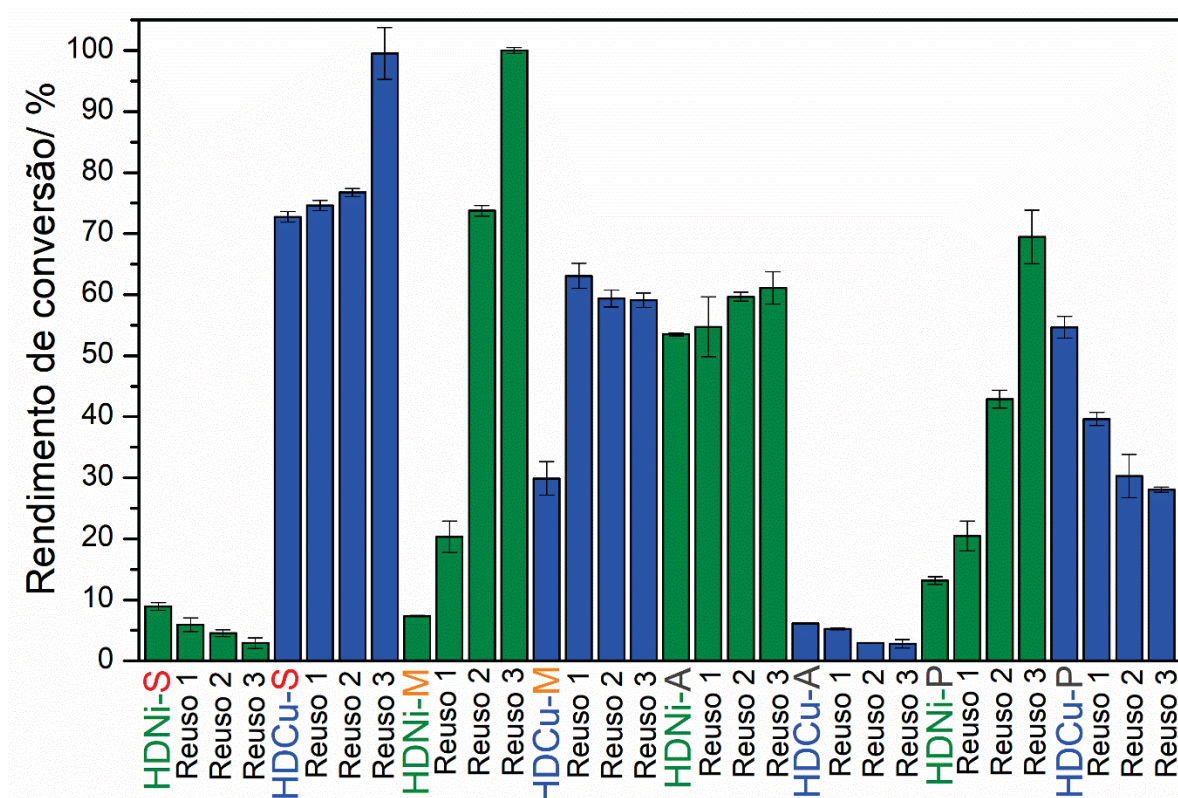
esse sólido apresenta partículas sem formato definido e compactas (**Figura 37**), que, como consequência, leva a menor área superficial (**Tabela 5**).

Assim, é possível sugerir que esses sólidos de cobre têm uma composição química/estrutural adequada para atuar como catalisador ácido, mas devido a sua morfologia e/ou textura os seus sítios ácidos podem estar mais ou menos disponíveis para a catálise, o que afeta o seu desempenho catalítico.

A **Figura 65** apresenta os resultados de reciclagem e três reusos dos sólidos HSL do tipo hidroxidodecilssulfato de cobre e níquel na reação de acetalização estudada nesse trabalho.

Os sólidos HSL de níquel HDNi/S e HDNi/A e o sólido HSL de cobre HDCu/P apresentaram aumento da suas atividades catalíticas após o primeiro uso, alcançando, no caso do sólido HDNi/S, rendimento próximo de 100% de conversão. Tais resultados sugerem, similarmente ao que aconteceu com alguns sólidos de níquel e de cobre contendo nitrato (**Figura 64**) que possivelmente alguma fragmentação e delaminação dessas estruturas, facilitada pelo ânion intercalante dodecilssulfato que, pelo seu tamanho, afasta mais as unidades lamelares diminuindo a sua compactação e favorecendo os processos físicos e químicos de delaminação, levou aos melhores resultados catalíticos no reuso desses sólidos [98]. Para o sólido HDCu/A (**Figura 64**) ocorreu o inverso, nas reações de reuso aconteceu a diminuição da atividade catalítica, pois, observou-se que nas reações com esse sólido os sobrenadantes das reações adquiriam a cor azul, sugerindo a possível solubilização de íons cobre(II) da estrutura do HSL, ou seja, esse sólido pode ter sido degradado durante a reação e, por isso, com a perda mássica de íons cobre(II) da estrutura ocorre também a diminuição da sua atividade catalítica.





**Figura 65.** Representação em gráfico de barras dos rendimentos de conversão da cicloexanona ao dimetil-cicloexanona cetel nas reações catalíticas com os sólidos hidroxidodecilssulfato de níquel e de cobre.

Os sólidos resultantes da imobilização de MnP nos diferentes hidroxissais lamelares preparados (HSL/MnP) foram também investigados como catalisadores na reação de acetalização da cicloexanona com metanol utilizando. Além disso, a MnP foi também utilizada como catalisador em meio homogêneo na reação controle e os sólidos do tipo (**Tabela 11** e **Figura 66**).

Inicialmente, observa-se que o emprego da MnP como catalisador dessa reação de acetalização (catálise homogênea), apresenta 2,6% de rendimento ao dimetil-cicloexanona cetel, mostrando que essa metaloporfirina pode atuar como um catalisador ácido de Lewis nessa reação de acetalização.

Recentemente em nosso grupo de pesquisa outros trabalhos já demonstraram que metaloporfirinas atuam como catalisadores ácidos e corroborando esse resultado [68,131].

Os sólidos HSL/MnP de cobalto e zinco (**Tabela 11, reações 2 a 9**) apresentaram atividade catalítica discreta na acetalização, resultados muito similares aos observados para esses HSL apresentados na **Tabela 9**, com pequenos aumentos em

alguns casos e diminuição em outros, após a imobilização da MnP. Digno de nota é a observação de que semelhante ao sólido HNCu/M, o sólido HNCu/M/MnP não apresentou qualquer rendimento catalítico pois os resultados das análises desse sólido por FTIR e DRX (**Figuras 32, 34, 35, 36 e 37**), indicam que o sólido não é um hidroxissal de cobalto, mas sim um  $\text{Co}(\text{OH})_2$  neutro, justificando-o não apresentar atividade como catalisador ácido nessa reação [113].

Os sólidos HSL/MnP de HSL de níquel(II) e cobre(II) (**Tabela 11, reações 10 a 17**) mostraram desempenho catalítico muito inferiores aos apresentados pelos HSL (**Tabela 9, reações 10 a 17**). Esses resultados podem sugerir que de alguma forma a MnP tem uma função antagônica a atividade catalítica desses HSL, podendo, por exemplo, estar imobilizada nos sítios ativos do HSL inativando-os [51]. No entanto, dado o baixo valor de *loading* que em geral se observa nesses sólidos contendo MnP imobilizada (**Tabela 8**), outra possibilidade a ser considerada é que na reação de imobilização da MnP no sólido, o solvente da reação que é o metanol pode permanecer ligado aos íons metálicos do HSL inibindo a ação catalítica do HSL [51].

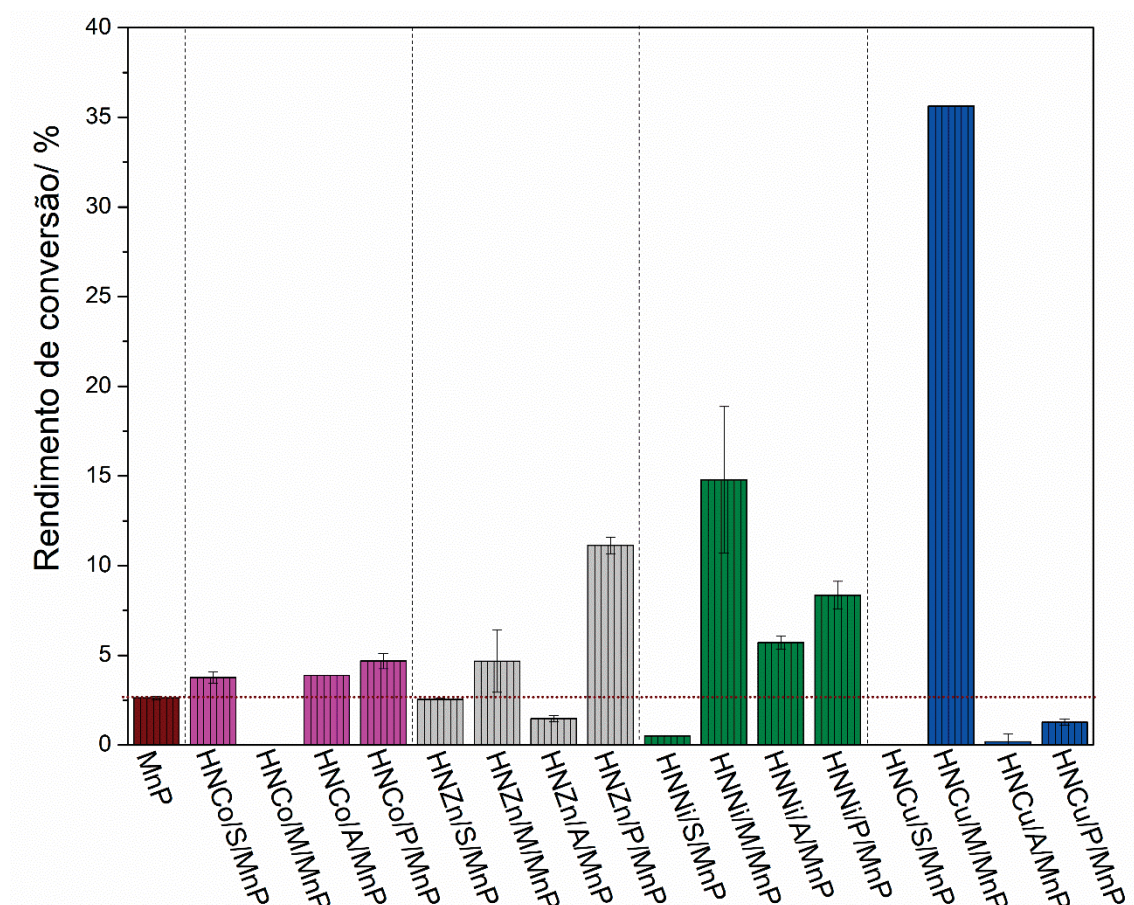
Recentemente, R. Silva Junior *et al.* [51] observou um comportamento catalítico similar, quando sólidos resultantes da imobilização de MnP no suporte  $\text{SiO}_2/\text{WO}_3$  foi utilizado na reação de acetalização, onde se observou uma parcial inativação do sólido pela presença de solventes coordenantes no meio de reação.

O sólido de HNCu/S/MnP também apresentou rendimento igual a 0% do produto cetel (**Tabela 11, reação 14**). Esse sólido, apresenta a mesma estrutura HNCu/S que apresentou 72% de rendimento ao acetal quando não continha a MnP imobilizada. Esses resultados sugerem também que a presença de solvente metanol passivando a superfície dos sólidos de HSL pode contribuir para esse baixo rendimento da reação, conforme discutido anteriormente.

Apesar dos rendimentos catalíticos dos sólidos HSL/MP serem inferiores aos HSL, alguns dos sólidos HSL/MnP se destacam como bons catalisadores da reação de acetalização, como, por exemplo, o sólido HNNi/M/MP (**Tabela 11, reação 11**) que apresentou ~15% de rendimento ao dimetil-cicloexanona cetel e o sólido HNCu/M/MP (**Tabela 11, reação 15**) que apresentou ~36% de rendimento. Tais sólidos podem ser bons candidatos a investigação da catálise sequencial onde a cicloexanona formada em reação de oxidação pode ser acetalizada na sequência [51, 81].

**Tabela 11.** Catálise da acetalização da cicloexanona com metanol ao produto dimetil cicloexanona cetal.

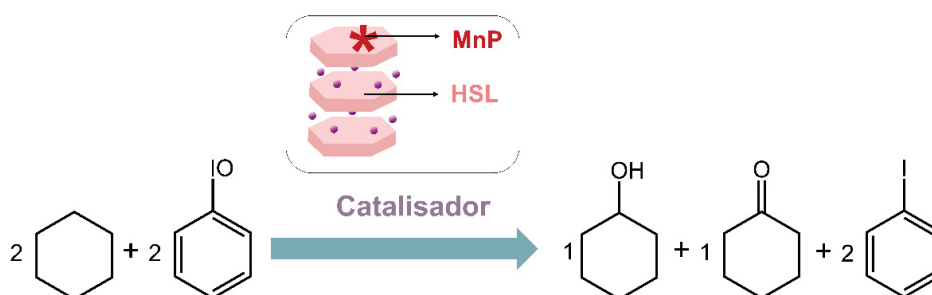
Reação	Catalisador	Dimetil cicloexanona cetal / rendimento (%)
1	MnP	$2,62 \pm 0,09$
2	HNCo/S/MnP	$3,75 \pm 0,31$
3	HNCo/M/MnP	$0,00 \pm 0,00$
4	HNCo/A/MnP	$3,88 \pm 0,01$
5	HNCo/P/MnP	$4,67 \pm 0,42$
6	HNZn/S/MnP	$2,55 \pm 0,05$
7	HNZn/M/MnP	$4,66 \pm 1,73$
8	HNZn/A/MnP	$1,46 \pm 0,18$
9	HNZn/P/MnP	$11,13 \pm 0,46$
10	HNNi/S/MnP	$0,50 \pm 0,010$
11	HNNi/M/MnP	$14,79 \pm 4,08$
12	HNNi/A/MnP	$5,70 \pm 0,36$
13	HNNi/P/MnP	$8,349 \pm 0,7753$
14	HNCu/S/MnP	$0,00 \pm 0,00$
15	HNCu/M/MnP	$35,63 \pm 0,02121$
16	HNCu/A/MnP	$0,1772 \pm 0,4539$
17	HNCu/P/MnP	$1,265 \pm 0,1644$



**Figura 66.** Representação em gráfico de barras dos rendimentos de conversão da cicloexanona ao dimetil-cicloexanona cetal nas reações catalíticas com os sólidos HSL/MnP.

#### 4.7.2 Catálise da reação de oxidação do cicloexano

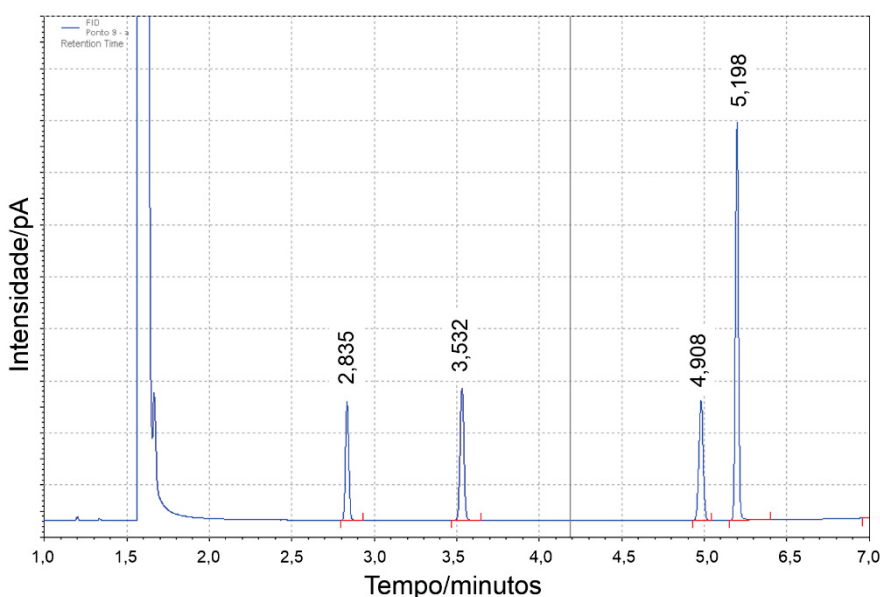
Nesse trabalho foram preparados de forma inédita catalisadores sólidos baseados em uma MnP suportada em diferentes HSL, então, esses catalisadores foram investigados na oxidação do substrato cicloexano (**Figura 67**).



**Figura 67.** Esquema representativo da reação de oxidação do cicloexano aos produtos cicloexanol e cicloexanona por PhIO (iodosilbenzeno) catalisada por sólidos catalíticos preparados nesse trabalho baseado em HSL/MnP.

Os produtos e subprodutos obtidos na reação de oxidação do cicloexano foram quantificados por cromatografia gasosa utilizando o método de padronização interna [29-48].

A **Figura 68** mostra um exemplo de um cromatograma típico obtido pela análise de alíquotas do sobrenadante dessa reação. Esse cromatograma apresenta picos em 1,705, 2,835, 3,532, 4,908 e 5,198 minutos indexados ao solvente acetonitrila, cicloexanona, cicloexanol, iodobenzeno e o padrão n-octanol respectivamente.



**Figura 68.** Exemplo de cromatograma da alíquota do sobrenadante da reação de oxidação do cicloexano acrescido do padrão interno n-octanol, no qual se encontram os picos: 2,835 minutos (cicloexanona), 3,532 minutos (cicloexanol), 4,908 minutos (iodobenzeno) e 5,198 minutos (n-octanol).

Em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa, quando foram preparados catalisadores baseados em MnP imobilizada em sílica (amorfa em morfologia esférica preparada pelo processo sol-gel ou mesoporosa) ou MnP imobilizada em sólidos lamelares (como hidroxissais lamelares e hidróxidos duplos lamelares), esses catalisadores foram avaliados na reação de oxidação do cicloexano [29-48].

No trabalho de Ucoski *et al.* [47] empregou-se um catalisador sólido baseado em uma MnP (similar a MnP utilizada nesse trabalho de doutorado) imobilizada em um compósito magnético composto de magnetita e sílica (magnetita@sílica) para a catálise da reação de oxidação do cicloexano, apresentando rendimentos de até 30%



de cicloexanol e menos de 1% de cicloexanona, ou seja, o catalisador mostrou eficiência e grande seletividade ao álcool. No trabalho de Mantovani *et al.* [43] foi utilizado um catalisador sólido baseado na mesma MnP empregada por nós ( $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDFSP})](\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)]$ ) imobilizada em um compósito de sílica amorfa e HDL (sílica@HDL) para a catálise da oxidação do cicloexano, na qual se obteve os rendimentos de 9% de cicloexanol e menos de 1% a cicloexanona, ou seja, como observado por Ucoski, novamente o catalisador de MnP mostrou grande seletividade para o álcool.

Mais recentemente, como já comentado, Westrup *et al.* [39] utilizaram um catalisador sólido baseado na MnP ( $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TPFSPP})(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)]$ ) imobilizada em HNZ para a catálise da reação de oxidação do cicloexano. Diferentemente dos resultados anteriores, esse catalisador apresentou rendimento de cerca de 5% de cicloexanol e 26% de cicloexanona, ou seja, eficiência e seletividade a cetona em lugar de álcool, modulando as condições de reação e empregando também luz.

Outros grupos de pesquisa também realizaram o estudo da reação de oxidação do cicloexano utilizando a  $[\text{Mn}(\text{TDCSPP})]^{3-}$  catalisador em fase homogênea, assim como esse composto de coordenação imobilizado em suportes sólidos como catalisador em fase heterogênea. No trabalho de F. S. Vinhado *et al.* [132] observa-se a preparação de um catalisador de fase heterogênea baseado na  $[\text{Mn}(\text{TDCSPP})]^{3-}$  imobilizada em um suporte baseado em sílica para a reação de oxidação do cicloexano pelo iodosilbenzeno (solvente diclorometano) apresentando rendimentos de 30% ao cicloexanol e 2% à cicloexanona, ou seja, o sólido apresentou eficiência e seletividade na formação de cicloexanol, como é esperado para catalisador biomimético baseado em MP.

Tendo como referência os trabalhos do nosso grupo de pesquisa que foram citados previamente, espera-se resultados similares ao se avaliar os catalisadores sólidos preparados que foram baseados em HSL/MnP, onde a seletividade da reação deve ser direcionada para o produto álcool.

No mecanismo proposto para a catálise de oxidação do cicloexano por PhIO usando como catalisador MnP em solução ou suportadas [16-20], espera-se que inicialmente ocorra a ativação da MnP pelo doador de oxigênio, por exemplo o PhIO, para se gerar a espécie catalítica ativa oxomanganês(V)porfirina, semelhantemente ao que ocorre nas reações de epoxidação [33,34]. Então, na sequência, essa espécie catalítica ativa pode reagir com o substrato cicloexano via um mecanismo radicalar,

no qual se realiza a abstração de um próton do cicloexano pela espécie ativa oxomanganês(V)porfirina gerando a espécie intermediária manganês(IV)porfirina e um radical cicloexila, que são mantidas em um mesmo ambiente química denominado gaiola de solvente [16-20]. A partir disso, por meio do rápido colapso da gaiola de solvente com a reação entre a espécie intermediária ativa e o radical orgânico pode-se formar o produto cicloexanol, todavia, por meio do escape de radicais da gaiola de solvente, visto essa ser mais estabilizada por diferentes condições de reação, pode ocorrer a formação de diferentes produtos de reação diminuindo a seletividade para o álcool. Por exemplo, pela reação de radicais com outra molécula de oxidante (seja PhIO ou O<sub>2</sub> presente no meio de reação) pode ser formado o produto cicloexanona ou ainda, pela reação com solventes clorados pode ser observada a formação de cloro compostos, a exemplo do clorocicloexano [16-20]. Além disso, o próprio álcool formado pode ser reoxidado a cetona, caso esse produto, por alguma razão fique nas vizinhanças de espécies catalíticas ativas e entre em competição com o substrato cicloexano pelo sítio ativo de oxidação. Por fim, com a transferência de oxigênio ao alcano, o catalisador é recomposto e pode-se iniciar um novo ciclo catalítico [16-20].

Na **Tabela 12** são apresentados os resultados das reações catalíticas de oxidação do cicloexano com iodosilbenzeno (solvente acetonitrila) realizadas utilizando como catalisadores os sólidos HSL/MP que foram preparados nesse trabalho.

Nas reações utilizando a MnP como catalisador da oxidação do cicloexano por iodosilbenzeno (catálise homogênea), foi obtido o rendimento de aproximadamente 12% de cicloexanol e 5% de cicloexanona (**Tabela 12, reação 2**). Visto a reação ter ocorrido em solvente acetonitrila, onde o complexo se mantém parcialmente insolúvel e, conseqüentemente, dificultando a interação entre catalisador e reagentes, o resultado obtido não alcançou os valores médios observados com o emprego de MP nessas reações que são da ordem de 20 a 30% de álcool [39,51].

Observa-se que na ausência de catalisador apenas a cicloexanona é formada (**reação 1, Tabela 12**).

As reações utilizando como catalisadores apenas os sólidos HSL preparados nesse trabalho contendo o ânion nitrato como espécie intercalante apresentaram rendimentos baixos de álcool + cetona, em geral inferiores a 6%, sem seletividade evidente para um ou outro produto, apenas com um leve tendência ao produto cetona refletida na razão c-ol/c-ona (**Tabela 12, reações 3 a 18**). Tais resultados sugerem

que os sólidos suportes não são bons catalisadores da reação de oxidação do cicloexano, como esperado [37-39].

Esses rendimentos das reações empregando apenas os sólidos HSL são inferiores aos rendimentos obtidos quando se utilizaram os sólidos contendo a MnP imobilizada (**Tabela 12, reações 19 a 33**), mostrando o papel protagonista da MnP como catalisador dessa reação [37-39].

De forma geral, dentre os catalisadores preparados, os melhores resultados catalíticos para a produção de álcool + cetona foram obtidos com a MnP imobilizada nos sólidos suportes que foram resultantes do método solvotérmico (**HSL-S**) independente do metal presente no HSL (**Tabela 12, reações 19 a 22**), exceto para o sólido HNNi/M/MP que apresentou rendimento de ~36% enquanto o sólido HNNi/S/MP, ~24% (**Tabela 12, reações 25 em comparação com 21**).

Os sólidos **HSL-S** apresentaram partículas com tamanhos maiores e menos delaminadas, o que sugere que nesses sólidos a MP tenha sido imobilizada nas suas superfícies e não em poros ou espaços interlamelares, ou seja, nesses sólidos a MP possivelmente mostrou-se mais disponível para a sua interação com oxidante e substrato levando a formação da espécie catalítica ativa, resultando em maiores valores de rendimentos catalíticos nessas reações [43].

O melhor desempenho catalítico do sólido composto HNNi/M/MP em relação ao seu similar contendo o HSL obtido pelo método solvotérmico, HNNi/S/MP pode ser explicado pelo fato do valor de *loading* do sólido HNNi/S/MP ser quase metade do valor de *loading* do sólido HNNi/M/MP (**Tabela 8**) e, por isso, a concentração de MP no sólido HNNi/M/MP é maior, ou seja, a disponibilidade da MP no sólido HNNi/M/MP também é maior e esse fato parece ser predominante nessa reação catalítica [29-48].

Além disso, de forma geral, os catalisadores são mais eficientes e seletivos para o cicloexanol quando a MnP está imobilizada em HSL de zinco [37-39,51], independentemente do método de obtenção do HSL (**Tabela 12, reações 22, 26, 29 e 33**). Esse fato pode estar relacionado aos sólidos de HSL de zinco (HNZn), independentemente de o método de preparação sempre apresentar partículas de tamanhos micrométricos e muito pouco delaminadas [61-65], como pode ser observado nas análises de MEV desses sólidos (**Figura 42m-p**) além das análises de DRX (**Figura 37a-d**). Tal arranjo morfológico e cristalino deve propiciar a imobilização da MnP mais na superfície das lamelas de HNZn expondo mais o catalisador da reação de oxidação [37-39]. Além disso, essa interação MnP-HNZn não foi capaz de

interferir significativamente na atividade catalítica da MnP, tanto em rendimento quanto em seletividade, assim, a atividade catalítica dos sólidos HNZ/MnP permanece estritamente de caráter biomimética, na qual, tem-se seletividade ao cicloexanol [17-20].

Em outros trabalhos do nosso grupo de pesquisa já foram apresentadas avaliações dos HSL como catalisadores da reação de oxidação do cicloexano [35-37]. Nesses trabalhos, os HSL comportam-se como espectadores, atuando basicamente como suporte do catalisador e não como catalisadores dessa reação [35-37].

No entanto, no trabalho de Westrup *et al.* [39], como já mencionado, observou-se que o suporte sólido pode ser determinante na atividade catalítica da MP. Nesse trabalho, realizou-se a imobilização das metaloporfirinas  $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDFSPP})(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)]$  ( $\text{MnP}((\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3))$ ) e  $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDFSPP})\text{Cl}]$  ( $\text{MnP}((\text{Cl}))$ ) no hidroxinitrato de zinco e utilizou-se esses sólidos na catálise da reação de oxidação do cicloexano. Foi observado que quando foi investigada a atividade catalítica do  $\text{HNZn}/(\text{MnP}(\text{Cl}))$  obteve-se rendimentos de 17% ao cicloexanol e 2% à cicloexanona (comportamento biomimético), ou seja, seletividade ao álcool, enquanto a atividade catalítica do  $\text{HNZn}/(\text{MnP}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3))$  foi de 5% ao cicloexanol e 26% à cicloexanona, mostrando uma seletividade à cetona (comportamento não biomimético). Esse resultado do sólido  $\text{HNZn}/(\text{MnP}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3))$ , foi justificado em razão da interação da MnP com o HNZ, onde, nesse caso, a  $\text{MnP}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)$  interagiu com o HNZ formando, possivelmente, ligações coordenadas covalentes com esse suporte (e não apenas interações de caráter eletrostático) e, na oportunidade da formação da espécie catalítica ativa  $[\text{OHMn}(\text{IV})\text{OH}]$  porfirina] pela reação da MP com  $\text{PhIO}$ , o efeito *trans* que se dá no eixo das ligações  $[\text{HO}_{(\text{suporte})}\text{-Mn}_{(\text{MP})}\text{-OH}]$  torna essa espécie catalítica mais estável e modula a atividade catalítica desse sólido, levando a obtenção da cetona majoritariamente em detrimento do produto álcool [39].

Finalmente, ainda não se realizou a imobilização da MnP nos sólidos hidroxidodecilssulfato lamelares, para se poder avaliar a influência do ânion intercalante (seja nitrato ou dodecilssulfato) do HSL na atividade catalítica da MnP imobilizada frente a reação de oxidação do cicloexano por iodosilbenzeno. Essas são reações que serão realizadas na sequência do trabalho.

**Tabela 12.** Resultado das reações catalíticas de oxidação do cicloexano ao cicloexanol (c-ol) e a cicloexanona (c-ona) empregando o oxidante iodosilbenzeno e os catalisadores preparados nesse trabalho<sup>1</sup>.

Reação	Catalisador	Rendimento <sup>2</sup>		(c-ol + c-ona)/%	Razão c-ol/ c-ona
		c-ol/%	c-ona/%		
1	Sem catalisador	0 ± 0	6,09 ± 0,79	6,09	-
2	MP <sup>3</sup>	11,98 ± 3,49	5,06 ± 0,69	17,04	2,37
3	HNCo/S	0,99 ± 0,14	3,87 ± 0,45	4,86	0,25
4	HNCu/S	0,87 ± 0,03	3,39 ± 0,11	4,26	0,26
5	HNNi/S	0,21 ± 0,15	2,40 ± 0,09	2,61	0,09
6	HNZn/S	0,59 ± 0,21	3,99 ± 1,44	4,58	0,15
7	HNCo/M	1,31 ± 0,09	0,40 ± 0,29	1,71	3,27
8	HNCu/M	1,56 ± 0,05	1,08 ± 0,15	2,64	1,44
9	HNNi/M	1,05 ± 0,09	0,83 ± 0,11	1,88	1,19
10	HNZn/M	2,02 ± 0,02	0,86 ± 0,33	2,88	2,34
11	HNCo/A	0,13 ± 0,97	2,87 ± 0,94	3,00	0,04
12	HNCu/A	2,85 ± 1,35	5,19 ± 1,32	8,04	0,54
13	HNNi/A	0,75 ± 1,07	4,06 ± 0,03	4,81	0,18
14	HNZn/A	1,66 ± 0,27	3,97 ± 1,44	5,63	0,41
15	HNCo/S/MP	13,25 ± 1,42	3,12 ± 0,45	16,37	4,24
16	HNCu/S/MP	17,52 ± 2,26	3,49 ± 0,19	21,01	5,02
17	HNNi/S/MP	24,26 ± 0,71	5,23 ± 0,09	29,49	4,64
18	HNZn/S/MP	49,39 ± 7,85	5,77 ± 0,46	55,16	8,56
19	HNCo/M/MP	2,19 ± 0,51	4,29 ± 3,08	6,48	0,51
20	HNCu/M/MP	9,22 ± 1,00	4,17 ± 0,73	13,39	2,21
21	HNNi/M/MP	30,57 ± 0,70	5,90 ± 0,34	36,47	5,18
22	HNZn/M/MP	14,86 ± 0,03	3,76 ± 0,09	18,62	3,95
23	HNCo/A/MP	0,13 ± 0,97	2,87 ± 0,94	3,00	0,04
24	HNCu/A/MP	9,93 ± 2,40	5,08 ± 0,81	15,01	1,95
25	HNNi/A/MP	4,79 ± 0,50	4,38 ± 1,07	9,17	1,09
26	HNZn/A/MP	14,80 ± 0,54	4,74 ± 0,26	19,54	3,12
27	HNCo/P/MP	3,15 ± 1,72	0,60 ± 0,25	3,75	5,25
28	HNNi/P/MP	8,57 ± 0,51	2,97 ± 0,12	11,54	2,88
29	HNCu/P/MP	18,7 ± 6,69	2,62 ± 0,51	21,32	7,13
30	HNZn/P/MP	29,7 ± 1,57	2,21 ± 0,11	31,91	13,43

<sup>1</sup>Condições da reação: catalisador/oxidante/substrato (**1:20:2000**), sob argônio e agitação magnética, ausência de luz, por 1 h. <sup>2</sup>Rendimento baseado na quantidade de iodosilbenzeno utilizada. <sup>3</sup>Catálise sistema homogêneo.



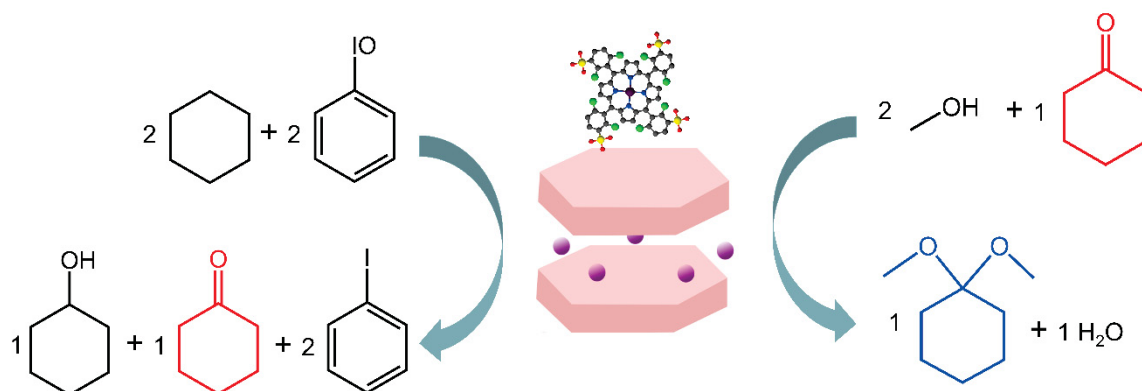
#### 4.7.3 Reações catalíticas sequenciais Tandem assistida de oxidação do cicloexano e posterior acetalização da cicloexanona com metanol

Na sequência do trabalho, alguns dos sólidos preparados foram investigados como catalisadores multifuncionais em uma reação sequencial *one-pot* do tipo tandem-assistida, na qual, na primeira etapa a reação de oxidação do cicloexano com PhIO aos produtos cicloexanol e cicloexanona ocorre e na segunda etapa se tem a reação de acetalização da cicloexanona com metanol ao produto dimetil cicloexanona cetel. Esperava-se que alguns dos sólidos preparados nesse trabalho fossem bons catalisadores nessa reação *one-pot*, visto a boa atividade catalítica da MnP na reação de oxidação do cicloexano com PhIO (**Tabela 12**) e dos HSL na reação de acetalização da cicloexanona com metanol (**Tabela 9, 10 e 11**) [51,81].

Essa reação catalítica *one-pot* que está sendo estudada nesse trabalho de doutorado já foi investigada anteriormente em nosso grupo de pesquisa [51], onde, se utilizou um catalisador multifuncional baseado em um sólido de partículas esféricas de sílica recobertas por partículas de óxido de tungstênio sobre as quais foi depositado um hidróxido duplo lamelar, sendo que, em seguida, nesse suporte foi imobilizada uma MP ( $\text{SiO}_2/\text{WO}_3/\text{HDL-MP}$ ). Esse sólido tinha as características necessárias para ser catalisador da reação *one-pot*, pois a MP é um bom catalisador da reação de oxidação do cicloexano, enquanto, o sólido suporte para a MP ( $\text{SiO}_2/\text{WO}_3/\text{HDL}$ ) apresentava características de acidez desejada para um catalisador da reação de acetalização da cicloexanona [51,128,130].

Dada a presença de diferentes espécies catalíticas nos sólidos preparados nesse trabalho esperava-se que alguns deles pudessem atuar com multifuncionalidades, ou seja, como catalisadores em reações de oxidação e como catalisadores ácidos [51,81].

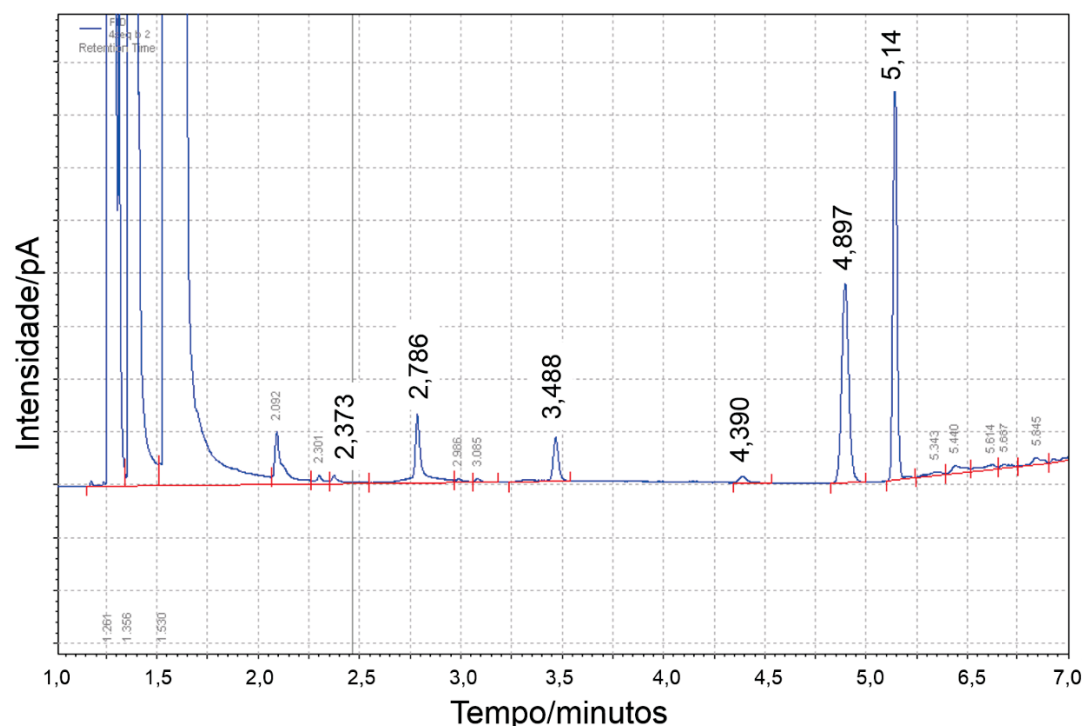
Sendo assim, o próximo passo desse trabalho foi a investigação de alguns dos catalisadores preparados em uma reação sequencial do tipo Tandem assistida prova de conceito, que consiste na oxidação do cicloexano a cicloexanona, seguida da acetalização da cicloexanona com metanol (**Figura 69**). O grande desafio dessa reação é ajustar as condições de reação para atender as duas reações que ocorrem na situação *one-pot*.



**Figura 69.** Representação esquemática da reação catalítica do tipo Tandem assistida estudada nesse trabalho que consiste na oxidação do cicloexano com PhIO com a posterior acetalização da cicloexanona com metanol.

Os produtos e subprodutos da reação sequencial estudada nesse trabalho foram quantificados via cromatografia gasosa pelo método de padronização interna. Assim, pela análise das soluções preparadas a partir de alíquotas do sobrenadante das reações sequenciais realizadas como os diferentes catalisadores foram obtidos os cromatogramas semelhantes ao ilustrado como exemplo na **Figura 70**.

É possível observar na figura os picos em 1,530, 2,373, 2,786, 3,488, 4,897 e 5,140 minutos referentes ao solvente acetonitrila, dimetil aos produtos cicloexanona cetal, cicloexanona, cicloexanol e iodobenzeno e ao padrão interno n-octanol, respectivamente.



**Figura 70.** Cromatograma típico da análise do sobrenadante da reação sequencial Tandem assistida (oxidação de cicloexano ao cicloexanol e cicloexanona, seguido de acetalização da cicloexanona por metanol) acrescido do padrão interno n-octanol, no qual se encontram os picos: 2,373 minutos (dimetil cicloexanona cetal), 2,786 minutos (cicloexanona), 3,488 minutos (cicloexanol) e 5,14 minutos (n-octanol).

Os resultados obtidos nessa reação sequencial Tandem assistida estão apresentados na **Tabela 13 e Figura 71**. Para realizar a reação sequencial foram escolhidos sólidos de HNS onde a MnP estivesse imobilizada que tenham apresentado os melhores resultados como catalisadores nas reações únicas que compõe a reação sequencial. Para tanto os sólidos de zinco HNZn/M/MP, HNZn/P/MP, os sólidos de níquel HNNi/M/MP e HNNi/P/MP e os sólidos de cobre HNCu/M/MP e HNCu/P/MP, foram os selecionados. Como pode ser observado nos resultados apresentados na **Tabela 11**, todos os sólidos foram eficientes para promover a reação sequencial sendo observado os produtos álcool, cetona e cetal em todos os casos, mostrando que a reação prova de conceito escolhida foi eficiente para mostrar a multifuncionalidade catalítica dos sólidos preparados. Além disso, mesmo a MnP, quando empregada na reação *one-pot* apresentou eficiência na produção do cetal.

Na catálise da reação única de oxidação empregando a MnP como catalisador de processo homogêneo (**Tabela 10**) observou-se a seletividade ao cicloexanol em

detrimento da cicloexanona [17-20]. Quando esse complexo é empregado na reação sequencial o resultado catalítico é impactado por esse comportamento catalítico da reação única inicial visto que na segunda reação da sequência que é a acetalização da cicloexanona com metanol o rendimento de dimetil-cicloexanona cetal é apenas de ~ 3% (**Tabela 13, reação 1**). Esse resultado mostra que a metaloporfirina foi capaz de ser catalisador das duas etapas que integram a reação sequencial que foi proposta nesse trabalho [17-20,131], entretanto, devido à ação biomimética do citocromo P450 que é atribuída à MnP tem-se a formação de menor quantidade da cicloexanona que é o limitante dessa reação de acetalização e, possivelmente, por isso não foi obtido um maior rendimento ao produto dimetil-cicloexanona cetal [17-20,131]. Assim, para explorar o potencial catalítico da MnP nessa reação sequencial desse trabalho uma solução seria buscar inverter a seletividade na reação de oxidação do cicloexano do cicloexano para a cicloexanona, como foi observado no trabalho de Westrup et al. [39].

Todos os sólidos HSL/MP que foram testados como catalisadores dessa reação sequencial apresentaram na primeira etapa da reação (oxidação do cicloexano com PhIO) uma seletividade ao cicloexanol em detrimento da cicloexanona (**Tabela 10**), visto não serem os sólidos suporte HSL bons catalisadores para a oxidação do cicloexano, sendo essa reação catalisada quase que exclusivamente pela espécie metaloporfirínica [46-50] como foi observado nos resultados apresentados na **Tabela 10**. Como a segunda etapa da reação sequencial (acetalização da cicloexanona com metanol) depende da formação de cicloexanona na primeira etapa, os rendimentos observados para a formação de cetal foram discretos e ao redor de 1 a 4% (**Tabela 11**) [51].

Em geral, o sólido resultante da imobilização da MnP no HSL de cobre (HNCu/M/MP) foi o melhor catalisador da reação sequência apresentando cerca de 2,8% de rendimento ao produto dimetil-cicloexanona cetal (**Tabela 13, reação 6**). Quando esse sólido foi reciclado e reutilizado por três vezes foram obtidos rendimento de 4% ao cetal correspondente, mostrando que com esse catalisador sólido o reuso pode causar leves modificações no sólido, possivelmente efetuando a delaminação desse sólido e expondo mais os seus sítios catalíticos [79]. Esse resultado corrobora o resultado de acetalização do sólido HNCu/M (**Tabela 9, reação 15**) que foi um dos melhores catalisadores de acetalização e agora mostra-se eficiente mesmo em uma condição de reação com menor concentração do reagente limitante, ou seja, a cicloexanona.

Os sólidos foram ranqueados em ordem decrescente de resultado catalítico da reação sequencial e produto cetel.

**HNCu/M/MP > HNNi/P/MP > HNNi/M/MP > HNZn/P/MP > HNCu/P/MP  
> HNZn/M/MP**

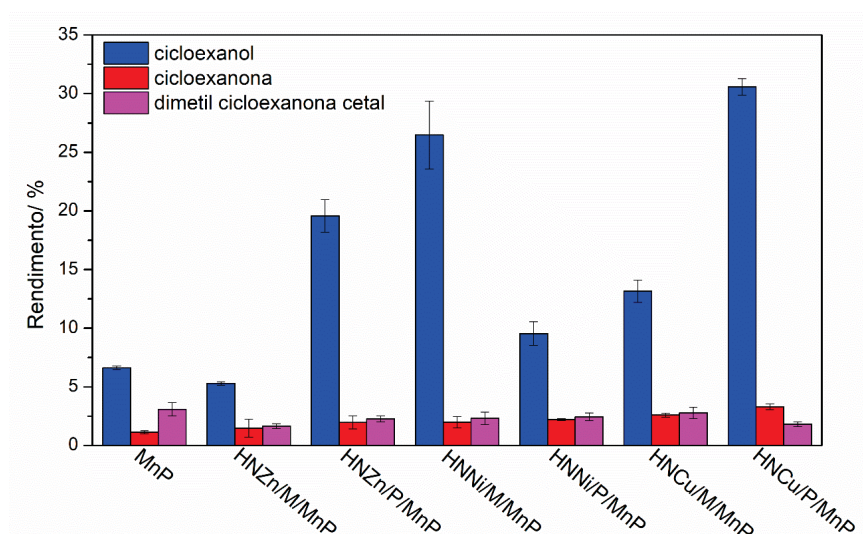
No entanto, considerando o desvio padrão relativo de cada resultado de porcentagem de rendimento de cetel todos os valores ficam muito próximos indicando que nenhum catalisador se destaca na reação sequencial. Esse fato pode estar relacionado a disponibilidade na reação do reagente cetona que é necessário para a segunda etapa da reação sequencial. Observa-se que considerando o erro apenas o HNCu/M/MP, que foi o melhor catalisador da acetalização (**Tabela 7**), se destacou como o melhor catalisador da reação sequencial.

**Tabela 13.** Catálise sequencial de oxidação do cicloexano ao cicloexanol e cicloexanona para a posterior acetalização da cicloexanona com metanol ao produto dimetil cicloexanona cetel.

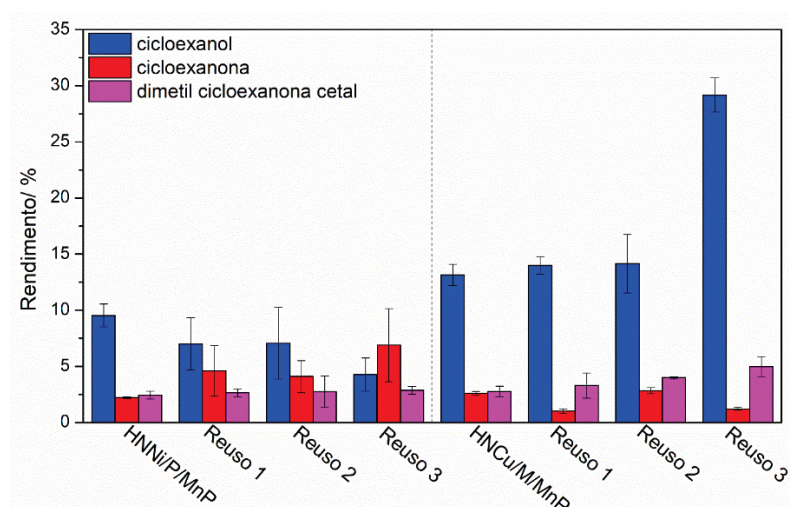
Reação	Catalisador	Rendimento		
		c-ol/%	c-ona/%	cetel/%
1	MP	6,62 ± 0,15	1,13 ± 0,13	3,09 ± 0,56
2	HNZn/M/MP	5,29 ± 0,14	1,48 ± 0,76	1,65 ± 0,20
3	HNZn/P/MP	19,57 ± 1,38	1,97 ± 0,55	2,27 ± 0,25
4	HNNi/M/MP	26,47 ± 2,89	1,99 ± 0,46	2,32 ± 0,51
5	HNNi/P/MP	9,54 ± 1,02	2,22 ± 0,07	2,44 ± 0,34
5R1	(1° reuso)	7,01 ± 2,32	4,61 ± 2,24	2,65 ± 0,35
5R2	(2° reuso)	7,05 ± 3,19	4,09 ± 1,43	2,47 ± 1,39
5R3	(3° reuso)	4,26 ± 1,48	6,89 ± 3,26	2,87 ± 0,34
6	HNCu/M/MP	13,16 ± 0,95	2,59 ± 0,17	2,78 ± 0,47
6R1	(1° reuso)	13,99 ± 0,77	1,02 ± 0,21	3,29 ± 1,11
6R2	(2° reuso)	14,15 ± 2,63	2,84 ± 0,29	4,00 ± 0,101
6R3	(3° reuso)	29,18 ± 1,52	1,22 ± 0,14	4,98 ± 0,87
7	HNCu/P/MP	30,57 ± 0,70	3,30 ± 0,25	1,82 ± 0,20



Além disso, chama a atenção o resultado de reuso do sólido HNCu/M/MP (**Figura 72**) que levou a rendimentos próximos àqueles obtidos no primeiro uso, sugerindo que esse catalisador foi estável nas reações sequenciais, sendo que ele não foi estável nos reuso da reação única de acetalização, possivelmente sendo degradado naquela condição. Esse resultado sugere que a MnP de alguma forma protege o sólido HNCu/M da degradação nos seus reusos. No entanto, que fatores contribuem para essa proteção não estão claros.



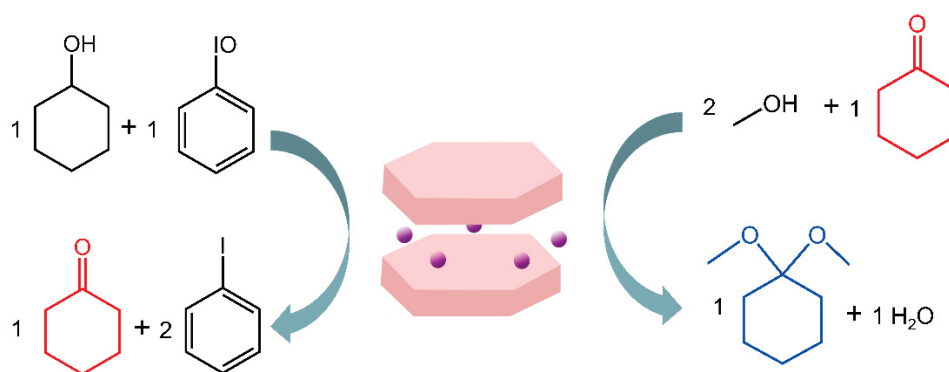
**Figura 71.** Representação em gráfico de barras dos rendimentos da reação sequencial de oxidação do cicloexano e posterior acetalização da cicloexanona ao dimetil-cicloexanona cetal nas reações catalíticas com a MnP e com os sólidos HSL/MnP.



**Figura 72.** Representação em gráfico de barras dos rendimentos reação sequencial de oxidação do cicloexano e posterior acetalização da cicloexanona ao dimetil-cicloexanona cetal nas reações catalíticas com os sólidos HSL/MnP reciclados em até três reusos.

#### 4.7.4 Reações catalíticas sequenciais Tandem assistida de oxidação do cicloexanol e posterior acetalização da cicloexanona com metanol

Dada a grande seletividade ao álcool observada nos sistemas catalíticos empregando metaloporfirinas como catalisadores (comportamento biomimético ao citocromo P-450 [16-20] - **Tabela 10**) e cogitando-se que esse fato poderia ser um fator que levou ao baixo rendimento de cetal quando esses catalisadores são empregados em reações sequenciais (**Tabela 11**), decidiu-se realizar uma reação Tandem assistida similar a anteriormente investigada (Tandem assistida) [51], porém consistindo na oxidação do cicloexanol para a obtenção de cicloexanona, seguida da acetalização da cicloexanona com metanol para a obtenção do dimetil-cicloexanona cetal (**Figura 73**), onde ambas as reações seriam catalisadas pela mesma espécie, os sólidos de HSL sem MP, visto que, modificando-se a primeira etapa da reação sequencial visando-se obter mais cetona, por meio do uso de um substrato mais adequado para isso (o cicloexanol) e pelo emprego do um catalisador que promova essa reação (oxidação do álcool a cetona), se obteria maior quantidade de cicloexanona no sistema *one-pot* de modo a possibilitar a formação de maior quantidade do produto cetal na reação subsequente (**Figura 73**). Desta forma se comprovaria que o sistema sequencial idealizado estava correto e a pouca observação do produto cetal (**Tabela 11**), ocorreu pela falta do reagente inicial, cetona.



**Figura 73.** Representação esquemática da reação catalítica do tipo Tandem assistida estudada nesse trabalho que consiste na oxidação do cicloexanol com PhIO com a posterior acetalização da cicloexanona com metanol.

Na reação sequencial **Tandem assistida** a MnP foi o catalisador da reação de oxidação do cicloexano sendo os sólidos suportes da MnP, os sólidos HSL, catalisadores da reação de acetalização da cicloexanona ao acetal [51,81]. Todavia, nessa outra reação **Tandem assistida**, agora idealizada, espera-se que o sólido HSL (sem conter MnP imobilizada) seja o catalisador das duas reações que compõe a reação sequencial, a oxidação do cicloexanol a cicloexanona e a acetalização da cicloexanona ao acetal.

Os hidróxidos e óxidos de metais de transição podem ser catalisadores de reações de oxidação de álcool a cetona. Chaffee *et al.* [106] realizaram a oxidação do cicloexanol a cicloexanona com o oxidante terc-butil hidroperóxido, utilizando óxido de cobalto suportado em sílica como catalisador, obtendo até 55% de conversão do álcool a cetona. Esse resultado indica que óxidos, como o óxido de cobalto(II), podem ser catalisadores dessa reação. Além disso, Lin *et al.* [107] realizaram a oxidação do cicloexanol a cicloexanona com o oxidante oxigênio molecular, utilizando óxido de cobre e óxido de zinco como catalisadores, obtendo até 70% de conversão do álcool a cetona. Nesse trabalho é discutido um mecanismo para essa reação que sugere que o oxigênio molecular se liga a estrutura do óxido metálico e, em seguida, com a aproximação do substrato (cicloexanol), um átomo de oxigênio do O<sub>2</sub> liga-se ao hidrogênio do álcool (O<sub>2</sub>---H-O-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), provocando uma desidrogenação oxidativa da estrutura e formação da cicloexanona. Apesar desses exemplos e outros relatando o papel de óxidos de metais de transição atuando como catalisadores em reações de oxidação de álcoois a cetonas, ainda não existem referências de HSL atuando como catalisador em exemplos dessa mesma reação de oxidação.

Nessa reação Tandem assistida a MnP (catálise homogênea) e os sólidos HNZn/M, HNZn/P, HNNi/M, HNNi/P, HNCu/M, HNCu/P (catálise heterogênea) foram investigados como catalisadores dessa reação sequencial e os resultados estão apresentados na **Tabela 14 e Figura 74**.

Inicialmente, realizou-se a investigação da MnP nessa reação Tandem assistida (**Tabela 14, reação 1**), sendo que foi obtido rendimento de ~23% de cicloexanona, mostrando que a MnP é um bom catalisador para a oxidação desse álcool e que o álcool, em comparação ao cicloexano é um substrato mais fácil de ser oxidado [106-108]. Além disso, foi obtido o rendimento de ~11% de dimetil-cicloexanona cet. Considerando-se que o total de produtos formado nessa reação foi ~34% (23 + 11), pode-se observar que cerca de 1/3 do produto da primeira reação (oxidação) foi

convertido na segunda reação da sequência ao produto acetal. Quando a MnP foi utilizada na reação Tandem assistida composta da oxidação do cicloexano e acetalização da cicloexanona (**Tabela 11, reação 1**), aproximadamente 3/4 da cetona produzida (1,29% + 3,086%) foi convertida ao cetal (3,086%), o que sugere que, as condições da reação Tandem assistida foram mais favoráveis para a atividade catalítica da MnP.

Os sólidos HSL (**Tabela 14**, reações 2 a 7) foram catalisadores da reação sequencial, sendo que os sólidos de cobre (HNCu/M e HNCu/P) junto com o sólido de zinco HNZn/M foram os melhores catalisadores, apresentando até ~23%, ~16% e ~20% de rendimento de cetal, respectivamente (**Tabela 14**, reações 6, 7 e 2 respectivamente).

Esse alto rendimento observado para os sólidos de cobre era esperado visto que esses sólidos HSL quando investigados como catalisadores na reação de acetalização da cicloexanona apresentaram os melhores resultados catalíticos (**Tabela 7**, reação 15 – 93,4% e reação 17 – 72,7%, respectivamente), confirmando que, quando usados na reação sequencial, se quantidade suficiente de reagente cicloexanona estiver presente no meio (produzida na primeira etapa catalítica da reação sequencial), esses sólidos atuarão como catalisadores [51].

Observa-se também que de toda a cicloexanona produzida na primeira reação catalítica da reação sequencial (soma dos produtos cetona + cetal) para os catalisadores HNCu/M (43,94% de cetona) e HNCu/P (50,86% de cetona), o catalisador HNCu/M converteu cerca de metade ao cetal (rendimento ~23% de cetal) enquanto que o catalisador HNCu/P converteu só 31% (rendimento ~ 16% de cetal), mostrando que na reação sequencial o melhor catalisador para a reação de oxidação foi o sólido HNCu/P (levou a 50,86% de cetona), mas o catalisador mais eficiente na reação de acetalização foi o sólido HNCu/M (converteu mais de 50% da cetona produzida na primeira reação ao cetal).

Organizando os sólidos investigados em ordem crescente de quantidade de produto cetal produzido na reação sequencial temos:

<b>HNCu/M &gt; HNZn/M &gt; HNCu/P &gt; HNNi/P &gt; HNZn/P &gt; HNNi/M</b>
---

De forma geral os sólidos de Cu (HNCu/M e HNCu/P) e os sólidos obtidos pelo método mecanoquímico (HNCu/M e HNZn/M) são os que apresentaram melhor

desempenho catalítico na reação sequencial Tandem assistida corroborando os resultados observados nas análises de caracterização desses sólidos, bem como nos desempenhos catalíticos de cada um nas reações únicas de acetalização.

**Tabela 14.** Resultados catalíticos da reação sequencial Tandem assistida (oxidação de cicloexanol seguido de acetalização da cicloexanona com metanol ao produto dimetil cicloexanona cetal) empregando MnP e sólidos HSL **sem MnP imobilizada**.

Reação	Catalisador	Rendimento		
		c-ona/%	cetal/%	(c-ona + cetal)/%
1	MP	22,73 ± 4,23	10,92 ± 1,82	33,65
2	HNZn/M	45,07 ± 1,32	20,23 ± 2,91	65,30
3	HNZn/P	23,22 ± 2,41	8,74 ± 4,74	31,96
4	HNNi/M	28,41 ± 3,93	7,14 ± 0,94	35,55
5	HNNi/P	36,25 ± 2,41	13,80 ± 3,48	50,05
5R1	(1° reuso)	35,72 ± 1,46	13,90 ± 0,88	49,62
5R2	(2° reuso)	33,06 ± 4,99	16,58 ± 3,84	49,64
5R3	(3° reuso)	31,59 ± 2,77	12,14 ± 2,77	43,73
6	HNCu/M	20,47 ± 2,17	23,47 ± 2,60	43,94
6R1	(1° reuso)	24,48 ± 1,66	12,61 ± 0,09	37,09
6R2	(2° reuso)	41,78 ± 2,52	12,16 ± 0,179	53,94
6R3	(3° reuso)	50,96 ± 6,20	13,76 ± 1,48	64,72
7	HNCu/P	35,16 ± 0,87	15,70 ± 2,27	50,86

Na **Figura 75** (e **Tabela 14**) são apresentados os resultados de reciclagem e três reusos dos sólidos HNNi/P e HNCu/M nessa reação Tandem assistida.

O sólido HSL contendo níquel (HNNi/P) mantém a sua atividade catalítica do primeiro uso até o terceiro reuso tanto na produção de cetona quanto na produção do cetal, sem variações abruptas de rendimentos.

Por outro lado, o sólido HNCu/M apresenta no primeiro reuso uma diminuição no rendimento de cetal sendo que esse rendimento permanece estável nos reusos subsequentes.

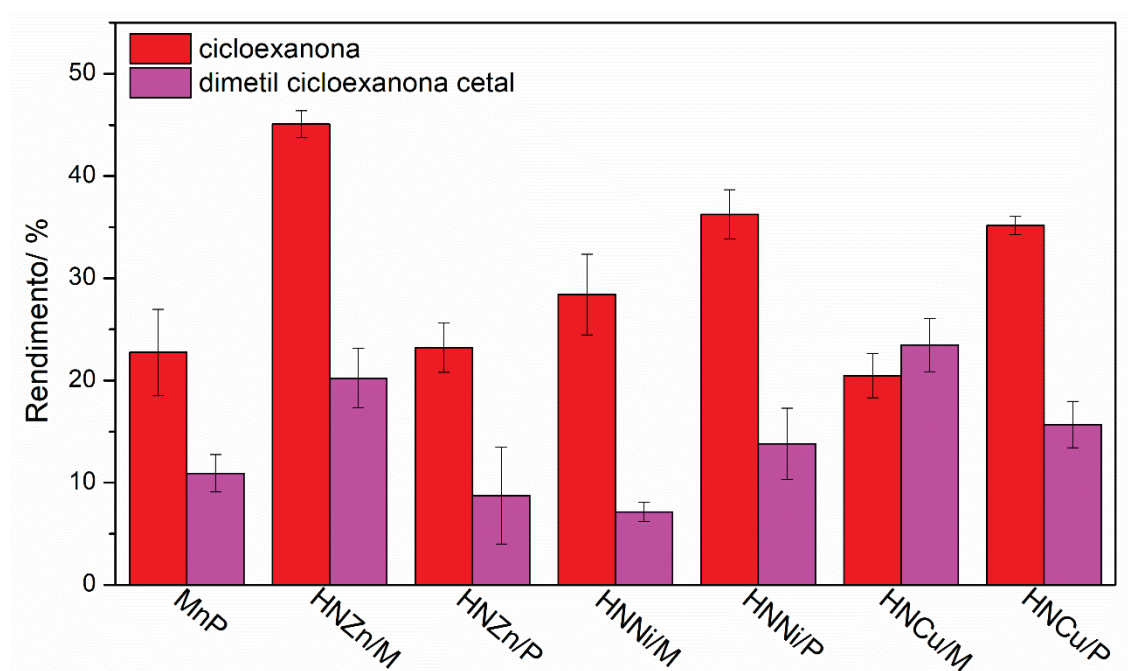
Analisando os resultados catalíticos desse sólido em cada uma das reações que compõe a sequência observa-se que a segunda reação (acetalização da



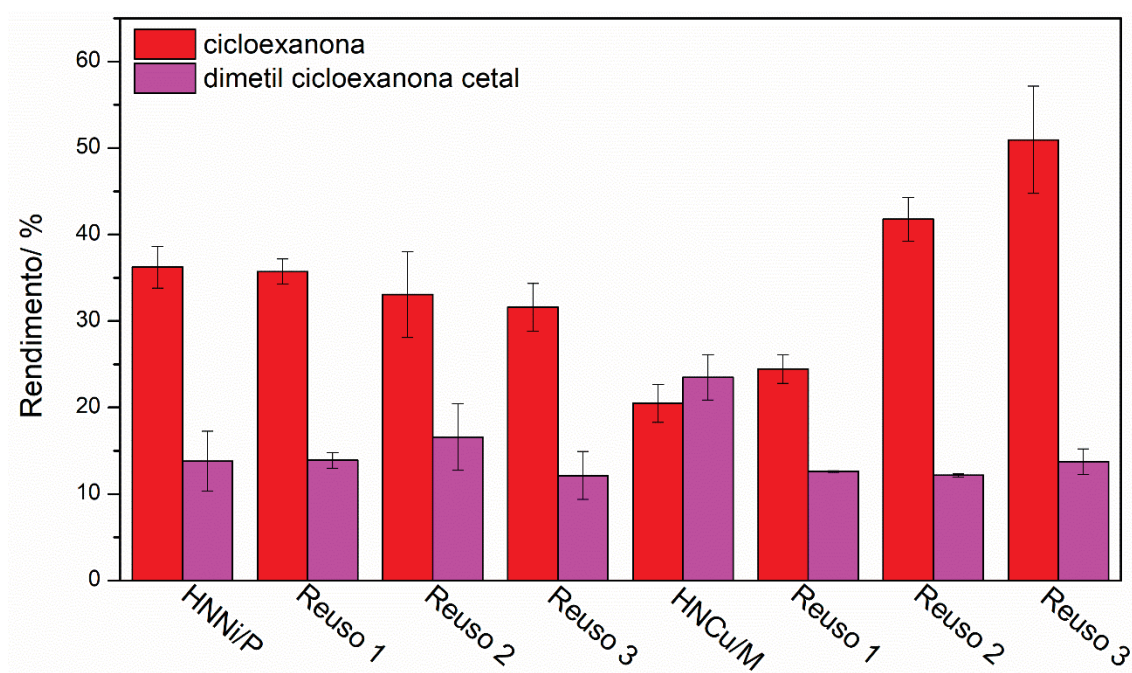
cicloexanona), a partir do primeiro reuso, sofre diminuição de rendimento visto que, por exemplo na reação de primeiro reuso (**Tabela 14, reação 6R1**) foram formados ~37% de cetona (total de % cetona+cetal) dos quais ~13% resultaram em cetal, representando 35% de conversão do total de cetona presente ao produto cetal. No entanto, na reação de terceiro reuso (**Tabela 14, reação 6R3**) observa-se que foram formados ~65% de cetona (total de % cetona+cetal) dos quais ~14% resultaram em cetal, representando 21% de conversão do total de cetona presente ao produto cetal. Esses resultados sugerem uma inativação progressiva do catalisador para atuar na segunda reação catalítica, com os sucessivos reusos.

Tal inativação pode estar relacionada a lixiviação progressiva de íons cobre(II) a partir dos reusos do sólido HNCu/M visto que se observou a cor azul típica de íons cobre em solução no sobrenadante das reações de reuso.

Tal resultado não é surpreendente visto que nesse sólido de HNCu/M não há MnP imolizada de modo a protegê-lo de inativação ou destruição, como foi observado quando o sólido HNCu/M/MnP foi reutilizado nas reações sequenciais (**Tabela 11 e Figura 73**) confirmando o efeito protetor da MnP ao sólido suporte de cobre já relatado previamente.



**Figura 74.** Representação em gráfico de barras dos rendimentos da reação sequencial de oxidação do cicloexanol e posterior acetalização da cicloexanona ao dimetil-cicloexanona cetal nas reações catalíticas com a MnP e com os sólidos HSL



**Figura 75.** Representação em gráfico de barras dos rendimentos da reação sequencial de reuso dos sólidos HNNi/P e HNCu/M (reciclados em até três reusos).

Em resumo, os resultados catalíticos obtidos com os sólidos de HSL preparados pelos 4 diferentes métodos (32 sólidos no total) bem como com os sólidos resultantes da imobilização de MnP (16 sólidos no total), tanto nas reações únicas investigadas (reação de oxidação de cicloexano e de cicloexanol bem como reação de acetalização de cicloexanona), assim como nas reações sequenciais prova de conceito idealizadas (Tandem assistida) confirmam que os sólidos preparados foram efetivos catalisadores nas reações investigadas e as diferenças de comportamento catalítico observadas puderam ser explicadas por diferentes fatores tais como composição química de metais(II) dos HSL que influenciou diretamente a acidez dos sólidos; os métodos de preparação dos sólidos de HSL, que afetou principalmente as propriedades morfológicas textural; bem como a natureza e valores de *loading* de MnP presente em cada sólido, visto que sendo a MnP seletiva ao álcool, pouca cetona foi produzida nas reações únicas de oxidação de cicloexano ao álcool e reação sequencial Tandem assistida.

Tais resultados mostraram o potencial dos sistemas catalíticos idealizados, preparados e estudados para o desenvolvimento de sistemas catalíticos eficientes e mais sustentáveis, onde o controle preciso das condições de preparação dos

catalisadores bem como da idealização das condições de reação são fatores importantes a serem levados em consideração.

## 5. CONCLUSÃO

O objetivo inicial desse projeto foi a preparação de catalisadores sólidos baseados em uma MnP imobilizada em suportes inorgânicos da família dos hidroxissais lamelares (HSL) para serem usados como catalisadores em reações únicas e sequências do tipo *one pot*. Assim, para se alcançar tal objetivo foi realizada a síntese e caracterização da porfirina base livre neutra  $[H_2(TDCPP)]$  que, posteriormente, foi sulfonada para se obter a porfirina tetra aniônica  $Na_4[H_2(TDCSPP)]$  que foi, na sequência, metalada com acetato de manganês, visando se obter o composto de coordenação  $Na_4[Mn(TDCSPP)]$ . Essas porfirinas foram caracterizadas por espectroscopia eletrônica na região do UVVIS e vibracional na região FTIR e RMN  $^1H$ , o que sugeriu a obtenção desses ligantes macrocíclicos com alto grau de pureza.

Na sequência do trabalho foi realizada a preparação de compostos lamelares dos tipos hidroxinitrato lamelar (HNL) e hidroxidodecilssulfato lamelar (HDL), com os cátions metálicos de cobalto(II), níquel(II), cobre(II) e zinco(II), por quatro métodos distintos: o solvotérmico, o mecanoquímico, a difusão de amônia e a precipitação a pH crescente.

Foram escolhidos diferentes metais para a preparação dos HSL porque, ao se alterar a composição química dos sólidos preparando HSL de cobalto(II), níquel(II), cobre(II) e zinco(II) se esperava alterar também as propriedades ácidas desses materiais tornando-os mais ou menos adequados a atuarem como catalisadores ácidos em reações catalíticas específicas que necessitassem desse tipo de catalisador como é o caso da reação de acetalização da cicloexanona com metanol investigada nesse trabalho.

Além disso, foram preparados os HSL por quatro métodos distintos visando se obter sólidos com diferentes morfologias e texturas que fossem positivas para o desempenho catalítico dos materiais resultantes sejam atuando como catalisadores sejam atuando como suportes de metaloporfirinas, Essa estratégia foi empregada visto ter sido observado em trabalhos recentes do grupo bem como na literatura que alguns métodos de síntese podem favorecer aspectos importantes no material resultante tal como crescimento de cristalitos dos HSL, esfoliação de lamelas, etc., características essas que poderiam ser favoráveis ao desempenho catalítico dos materiais resultantes.

Por fim, também se investigou a modificação química dos HSL por meio da modificação do ânion intercalante sendo preparados hidroxinitrato lamelar e hidroxidodecilssulfato lamelar, visto que a modificação do ânion intercalante também pode modificar a textura e grau de delaminação dos HSL que são fatores importante quando se deseja favorecer ou desfavorecer a disponibilidade dos metais desses compostos, por exemplo, em uma aplicação catalítica.

Na análise dos sólidos de HSL pelas técnicas de FTIR DRX MEV, bem como a investigação dos sítios ácidos, indicaram a preparação dos materiais lamelares dessa família de compostos como idealizado para a maioria dos sólidos obtidos. No entanto, observou-se variações na textura e morfologia dependendo do método de preparação adotado e do ânion intercalante escolhido (nitrato ou dodecilssulfato).

Os métodos solvotérmico (**S**) e de difusão de amônia (**A**) favorecem os processos de crescimento dos cristalitos do material e isso resulta em partículas maiores que as demais, enquanto o método mecanoquímico (**M**), onde espera-se que uma reação em estado sólido aconteça, parece que levou a processos de rupturas das estruturas e dos cristalitos dos produtos e isso fez com que seus cristalitos fossem menores que os demais. Por fim, o método de precipitação (**P**) também levou a formação de cristalitos menores do HSL. Esse estudo de métodos de síntese dos HSL mostrou que é possível controlar o tamanho de partículas desses sólidos a depender do método escolhido.

A variação do ânion também causa mudanças na textura dos sólidos obtidos. Observou-se que a intercalação do ânion dodecilssulfato na estrutura do HSL levou a sólidos mais delaminados visto que a presença de ânions maiores entre as lamelas pode levar a instabilidade na estrutura do HSL que pode colapsar resultando em um sólido mais delaminado.

Então, para a investigação da fórmula desses sólidos HSL, realizou-se a análise da composição desses sólidos pela técnica espectroscópica ICP, visando a determinação da concentração dos metais cobalto, cobre, níquel e zinco em cada um dos sólidos. Os resultados dessa análise sugerem que foram obtidos os HSL com nitrato ou dodecilssulfato como desejado.

Além disso, foi investigada a presença de sítios ácidos nos sólidos HSL, realizando o experimento de interação de vapor de piridina com esses sólidos. Nesse experimento foi possível observar que dentre os HSL com nitrato, os sólidos de cobre(II) apresentaram, com maior intensidade, os sítios ácidos de Lewis, enquanto



os sólidos de níquel(II) e zinco(II) parecem apresentar sítios ácidos de Lewis e Bronsted, assim como, os sólidos de cobalto(II) obtidos pelos métodos solvotérmico (**S**), mecanoquímico (**M**) e difusão de amônia (**A**) não apresentaram evidências da presença de sítios ácidos. Por outro lado, os HSL com dodecilssulfato que foram obtidos pela síntese solvotérmica (**S**) não apresentaram indicativos que tem sítios ácidos, porém todos os demais HSL com dodecilssulfato mostraram a presença de sítios ácidos de Lewis, sendo que essa caracterização da acidez dos sólidos HSL é importante para a seleção dos possíveis catalisadores ácidos que foram estudados nesse trabalho.

A MP  $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDCSPP})(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)]$  foi preparada, caracterizada e imobilizada nos sólidos suportes HSL por meio da interação eletrostática entre a MP e os suportes, sendo que o processo de imobilização da MP foi confirmado pela análise de espectroscopia eletrônica na região do UVVIS por meio da observação da banda Soret da MP nos sólidos investigados com exceção dos sólidos HNCu/M e HNCu/A devido a baixa concentração de MP nesses sólidos (baixos valores de *loading*).

Os sólidos HSL preparados foram avaliados como catalisadores da reação única de acetalização da cicloexanona com metanol que é uma reação que demanda de um catalisador ácido para se realizar a ativação do grupo funcional carbonílico da cicloexanona e, em seguida, favorecer do ponto de vista cinético a reação proposta. Nesse sentido, os sólidos de HSL se mostraram catalisadores dessa reação, com destaque aos sólidos lamelares de cobre e níquel que foram os melhores catalisadores, o que sugere que nesses sólidos os sítios catalíticos de metal(II) estão mais disponíveis, seja pela textura do sólido ou pela disponibilidade de uma posição para ligação do substrato cicloexanona com o metal do catalisador, conforme foi observado nos estudos de acidez realizados com os sólidos de HSL.

De modo geral, o sólido HNCu/M foi o melhor catalisador da reação de acetalização da cicloexanona com metanol (93% de rendimento o cetal) e outro bom catalisador foi o sólido HNCu/P (72% de rendimento ao cetal), pois esses sólidos têm em sua composição o cobre(II) em uma estrutura química adequada para atuar como um ácido de Lewis como já foi citado anteriormente. Além disso esses sólidos foram preparados por métodos (mecanoquímica e precipitação) que possibilitam a obtenção de partículas lamelares mais fragmentadas, delaminadas e com sítios ativos expostos, por isso esses catalisadores foram os melhores.

Em contraponto, os sólidos H<sub>2</sub>NCo/S e H<sub>2</sub>NCo/A foram o HSL com piores desempenhos catalíticos nessa reação de acetalização, o que se deve a estrutura de desses HSL que não facilita a exposição do cobalto(II) para atuar um ácido de Lewis. Além disso esses HSL foram preparados por métodos que favorecem o crescimento das partículas e empilhamento de cristalitos, o que dificulta ainda mais o acesso do substrato e solvente aos sítios ativos desses sólidos.

Os sólidos resultantes da imobilização da MnP nos diferentes HSL (HSL/MP) foram avaliados como catalisadores da reação única de oxidação do cicloexano. Nessa reação o sólido que apresentou o melhor desempenho catalítico foi o HNZN/S/MP com aproximadamente 49% ao cicloexanol e 6% de cicloexanona, comportamento de seletividade denominado biomimético. Tal comportamento de eficiência e seletividade já foi amplamente investigado em nosso grupo de pesquisa e está relacionado a forma de interação da MP com o HNZ, de caráter estritamente eletrostático, possivelmente em sua superfície (não em poros, reentrâncias ou entre lamelar) o que possibilitou a sua disponibilidade para atuar como catalisador eficiente e seletivo ao álcool.

A efetiva disponibilidade e acesso da MP aos reagentes da reação de oxidação mostrou-se relevante nos sólidos preparados pelo método solvotérmico que provavelmente que foram aqueles que mostraram os melhores resultados catalíticos como foi o caso do HNZN/S/MP.

Os sólidos **HSL e HSL/MnP** foram investigados também em duas distintas reações sequenciais Tandem assistida visando se estudar a efetividade dos sólidos preparados em atuarem em reações sequenciais *one pot* e também se investigar a adequação de condições experimentais ao experimento sequencial.

Na primeira reação sequencial (Tandem assistida) na qual se tem a reação única de oxidação do cicloexano aos produtos álcool e cetona (catalisada pela MnP presente nos sólidos HSL/MnP), seguida da reação única de acetalização da cetona produzida levando ao cetel (catalisada majoritariamente pelos diferentes HSL dos sólidos HSL/MnP); foram observados bons valores de rendimentos ao cicloexanol e a cicloexanona na mesma ordem de grandeza daqueles valores de rendimentos observados nas reações catalíticas únicas de oxidação do cicloexano, além disso, nesse caso houve como era esperado quando se emprega uam MnP como catalisador biomimetico, seletividade ao cicloexanol.

Na segunda etapa da reação sequencial foram observados rendimentos de cetal para todos os sólidos catalíticos que foram testados. No entanto, os rendimentos foram modestos. Esses resultados, embora modestos, confirmaram que a reação Tandem assistida ocorreu com êxito podendo comprovar a multifuncionalidade de espécies catalíticas baseadas em MnP além da adequação das condições de reação sequencial propostas nesse trabalho.

No entanto, os resultados modestos de rendimento de cetal levaram a concluir que a baixa oferta de cetona na primeira parte da reação sequencial (causada pela ação biomimética da MnP) era responsável pelo resultado obtido visto que a segunda etapa da reação depende da presença de cetona como reagente.

Esse resultado foi amplamente confirmado pela investigação da reação sequencial Tandem onde o substrato de partida foi o cicloexanol e o catalisador para a reação sequencial consistiu basicamente dos sólidos HSL que podem fazer tanto a reação de oxidação do álcool a cetona com grande eficiência quanto a acetalização da cetona resultante ao cetal final.

Por fim, de maneira geral podemos concluir que esses resultados sugerem que os sólidos **HNCu/M/MP e HNNi/P/MP** são potenciais catalisadores em ambas as etapas da catálise sequencial Tandem assistida, tanto por causa da composição química quanto por conta das propriedades morfológicas e texturais resultantes dos diferentes métodos de preparação dos sólidos suportes HSL. A MnP presente nos sólidos é a espécie catalítica que promove a oxidação biomimética do cicloexano majoritariamente ao álcool. No entanto, a pouca quantidade de cetona formada foi eficientemente convertida ao cetal pela ação catalítica predominante dos suportes de cobre ou de níquel presente nos HSL.

## REFERÊNCIAS

- [1] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, 1998.
- [2] P.T. Anastas, M.M. Kirchhoff, T.C. Williamson, *Appl. Catal. A Gen.* 221 (2001) 3.
- [3] A. Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373.
- [4] H. Arakawa, M. Aresta, J.N. Armor, M.A. Barteau, E.J. Beckman, A.T. Bell, J.E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D.A. Dixon, K. Domen, D.L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D.H. Gibson, W.A. Goddard, D.W. Goodman, J. Keller, G.J. Kubas, H.H. Kung, J.E. Lyons, L.E. Manzer, T.J. Marks, K. Morokuma, K.M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielson, W.M.H. Sachtler, L.D. Schmidt, A. Sen, G.A. Somorjai, P.C. Stair, B. Ray Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* 101 (2001) 953.
- [5] M. Bordeaux, A. Galarneau, J. Drone, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 10712.
- [6] I. Hermans, E.S. Spier, U. Neuenschwander, N. Turrà, A. Baiker, *Top. Catal.* 52 (2009) 1162.
- [7] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chemie Int. Ed.* 42 (2006) 3216.
- [8] R. Jevtic, P.A. Ramachandran, M.P. Dudukovic, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 7986.
- [9] R. Sheldon, *Bull. Des Sociétés Chim. Belges.* 94 (1985) 651.
- [10] R. Sheldon, *Catal. Today.* 1 (1987) 351.
- [11] U. Schuchardt, *Synlett* 10 (1993) 713.
- [12] J. C. J. Bart, S. Cavallaro, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 1.
- [13] D. Dolphin, T.G. Traylor, L.Y. Xie, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 251.
- [14] Y. Iamamoto, M.D. Assis, K.J. Ciuffi, H.C. Sacco, L. Iwamoto, A.J.B. Melo, O.R. Nascimento, C.M.C. Prado, *J. Mol. Catal. A Chem.* 109 (1996) 189.
- [15] J.S. Lindsay, I.C. Schreiman, H.C. Hsu, P.C. Kearney, A.M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 827.
- [16] B. Meunier, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1411.
- [17] J. T. Groves, *J. Inorg. Biochem.* 100 (2006) 434.
- [18] T.P. Wijesekera, D. Dolphin, *Synthetic Aspects of Porphyrin and Metalloporphyrin Chemistry*, Marcel Dekker Inc., New York, 1994.
- [19] A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3145.
- [20] J. R. L. Smith, Y. Iamamoto, F. S. Vinhado *J. Mol. Catal. A Chem.* 252 (2006) 23.
- [21] C. I. M. Santos, V. Rosa, M. G. P. M. S. Neves, A. M. Kirillov, M. V. Kirillova, *Mol. Catal.* 587 (2025) 115470.
- [22] F. Zhang, J. Ma, Y. Tan, G. Yu, H. Qin, L. Zheng, H. Liu, R. Li, *ACS Catal.* 2022, 12, 5827.

- [23] S. Payamifar, M. Abdouss, A. P. Marjani, *Polyhedron* 269 (2025) 117389.
- [24] I. Ahmad, Shagufta, S. Rehman, *Tetrahedron* 104 (2022) 132604
- [25] X. Li, H. Lei, L. Xie, N. Wang, W. Zhang, R. Cao, *Acc. Chem. Res.* 55 (2022) 878.
- [26] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* 6 (1961) 138.
- [27] B. Meunier, S. P. de Visser, S. Shaik, *Chem. Rev.* 104 (2004) 3947.
- [28] A. B. McQuarters, M. W. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 4750.
- [29] S. Nakagaki, C. R. Xavier, A. J. Wosniak, A. S. Mangrich, F. Wypych, M. P. Cantão, I. Denicoló, L. T. Kubota, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 168 (2000) 261.
- [30] A. M. Machado, F. Wypych, S. M. Drechsel, S. Nakagaki, *J. Colloid Interface Sci.* 254 (2002) 158.
- [31] S. Nakagaki, A. R. Ramos, F. L. Benedito, P. G. P. Zamora, A. J. G. Zarbin, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 185 (2002) 203.
- [32] F. L. Benedito, S. Nakagaki, A. A. Saczk, P. G. P. Zamora, C. M. M. Costa, *Appl. Catal. A: Gen.* 250 (2003) 1.
- [33] K. A. D. F. Castro, M. Halma, G. S. Machado, G. P. Ricci, G. M. Ucoski, K. J. Ciuffi, S. Nakagaki, *J. Braz. Chem. Soc.* 21 (2010) 1329.
- [34] V. H. A. Pinto, J. S. Rebouças, G. M. Ucoski, E. H. de Faria, B. F. Ferreira, R. A. Silva San Gil, S. Nakagaki, *Appl. Catal. A Gen.* 526 (2016) 9.
- [35] G. M. Ucoski, K. A. D. D. F. Castro, K. J. Ciuffi, G. P. Ricci, J. A. Marques, F. S. Nunes, S. Nakagaki, *Appl. Catal. A Gen.* 404 (2011) 120.
- [36] S. Nakagaki, G. S. Machado, M. Halma, A. A. dos Santos Marangon, K. A. D. de Freitas Castro, N. Mattoso, F. Wypych, *J. Catal.* 242 (2006) 110.
- [37] G. S. Machado, G. G. C. Arízaga, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Catal.* 274 (2010) 130.
- [38] G. S. Machado, F. Wypych, S. Nakagaki, *Appl. Catal. A Gen.* 413–414 (2012) 94.
- [39] K. C. M. Westrup, R. M. da Silva, K. M. Mantovani, L. Bach, J. F. Stival, P. G. P. Zamora, F. Wypych, G.S. Machado, S. Nakagaki, *Appl. Catal. A Gen.* 602 (2020) 117708.
- [40] M. Halma, K. Aparecida Dias de Freitas Castro, C. Taviot-Gueho, V. Prévot, C. Forano, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Catal.* 257 (2008) 233.
- [41] M. Halma, F. Wypych, S.M. Drechsel, S. Nakagaki, *J. Porphyr. Phthalocyanines.* 6 (2002) 502.
- [42] S. Nakagaki, M. Halma, A. Bail, G.G.C. Arízaga, F. Wypych, *J. Colloid Interface Sci.* 281 (2005) 417.
- [43] S. Nakagaki, K.M. Mantovani, G.S. Machado, K.A.D. De Freitas Castro, F. Wypych, *Molecules.* 21 (2016) 291.
- [44] S. R. Tavares, S. Nakagaki, F. Wypych, A.A. Leitão, *Appl. Clay Sci.* 143 (2017) 220.



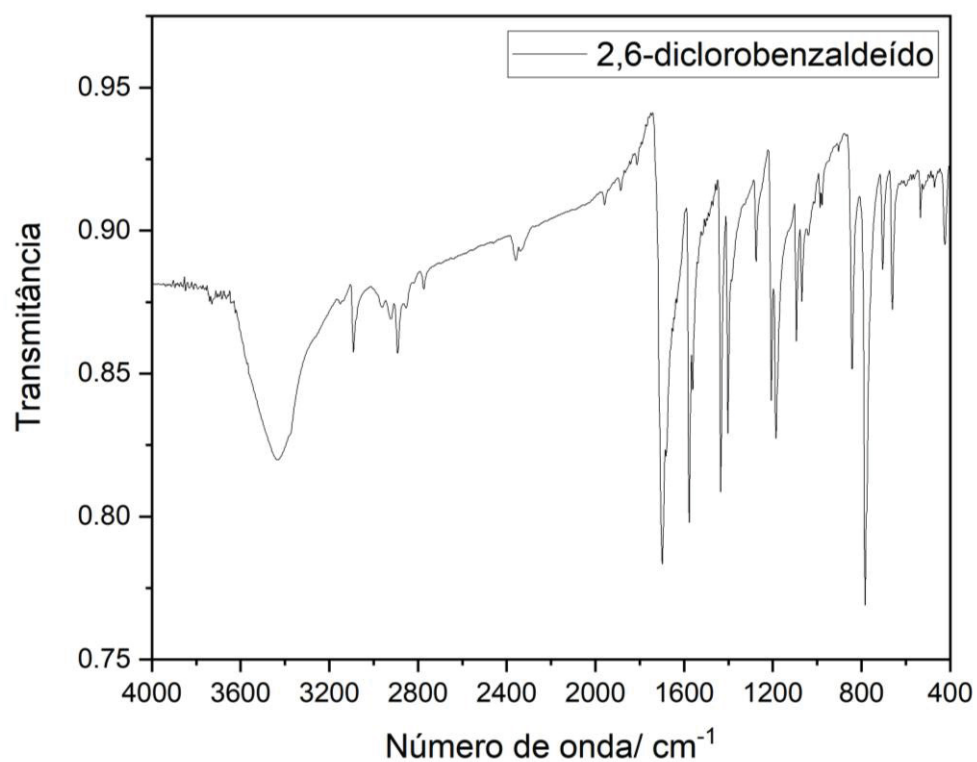
- [45] F. Wypych, G.A. Bubniak, M. Halma, S. Nakagaki, *J. Colloid Interface Sci.* 264 (2003) 203.
- [46] G. M. Ucoski, G. S. Machado, G. D. F. Silva, F. S. Nunes, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Mol. Catal. A Chem.* 408 (2015) 123.
- [47] G. M. Ucoski, V. H. A. Pinto, G. De Freitas-Silva, J. S. Rebouças, R. Marcos da Silva, I. Mazzaro, F.S. Nunes, S. Nakagaki, *Microporous Mesoporous Mater.* 265 (2018) 84.
- [48] M. Halma, K. A. D. F. Castro, V. Prévot, C. Forano, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Mol. Catal. A Chem.* 310 (2009) 42.
- [49] J. T. Groves, T. E. Nemo, R. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1032.
- [50] L. Markov, K. Petrov, A. Lyubchova, *Solid State Ionics* 39 (1990) 187.
- [51] R. M. Silva Junior, E. H. Santos, S. Nakagaki, *Mol. Catal.* 541 (2023) 113080.
- [52] B. Thomas, S. Prathapan, S. Sugunan, *Microporous Mesoporous Mater.* 80 (2005) 65.
- [53] J. F. Stival, C. N. Cechin, B. A. Iglesias, E. S. Lang, J. S. Rebouças, S. Nakagaki, *Chem Asian J.* 20 (2025) 202401011.
- [54] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today.* 11 (1991) 173.
- [55] A. Roy, C. Forano, J.P. Besse, *Layered double hydroxides: present and future*, Nova Sci. Pub. Inc, 2006.
- [56] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, A. Chemie, U. Kiel, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 1209.
- [57] X. Duan, D.G. Evans, *Layered Double Hydroxides*, Springer, 2005.
- [58] E. L. Crepaldi, J.B. Valim, *Quim. Nova.* 21 (1998) 300.
- [59] S. Carlino, *Solid State Ionics.* 98 (1997) 73.
- [60] G. Varga, Z. Somosi, Z. Kónya, A. Kukovecz, A. Palinko, I Szilagyi, *J. Colloid Interf. Sci.* 581 (2021) 928.
- [61] G. G. C. Arizaga, K. G. Satyanarayana, F. Wypych, *Solid State Ionics.* 178 (2007) 1143.
- [62] S. P. Newman, W. Jones, *J Solid State Chem.* 148 (1999) 26.
- [63] Q. Li, S. Guo, Y. Cheng, X. Chen, Z. Tang, *Mater. Des.* 224 (2022) 111296.
- [64] J. M. Faria, L. A. Muniz, J. F. Z. Netto, D. S. Firak, F. B. De Sousa, F. S. Lisboa, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 631 (2021) 127738.
- [65] Y. Yu, K. Liu, J. Chen, L. Mi, A. Feng, Y. Yu, F. Xiao, *Appl. Nano Mater.* 7 (2024) 20114.
- [66] K. M. Mantovani, K. C. Molgero Westrup, R. M. Da Silva Junior, S. Jaerger, F. Wypych, S. Nakagaki, *Dalt. Trans.* 47 (2018) 3068.
- [67] G. Centi, S. Perathoner, *Microporous Mesoporous Mater.* 107 (2008) 3.
- [68] S. Nakagaki, G.S. Machado, J.F. Stival, E. Henrique dos Santos, G.M. Silva, F.

- Wypych, *Prog. Solid State Chem.* 64 (2021) 100335.
- [69] M. Rajamathi, P. Vishnu Kamath, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 901.
- [70] N. A. Gomez, S. A. Maruyama, A. Leuteritz, F. Wypych, *Polym. Bull.* 77 (2020) 273.
- [71] Y. Du, D. O'Hare, *J. Phys. Chem. Solids.* 69 (2008) 1040.
- [72] N. Thomas, *Mater Res. Bull.* 47 (2012) 3568.
- [73] S. J. Santosa, S. Sudiono, R. S. Wibawani, *Appl. Surf. Sci.* 506 (2020) 144930.
- [74] L. Markov, R. Ioncheva, M. Marinov, K. Ivanov, *Mater. Chem. Phys.* 26 (1990) 493.
- [75] S. Anandan, J. J. Wu, M. Ashokkumar, *ChemPhysChem* 16 (2015) 3389.
- [76] M. Iwamoto, Y. Tanaka, N. Sawamura, S. Namba, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 13032.
- [77] S. Zhao, Y. Jia, Y. Song, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2618.
- [78] T. Liu, W. Fu, X. Zheng, J. Jiang, M. Hu, T. Tang, *RSC Adv.* 4 (2014) 18217.
- [79] B. Pan, J. Li, J. Xu, J. Ma, L. Liu, X. Zhang, D. Zhang, Z. Tong, *Chem. Lett.* 46 (2017) 56.
- [80] D. E. Fogg, E.N. Dos Santos, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2365.
- [81] F. X. Felpin, E. Fouquet, *ChemSusChem.* 1 (2008) 718.
- [82] R. Grigg, V. Sridharan, *J. Organomet. Chem.* 576 (1999) 65.
- [83] L. F. Tietze, G. Brasche, K.M. Gericke, *Domino React. Org. Synth.* (2006)1.
- [84] A. J. McCarroll, J.C. Walton, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 40 (2001) 2224.
- [85] S. F. Mayer, W. Kroutil, K. Faber, *Chem. Soc. Rev.* 30 (2001) 332.
- [86] E. H. Santos, C. Carvalho, C.M. Terzi, S. Nakagaki, *Molecules.* 23 (2018).
- [87] R. A. Bunce, *51* (1995) 13103.
- [88] M. Zhao, K. Deng, L. He, Y. Liu, G. Li, H. Zhao, Z. Tang *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 1.
- [89] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Chem. Rev.* 111 (2011) 1072.
- [90] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *ChemSusChem.* 2 (2009) 500.
- [91] G. Jiang, J. Chen, H.-Y. Thu, J.-S. Huang, N. Zhu, C.-M. Che, *Angew. Chemie.* 120 (2008) 6740.
- [92] L. D. Dias, R. M. B. Carrilho, C. A. Henriques, M. J. F. Calvete, A. M. Masdeu-Bultó, C. Claver, L. M. Rossi, M. M. Pereira, *ChemCatChem.* 10 (2018) 2792.
- [93] T. Xue, B. Peng, M. Xue, X. Zhong, C. Chiu, S. Yang, Y. Qu, L. Ruan, S. Jiang, S. Dubin, *Nat. Commun.* 5 (2014) 3200.
- [94] H. Turk, W.T. Ford, *J. Org. Chem.* 56 (1991) 1253.

- [95] A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas, J. Kim, J. Inorg. Nucl. Chem. 32 (1970) 2443.
- [96] Z. Chen, Q. Fan, M. Huang, H. Colfen, Small 19 (2023) 2300509.
- [97] C. Liang, Y. Shimizu, M. Masuda, T. Sasaki, N. Koshizaki, Chem. Mater. 16 (2004) 963.
- [98] M. Taibi, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, P. Molinié, M. Drillonc, J. Mater. Chem. 12 (2002) 3238.
- [99] A. C. T. Cursino, V. Rives, L. D. Carlos, J. Rochad, F. Wypych, J. Braz. Chem. Soc. 26 (2015) 1769.
- [100] M. Xue, R. Chitrakar, K. Sakane, K. Ooi, S. Kobayashi, M. Ohnishi, A. Doi, J. Solid State Chem. 177 (2004) 1624.
- [101] E. P. Parry, J. Catal. 2 (1963) 371.
- [102] G. Busca, Catal. Today 41 (1998) 141.
- [103] X. Wanga, J. C. Yub, P. Liua, X. Wanga, W. Sua, X. Fu, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 179 (2006) 339.
- [104] O. M. Busch, W. Brijoux, S. Thomson, F. Schüth, J. Catal. 222 (2004) 174.
- [105] C. Morterra, G. Cerrato, Langmuir 6 (1990) 1810.
- [106] J. Taghavimoghaddam, G. P. Knowles, A. L. Chaffee, J. Mol. Catal. 358 (2012) 79.
- [107] Y. Lin, I. Wang, C. Yeh, Appl. Catal. 41 (1988) 53.
- [108] J. Gong, S. Hou, Y. Wang, X. Ma, Trans. Tianjin Univ. 29 (2023) 196.
- [109] R. Song, A. Robert, J. Bernadou, B. Meunier, 27 (1999) 464.
- [110] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination 138 Compounds, John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [111] L. Markov, K. Petrov, V. Petkov, Thermochim. Acta 106 (1986) 283.
- [112] W. H. Bragg, W. L. Bragg, Proc. Royal Soc. Lond. A 88 (1913) 428.
- [113] Y. Du, K. M. Ok, D. O'Hare, J. Mater. Chem. 18 (2008) 4450.
- [114] Z. Chen, Q. Fan, M. Huang, H. Cölfen, Small 19 (2023) 2300509.
- [115] A. Li, X. Mub, T. Li, H. Wen, W. Li, Y Li, B. Wang, Nanoscale 10 (2018) 11948.
- [116] X. Wu, H. Bai, J. Zhang, F. Chen, G. Shi, J. Phys. Chem. 1099 (2005) 22836.
- [117] R. Bhusari, J. S. Thomann, J. Guillot, R. Leturcq, J. Crys. Growth 570 (2021) 126225.
- [118] C. Liang, Y. Shimizu, M. Masuda, T. Sasaki, N. Koshizaki, Chem. Mater. 16 (2004) 963
- [119] C. Henrist, K. Traina, C. Hubert, G. Toussaint, A. Rulmont, R. Cloots, J. Cryst. Growth 254 (2003) 176.

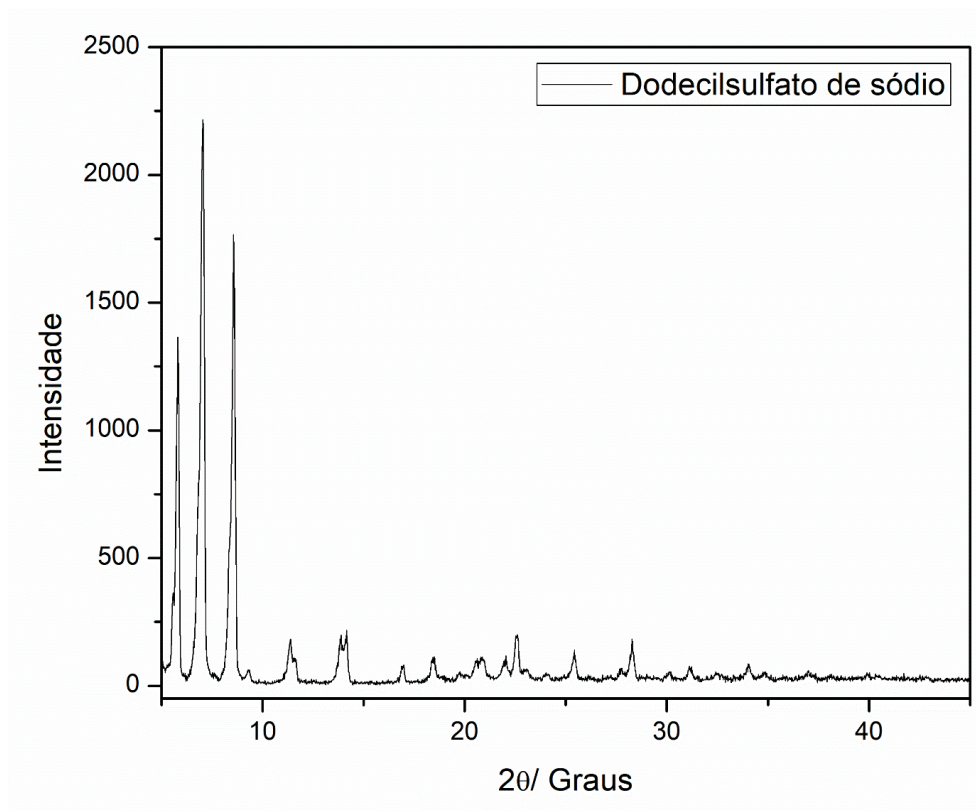
- [120] G. A. Bowmaker, Chem. Commun. 49 (2013) 334.
- [121] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603.
- [122] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Oliver, F. R. Reinoso, J. Rouquerol, K.S. W. Sing, Pure. Appl. Chem. 87 (2015) 1051.
- [123] E. V. Korneevaa, A. S. Ivanovaa, L. M. Plyasovaa, V. I. Zaikovskii, Kinet. Catal. 56 (2015) 346.
- [124] R. M. M. Santosa, R. G. L. Gonçalves, V. R. L. Constantino, C. V. Santilli, P. D. Borges, J. Tronto, F. G. Pinto, Appl. Clay Sci. 140 (2017) 132.
- [125] B. G. P. Bezerra, A. Parodia, D. R. Silva, S. B.C. Pergher, J. Environ. Chem. Eng. 7 (2009) 103006.
- [126] S. R. Tavares, P. I. R. Moraes, R. B. Capaz, A. A. Leitão, Appl. Surf. Sci. 483 (2019) 762.
- [127] V. C. Dos Santos, A. Bail, H. D. O. Okada, L. P. Ramos, K. J. Ciuffi, O. J. Lima, S. Nakagaki, Energy and Fuels 25 (2011) 2794.
- [128] T. M. Peruzzolo, J. F. Stival, L. M. Baika, L. P. Ramos, M. T. Grassi, M. L. M. Rocco, S. Nakagaki, Biofuels 3 (2020) 383.
- [129] M. Atanasov, N. Zotov, C. Friebel, K. Pretrov, D. Reinen, J. Solid State Chem. 108 (1994) 37.
- [130] D. M. Reinoso, D. E. Damiani, G. M. Tonetto, Catal. Sci. Technol. 4 (2014) 1803.
- [131] G.K.B. Ferreira, C. Carvalho, S. Nakagaki, Catalysts 9 (2019) 1.
- [132] F. S. Vinhado, C. M. C. P. Manso, H. C Sacco, Y. Iamamoto, J. Mol. Catal A: Chem. 174 (2001) 279.

**APÊNDICE A – ESPECTRO VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO  
2,6-DICLOROBENZALDEÍDO.**

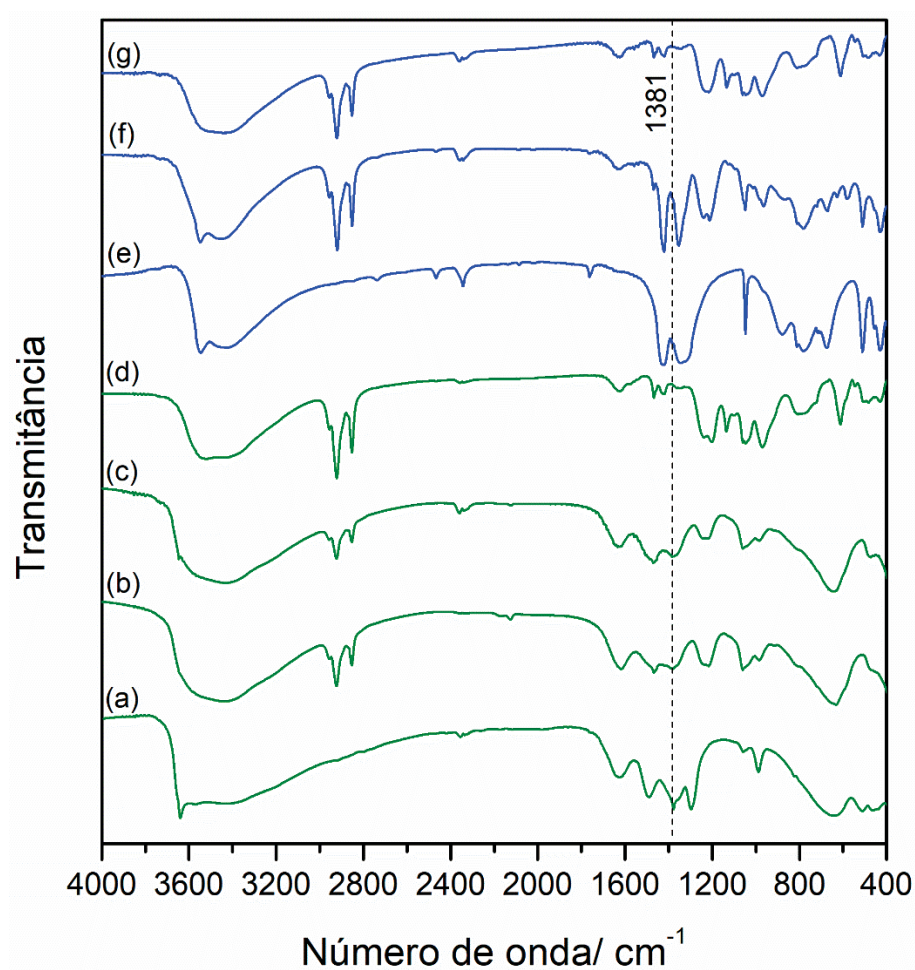




## APÊNDICE B – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO SÓLIDO DODECILSSULFATO DE SÓDIO.



**APÊNDICE C – ESPECTROS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS HSL APÓS QUATRO USOS COMO CATALISADORES DA REAÇÃO DE ACETALIZAÇÃO DA CICLOEXANONA COM METANOL: HNNi/M (a), HDNi/M (b), HDNi/A (c), HDNi/P (d); HNCu/A (e) HDCu/M (f), HDCu/S (g).**



**APÊNDICE D – DIFRATOGRAMAS DOS SÓLIDOS HSL APÓS QUATRO USOS COMO CATALISADORES DA REAÇÃO DE ACETALIZAÇÃO DA CICLOEXANONA COM METANOL: HNNi/M (a), HDNi/M (b), HDNi/A (c), HDNi/P (d); HNCu/A (e) HDCu/M (f), HDCu/S (g).**

