

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GABRIELA ORO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE  
UMA MANGANESPORFIRINA IMOBILIZADA EM SÓLIDOS DE HDL BI E  
TRIMETÁLICOS DA CLASSE DA SHIGAITA

CURITIBA

2025

GABRIELA ORO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE  
UMA MANGANESPORFIRINA IMOBILIZADA EM SÓLIDOS DE HDL BI E  
TRIMETÁLICOS DA CLASSE DA SHIGAITA

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

Orientadora: Prof. Dr. Shirley Nakagaki

Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA

2025

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

Oro, Gabriela

Síntese, caracterização e investigação da atividade catalítica de uma manganesporfirina imobilizada em sólidos de HDL bi e trimetálicos da classe da Shigaita / Gabriela Oro. – Curitiba, 2025.

1 recurso on-line : PDF.

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

Orientador: Shirley Nakagaki

Coorientador: Fernando Wypych

1. Hidróxidos duplos lamelar. 2. Manganês. 2. Porfirinas. 3. Epóxidos. 4. Acetalização. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Nakagaki, Shirley. IV. Wypych, Fernando. V. Título.

Bibliotecário: Elias 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 dissertação de Mestrado de **GABRIELA ORO**, intitulada: **Síntese, caracterização e investigação da atividade catalítica de uma manganesoporfirina imobilizada em sólidos de HDL bi e trimetálicos da classe da Shigaita**, sob orientação da Profa. Dra. SHIRLEY NAKAGAKI, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestra 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, 27 de Fevereiro de 2025.

Assinatura Eletrônica

24/03/2025 11:20:42.0

SHIRLEY NAKAGAKI

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

24/03/2025 13:05:45.0

FERNANDO ROBERTO XAVIER

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA)

Assinatura Eletrônica

24/03/2025 14:06:09.0

GIOVANA GIOPPO NUNES

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

### **Dedicatória**

Dedico esse trabalho a minha família, Odacir, Laudicéia e Lucas, minhas inspirações. Por todo amor e incentivo.

Amo vocês.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela minha vida e por todas as oportunidades que tive durante a minha caminhada pessoal e profissional. Pela realização desse meu grande sonho e por permitir que me tornasse uma pessoa melhor.

Agradeço também às pessoas que são meu modelo, a minha família. Minha mãe Laudicéia, meu pai Odacir e meu namorado Lucas, vocês foram essenciais em todas as maneiras imagináveis para que hoje pudesse ser quem eu sou e realizar este sonho. Obrigada pelo amor e por acreditar no meu potencial, me incentivar, me apoiar nos momentos difíceis e, também, pela compreensão dos momentos de ausência por estar longe e dos meus objetivos e pela ajuda para que alcançasse eles. Sem vocês nada seria possível.

Agradeço a minha orientadora Professora Dra. Shirley Nakagaki por ter aceitado me orientar e por ter me ensinado tanto sobre o mundo molecular. Você sempre será uma inspiração, uma profissional exemplar dentro da área da ciência e da química.

Ao meu co-orientador Professor Dr. Fernando Wypych por ter me recebido e ajudado nesse projeto. Obrigada por todas as contribuições.

Agradeço também ao Professor Dr. Ronny Rocha Ribeiro pela ajuda em quantificar as amostras pelo EPR, muito obrigada por todos os ensinamentos sobre a técnica.

Agradeço aos professores que durante esse período de estudos avaliaram e contribuíram com meu trabalho, Professora Dra. Giovana Gioppo Nunes e Professor Dr. Fernando Roberto Xavier na defesa da minha dissertação, Professor Dr. Guilherme Sippel Machado na minha qualificação e Professor Dr. Fábio de Souza Nunes no meu relatório anual.

Agradeço a todos os colegas que passaram pelo Laboratório de Bioinorgânica e Catálise, Adriana, Gabriela K., Ana Clara, Emanuelle, Gabriela Bosa, Simone, Luiz Natan, Renaldo, Everton, João e Ricardo, por tudo que me ensinaram e por toda a ajuda que me deram. Obrigada Simone pela ajuda com minhas reações. Obrigada, também, por limparem um laboratório coberto de silicone junto comigo.

Meu muito obrigada a todos os outros colegas que conviveram comigo na sala de estudos do laboratório e na Universidade: Sarita, Maria Eduarda, Marina, Elibelto, Eduardo, José e Bruno do LABISSC e Vitor do LAQMA.

Obrigada por cantarem comigo nos horários de almoço e me acalmarem nos dias em que nada dava certo. Com todos vocês esse período ficou mais leve e mais alegre. Vocês sempre serão parte da minha “família científica” e sempre terão minha admiração e amizade.

Agradeço especialmente a Adriana, Sarita, Maria, Gabriela, Aninha, Luiz e Elibelton que se tornaram grandes amigos. Vocês foram essenciais e sempre serão muito queridos por mim.

Agradeço as demais pessoas com quem me encontrei durante esse período de dois anos e que me ajudaram a passar por ele e a me tornar essa profissional e pessoa que sou hoje.

A Universidade Federal do Paraná, ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química que cedeu lugar e apoio financeiro para a realização dessa pesquisa.

Aos laboratórios parceiros pelas análises: Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação, Laboratório de Química Ambiental, Laboratório Multiusuário de Ressonância Magnética Nuclear, Laboratório Multiusuário de Infravermelho, Centro de Microscopia Eletrônica, Laboratório Sul de EPR e LQUIP da Universidade Federal do Paraná, Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons na Região de Raio-X da Universidade do Rio de Janeiro e Institut de Chimie de Clermont-Ferrand da França.

A CAPES e Fundação Araucária pela bolsa de estudos que permitiu a realização desse trabalho e ao CNPq pelo fomento à pesquisa.

*"Em algum lugar, alguma coisa incrível está  
esperando para ser descoberta."*

*Carl Sagan*

## RESUMO

As metaloporfirinas (MP) são vastamente estudadas como catalisadores demonstrando alta eficiência e seletividade em um grande número de reações químicas tais como as de oxidação de alcanos e olefinas, de acoplamento C-C, de geração de hidrogênio, de oxigenação por uso de oxigênio singlete, dentre outras. Mais recentemente as MP, quando imobilizadas em diferentes suportes, são estudadas como catalisadores em processos heterogêneos apresentando excelentes resultados catalíticos. Suportes muito empregados para a imobilização de MP aniônicas são os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) que conferem ao catalisador a possibilidade de recuperação para posterior reuso, diminuição da formação de espécies não ativas na catálise, como, por exemplo, dímeros, além de evitarem reações de autodegradação da espécie catalítica. Os HDL de diferentes composições são compostos de lamelas com cargas residuais positivas formadas por ligações covalentes entre hidroxilas e diferentes íons metálicos, geralmente, bi e trivalentes, ao longo de duas dimensões, empilhadas na direção basal por interações fracas como as de van der Waals. Tais compostos apresentam potencial como suportes de MP aniônicas, para aplicação em reações catalíticas em meio heterogêneo, podendo atuar como modulador de seletividade. Neste trabalho descrevemos a preparação de sólidos catalíticos baseados na manganês(III) porfirina (MnP) tetra aniônica [5,10,15,20-tetrakis(2,6-dicloro-3-sulfonatofenilporfirinato) manganês(III)] ( $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDCSPP})]$ ) e dos HDL preparados pelo método da co-precipitação em pH crescente de composição trimetálica  $[\text{Zn}_{6-x}\text{Mn}_x\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{Na}]$  onde  $x = 0, 1, 3, 5$  e  $6$ . Os HDL foram caracterizados por difração de raios X de pó (DRX), apresentando valores de distância basal próximos de  $11 \text{ \AA}$ , espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) em que foram observadas bandas das ligações entre S-O do sulfato e O-H e M-O da lamela, espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UVVIS) indicando bandas de transferência de cargas e de transição *d-d* para os materiais que possuíam Mn na composição, espectroscopia de energia dispersiva (EDS) indicando a presença dos elementos esperados com dependência de intensidade conforme o grau de substituição dos elementos e análise termogravimétrica (ATG), mostrando a presença de aproximadamente 11 moléculas de água nos sólidos. A MP  $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDCSPP})]$  foi caracterizada por UVVIS indicando a banda característica em  $464 \text{ nm}$ , por FTIR apresentando bandas características de ligações S-O do sulfonato, C-H do esqueleto carbônico porfirínico e a ausência de bandas N-H indicando a metalação. Os HDL preparados e caracterização foram empregados para imobilização da MnP e foram investigados como catalisadores em reações de oxidação do cicloocteno em três proporções de catalisador, oxidante e substrato diferentes, apresentando resultados biomiméticos para as reações com MnP (aproximadamente 80%), mais altos para os HDL trimetálicos (média de 15%) e com uma queda de rendimentos para os sólidos de imobilização (média de 20%, chegando a 40%). Além disso, foram realizados testes catalíticos com os mesmos materiais em reações de acetalização da cicloexanona em metanol, em que nenhum dos catalisadores apresentou formação de acetal, resultado confirmado pela falta de sítios ácidos suficientes na MnP e nos HDL, por teste de acidez de Lewis e Bronsted-Lowry por adsorção de piridina, que os qualificassem para atuarem como bons catalisadores para essa classe de reação.

Palavras chave: HDL trimetálico. Manganês(III) porfirina. Shigaita. Epoxidação. Acetalização.

## ABSTRACT

Metalloporphyrins (MP) have been widely studied as catalysts, demonstrating high efficiency and selectivity in a large number of chemical reactions such as the oxidation of alkanes and olefins, C-C coupling, hydrogen generation, oxygenation through the use of singlet oxygen, among others. More recently, MP, when immobilized on different supports, has been studied as catalysts in heterogeneous processes, showing excellent catalytic results. Supports widely used for immobilizing anionic PM are Lamellar Double Hydroxides (LLHs), which give the catalyst the possibility of recovery for later reuse, reduce the formation of non-active species in the catalysis, such as dimers, and prevent self-degradation reactions of the catalytic species. HDLs of different compositions are made up of lamellae with positive residual charges formed by covalent bonds between hydroxyls and ions of different metals, generally bi- and trivalent, along two dimensions, stacked in the basal direction by weak interactions such as van der Waals. These compounds have potential as supports for anionic MP, for application in catalytic reactions in heterogeneous media, and can act as selectivity modulators. In this work we describe the preparation of catalytic solids based on the tetra anionic manganese(III) porphyrin (MnP) [5,10,15,20-tetrakis(2, 6-dichloro-3-sulfonatophenylporphyrinate) manganese(III)] ( $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDCSPP})]$ ) and HDLs prepared by the co-precipitation method at increasing pH of trimetallic composition  $[\text{Zn}_{6-x}\text{Mn}_x\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{Na}]$  where  $x = 0, 1, 3, 5$  and  $6$ . The HDLs were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), showing basal distance values close to  $11 \text{ \AA}$ , vibrational spectroscopy in the infrared region (FTIR) in which bands were observed for the bonds between the S-O of the sulphate and the O-H and M-O of the lamella, electronic spectroscopy in the ultraviolet-visible region (UVVIS) indicating charge transfer and  $d-d$  transition bands for the materials that had Mn in the composition, energy dispersive spectroscopy (EDS) indicating the presence of the expected elements with intensity dependence according to the degree of substitution of the elements and thermogravimetric analysis (ATG) which showed the presence of approximately 11 water molecules in the solids. MP  $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDCSPP})]$  was characterized by UVVIS indicating the characteristic band at  $464 \text{ nm}$ , by FTIR showing characteristic bands of S-O bonds of the sulphonate, C-H of the porphyrinic carbon skeleton and the absence of N-H bands indicating the metallation. The HDLs prepared and characterized were used to immobilize MnP and were investigated as catalysts in cyclooctene oxidation reactions in three different proportions of catalyst, oxidant and substrate, showing biomimetic results for the reactions with MnP (approximately 80%), higher for the trimetallic HDLs (average of 15%) and with a drop in yields for the immobilization solids (average of 20%, reaching 40%). In addition, catalytic tests were carried out with the same materials in acetalization reactions of cyclohexanone in methanol, in which none of the catalysts showed acetal formation, probably because their low acidity, a result confirmed by the lack of acid sites on MnP and HDL by Lewis acidity test and Bronsted-Lowry by pyridine adsorption.

Key-words: Trimetallic HDL. Manganese(III) porphyrin. Shigaite. Epoxidation. Acetalization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de reações de oxidação.....	22
Figura 2. Representação esquemática de reações de acetalização.....	23
Figura 3. Representação esquemática de porfirinas proposta por Hans Fischer (a) e pela IUPAC e IUBMB (b). .....	24
Figura 4. Representação estrutural das três gerações de porfirinas e suas modificações estruturais.....	26
Figura 5. Representação esquemática de imobilização de uma ferroporfirina em HDL, adaptado de [121].....	27
Figura 6. Representação esquemática da estrutura dos hidróxidos duplos lamelares: (a) visão lateral e (b) visão superior de uma lamela [142]. .....	28
Figura 7. Representação esquemática de HDL bimetálico baseado na estrutura da Shigaita [157].....	29
Figura 8. Representação esquemática das etapas da preparação do ligante porfirina base livre: (A) reagentes utilizados, pirrol e aldeído, (B) porfirinogênio e (C) porfirina base livre neutra [H <sub>2</sub> (TDCPP)] – [5,10,15,20- tetrakis(2,6-diclorofenilporfirina)], em que X = Cl.....	38
Figura 9. Representação esquemática das etapas de sulfonação da porfirina base livre neutra [H <sub>2</sub> (TDCPP)] – [5,10,15,20- tetrakis(2,6-diclorofenilporfirina)] (C) e da porfirina base livre tetrassulfonada Na <sub>4</sub> [H <sub>2</sub> (TDCSPP)] – [5,10,15,20- tetrakis(2,6-sulfonato fenilporfirinato)] (B), em que X= Cl, onde Y <sup>1+</sup> representa os contra-íons do ligante (possivelmente 4 íons sódio). .....	39
Figura 10. Representação esquemática da reação de oxidação do cicloocteno. ....	45
Figura 11. Representação esquemática da reação de acetalização da cicloexanona com metanol. ....	46
Figura 12. Representação estrutural da porfirina base livre neutra [H <sub>2</sub> (TDCPP)].....	49
Figura 13. Representação do diagrama de níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO para uma porfirina em simetria D <sub>2h</sub> e metaloporfirina em simetria D <sub>4h</sub> , com indicação das possíveis transições eletrônicas. Adaptado de [256]. .....	50
Figura 14. Espectros qualitativos de UVVIS em clorofórmio do porfirinogênio obtido durante a síntese da porfirina (a) e da porfirina base livre neutra [H <sub>2</sub> (TDCPP)] (b)..	50
Figura 15. Espectro de FTIR em pastilhas de KBr da porfirina base livre neutra [H <sub>2</sub> (TDCPP)]. .....	51

Figura 16. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ em clorofórmio deuterado da porfirina base livre neutra $[\text{H}_2(\text{TDCPP})]$ .	52
Figura 17. Representação estrutural da porfirina base livre aniônica $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$ .	53
Figura 18. Espectro qualitativos de UVVIS em água da porfirina base livre aniônica $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$ .	54
Figura 19. Espectro de FTIR em pastilhas de KBr da porfirina base livre aniônica $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$ .	54
Figura 20. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ em dmsO da porfirina base livre aniônica $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$ .	55
Figura 21. Representação estrutural da metaloporfirina $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDCSPP})]$ .	56
Figura 22. Espectro de UVVIS em ácido acético da metaloporfirina $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDCSPP})]$ .	57
Figura 23. Espectro de FTIR em pastilhas de KBr da metaloporfirina $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDCSPP})]$ .	58
Figura 24. Difrátogramas dos sólidos de HDL sintetizados sem (A) e com amadurecimento de Ostwald (B) para HDL2 (a), HDL3 (b) e HDL4 (c), conforme nomenclatura da Tabela 3.	59
Figura 25. Difrátogramas dos sólidos de HDL sintetizados (A) HDL1 (a), HDL2 (b), HDL3 (c), HDL4 (d) e HDL5 (e). Ampliação dos difratogramas no eixo x do pico basal (009) (B).	60
Figura 26. Espectros de FTIR dos sólidos de HDL sintetizados (A) HDL1 (a), HDL2 (b), HDL3 (c), HDL4 (d) e HDL5 (e). Ampliação dos espectros no eixo x (B).	62
Figura 27. Medidas de ATG das amostras de HDL: HDL1 (a), HDL2 (b), HDL3 (c), HDL4 (d) e HDL5 (e).	63
Figura 28. Imagens de MEV das amostras com magnificação de $10\ \mu\text{m}$ para HDL1 (a), HDL2 (b), HDL3 (c), HDL4 (d) e HDL5 (e) e com magnificação de $1\ \mu\text{m}$ para HDL1 (f), HDL2 (g), HDL3 (h), HDL4 (i) e HDL5 (j).	65
Figura 29. Espectros EDS dos sólidos HDL1 (a), HDL2 (b), HDL3 (c), HDL4 (d) e HDL5 (e).	66
Figura 30. Imagens de MET das amostras de HDL1 (a), HDL2 (b), HDL3 (c), HDL4 (d) e HDL5 (e).	67

Figura 31. Difrátogramas dos sólidos de HDL sintetizados (A) HDL6 (a), HDL7 (b), HDL8 (c), HDL9 (d) e HDL10 (e). Ampliação dos difratogramas no eixo x do basal no pico (009) (B).....	68
Figura 32. Espectro de FTIR em pastilhas de KBr dos sólidos de HDL sintetizados (A) HDL6 (a), HDL7 (b), HDL8 (c), HDL9 (d) e HDL10 (e). Ampliação dos espectros no eixo x (B). .....	69
Figura 33. Espectro de UVVIS de amostras sólidas dos materiais preparados na segunda síntese (HDL6 ao HDL10).....	70
Figura 34. Medidas de ATG das amostras de HDL: HDL6 (a), HDL7 (b), HDL8 (c), HDL9 (d) e HDL10 (e). .....	72
Figura 35. Imagens de MEV das amostras com magnificação de 10 µm para HDL6 (a), HDL7 (b), HDL8 (c), HDL9 (d) e HDL10 (e) e com magnificação de 1 µm para HDL6 (f), HDL7 (g), HDL8 (h), HDL9 (i) e HDL10 (j). .....	73
Figura 36. Espectros EDS dos sólidos HDL6 (a), HDL7 (b), HDL8 (c), HDL9 (d) e HDL10 (e).....	74
Figura 37. Imagens de MET das amostras de HDL6 (a), HDL7 (b), HDL8 (c), HDL9 (d) e HDL10 (e).....	74
Figura 38. Espectros de EPR das amostras de HDL10 (amostra 1 e amostra 2) contendo o padrão externo de quartzo irradiado com raios X para os testes de precisão do uso desse padrão. ....	76
Figura 39. Espectros de EPR para os sólidos HDL6, HDL7, HDL8, HDL9 e HDL10. ....	77
Figura 40. Espectros de XPS para os sólidos HDL7, HDL8, HDL9 e HDL10 aproximados nos picos relativos ao elemento manganês. Linha preta: espectro de XPS experimental. Linhas azuis: bandas referentes aos cálculos de deconvolução das bandas experimentais. Linha vermelha: espectro teórico de XPS baseado nos cálculos de deconvolução. ....	79
Figura 41. Espectros de XPS para os sólidos HDL6 (a), HDL7 (b), HDL8 (c), HDL9 (d) e HDL10 (e).....	81
Figura 42. Espectros de UVVIS de amostras sólidas dos sólidos dos materiais resultantes das reações de imobilização de MnP nos HDL6 ao HDL10.....	82
Figura 43. Difrátogramas dos sólidos de imobilização HDL6-MnP (a), HDL7-MnP (b), HDL8-MnP (c), HDL9-MnP (d), HDL10-MnP (e), Shigaita (f) e do óxido de manganês(II) (MnO) (g).....	83

Figura 44. Espectros de EPR dos sólidos de imobilização HDL6-MnP, HDL7-MnP, HDL8-MnP, HDL9-MnP e HDL10-MnP. ....	84
Figura 45. Gráfico de barras dos resultados de porcentagem de rendimento de ciclooctenóxido obtido na reação catalítica de oxidação do cicloocteno por iodosilbenzeno empregando diferentes sólidos catalíticos bem como a MnP e a reação controle (sem o uso de catalisador, primeiro conjunto de barras representadas por um traço -) nas proporções de catalisador/oxidante/substrato de 1:20:2000, 1:60:2000 e 1:100:2000. Os rendimentos foram baseados na quantidade de iodosilbenzeno utilizada. ....	86
Figura 46. Representação esquemática do mecanismo da reação de oxidação do cicloocteno por iodosilbenzeno catalisada por um sólido catalítico contendo MnP como espécie catalítica [15,18,306]. ....	88
Figura 47. Gráfico de barras dos resultados de porcentagem de rendimento de ciclooctenóxido obtido na reação catalítica de oxidação do cicloocteno por iodosilbenzeno empregando o sólido HDL9-MnP e os quatro reusos realizados com o mesmo sólido nas três proporções de catalisador/oxidante/substrato de 1:20:2000, 1:60:2000 e 1:100:2000. Os rendimentos foram baseados na quantidade de iodosilbenzeno utilizada.....	92
Figura 48. Difractogramas do sólido HDL9-MnP (a), do sólido HDL9-MnP depois de usado na primeira reação catalítica na proporção 1:20:2000 (b), na proporção 1:60:2000 (c), na proporção 1:100:2000 (d) e do sólido HDL9-MnP depois de usado na quarta reação de reuso na proporção 1:20:2000 (e), na proporção 1:60:2000 (f) e na proporção 1:100:2000 (g). ....	94
Figura 49. Espectros de EPR para o sólido de imobilização HDL9-MnP, os sólidos obtidos depois das primeiras reações com HDL9-MnP na proporção 1:20:2000, 1:60:2000, 1:100:2000 e depois da quarta reação de reuso do sólido HDL9-MnP nas proporções 1:20:2000, 1:60:2000 e 1:100:2000. ....	94
Figura 50. Representação esquemática do mecanismo da reação de acetalização da ciclohexanona com metanol por um sólido ácido de Lewis ou Bronsted-Lowry como espécie catalítica.....	96
Figura 51. Espectros de FTIR das duas replicatas do teste de determinação de sítios ácidos em HDL por adsorção de piridina por difusão: amostras ativadas de HDL6, HDL7, HDL8, HDL9 e HDL10 e amostras com tratamento com piridina de P-HDL6, P-HDL7, P-HDL8, P-HDL9 e P-HDL10. ....	97

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Descrição de reagentes utilizados nos procedimentos. ....	33
Tabela 2. Descrição de equipamentos e acessórios utilizados nos procedimentos. ....	34
Tabela 3. Quantidade (mol) dos sais e pH para a primeira síntese dos sólidos de HDL (sólidos de HDL1 a HDL5). ....	43
Tabela 4. Quantidade (mol) dos sais e pH para síntese replicata (segunda síntese) dos sólidos de HDL (sólidos de HDL6 a HDL10). ....	43
Tabela 5. Distância basal dos sólidos de HDL preparados na primeira síntese (Tabela 3) calculadas pela Lei de Bragg e comparação com a literatura [152]. ....	60
Tabela 6. Temperaturas e porcentagens relacionadas com os eventos de perda de massa dos sinais identificados nos DTG das amostras de HDL1 a HDL5. ....	64
Tabela 7. Distância basal dos sólidos de HDL preparados na segunda síntese (Tabela 4) calculadas ....	68
Tabela 8. Atribuições de bandas de transferência de carga e transições <i>d-d</i> para composto contendo os íons de manganês [281–283]. ....	70
Tabela 9. Composição determinada por ICP-OES das amostras de HDL6 a HDL10 em comparação com a composição teórica. ....	71
Tabela 10. Temperaturas e porcentagens relacionadas com os eventos de perda de massa dos sinais identificados nos DTG das amostras de HDL6 a HDL10. ....	72
Tabela 11. Dados dos espectros de EPR para os testes de padronização 1 e 2. ....	76
Tabela 12. Resultados obtidos nos espectros de EPR das amostras de HDL6, HDL7, HDL8, HDL9 e HDL10. ....	78
Tabela 13. Resultados da deconvolução dos espectros de XPS para o elemento manganês. ....	80
Tabela 14. Relação entre porcentagem de elementos obtidas por espectroscopia de XPS. ....	81
Tabela 15. Valores de loading e porcentagens de imobilização da MnP nos HDL... ..	82
Tabela 16. Dados dos espectros de EPR para as amostras HDL6-MnP, HDL7-MnP, HDL8-MnP, HDL9-MnP e HDL10-MnP. ....	84
Tabela 17. Estimativa da fórmula estrutural para os HDL 6 a HDL10. ....	85
Tabela 18. Resultados catalíticos (em porcentagem de produção do epóxido ciclooctenóxido) para reações de oxidação do cicloocteno em meios homogêneo para MnP e heterogêneo com os sólidos HDL e de imobilização nas três proporções investigadas. ....	87

Tabela 19. Resultados catalíticos para reusos das reações de oxidação do cicloocteno para o sólido HDL9-MnP nas três proporções investigadas.....	92
Tabela 20. Dados dos espectros de EPR para as amostras depois do primeiro uso e do quarto reuso dos sólidos de HDL9-MnP nas três proporções investigadas.....	95

## ABREVIATURAS E SIGLAS

CG	– Cromatografia gasosa
CYP450	– Citocromo P-450
DTG	– Derivada termogravimétrica
DRX	– Difractometria de Raios X
EDS	– sigla em inglês para Espectroscopia de energia dispersiva
FTIR	– sigla em inglês para Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier
UVVIS	– Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível
HDL	– Hidróxido Duplo Lamelar
HSL	– Hidroxissal lamelar
ICP-OES	– sigla em inglês para Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente
IUBMB	– sigla em inglês para União Internacional de Bioquímica e Biologia Molecular
IUPAC	– sigla em inglês para União Internacional de Química Pura e Aplicada
MEV	– Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	– Microscopia Eletrônica de Transmissão
MOF	– sigla em inglês para Estruturas metalorgânicas
MP	– Metaloporfirina
OMM	– Óxidos metálicos amorfos metaestáveis
PIM	– sigla em inglês para Polímeros de microporosidade intrínseca
POP	– Polímeros orgânicos porosos
RMN de <sup>1</sup> H	– Ressonância magnética nuclear de átomos de hidrogênio
SAED	– sigla em inglês para Difração de Elétrons em Área Seleccionada
ATG	– sigla em inglês para Análise termogravimétrica
XPS	– sigla em inglês para Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio X

## NOMENCLATURA E CÓDIGOS DOS COMPOSTOS

[H <sub>2</sub> (TDCPP)]	– porfirina base livre neutra [5,10,15,20-tetrakis(2,6-diclorofenilporfirina)]
Na <sub>4</sub> [H <sub>2</sub> (TDCSPP)]	– porfirina base livre tetrassulfonada [5,10,15,20-tetrakis(2,6-dicloro-3-sulfonatofenilporfirinato)] de sódio
Na <sub>4</sub> [Mn(TDCSPP)]	– metaloporfirina tetrassulfonada [5,10,15,20-tetrakis(2,6-dicloro-3-sulfonatofenilporfirinato) manganês(III)]
DDQ	– 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona
dmso	– dimetilsulfóxido
HDL1	– hidróxido duplo lamelar [Zn <sub>6</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ][(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na]·yH <sub>2</sub> O
HDL2	– hidróxido duplo lamelar [Zn <sub>5</sub> Mn <sub>1</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ][(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na]·yH <sub>2</sub> O
HDL3	– hidróxido duplo lamelar [Zn <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ][(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na]·yH <sub>2</sub> O
HDL4	– hidróxido duplo lamelar [Zn <sub>1</sub> Mn <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ][(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na]·yH <sub>2</sub> O
HDL5	– hidróxido duplo lamelar [Mn <sub>6</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ][(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na]·yH <sub>2</sub> O
HDL6	– hidróxido duplo lamelar [Zn <sub>6</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ][(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na]·yH <sub>2</sub> O
HDL7	– hidróxido duplo lamelar [Zn <sub>5</sub> Mn <sub>1</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ][(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na]·yH <sub>2</sub> O
HDL8	– hidróxido duplo lamelar [Zn <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ][(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na]·yH <sub>2</sub> O
HDL9	– hidróxido duplo lamelar [Zn <sub>1</sub> Mn <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ][(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na]·yH <sub>2</sub> O
HDL10	– hidróxido duplo lamelar [Mn <sub>6</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ][(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na]·yH <sub>2</sub> O
HDL6-MnP	– sólido de imobilização de manganês(III) porfirina em HDL6
HDL7-MnP	– sólido de da imobilização de manganês(III) porfirina em HDL7
HDL8-MnP	– sólido de da imobilização de manganês(III) porfirina em HDL8
HDL9-MnP	– sólido de da imobilização de manganês(III) porfirina em HDL9
HDL10-MnP	– sólido de da imobilização de manganês(III) porfirina em HDL10
Mn(V)OP	– espécie catalítica intermediária Manganês(V) oxo porfirina
MnP	– manganês(III) porfirina

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>Introdução</b> .....	20
1.1.	Reações catalíticas de oxidação .....	21
1.2.	Reações catalíticas de acetalização .....	23
1.3.	Porfirinas e metaloporfirinas .....	24
1.4.	Materiais lamelares da família dos hidróxidos duplos lamelares (HDL).....	27
1.5.	Hidróxidos duplos lamelares trimetálicos.....	28
<b>2.</b>	<b>Objetivos</b> .....	32
2.1.	Objetivos Gerais .....	32
2.2.	Objetivos Específicos .....	32
<b>3.</b>	<b>Materiais e métodos</b> .....	33
3.1.	Materiais .....	33
3.2.	Métodos.....	34
3.2.1.	Métodos de caracterização.....	34
3.2.2.	Preparação de porfirinas e metaloporfirinas .....	38
3.2.2.1.	Preparação da porfirina base livre neutra $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$ .....	38
3.2.2.2.	Preparação da porfirina base livre aniônica $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$ .....	39
3.2.2.3.	Metação da porfirina base livre aniônica $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$ com íons de $\text{Mn}^{3+}$ .....	40
3.2.2.4.	Absortividade molar .....	41
3.2.3.	Preparação de Hidróxidos Duplo Lamelares (HDL) bi e trimetálicos .....	41
3.2.4.	Imobilização da MnP nos sólidos de HDL6 a HDL10 .....	44
3.2.5.	Reação catalítica de epoxidação do cicloocteno .....	44
3.2.6.	Reação catalítica de acetalização da ciclohexanona com metanol .....	46
3.2.7.	Determinação qualitativa de acidez de Lewis e Bronsted por adsorção de piridina .....	47
<b>4.</b>	<b>Resultados e Discussão</b> .....	48
4.1.	Preparação de porfirinas e metaloporfirinas .....	48
4.1.1.	Preparação da porfirina base livre neutra $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$ .....	48
4.1.2.	Preparação da porfirina base livre aniônica $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$ .....	52
4.1.3.	Metação da porfirina base livre aniônica $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$ com íons de $\text{Mn}^{3+}$ .....	56
4.2.	Preparação dos Hidróxidos Duplo Lamelares (HDL) bi e trimetálicos .....	58
4.3.	Imobilização da MnP nos sólidos de HDL6 a HDL10 .....	81
4.4.	Reação catalítica de epoxidação do cicloocteno .....	85
4.5.	Reação catalítica de acetalização da ciclooctanona com metanol .....	95

4.6.	Determinação qualitativa de acidez de Lewis e Bronsted por adsorção de piridina .....	96
<b>5.</b>	<b>Considerações finais</b> .....	<b>98</b>
	<b>Referências</b> .....	<b>100</b>
	<b>Anexo I</b> .....	<b>125</b>
	<b>Anexo II</b> .....	<b>126</b>
	<b>Anexo III</b> .....	<b>128</b>
	<b>Anexo IV</b> .....	<b>129</b>
	<b>Anexo V</b> .....	<b>130</b>
	<b>Anexo VI</b> .....	<b>132</b>
	<b>Anexo VII</b> .....	<b>133</b>

## 1. Introdução

Os princípios da Química Verde propostos por Paul Anastas e John Warner, são fundamentados e idealizados para o desenvolvimento de processos químicos mais sustentáveis e adequados sócio e economicamente. O desperdício e a reutilização de reagentes, a diminuição ou a substituição de substâncias tóxicas, a recuperação e o reaproveitamento de matérias primas não utilizadas e residuais do processo, as mudanças para abrandar as condições de reação como temperatura e pressão, bem como a utilização de reações catalisadas em substituição às reações estequiométricas, dentre outras sugestões, são algumas das proposições desses princípios [1–3].

O nono dentre os 12 desses princípios está relacionado à utilização de reações catalíticas como alternativa a rotas de reação estequiométricas, para proporcionar o desenvolvimento sustentável e ambientalmente amigável de muitos destes processos [1,2]. Sua aplicação possibilita vantagens funcionais, sociais e econômicas, consequências da especificidade e seletividade da aplicação de reações catalisadas, pois podem diminuir a quantidade de reagentes e solventes utilizados no processo químico, tornando as condições de reação mais brandas, aumentando a eficiência dos processos e diminuindo a produção de resíduos e subprodutos indesejados [1–5].

Muitas são as espécies catalíticas investigadas e utilizadas na academia e na indústria. Mais comumente podem ser citados catalisadores ácidos e básicos inorgânicos, oxidantes fortes, metais nobres e enzimas, dos quais o último grupo se destaca pela alta eficiência, baixa toxicidade e condições de reação brandas de temperatura, pH e pressão [6]. No entanto, essas espécies podem ser facilmente desativadas caso as condições ideais de reação não sejam empregadas.

A utilização de metaloporfirinas (MP) sintéticas bioinspiradas em sistemas biológicos, principalmente da família das enzimas do citocromo P-450 (CYP450), é um grande exemplo amplamente estudado na academia e aplicado para reações de catálise, sendo essas reações caracterizadas pela alta seletividade para diversos produtos industrialmente importantes como epóxidos, cetonas e álcoois principalmente utilizados na produção de polímeros comerciais [7–14].

Como ressalva, a possibilidade de aplicação industrial em larga escala de tais compostos em processos heterogêneos de catálise é ainda inviável pela necessidade de condições ideais de solubilidade, dependendo do meio de reação e da estrutura das MP, inativação por degradação ou envolvimento das espécies em reações secundárias. Soma-se a isso a dificuldade de recuperação das MP ao final do processo para reaproveitamento visto serem essas moléculas catalisadores dispendiosos [15–18].

Apesar da grande eficiência e seletividade das MP em reações catalíticas homogêneas seu emprego em processos tecnológicos é ainda economicamente inviável e, sendo assim, sua imobilização em diversos materiais pode levar a sólidos catalíticos capazes de suplantarem esses problemas, visto que a imobilização tem potencial de conferir ao catalisador maior estabilidade química devido a espécie catalítica estar mais dispersa em uma superfície, proporcionando uma maior eficiência da reação catalítica, além de evitar problemas de solubilidade no meio catalítico. Somado a isso, estudos tem mostrado que mesmo em baixas concentrações em diferentes sólidos suporte, essas espécies desempenham atividade catalítica com alta eficiência e seletividade, possibilitando o seu uso catalítico em grande escala, apesar do seu custo [9,14,16,19–25].

Neste sentido, as metaloporfirinas tem sido imobilizadas em sílica gel [9,21–25], estruturas metalorgânicas (MOF) [26], polímeros de microporosidade intrínseca (PIM) [27], polímeros orgânicos porosos (POP) [28] e compostos lamelares como os argilominerais trocadores de cátions [29–33], os hidroxissais lamelares (HSL) [19,20,34,35] e os hidróxidos duplos lamelares (HDL) [36–40].

Complexos rígidos inorgânicos, como os compostos lamelares naturais e sintéticos, são amplamente estudados em imobilização de MP pois possibilitam o isolamento do centro metálico minimizando outras reações biomoleculares em solução podendo também possibilitar a recuperação e reutilização deste catalisador de fase heterogênea [9,41,42].

A imobilização também abre a possibilidade do sólido catalítico resultante da interação MP-suporte apresentar uma modulação seletiva e utilização para diversos fins, causada fundamentalmente pela textura e morfologia do suporte onde a MP pode estar imobilizada [43,44].

### **1.1. Reações catalíticas de oxidação**

Dentre os diversos desafios que a química industrial possui, a obtenção de produtos tecnológicos é uma das grandes áreas de estudo. A obtenção de produtos de alto valor agregado a partir da conversão de matéria-prima por meio de reações mais eficientes e que geram menos impactos ambientais possui grande importância [1,45,46].

Destacam-se, nesse campo de estudos, a oxidação de compostos orgânicos que geram produtos oxidados como cetonas, álcoois, epóxidos e ácidos (Figura 1). Um grande exemplo é a oxidação dos compostos orgânicos derivados de petróleo, constituído principalmente de alcanos de cadeia curta, que geram metanol, etanol, ácido acético e n-propanol, solventes e reagentes de alto valor agregado [9,11,12,47,48].

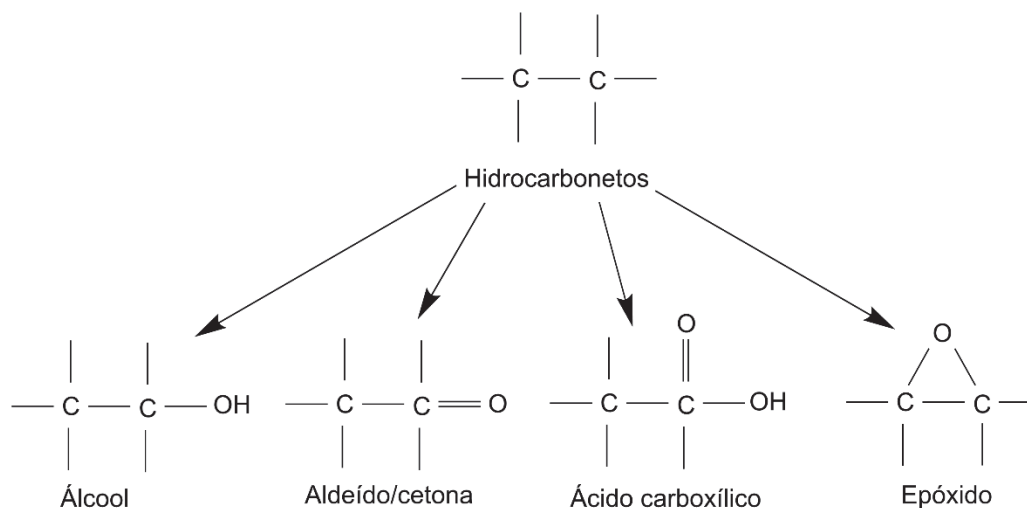


Figura 1. Representação esquemática das reações de oxidação.

Além disso, também são utilizados os alcanos e alcenos de cadeia longa ou cíclicas derivados de petróleo, cujos produtos de oxidação são utilizados pela indústria como reagentes intermediários para a produção de fármacos, polímeros, conservantes de alimentos, cosméticos, fármacos, dentre outros [11,13,46,48–50].

Como a reação de oxidação de compostos orgânicos é amplamente utilizada para obtenção de precursores para produção industrial, a epoxidação de olefinas é importante pois transforma alcenos em epóxidos e geralmente são obtidos em processos industriais por meio do uso de catalisadores contendo metais de transição e oxidantes como hidroperóxidos [7,51,52]. Sheldon, por exemplo, estudou a epoxidação do propileno para obtenção de propilenóxido utilizando hidroperóxido e um sólido de  $\text{Ti}^{4+}/\text{SiO}_2$  como catalisador [53,54].

Porém, para essa reação de oxidação é muito comum encontrar condições energéticas muito severas, como temperatura e pressão muito elevadas, o desperdício de matéria-prima e grande geração de resíduos. Por isso, a busca pela otimização dos processos químicos de oxidação de compostos orgânicos continua e tem motivado muitas pesquisas [1,11,45,46,48–50].

Nesse sentido, na academia, destacam-se estudos para reações de epoxidação com metaloporfirinas como catalisadores. Essas reações contendo MP como catalisadores possuem vantagens como sua utilização com diversos oxidantes e atuando sob diversas condições, gerando uma ampla possibilidade de investigação de reações utilizando condições experimentais e reagentes diferentes, tais como diferentes moléculas do catalisadores em sistemas bifásicos ou suportados em diversos materiais [55–57].

As metaloporfirinas de manganês(III) e ferro(III) recebem grande atenção nos estudos envolvendo esses catalisadores em reações da epoxidação. Isso porque esses íons metálicos possuem compatibilidade de raio com a cavidade porfirínica, formando complexos metálicos próximos a planaridade. Essa planaridade nas metaloporfirinas também propicia a

alta conjugação  $\pi$ , e maior estabilidade da formação de espécies de alta valência, as oxo-metal porfirinas, que são espécies catalíticas ativas as quais são atribuídas atividade em diversas reações como, por exemplo, as reações de oxidação [57–61]. Por serem deficientes de elétrons as oxo-metal porfirinas podem capturar elétrons e, assim, serem ótimos catalisadores de reações de oxidação, reagindo com alcenos, formando os epóxidos, por exemplo [18,62,63].

## 1.2. Reações catalíticas de acetalização

Com as diversas preocupações da academia e da indústria com o uso de combustíveis fósseis combinado àquelas ambientais, o uso de biomassa como fonte de energia e de produtos de valor agregado torna-se também uma valiosa alternativa [64,65].

Como principais componentes da biomassa, a lignocelulose, o óleo vegetal e seus derivados são as principais substâncias que podem ser transformadas à produtos químicos importantes industrialmente e biocombustíveis por diversos processos químicos industriais como hidrogenação, oxidação e acetalização [64,66–74].

A acetalização é conhecida por ser um método para síntese de acetais renováveis catalisada por ácido a partir de compostos carbonílicos e álcoois, gerando compostos de alta estabilidade e baixa reatividade, sendo utilizados principalmente na química fina, como protetores de carbonilas nas sínteses orgânicas, aditivos oxigenados para combustíveis e fármacos [75–82].

As reações de acetalização (Figura 2) ocorrem a partir do tratamento de aldeídos ou cetonas com excesso de álcoois em conjunto com catalisadores ácidos [82,83]. Por isso, complexos inorgânicos, óxidos, zeólitas dentre outros materiais que possuam acidez podem ser utilizados como catalisadores dessa reação [82–88].

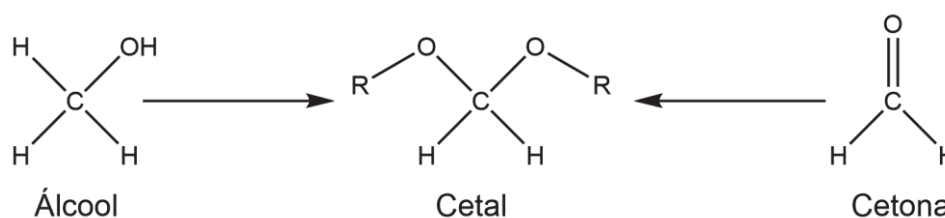


Figura 2. Representação esquemática de reações de acetalização.

Dentre os sólidos com propriedades ácidas usados como catalisadores para reações de acetalização, já foram realizados estudos com óxidos de manganês, compósitos [89,90], óxidos de magnésio, níquel e alumínio [91] e hidróxidos duplos lamelares com manganês, lítio e alumínio [92,93] como materiais com sítios ácidos, dentre outros. A acidez do material é

responsáveis pela atividade catalítica visto que pode ativar um grupo carbonila por meio de uma ligação entre o oxigênio do substrato, tornando-a mais eletrofílica e susceptível ao ataque de nucleófilos para a formação do cetal. Sabendo disso, a preparação desses materiais em diferentes composições pode gerar sólidos com acidez adequada para atuarem como catalisadores em reações de acetalização.

### 1.3. Porfirinas e metaloporfirinas

Porfirinas são ligantes macrocíclicos tetrapirrólicos encontradas na natureza, desempenhando diversas funções biológicas incluindo o transporte e a transferência de elétrons, o transporte e o armazenamento de oxigênio (quando metaladas com íons  $\text{Fe}^{2+}$ ), o papel de enzima (quando metaladas com íons  $\text{Fe}^{3+}$ ), dentre outras [94,95].

Os núcleos porfirínicos são compostos por um sistema macrocíclico de 20 átomos de carbono com quatro pirróis ligados a quatro átomos carbono denominados de átomos de carbono *meso*. Segundo a nomenclatura comum de Hans Fischer para porfirinas, os pirróis são enumerados de A a D e seus átomos de carbono externos ao anel de 1 a 8 (também denominadas de  $\beta$  – pirrólicas) sendo as posições *meso* a cada dois pirróis, denominadas como  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  (Figura 3a) [10,96].

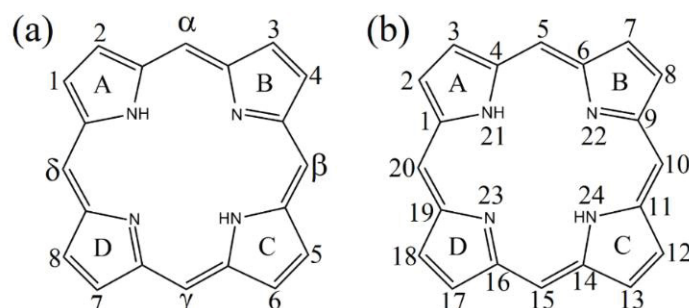


Figura 3. Representação esquemática de porfirinas proposta por Hans Fischer (a) e pela IUPAC e IUBMB (b).

Atualmente a nomenclatura de porfirinas utiliza um sistema de numeração de átomos de carbono de 1 a 24 consistente com o que é recomendado pela União de Química Pura e Aplicada (IUPAC) e a União Internacional de Bioquímica e Biologia Molecular (IUBMB) (Figura 3b) sendo as posições 5, 10, 15 e 20 denominadas de *meso* e as posições 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18 de  $\beta$ -pirrólicas, como já mencionado [10,97].

O ligante macrocíclico porfirínico contém 22 elétrons  $\pi$  com 18 desses elétrons em conjugação  $\pi$  direta, corroborando a regra de Hückel  $4n+2$  para aromaticidade [98]. As duplas ligações dos átomos de carbono 7 e 17 (Figura 3b) são conhecidas por reagir diferentemente

em certas condições de reação, além dos 4 átomos de carbono disponíveis para substituição nas posições *meso* [10,99].

As porfirinas possuem ainda a propriedade característica de absorção da radiação eletromagnética na região do ultravioleta e visível, apresentando uma intensa banda atribuída à transição eletrônica (com valores de absorvidade em geral maior que  $100.000 \text{ cm mol L}^{-1}$ ) em aproximadamente 400 nm denominada de banda Soret, que é característica desse ligante macrocíclico, além de quatro bandas vibrônicas de menor intensidade (com valores de absorvidade molar em geral ao redor de  $10.000 \text{ cm mol L}^{-1}$ ) denominadas de bandas Q (ou bandas IV, III, II e I) entre 450 e 700 nm, respectivamente. As intensidades dessas bandas são dependentes das concentrações, dos solventes e da natureza das porfirinas, como presença de substituintes nas posições *meso* ou  $\beta$ -pirrólicas [10,100].

Porfirinas base livre ( $\text{H}_2\text{P}$ ) ainda podem ser utilizadas para a obtenção de complexos metaloporfirínicos (MP) por reação de metalação desses compostos com diferentes íons metálicos em diferentes estados de oxidação, sendo as condições de reação diferentes em cada reação a depender do íon metálico e do ligante porfirínico [9,101–104].

As metaloporfirinas são encontradas em diversos grupos de enzimas nos sistemas biológicos envolvendo ferro [105,106]. São encontrados também diversos estudos biomiméticos onde metaloporfirinas sintéticas contendo íons metálicos de ferro e manganês são empregadas como catalisadores de reações de oxidação principalmente de hidroxilação, epoxidação e oxidação de compostos de interesse ambiental [19,21,24,107–116].

As manganês porfirinas são amplamente estudadas principalmente como catalisadoras em reações de oxidação, sendo principalmente imobilizados em diferentes suportes como materiais lamelares, sílicas mesoporosas, óxidos, matrizes poliméricas dentre outros materiais, apresentando resultados de eficiência, seletividade como catalisadores de fase heterogênea além de em muitos casos serem exemplos de catalisadores de comportamento biomimético de CYP450, com altos rendimentos [14,22,24,25,37,94,114,116–118].

As MP são estudadas, assim como outros compostos de coordenação, com íons de alta valência, como as oxo-metaloporfirinas já mencionadas, e ligantes macrocíclicos, como catalisadores, sendo denominados de modelos biomiméticos de enzimas de ocorrência natural, por exemplo, àquelas da família do Citocromo P-450, como já mencionado [15–18,53,54].

Esses sistemas macrocíclicos metalados são encontrados em algumas enzimas como sítios responsáveis pelas atividades catalíticas, denominados de grupos prostéticos que, quando associados com matrizes proteicas, promovem a atividade catalítica típica da enzima em processos eficientes e, principalmente, seletivos [6].

Dentre os muitos estudos empregando as MP sintéticas, destaca-se aqueles em que esses compostos são investigados como compostos biomiméticos de reações enzimáticas. Nesse contexto, eles têm demonstrado serem catalisadores eficientes e seletivos para reações de hidroxilação de alcanos e epoxidação de olefinas por rotas semelhantes às observadas nos sistemas biológicos, o que pode futuramente levar a rotas mais eficientes e seletivas e, portanto, mais econômicas para aplicação em reações industriais [10,32,36,37,119–124].

As metaloporfirinas sintéticas utilizadas para catálise em meio homogêneo mostram-se eficientes e com alta seletividade em estudos de oxidação de alcanos e alcenos, mas não são eficazes ainda no reuso para diversos ciclos catalíticos visto apresentarem grande dificuldade de recuperação em processos catalíticos homogêneos. Além disso, apresentam a possibilidade de desativação das espécies catalíticas no meio de reação e degradação do catalisador, dentre outras reações bimoleculares.

Essa degradação das metaloporfirinas pode ocorrer principalmente com aqueles complexos contendo estruturas porfirínicas com ligantes simples (estruturas de primeira geração, Figura 4).

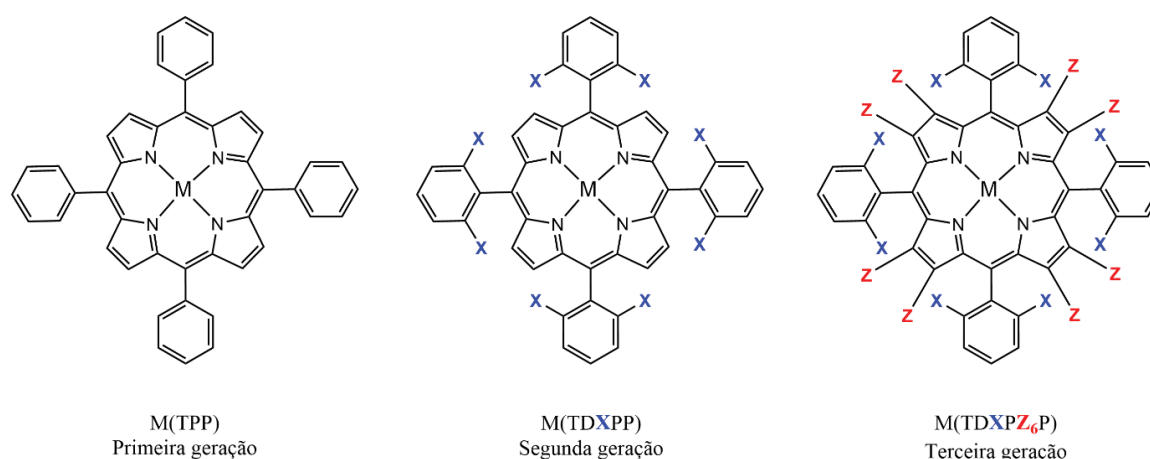


Figura 4. Representação estrutural das três gerações de porfirinas e suas modificações estruturais.

Uma forma de superar esse problema é utilizando estruturas macrocíclicas mais elaboradas contendo substituintes nas posições *meso* geralmente grupos volumosos ou eletronegativos que protegem o anel macrocíclico contra ataques por agentes eletrofílicos que podem causar a degradação por oxidação do anel [15,18,61,125–128]. Essas porfirinas são chamadas de segunda e terceira geração quando grupos volumosos e protetores de ataques nucleofílicos (a exemplo dos halogênios) se encontram nas posições *meso* (segunda geração) e beta pirrólicas (terceira geração) (Figura 4 com um exemplo de cada geração) [15].

Uma das formas de se evitar a degradação de metaloporfirinas (MP) no meio da reação catalítica, como já dito anteriormente, é a sua imobilização em suportes sólidos, de tal forma a fixá-las em uma superfície, em um poro, em uma lamela ou em uma cavidade,

evitando interações bimoleculares entre dímeros do tipo oxo em solução que podem causar a sua inativação [19,25–29,32,36,37,119–124].

Nesse processo de síntese de porfirinas se prepara um catalisador baseado em metaloporfirina adequado a processos catalíticos heterogêneos, abrindo a possibilidade inclusive de recuperação e reuso do catalisador de maneira mais facilitada, dependendo do suporte escolhido. Neste sentido, diversos grupos de pesquisa, incluindo o nosso grupo, tem utilizado diferentes compostos para a imobilização de MP [19,25–29,32,36,37,119–124]. Dentre esses compostos destacam-se os materiais lamelares como haloisita [129], hidrozincita [109], caulinita [32], gibbsita [130], hidroxissais lamelares [131–133] e, como destaque deste trabalho, hidróxidos duplos lamelares, representado pelo exemplo da Figura 5, estudo do nosso grupo de trabalho [36,121,134–136].

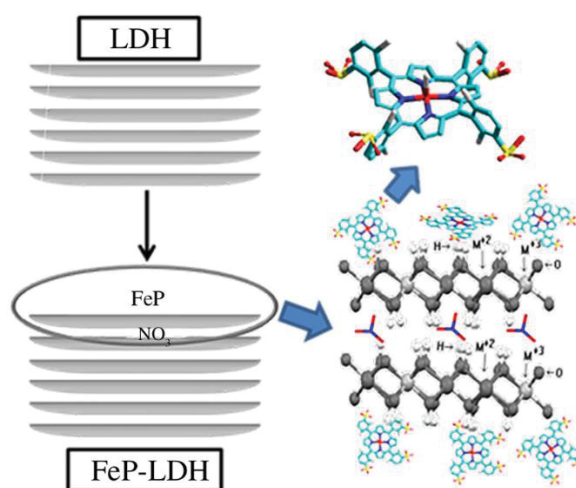


Figura 5. Representação esquemática de imobilização de uma ferroporfirina em HDL, adaptado de [121].

#### 1.4. Materiais lamelares da família dos hidróxidos duplos lamelares (HDL)

Materiais lamelares são formados pelo empilhamento ao longo da direção basal de lamelas, lamelas essas que são formadas por ligações covalentes entre metais e hidroxilas bidimensionalmente. Essas lamelas são mantidas unidas por meio de forças eletrostáticas quando carregadas ou interações fracas como as de van der Waals quando neutras [137,138].

Dentre os vários materiais lamelares estudados, os hidróxidos duplos lamelares (HDL) sintéticos e naturais vêm se tornando notáveis em quantidade de estudos de propriedades e suas aplicações, dentre elas a catalíticas [39,40,128,139,140].

Os HDL tradicionais possuem fórmula geral  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n}\cdot yH_2O$  que resultam em lamelas carregadas positivamente pela presença de cátions metálicos divalente

( $M^{2+}$ ), como por exemplo,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ , além de cátions metálico trivalente ( $M^{3+}$ ) como, por exemplo,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  e  $Fe^{3+}$ , ligados a grupamentos hidroxila em arranjos octaédricos. Entre as lamelas podem ser encontrados ânions intercalados de diferentes cargas e tamanhos ( $A^{n-}$ ) contrabalaneando as cargas positivas resultantes nas lamelas (Figura 6) [140,141].

Como já dito, os espaços interlamelares dos HDL possibilitam a intercalação de espécies químicas de diferentes cargas e tamanhos, mantendo a integridade estrutural lamelar e das espécies pela expansão ou contração da estrutura ao longo do eixo basal, podendo conferir diferentes propriedades para o composto como, por exemplo, as catalíticas [140,143–146].

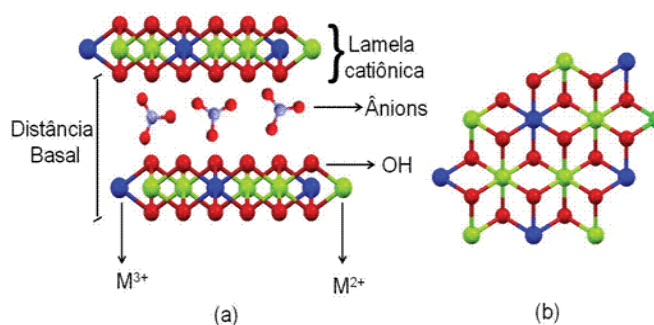


Figura 6. Representação esquemática da estrutura dos hidróxidos duplos lamelares: (a) visão lateral e (b) visão superior de uma lamela [142].

Essa classe de materiais lamelares, dos HDL, apresenta, para a sua preparação, diferentes rotas sintéticas amplamente divulgadas na literatura que se caracterizam por serem simples e econômicas, levando a sólidos caracterizados pela baixa toxicidade e alto grau de pureza [128,137,140,144–146].

Sendo assim, os materiais lamelares são intensamente pesquisados para aplicações em processos catalíticos, eletroquímicos, fotoquímicos, poliméricos, de magnetização e em áreas ambientais e de ciências biomédicas, entre outros [144,147,148].

HDL podem também ser formulados com o mesmo metal em dois estados de oxidação diferentes, como, por exemplo na fórmula genérica  $Fe^{2+}_{1-x}Fe^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$ , que é o caso do mineral Fouguerita  $Fe^{2+}_4Fe^{3+}_2(OH)_{12}(CO_3) \cdot 3H_2O$ . Compostos semelhantes de um único metal também podem ser preparados por controle de oxidação de  $Co(OH)_2$ ,  $Ni(OH)_2$  e  $Mn(OH)_2$  obtidos diretamente por sais bi e trivalentes por co-precipitação [149–151].

### 1.5. Hidróxidos duplos lamelares trimetálicos

Os Hidróxidos duplos lamelares (HDL) possuem diversas formulações, sendo a mais comum, como já mencionado,  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$ . Na natureza também são encontrados diferentes exemplos de compostos lamelares da família dos HDL. Podem ser

citados os HDL intercalados com íons sulfato contendo também cátions sódio, em estruturas hidratadas, fazendo o balanço de cargas, levando a fórmula genérica  $[M_6^{2+}Al_3(OH)_{18}][(SO_4)_2A^+]\cdot 12H_2O$ , como observado nos minerais Shigaita, Motukocoreaita e Nikischerita que contem como metais  $M^{2+}$  os íons de Mn, Mg e Fe, respectivamente [152–156].

Nessa classe de HDL, no caso da Shigaita, as lamelas contendo as unidades octaédricas de  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  e  $OH^{-}$  são contrabalanceadas pela intercalação dos ânions  $[Na(SO_4)_2(H_2O)_{12}]^{3-}$ , um octaedro de sódio coordenado à moléculas de água que são cercadas pelos íons sulfato formando um cluster, que faz ligação com um cátion de alumínio da unidade lamelar (Figura 7) [152–156].

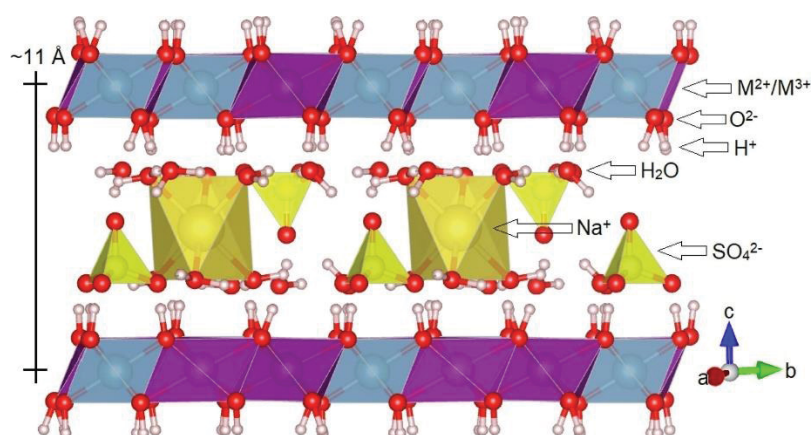


Figura 7. Representação esquemática de HDL bimetalúco baseado na estrutura da Shigaita [157].

Compostos naturais semelhantes a esses citados, a Wermilandita ( $[Mg_7Al_2(OH)_{18}][Ca(SO_4)_2]\cdot 12H_2O$ ) e a Erssonita ( $[Mg_7Fe_2^{3+}(OH)_{18}][Ca(SO_4)_2]\cdot 12H_2O$ ), são compostos por lamelas com espaços interlamelares ocupados por dupla camada de íons de cálcio coordenada a moléculas de água, interagindo com íons sulfato [152,158–162].

Existem ainda compostos de diferentes composições químicas como, por exemplo, o composto *Shigaita-like* de composição genérica  $[M^{2+}_6M^{3+}_3(OH)_{18}][B^+(H_2O)_6[X^{2-}]_2]\cdot 6H_2O$  onde  $B^+$  é Li, Na, K ou  $NH_4$  e  $X^{2-}$  é  $SO_4^{2-}$  ou  $HPO_4^{2-}$ , ou ainda o composto *Zincalstibita-like* com composição  $[Zn_2Al_3(OH)_6][(Sb^{5+}(OH)_6)]$  [44,130,153,155,156,161,163–172].

Além dos HDL contendo dois diferentes íons metálicos  $M^{2+}/M^{3+}$ , mais recentemente HDL de composição de 3 metais foram sintetizados [152,173–184].

Os HDL trimetalúcos são compostos lamelares tendo 3 íons metálicos no lugar de dois como os HDL tradicionais, podendo ser representados pela fórmula genérica  $[M^{2+}_{1-x}M^{2+}_yM^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n}]\cdot nH_2O$ , onde, diferentemente dos HDL tradicionais, apresentam dois íons de metais divalentes, além do metal trivalente, gerando na lamela cargas positivas, semelhante aos HDL tradicionais, que podem ser compensadas por ânions no espaço interlamelar [173,174,181,183].

Mais especificamente, nos HDL trimetálicos, a substituição de metais pode acontecer tanto entre os metais bivalentes ( $[(M_a^{2+}M_b^{2+})_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n}] \cdot yH_2O$ ), quanto entre metais trivalentes ( $[M^{2+}_{1-x}(M_a^{3+}_{x-y}M_b^{3+}_y)(OH)_2(A^{n-})_{x/n}] \cdot yH_2O$ ). Esses compostos podem ainda ser obtidos com outras substituições, baseando-se em uma certa combinação de elementos, principalmente nos raios iônicos metálicos, com substituição tanto do metal bivalente quanto do metal trivalente, identificado pela fórmula  $[(M_a^{2+}M_b^{2+})_{1-x}(M_a^{3+}_{x-y}M_b^{3+}_y)(OH)_2(A^{n-})_{x/n}] \cdot yH_2O$ , além da produção de outros HDL multimetálicos [157].

Além das proporções mais comuns  $M^{2+}/M^{3+}$  de 6:3 (ou 2:1) em HDL, como as encontradas na Shigaita, minerais recém descobertos como a Erssonita de composição  $CaMg_7Fe^{3+}_2(OH)_{18}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  possuem proporções molares  $M^{2+}/M^{3+}$  de 7:2 (ou 3,5:1), indicando proporções molares diferentes das usuais para HDL contendo sulfato e metais alcalinos [162].

Alguns HDL bi e trimetálicos, depois de serem submetidos a decomposição térmica a temperaturas moderadas, podem gerar misturas de óxidos metálicos amorfos metaestáveis (denominados genericamente por OMM) de distribuição homogênea. Existe um grande interesse em se obter misturas de óxidos metálicos visto serem compostos com potencial uso em diferentes áreas, dentre elas a catálise e dada a dificuldade de se preparar essas misturas de óxidos, que geralmente são obtidas pela moagem da mistura de óxidos de diferentes composições e valências [185–190].

Os OMM obtidos pela decomposição térmica de HDL apresentam muito interesse devido ao seu grande potencial de formação de materiais homogêneos para serem utilizados tanto como sólidos catalíticos como para outras aplicações como, por exemplo, a síntese de HDL com diferentes ânions intercalados, pelo método de reconstrução de sólidos OMM ou efeito memória [185–190].

HDL trimetálicos são usados como materiais com propriedades adsorventes [191–195], para remoção de poluentes [196–200] e para degradação de corantes e fármacos [201–208].

Na área de energia, esses materiais lamelares do tipo HDL tem sido estudados como supercapacitores, no desenvolvimento de eletrodos com propriedades sinérgicas e de micromorfologias e como materiais com propriedades eletroquímicas para armazenamento de energia [209–224].

Além disso, a aplicação dos HDL trimetálicos tem tido uma atenção maior nas áreas de fotocatalise e eletrocatalise. Apesar de ser uma nova área, atualmente já se observam grande quantidade de publicações que indicam que o uso de HDL trimetálicos são promissores. Como exemplo, são encontrados estudos desses materiais como produtores de  $CO_2$  e hidrogênio bem como diversas reações catalíticas e fotocatalíticas [225–234].

Ainda podem ser citados usos dos HDL trimetálicos como redutores de estresse celular [235], determinação de DNA por fluorescência [236] e em reações de evolução de oxigênio (do inglês OER) e eletrólise da água (do inglês EWS) [237].

É possível encontrar o uso dessa classe de materiais em hidrogenação de alcanos [238], porém, apesar da grande versatilidade dos compostos HDL bimetálicos refletida pelo grande número de publicações e o crescente número de estudo de HDL com substituição parcial de metais  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$ , os relatos de emprego de HDL trimetálicos como catalisadores de reações de oxidação, atuando como espécies catalíticas de fato ou como suportes de catalisadores ainda são esparsos [173,175,177–180,182–184,193,194,236,239,240].

Dentre as diferentes formulações já preparadas de HDL trimetálicos já se observam estudos na literatura que relatam o uso de materiais lamelares com manganês, além de dopagens de outros materiais e em óxidos, demonstrando a grande importância da presença desse metal no material lamelar, principalmente para reações catalíticas [241–246].

Visto ser o manganês um elemento essencial em sistemas fotossintéticos e necessário em diversos sistemas biológicos, esse elemento desperta muita atenção nos estudos acadêmicos, dentre eles os catalíticos. Sua química de oxirredução tem sido bastante estudada em diferentes compostos tendo grande importância nas reações de transferência de elétrons [247–249].

Este elemento, o manganês, é conhecido como catalisador eficiente em diferentes processos industriais de oxidação como oxidação do etileno, monóxido de carbono e metanol [241,247,248,250–252]. Rui e colaboradores destacam que a dopagem de manganês em HDL, até mesmo em pequenas quantidades, geram um aumento de 4 vezes mais degradação de fenol [241]. Velu e colaboradores destacaram que, ao aumentar a quantidade de manganês na composição de HDL, aumentou-se a acidez do material que apresentou melhor resultado de reação catalítica de oxidação do tolueno [247]. Cao e Suib relatam que a habilidade do manganês assumir diferentes estados de oxidação bi, tri e quadrivalentes pode, juntamente com a possibilidade de deslocamento de oxigênio pela superfície do sólido, levar a sistemas fotocatalíticos de fase heterogênea com melhores desempenhos [248].

Até o momento não foram encontrados casos de imobilização de metaloporfirinas em HDL trimetálicos, indicando uma área nova de pesquisa que, como já citado, pode trazer resultados novos e potencialmente melhores para a área da catálise. Portanto, nesse projeto a investigação da influência da substituição de metais em HDL e o efeito desses metais em reações catalíticas será investigada em conjunto com catalisadores de eficiência comprovada como é o caso das metaloporfirinas.

## 2. Objetivos

### 2.1. Objetivos Gerais

Obter sólidos baseados na imobilização de metaloporfirinas em compostos suportes da família dos hidróxidos duplos lamelares (HDL) de composição usual (dois íons metálicos) e trimetálicos, para a investigação do efeito da modificação química e estrutural do suporte inorgânico no desempenho catalítico dos sólidos resultantes, quando utilizados em reações catalíticas de epoxidação do cicloocteno e acetalização da ciclohexanona.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Preparar e caracterizar diferentes sólidos da família dos HDL bimetálicos e tri metálicos baseados em íons de metais tais como Zn, Mn e Al de composição trimetálica  $[Zn_{6-x}Mn_xAl_3(OH)_{18}][SO_4)_2Na]$  em que  $x = 0, 1, 3, 5$  e  $6$ .
- Preparar e caracterizar a porfirina base livre neutra [5,10,15,20-tetrakis(2,6-diclorofenilporfirina)] ( $[H_2(TDCPP)]$ ).
- Preparar e caracterizar a porfirina base livre tetra aniônica [5,10,15,20-tetrakis(2,6-dicloro-3-sulfonatofenilporfirinato)] de sódio - ( $Na_4[H_2(TDCSPP)]$ ).
- Preparar e caracterizar a metaloporfirina [5,10,15,20-tetrakis(2,6-dicloro-3-sulfonatofenilporfirinato) manganês(III)] ( $Na_4[Mn(TDCSPP)]$ ).
- Imobilizar metaloporfirinas nos sólidos de HDL preparados. Caracterizar os sólidos resultantes por técnicas espectroscópicas adequadas.
- Estudar o comportamento catalítico dos sólidos preparados frente a reações catalíticas de epoxidação do cicloocteno e acetalização da ciclohexanona.

### 3. Materiais e métodos

#### 3.1. Materiais

Os reagentes utilizados neste trabalho estão dispostos na Tabela 1 com grau analítico sem tratamento prévio, exceto quando necessário e descrito nos procedimentos.

Tabela 1. Descrição de reagentes utilizados nos procedimentos.

Reagente	Marca	Teor (%)
2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (C <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Aldrich	98,0
2,6-dicloro benzaldeído (C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O)	Sigma-Aldrich	99,8
Acetato de manganês(II) (Mn(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )	Cirq	99,0
Acetonitrila HPLC (CH <sub>3</sub> CN)	Jt Baker	99,9
Ácido acético (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )	Carlo Erba	96,0
Ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> )	Merk	65,0
Ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Vetec	95,0
Argônio 4.8 (Ar)	White Martins	99,9
Brometo de potássio grau espectroscópico (KBr)	Supelco	-
Bromobenzeno (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br)	Aldrich	99,5
Cicloocteno (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> )	Fluka	95,0
Clorofórmio (HCCl <sub>3</sub> )	Synth	99,0
Clorofórmio deuterado	Aldrich	99,8
Dimetilsulfóxido deuterado	Aldrich	99,9
Eterato de trifluoreto de boro (BF <sub>3</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> )	Aldrich	46,5
Hidróxido de sódio (NaOH)	Synth	97,0
Iodosilbenzeno (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> IO)	Sintetizado pelo grupo	-
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	Química Moderna	99,0
N,N-dimetilformamida (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO)	Synth	99,8
Nitrogênio 4.6 (N <sub>2</sub> )	White Martins	99,9
Óxido de alumínio para cromatografia em coluna (Alumina)	QUIMIS	-
Piridina (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)	Panreac	99,5
Pirrol (C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N)	Sigma-Aldrich	99,0
Sephadex G25	Sigma-Aldrich	-
Sulfato de alumínio hexadeca hidratado (Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O)	Alphatec	98,0
Sulfato de manganês mono hidratado (MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O)	Alphatec	98,0
Sulfato de sódio anidro (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Neon	99,0
Sulfato de zinco hepta hidratado (ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O)	Reatec	99,0
Sulfito de sódio anidro (Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	Cinética Química Ltda.	98,0
Sílica gel pore size 60 Å, TO-230 mesh, 60-200 µm	Sigma-Aldrich	99,0
Sílica gel azul	Synth	-

Os equipamentos de pequeno porte e acessórios utilizados para as sínteses descritas nesse trabalho estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2. Descrição de equipamentos e acessórios utilizados nos procedimentos.

Equipamento	Observações	Marca/série
Agitador magnético	0 a 1150 rpm	Corning/PC-420D
Bomba de sucção	14 kgf cm <sup>-2</sup>	Jacuzzi/MA-1CV
Banho termostatizado	0 a 200 °C	Thermo Haake/DC10
Barras magnéticas	3x5 mm e 1 cm	-
Centrífuga	0 a 4000 rpm	CENTRIOBIO/PC-420D
Centrífuga	0 a 12000 rpm	Sigma 3-16P
Dessecador de vidro	2 e 5 L	-
Estufa a vácuo	-	VACUOTERM/6030A
Evaporador rotativo	-	Labstore
Filtro membrana de nylon	47 mm, poros 0,45 µm	Schleicher & Schuell
Forno de micro-ondas	-	Eletrolux ME900
Frasco encamisado para banho termostatizado	500 mL	-
Sistema de filtração a vácuo (assemble)	25 mL	-
Potenciômetro de pH/bomba peristáltica	DosaTronic PH 2900/DosaMini 100	Provtec
Purificador de água	18,2 MΩ cm a 25 °C	Millipore Simplicity UV
Reator de vidro	Vaso encamisado de 2 L com agitador mecânico	UpControl
Termômetro	-10 a 250 °C	-

## 3.2. Métodos

### 3.2.1. Métodos de caracterização

- Análise termogravimétrica (ATG)

As medidas de análise termogravimétrica foram realizadas no equipamento Netzsch, STA 449 F3 Jupiter em cadinho de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sendo analisadas entre 4 a 10 mg de amostra, na faixa de temperatura de 20 a 1200 °C, com fluxo de N<sub>2</sub> constante (50 mL min<sup>-1</sup>) e razão de aumento de temperatura de 10 °C min<sup>-1</sup>. As análises foram realizadas no laboratório LQUIP no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

- Cromatografia Gasosa (CG)

As análises de cromatografia para a determinação quantitativa de produtos obtidos nas reações catalíticas foram realizadas no cromatógrafo a gás Agilent Technologies 6850 (detector de ionização em chama) acoplado ao integrador de áreas SHIMADZU C-RGA, do Laboratório de Bioinorgânica e Catálise no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. Empregou-se uma coluna capilar DB-WAX (J&W Scientific) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura do filme. A determinação quantitativa dos produtos de reação foi feita empregando-se o método da padronização

interna com bromobenzeno para as reações de oxidação do cicloocteno e com *n*-octanol para as reações de acetalização da cicloexanona com metanol, em que 10 soluções de concentrações diferentes foram analisadas pelo cromatógrafo, gerando uma curva de calibração com equação da reta com valores de  $r^2$  maiores que 0,999.

- Difractometria de raios X em pó (DRX)

Para as medidas de difratometria de raios X de amostras em pó, as amostras foram preparadas por compactação sobre o porta-amostra de vidro ou de alumínio ou preparadas a partir de uma dispersão do sólido em pequena quantidade de água desionizada sobre uma placa de vidro na forma de filme fino e secas para serem analisadas, conforme a necessidade. As análises por difratometria de raios X em pó dos 5 primeiros sólidos sintetizados foram realizadas no DQUI-UFPR, utilizando-se um 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. As demais amostras foram realizadas no difratômetro Shimadzu XRD-7000 operando a 40 kV e 30 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 do Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

- Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta e do Visível (UVVIS)

Os espectros UVVIS foram registrados em Espectrofotômetro de UVVIS Varian Cary 100 do Laboratório de Bioinorgânica e Catálise no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, 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 gerar os espectros dos sólidos utilizou-se o acessório de reflectância difusa modelo Labsphere DRA-CA-301, em que as amostras foram devidamente dispostas em um porta amostras de teflon *homemade* (placa circular maciça de teflon contendo 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.

- Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)

A análise de ICP-OES foi realizada em um espectrômetro Thermo Scientific CAP 6500, com software Thermo Fischer Scientific iTeVa versão 1.2.0.30. do Laboratório de Química Ambiental no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. Uma amostra de cerca de 5 mg dos sólidos obtidos nas sínteses foram cada uma em um béquer digeridas com 5 mL de ácido nítrico concentrado (65%) até completa dissolução, qualitativamente verificado por meio da utilização de um laser pointer verde visando observar se haviam partículas dispersas no solvente e não realmente dissolvidas. Após isso, a solução

resultante foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL. A partir dessas soluções dos balões de 100 mL, foi realizada diluições para cada uma das amostras em que 1,00 mL da solução foi transferida para um balão de 10 mL e avolumada com água ultrapura. As soluções diluídas foram submetidas a análise de ICP-OES e as concentrações dos elementos Zn, Mn, Al, Na e S presentes nas amostras foram determinadas pelo uso de curvas de calibração externa empregadas nos métodos adotados pelo Laboratório de Química Ambiental, construídas a partir de soluções de padrões internos adequadas para cada elemento analisado.

- Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio X (XPS)

Os espectros de XPS foram registrados em um espectrômetro Thermo Scientific ESCALAB 250Xi do Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons na Região de Raio X – XPS da Universidade Federal do Rio de Janeiro, sob aproximadamente  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar, com energia de excitação monocromática de Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  eV), resolução geral de energia dos espectros coletados de aproximadamente 0,6 eV e com uma pistola emitindo elétrons de baixa energia e íons de Ar<sup>+</sup> para evitar a carga da superfície. O analisador de energia de elétrons foi operado em energia de passagem constante de 25 eV e para os espectros de nível de núcleo e de levantamento de alta resolução de 40 eV. Para adquirir e processar os espectros foi usado o software Thermo Scientific Advantage XPS (versão 5.95). Uma combinação linear de formas de linha LORXI galiana e lorentziana foi selecionada para o ajuste espectral, enquanto a função Shirley foi usada para correção de fundo. Para todos os espectros, a calibração da energia de ligação foi realizada usando a linha Au (4f5/2) em 84,0 eV.

- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de <sup>1</sup>H)

As análises de RMN foram realizadas no espectrofotômetro Bruker DRX 200 MHz, 4,7 Tesla NMR, disponível no Laboratório Multiusuário de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. Aproximadamente 5,0 mg de amostra foi pesada e, então, dissolvida em aproximadamente 500  $\mu$ L de clorofórmio deuturado para a análise da porfirina base livre neutra [H<sub>2</sub>(TDCPP)] e dimetilsulfóxido (dmsO) deuturado para a análise da porfirina base livre aniônica Na<sub>4</sub>[[H<sub>2</sub>(TDCSPP)], dispostos em tubos específicos para RMN. Os deslocamentos químicos (em ppm) foram determinados em relação ao padrão tetrametilsilano (TMS).

- Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, com 5 mg de amostra, em espectrômetro Bruker ESP 300E do Laboratório Sul de EPR no Departamento de Química da

Universidade Federal do Paraná, na frequência de aproximadamente 9,8 GHz, com 50 dB de atenuação, 100 kHz de modulação de frequência, 10 G de amplitude de modulação e ganho de  $1,12 \cdot 10^3$ , em uma janela de 2000 G de amplitude, com centro de janela em 3530 G, com 20.000 pontos de resolução. Medidas de EPR foram efetuadas com 5 mg das amostras sólidas acondicionadas em tubo de quartzo próprio para essa análise. A padronização da medida foi realizada pela adição de um tubo de quartzo selado contendo uma amostra de quartzo irradiado por raios X.

- Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier foram realizadas no espectrofotômetro Alpha II – Bruker do Laboratório Multiusuário de Infravermelho no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. 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 à 10 toneladas por 1 minuto para posterior coleta do espectro, com uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e acumulação de 32 varreduras, na região de 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de Elétrons em Área Seleccionada (SAED)

As medidas de microscopia e difrações de elétrons foram obtidas utilizando o microscópio JOEL JEM 1200EX-II do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná, e o JEOL-JEM-2100plus no Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, operando em 120 kV, o padrão de Au e um acessório de estágio frio para nitrogênio líquido. As amostras foram preparadas sobre suporte por meio de dispersão em água e deposição gota a gota sobre um porta amostra apropriado para a análise (grade de cobre – Cooper Grids, 300 Mesh, revestida formar/carbon), em uma temperatura de nitrogênio líquido.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As análises dos espectros de varredura e mapa elementar foram realizados no microscópio Tescan Vega3LMU com o software AZ Tech do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná. As amostras foram preparadas sob porta amostra de cobre e, depois da análise de EDS, a amostra foi pulverizada com uma camada de ouro para que as imagens de MEV fossem obtidas.

### 3.2.2. Preparação de porfirinas e metaloporfirinas

#### 3.2.2.1. Preparação da porfirina base livre neutra $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$

A porfirina neutra base livre neutra  $[\text{H}_2(\text{TDCPP})]$  foi sintetizada pelo método descrito por Lindsey e colaboradores [17] (Figura 8), na qual ocorre a condensação de pirrol e aldeído catalisada por ácido, resultando no anel tetrapirrólico após a adição de um oxidante.

Em um balão de três bocas acoplado a um condensador com atmosfera de gás argônio foram acrescentados 750 mL de clorofórmio purificado previamente por destilação simples a 60 °C. O solvente foi então aquecido a 60 °C sob agitação magnética e, então, 1,1870 g de 2,6-dicloro benzaldeído (6,78 mmol) e 400  $\mu\text{L}$  de pirrol (5,76 mmol -previamente purificado por destilação sob atmosfera reduzida a 129 °C) foram adicionados ao solvente. Adicionou-se então 1 mL do catalisador eterato de trifluoreto de boro –  $\text{EtBF}_3$  – (8,11 mmol), levando a solução de reação de incolor para aparentemente vermelha. Espectros UVVIS foram registrados antes da adição do catalisador e depois da adição a cada 30 minutos para controlar o progresso do experimento na direção da formação do porfirinogênio. Adicionou-se então 1,00 g de 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona – DDQ – (4,40 mmol - responsável pela oxidação do porfirinogênio para porfirina), mantendo a solução sob agitação por mais uma hora.

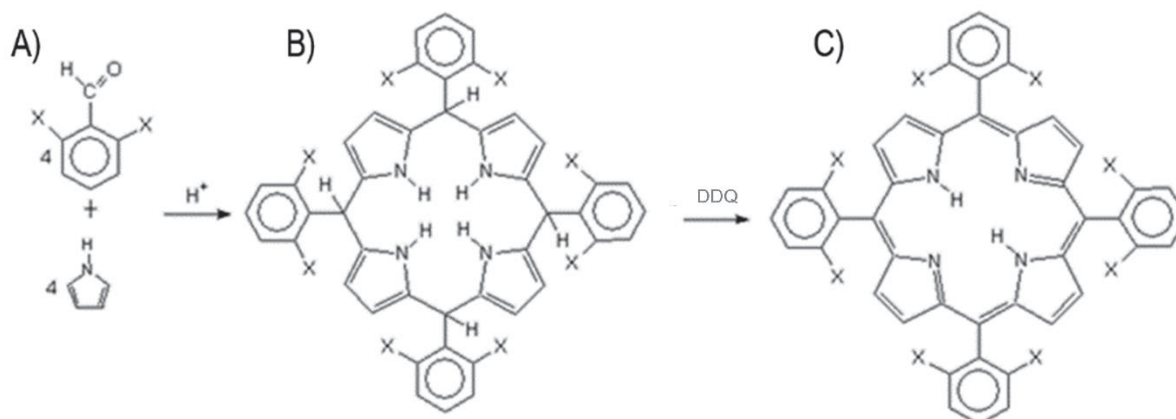


Figura 8. Representação esquemática das etapas da preparação do ligante porfirina base livre: (A) reagentes utilizados, pirrol e aldeído, (B) porfirinogênio e (C) porfirina base livre neutra  $[\text{H}_2(\text{TDCPP})]$  – [5,10,15,20- tetrakis(2,6-diclorofenilporfirina)], em que X = Cl.

Após duas horas da adição do catalisador, observou-se a estabilização de formação de porfirina pela relação da intensidade/absorbância das bandas de porfirinogênio (261 nm)/porfirina (418 nm) e após as 3 horas de síntese, a reação foi interrompida. A solução

resultante contendo o produto porfirina e outros subprodutos de reação (por ex.: polipirrol) foi evaporada em evaporador rotativo sendo o sólido obtido disperso em metanol e a dispersão filtrada em funil contendo placa porosa. A porfirina sólida pouco solúvel em metanol foi lavada com cerca de 1,00 L metanol resfriado para a sua purificação de quaisquer vestígios de polipirrol (muito solúvel em metanol). O sólido de porfirina base livre lavado foi removido do filtro por meio da passagem de clorofórmio, solvente onde esse ligante é completamente solúvel. Na sequência, a solução resultante foi concentrada em evaporador rotativo e a solução resultante foi purificada por cromatografia em coluna utilizando como fase estacionária a sílica gel e fase móvel clorofórmio. A fração purificada da porfirina foi seca em evaporador rotativo sendo obtido 378,00 mg do sólido purificado (5,76 mmol, rendimento de 30% m/m).

### 3.2.2.2. Preparação da porfirina base livre aniônica $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$

A porfirina base livre neutra  $[\text{H}_2(\text{TDCPP})]$  previamente preparada, foi submetida a reação de sulfonação, onde são inseridos grupamentos sulfonato na posição *meta* dos substituintes *meso* do anel porfirínico. Para tanto foi utilizado o método descrito por Turk e Ford [253], resultando no ligante aquo solúvel  $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$  tetra aniônico (Figura 9).

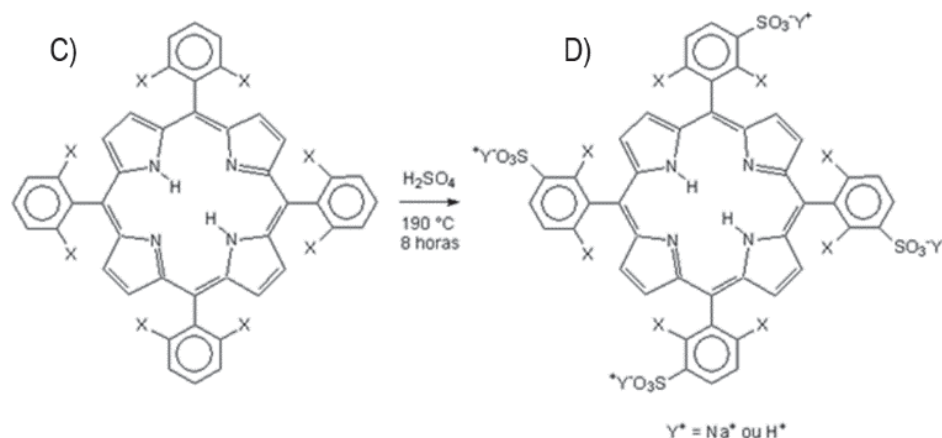


Figura 9. Representação esquemática das etapas de sulfonação da porfirina base livre neutra  $[\text{H}_2(\text{TDCPP})]$  – [5,10,15,20- tetrakis(2,6-diclorofenilporfirina)] (C) e da porfirina base livre tetrassulfonada  $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$  – [5,10,15,20- tetrakis(2,6-sulfonato fenilporfirinato)] (B), em que  $X = \text{Cl}$ , onde  $\text{Y}^{1+}$  representa os contra-íons do ligante (possivelmente 4 íons sódio).

Em um balão de fundo redondo de colo longo de 50 mL de capacidade foi adicionado a porfirina base livre neutra (99,70 mg, 1,12 mmol) previamente preparada e 14,00 mL de ácido sulfúrico concentrado (0,26 mol). O sistema foi mantido sob agitação e refluxo a 180 °C por 6 horas.

Após esse período, o sistema foi deixado para resfriamento até a temperatura ambiente (25 °C) durante 12 horas. Em seguida, a solução foi neutralizada com uma solução

aquosa de NaOH 2 mol L<sup>-1</sup> em banho de gelo até o pH 7,0. Então, a solução resultante foi seca em evaporador rotativo, resultando em um sólido contendo uma mistura de porfirina sulfonada e contaminantes tais como o sulfato de sódio.

A porfirina base livre foi separada do sal de sulfato de sódio por lavagem com metanol resfriado (0 °C) em filtração simples em funil de placa sinterizada. A solução resultante contendo a porfirina foi seca novamente por evaporador rotativo e o sólido resultante foi purificado por cromatografia em coluna empregando sílica gel como fase estacionária e metanol como solvente de eluição, obtendo-se ao final do processo 143 mg de sólido purificado, com rendimento de 99% m/m.

### **3.2.2.3. Metalção da porfirina base livre aniônica Na<sub>4</sub>[H<sub>2</sub>(TDCSPP)] com íons de Mn<sup>3+</sup>**

Na preparação da manganês(III)porfirina tetra aniônica Na<sub>4</sub>[Mn(TDCSPP)] nomeada de [5,10,15,20-tetrakis(2,6-dicloro-3-sulfonatofenilporfirinato) manganês(III)], foi utilizado um procedimento já estabelecido em nosso laboratório [19,22,37,40,254] e baseado no método descrito por Adler e Longo [255].

A porfirina base livre sulfonada (0,100 g, 7,72 · 10<sup>-5</sup> mol) foi solubilizada em 10 mL de ácido acético e colocada em um balão de fundo redondo de 50 mL, acoplado a um sistema de refluxo, fluxo constante de gás argônio, sob agitação magnética e sob aquecimento em banho de silicone a 95 °C. Em seguida, foi adicionado o sal acetato de manganês(II) (0,100 g, 4,100 · 10<sup>-4</sup> mol, relação em quantidade de matéria porfirina/ Mn = 1:5). A reação foi acompanhada pela retirada de alíquotas da solução de reação em intervalos fixos e análises por espectroscopia UVVIS [256].

Após verificada por espectroscopia UVVIS a estabilização da relação de absorvância/intensidade entre as bandas Soret da porfirina base livre sulfonada (415 nm) e a da MP (465 nm), o sistema foi aberto e exposto ao ar por 1 hora para que todo o íon metálico de manganês(II) fosse oxidado para manganês(III)., sendo que após a reação de metalção, a solução passou a apresentar a cor vermelha intensa, típica do complexo.

O sólido de manganês(III) porfirina (Na<sub>4</sub>[Mn(TDCSPP)]) foi obtido por secagem da solução da reação em evaporador rotatório e na sequência foi purificado por cromatografia em coluna, primeiramente empregando sílica gel como fase estacionária e metanol como fase móvel. A solução metanólica da MnP resultante foi seca, dissolvida em água e em seguida foi novamente purificada por cromatografia em coluna empregando a resina trocadora de íons Sephadex como fase estacionária e água como fase móvel.

Por fim, a solução aquosa de metaloporfirina foi seca em evaporador rotatório e armazenado em geladeira. Foram obtidos 85,9 mg de metaloporfirina, resultando em 80% de rendimento m/m.

### 3.2.2.4. Absortividade molar

A absortividade molar ( $\epsilon$ ) da manganês(III)porfirina foi determinada considerando a Lei de Lambert-Beer ( $A = \epsilon \cdot b \cdot c$ ; onde  $A$  = absorvância,  $\epsilon$  = absortividade molar,  $b$  = caminho óptico e  $c$  = concentração molar da solução), a partir da análise, utilizando o UVVIS, de soluções metanólicas do complexo preparadas em diferentes concentrações, considerando a banda Soret da MP em questão (646 nm).

A partir de uma solução concentrada da MP foram realizadas diluições quantitativas em uma célula espectrofotométrica (*homemade*) com pelo menos 10 concentrações conhecidas diferentes. Obteve-se, assim, valores de absorvância para cada solução de concentração diferente analisada. Por meio do conhecimento das diferentes concentrações das soluções (eixo x) e dos valores de absorvância (eixo y) obteve-se uma reta x por y que se adequou a Lei de Lambert-Beer e cujo valor de  $r^2$  foi maior que 0,999, sendo o valor do coeficiente angular resultante igual ao valor da absortividade molar do composto,  $\epsilon = 4,48 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . A determinação da absortividade molar foi realizada em duplicatas para duas soluções concentradas diferentes e os valores relacionados ao erro experimental para os valores de absorvância foram próximos a 4%.

### 3.2.3. Preparação de Hidróxidos Duplo Lamelares (HDL) bi e trimetálicos

Os sólidos de HDL bi e tri metálicos foram preparados por duas vezes sendo que os procedimentos experimentais foram ligeiramente diferentes conforme se relata na sequência.

A primeira síntese dos sólidos de HDL (relação em quantidade de matéria 2:1,  $M^{2+}/M^{3+}$ ) bi e trimetálicos de fórmulas  $[\text{Zn}_{6-x}\text{Mn}_x\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{Na}]$  em que  $x = 0, 1, 3, 5$  e  $6$  foram realizadas pelo método de co-precipitação baseado no procedimento relatado por *Sotiles et al.* [152].

Uma mistura dos sólidos dos sais de sulfato dos metais bivalentes, trivalentes além do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , nas proporções dispostas na Tabela 3 foi dissolvida em água desionizada previamente descarbonata por aquecimento em forno de micro-ondas por 5 minutos e fluxo de gás  $\text{N}_2$  constante. A solução dos sais então foi alocada em um reator de vidro a temperatura ambiente (aproximadamente  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Nesta solução foi adicionada lentamente, com o uso de bomba peristáltica acoplada a um potenciômetro de pH, uma solução de  $\text{NaOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  (também preparada em água descarbonatada) e sob fluxo de  $\text{N}_2$ , até atingir o pH 9,0. Todo o processo ocorreu sob borbulhamento constante do gás inerte de  $\text{N}_2$  para evitar possíveis contaminações por  $\text{CO}_2$  pela intercalação ou adsorção de íons carbonato e minimizar a possível oxidação do íon  $\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$ .

Após tempo de reação a dispersão produzida foi transferida para um Erlenmeyer, fechada superficialmente com um filme plástico e mantida em tratamento hidrotérmico de amadurecimento de Ostwald em uma estufa a 90 °C por 120 [257,258]. Subsequentemente a dispersão foi centrifugada a 5000 rpm sendo o sobrenadante descartado e o sólido obtido redispersa e lavada 4 vezes com água destilada previamente descarbonatada. O sólido obtido foi seco a 25 °C por 72 horas em dessecador sob vácuo.

Nova síntese dos sólidos de HDL bi e trimetálicos foi realizada para verificação de reprodutibilidade dos sólidos e sob melhor controle da atmosfera de gás inerte N<sub>2</sub>. Para as sínteses, realizou-se adaptações do reator, melhorando a vedação do sistema, separando o fluxo de entrada de N<sub>2</sub> em uma saída diretamente para o reator e uma saída para o borbulhamento do gás na solução de NaOH (1,0 mol L<sup>-1</sup>). Além disso, adaptou-se o método de solubilização de sais, em que a água ultrapura foi descarbonatada por fervura em chapa de aquecimento por 5 minutos e borbulhada com N<sub>2</sub> no béquer fechado com plástico filme para garantir um fluxo positivo de gás. A solução de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> foi preparada utilizando a água desionizada e descarbonatada previamente, sob borbulhamento de N<sub>2</sub> com fluxo positivo enquanto a solução era agitada magneticamente até total dissolução do hidróxido de sódio. A solução foi então levada a um recipiente e ficou sob borbulhamento de gás N<sub>2</sub> enquanto se preparava a solução dos sais. A solubilização dos sais, nas quantidades molares mostradas na Tabela 4, foi feita sob fluxo de N<sub>2</sub> até a sua completa dissolução na água desionizada.

Essa solução dos sais, então, foi adicionada no reator em entrada contendo fluxo positivo de N<sub>2</sub> para manter a atmosfera de gás inerte. Na sequência, foi adicionada ao reator, gota-a-gota, por meio de uma bomba peristáltica e monitoramento constante do pH, a solução de base até o pH atingir o valor de 9,0. A adição total da base levou em torno de 40 minutos para cada síntese de HDL realizada. A solução foi transferida para um Erlenmeyer sob o borbulhamento de N<sub>2</sub> e fechada com rolha, fita teflon e parafilme. O material foi deixado em estufa a 90 °C por 72 horas, sendo agitado manualmente de 24 em 24 horas para amadurecimento de Ostwald [257,258].

Após o período de amadurecimento de Ostwald na estufa, cada uma das dispersões preparadas foi centrifugada a 5000 rpm, o sobrenadante foi descartado e o sólido obtido foi lavado por redispersão em 100 mL de água destilada descarbonatada por 4 vezes e seco em dessecador com sílica, a temperatura ambiente e sob vácuo por 72 horas.

Tabela 3. Quantidade (mol) dos sais e pH para a primeira síntese dos sólidos de HDL (sólidos de HDL1 a HDL5).

Código do composto	Composição idealizada dos compostos	ZnSO <sub>4</sub>		MnSO <sub>4</sub>		Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		pH inicial	pH final
		(g)	(mol)	(g)	(mol)	(g)	(mol)	(g)	(mol)		
HDL1	[Zn <sub>6</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na]·yH <sub>2</sub> O	8,6765	0,0302	-	-	4,7528	0,0075	0,3573	0,0025	3,74	9,12
HDL2	[Zn <sub>5</sub> Mn <sub>1</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na]·yH <sub>2</sub> O	7,1770	0,0250	0,8434	0,0050	4,7173	0,0075	0,3548	0,0025	3,69	9,03
HDL3	[Zn <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na]·yH <sub>2</sub> O	8,7927	0,0306	5,1675	0,0306	9,6330	0,0153	0,7278	0,0051	3,67	9,15
HDL4	[Zn <sub>1</sub> Mn <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na]·yH <sub>2</sub> O	2,9931	0,0104	8,7929	0,0520	9,8429	0,0156	0,7360	0,0052	3,6	9,12
HDL5	[Mn <sub>6</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na]·yH <sub>2</sub> O	-	-	9,2622	0,0548	5,0751	0,0081	0,3829	0,0027	3,37	9,08

Tabela 4. Quantidade (mol) dos sais e pH para síntese replicata (segunda síntese) dos sólidos de HDL (sólidos de HDL6 a HDL10).

Código do composto	Composição idealizada dos compostos	ZnSO <sub>4</sub>		MnSO <sub>4</sub>		Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		pH inicial	pH final
		(g)	(mol)	(g)	(mol)	(g)	(mol)	(g)	(mol)		
HDL6	[Zn <sub>6</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na]·yH <sub>2</sub> O	8,6783	0,0302	-	-	4,7534	0,0075	0,3570	0,0025	3,18	9,12
HDL7	[Zn <sub>5</sub> Mn <sub>1</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na]·yH <sub>2</sub> O	7,1789	0,0250	0,8445	0,0050	4,7186	0,0075	0,3553	0,0025	3,05	9,15
HDL8	[Zn <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na]·yH <sub>2</sub> O	4,3986	0,0153	2,5844	0,0153	4,8181	0,0076	0,3623	0,0025	3,12	9,09
HDL9	[Zn <sub>1</sub> Mn <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na]·yH <sub>2</sub> O	1,4985	0,0052	4,4003	0,0260	4,9228	0,0078	0,3700	0,0026	3,12	9,07
HDL10	[Mn <sub>6</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na]·yH <sub>2</sub> O	-	-	10,8835	0,0644	10,1430	0,0161	1,5255	0,0107	2,83	9,09

### 3.2.4. Imobilização da MnP nos sólidos de HDL6 a HDL10

As imobilizações da MnP nos sólidos de HDL6 a HDL10 bi e trimetálicos (Tabela 4) foram realizadas por método já empregado e consolidado no grupo de pesquisa, utilizando a proporção de massa de 2:100 de MP/sólido de imobilização, resultando em sólidos com códigos HDLx-MnP sendo x o número do HDL empregado na reação ( $x = 6$  a  $10$ , Tabela 4) de imobilização [19,34,35].

Inicialmente, aproximadamente 6 mg da MnP ( $4,27 \cdot 10^{-6}$  mol) foram adicionados a um balão volumétrico de 50 mL que foi avolumado com metanol. A solução foi adicionada a um Erlenmeyer contendo 300 mg do HDL e a dispersão foi levada a um banho termostatizado a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob agitação por 6 horas. Após o término do tempo de reação, a dispersão foi centrifugada a 7000 rpm por 5 minutos e seu sobrenadante foi separado e reservado para quantificação da MP que não foi imobilizada. Então, o sólido resultante da imobilização foi lavado por inúmeras vezes por redispersão por *vortex* em metanol e centrifugação até que não fosse mais detectado MnP no sobrenadante. O sólido final foi seco em dessecador a temperatura ambiente por 1 dia. Tanto o sobrenadante da reação quanto todos os solventes de lavagem foram avolumados em balão volumétrico e analisados por espectroscopia UVVIS para a determinação da quantidade de MnP não imobilizada e determinação indireta do valor do *loading* de imobilização de MnP em HDL (mol de MnP por massa (g) do sólido resultante).

### 3.2.5. Reação catalítica de epoxidação do cicloocteno

A MnP e os sólidos suportes HDL6 a HDL10, assim como os sólidos resultantes das imobilizações da MP nesses sólidos (HDLX-MnP), foram avaliados como catalisadores na reação de oxidação do cicloocteno ao epóxido correspondente (Figura 10) por iodossilbenzeno (PhIO) como doador de oxigênio para a reação.

As reações foram investigadas em 3 diferentes proporções em quantidade de matéria de 1:20:2000, 1:60:2000 e 1:100:2000 de catalisador (MnP, HDL ou HDLx-MnP), oxidante (PhIO) e substrato (cicloocteno), respectivamente, com acetonitrila como solvente, na ausência de luz, durante 1 hora a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Para a reação catalítica em meio homogêneo, em um frasco de reação de cerca de 2 mL, foram adicionados 0,14 mg da MnP ( $1,00 \cdot 10^{-7}$  mol) e 0,44 mg de PhIO ( $2,00 \cdot 10^{-6}$  mol) e o sistema foi desaerado com gás argônio por purga durante 5 minutos. Na sequência, foram adicionados 500  $\mu\text{L}$  de acetonitrila como solvente de reação e 27  $\mu\text{L}$  do cicloocteno ( $2,00 \cdot 10^{-4}$  mol). O frasco foi levado ao banho termostatizado a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e mantido sob agitação magnética por uma hora no escuro.

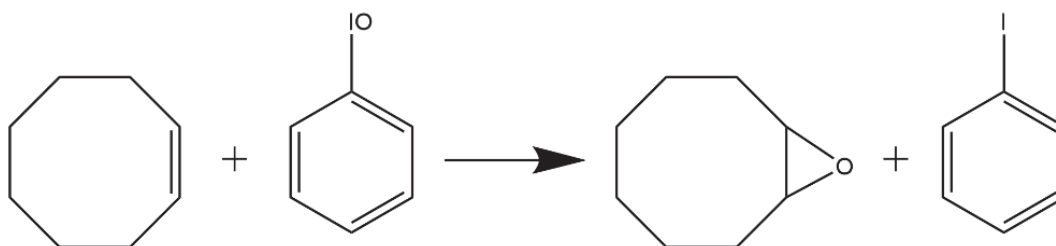


Figura 10. Representação esquemática da reação de oxidação do cicloocteno.

Para as reações catalíticas em meio heterogêneo, tanto empregando os sólidos HDL quanto os sólidos resultantes da imobilização da MnP em HDL (HDLX-MnP), foram empregados aproximadamente 10,00 mg do sólido catalisador – considerando o valor de *loading* de imobilização para corresponder a aproximadamente  $1,00 \cdot 10^{-7}$  mol de MP e 0,44 mg de PhIO. A mistura dos sólidos foi purgada por 5 minutos por gás argônio e suspensa com 500  $\mu\text{L}$  de acetonitrila, com posterior adição de 27  $\mu\text{L}$  do cicloocteno ( $2,00 \cdot 10^{-4}$  mol). O frasco foi levado ao banho termostatizado e mantido sob agitação magnética por uma hora.

Após finalizado o tempo de reação, tanto as reações realizadas em meio homogêneo quanto em meio heterogêneo, foram inibidas pela adição de solução saturada de sulfito de sódio preparada em acetonitrila, sendo empregados os volumes de 50  $\mu\text{L}$ , 150  $\mu\text{L}$  e 250  $\mu\text{L}$  para as reações de proporção 1:20:2000, 1:60:2000 e 1:100:2000, respectivamente. Após inibidas, foi adicionado 300  $\mu\text{L}$  ou 500  $\mu\text{L}$  de metanol nas reações de proporção 1:20:2000 e 1:60:2000 ou 1:100:2000, respectivamente. O metanol foi empregado para solubilizar qualquer traço de iodobenzeno (resultante da oxidação do iodossilbenzeno pelo sulfito de sódio) ou traços de sólido de iodossilbenzeno presentes no meio.

Para a reação em meio homogêneo, a solução de reação foi transferida quantitativamente para um balão de 2,00 mL e o volume foi completado com acetonitrila. Para a reação em meio heterogêneo, a suspensão de reação foi centrifugada por 10 minutos a 4000 rpm, sendo o sobrenadante coletado quantitativamente em balão volumétrico de 2,00 mL. O sólido resultante da reação foi lavado por 3 vezes com 150  $\mu\text{L}$  de acetonitrila por redispersão e centrifugação. O sobrenadante final foi, então, adicionado ao mesmo balão de 2 mL e avolumado com acetonitrila.

Para a análise quantitativa dos produtos de reação, 500  $\mu\text{L}$  da solução de reação (contida no frasco de 2,00 mL) foi separada em outro recipiente (frasco vial de 2 mL), no qual foram acrescentados 10  $\mu\text{L}$  de solução padrão interno de bromobenzeno de concentração  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  preparada em acetonitrila. A solução foi analisada por cromatografia a gás em ao menos duplicatas.

Todas as reações foram realizadas em duplicata com todos os catalisadores investigados. Foi realizada também uma reação controle sem o uso de qualquer composto como catalisador, nas mesmas condições descritas.

### 3.2.6. Reação catalítica de acetalização da ciclohexanona com metanol

Os sólidos HDL6 a HDL10 foram avaliados como catalisadores na reação de acetalização da ciclohexanona com metanol à acetal (Figura 11), segundo condições de reação previamente utilizadas por Liu e colaboradores e também em nosso grupo [259].

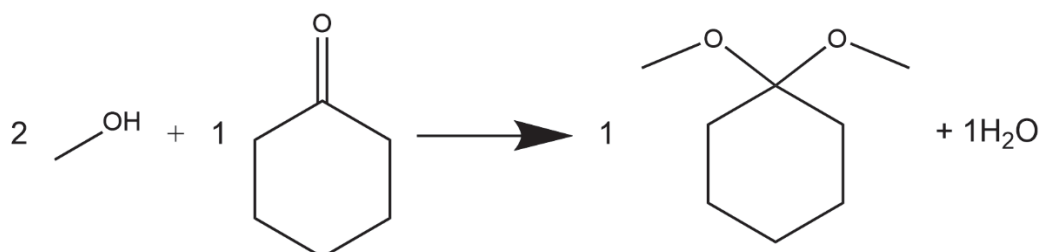


Figura 11. Representação esquemática da reação de acetalização da ciclohexanona com metanol.

Em um frasco de vial de vidro de aproximadamente 2 mL, adicionou-se cerca de 0,14 mg do catalisador MnP ( $1,01 \cdot 10^{-7}$  mol) para as reações em meio homogêneo e para as reações em meio heterogêneo, cerca de 10 mg dos sólidos de HDL (HDL6 ao HDL10) ou dos sólidos resultantes da imobilização da MnP nos HDL (HDLX-MnP); satisfazendo assim, as mesmas condições de quantidade de matéria de metaloporfirina nas reações baseado nos valores de *loading* de cada sólido.

Ao frasco de reação foi adicionado também 1,00 mL de metanol e 10  $\mu\text{L}$  de ciclohexanona ( $0,1 \cdot 10^{-3}$  mol). A reação foi mantida sob agitação magnética por 2 horas sob luz ambiente, na temperatura de 55  $^{\circ}\text{C}$ .

Após o término da reação, para a reação em meio homogêneo, a solução de reação foi transferida quantitativamente para um balão de 2,00 mL e o volume foi completado com acetonitrila. Para a reação em meio heterogêneo, a suspensão de reação foi centrifugada por 10 minutos a 4000 rpm, sendo o sobrenadante coletado quantitativamente em balão volumétrico de 2,00 mL. O sólido resultante da reação foi lavado por 3 vezes com 150  $\mu\text{L}$  de acetonitrila por redispersão e centrifugação. O sobrenadante final foi, então, adicionado ao mesmo balão de 2 mL e avolumado com acetonitrila.

Para a análise quantitativa dos produtos de reação, 10  $\mu\text{L}$  da solução de reação (contida no frasco de 2,00 mL) foi separada em outro recipiente (ependorf de 2 mL), no qual foram acrescentados 10  $\mu\text{L}$  de solução padrão interno de n-octanol de concentração 0,01038 mol L<sup>-1</sup> preparada em acetonitrila além de mais 500  $\mu\text{L}$  de acetonitrila. A solução foi analisada por cromatografia a gás em ao menos duplicatas.

Todas as reações foram realizadas em duplicata com todos os catalisadores investigados. Foi realizada também uma reação controle sem o uso de qualquer composto como catalisador, nas mesmas condições descritas.

### 3.2.7. Determinação qualitativa de acidez de Lewis e Bronsted por adsorção de piridina

Os HDL também foram caracterizados para determinação qualitativa de sítios ácidos segundo o método descrito por *Barzetti et al.* [260]. Neste teste, os sítios ácidos de um material são identificados quando há a adsorção de piridina pelo sólido. Assim, se possuir acidez, serão identificadas bandas características da piridina em 1576 e 1397  $\text{cm}^{-1}$ , quando possuir acidez de Bronsted-Lowry e em 1621 e 1635  $\text{cm}^{-1}$ , quando possuir acidez de Lewis.

Para isso, cerca de 50 mg dos sólidos HDL6 ao HDL10, foram tratados termicamente para secagem e ativação por 72 horas a 50 °C sob vácuo de 20 mmHg. Após a secagem da amostra, uma parte do material foi analisada imediatamente por FTIR e o restante colocado em recipiente fechado com atmosfera de piridina contida em dessecador por 4 dias. Posteriormente ao período de adsorção, novamente foram realizadas análises de FTIR. O teste foi realizado em ao menos duplicatas.

## 4. Resultados e Discussão

A proposta desse trabalho é a investigação de sólidos catalíticos para diversos fins, baseados em metaloporfirinas e compostos lamelares bi e trimetálicos da família dos HDL.

Para tanto, inicialmente foram sintetizados os hidróxidos duplos lamelares (2:1,  $M^{2+}/M^{3+}$ ) bi (Zn/Al) e trimetálicos (Zn/Mn/Al) de fórmula geral  $[Zn_{6-x}Mn_xAl_3(OH)_{18}][SO_4]_2Na$  em que  $x = 0, 1, 3, 5$  e  $6$ . Foram feitas duas sínteses de sólidos de HDL, no entanto, devido a maior quantidade e melhor qualidade dos materiais obtidos, somente os sólidos da segunda síntese foram empregados nas reações de imobilização de MnP e reações catalíticas.

Paralelamente, foi sintetizada a porfirina base livre neutra  $[H_2(TDCPP)]$ , a qual também passou por uma reação de sulfonação formando a porfirina base livre tetra aniônica  $Na_4[H_2(TDCSPP)]$ , que foi metalada com íons de Mn(III) formando a metaloporfirina.

Os sólidos de HDL preparados na segunda síntese (HDL6 a HDL10, Tabela 4) foram utilizados para a imobilização da MnP, resultando nos sólidos de imobilização do respectivo HDL com a MP (HDLx-MnP onde  $x = 6$  a  $10$ ).

Os sólidos de HDL, HDLx-MnP, além da MnP foram investigados como catalisadores nas reações de epoxidação do cicloocteno e de acetalização de ciclohexanona por metanol visando se entender o papel dos novos HDLs trimetálicos contendo íons de manganês(II), como suporte ou como protagonista nas reações catalíticas investigadas.

### 4.1. Preparação de porfirinas e metaloporfirinas

#### 4.1.1. Preparação da porfirina base livre neutra $Na_4[H_2(TDCSPP)]$

A porfirina base livre neutra  $Na_4[H_2(TDCSPP)]$  apresentada na Figura 12 foi preparada pelo método de Lindsey [17], pela reação de condensação de pirróis na presença do aldeído, conforme representado na Figura 8.

A reação de síntese foi acompanhada por espectroscopia na região do UVVIS, visto que os ligante porfirina apresentam bandas de transição eletrônica na região do ultravioleta e visível (banda Soret e bandas Q) que também possuem absorções intensas [256].

Estudando as estruturas de porfirinas, em 1961, Gouterman propôs o diagrama de energias baseado nas características espectroscópicas de porfirinas (Figura 13). Ele estudou quatro orbitais de fronteira de porfirinas que possuem simetria  $D_{2h}$ , indicando como transições eletrônicas que ocorrem dos orbitais HOMO de simetria  $a_{1u}$  e  $b_{1u}$  para os orbitais LUMO de simetria  $b_{2g}$  e  $b_{3g}$  [256].

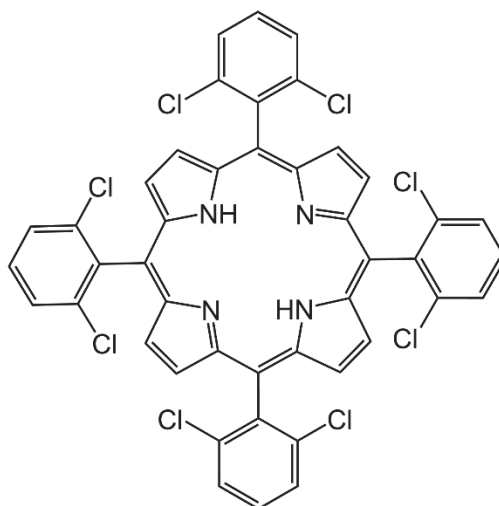


Figura 12. Representação estrutural da porfirina base livre neutra [H<sub>2</sub>(TDCPP)].

No espectro de um ligante porfirina base livre são esperadas dois grupos de bandas, a banda Soret e as bandas Q. A banda Soret (também chamada de banda B) é resultado da transição eletrônica entre os orbitais  $a_{1u} \rightarrow e_g$ . Essa banda é intensa com valores de absorvidade molar próximos de 100 mil ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) [256]. Além da banda Soret, uma porfirina base livre de simetria  $D_{2h}$  devido a presença de dois prótons ligados a dois átomos de nitrogênio do centro do anel porfirínico, apresenta dois grupos de orbitais *LUMO*,  $b_{2g}$  e  $b_{3g}$  (Figura 13) sendo esperado se observar então quatro bandas na região do visível no espectro (500-650 nm) atribuídas à transição do orbital  $b_{1u}$  para os níveis vibracionais 0 e 1 dos orbitais  $b_{2g}$  ( $Q_x$ ) e  $b_{3g}$  ( $Q_y$ ). Essas bandas são de origem vibrônicas, sendo essas transições proibidas pela regra de seleção de Laporte, porém permitidas pela regra de seleção de spin e são observadas, neste caso, com intensidade menor do que a banda Soret. Essas bandas na região do visível são numeradas de  $Q_{IV}$  a  $Q_I$ , em ordem decrescente de energia [105].

Quando a porfirina é metalada, sua simetria passa a  $D_{4h}$  e nesse caso o orbital molecular ocupado de maior energia tem simetria  $a_{2u}$  e  $a_{1u}$  com o orbital  $a_{2u}$  com energia um pouco superior. O orbital molecular não ocupado de menor energia é duplamente degenerado e possui simetria  $e_g$  [105]. Nessa situação duas bandas Q são observadas em lugar de 4 para a porfirina base livre. As bandas Q de metaloporfirinas também são denominadas de  $\alpha$  e  $\beta$  onde a banda  $\alpha$  ou Q (0,0) é a de menor energia e a banda  $\beta$  ou Q(1,0) é a de maior energia.

Na Figura 13 é possível observar os espectros registrados durante a síntese da porfirina base livre neutra [H<sub>2</sub>(TDCPP)]. Na Figura 13a observa-se na mistura inicial da síntese uma banda em 261 nm característica do composto cíclico porfirinogênio formado pela reação de ciclização dos grupos pirrol com os grupos aldeído catalisada por  $\text{EtBF}_3$  [261]. Nesta etapa foi identificado visualmente o aparecimento de cor vermelha na mistura de reação, devido a formação do anel macrocíclico.

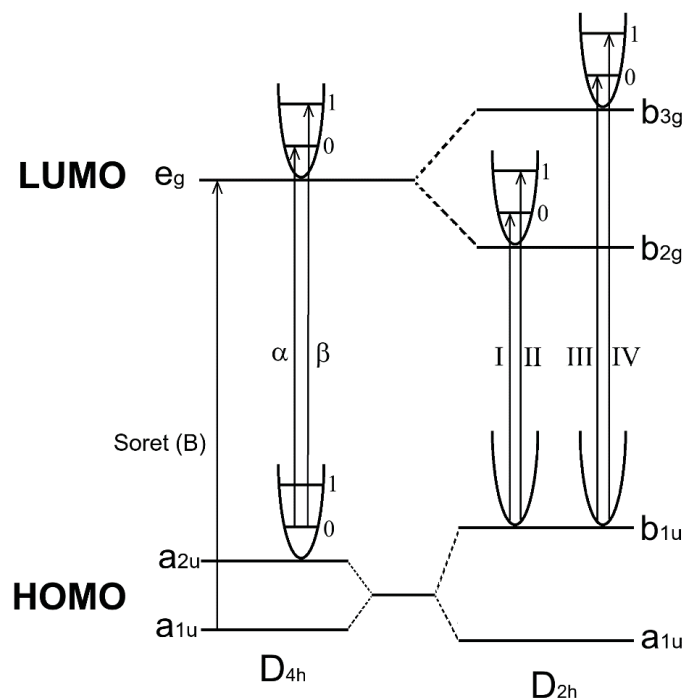


Figura 13. Representação do diagrama de níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO para uma porfirina em simetria D<sub>2h</sub> e metaloporfirina em simetria D<sub>4h</sub>, com indicação das possíveis transições eletrônicas. Adaptado de [256].

Depois de 2 horas de reação, adicionou-se o reagente DDQ responsável pela oxidação do porfirinogênio à porfirina. A porfirina resultante da síntese apresentou o espectro apresentado na Figura 14b que mostra as bandas típicas (Soret e Q) da porfirina no solvente clorofórmio.

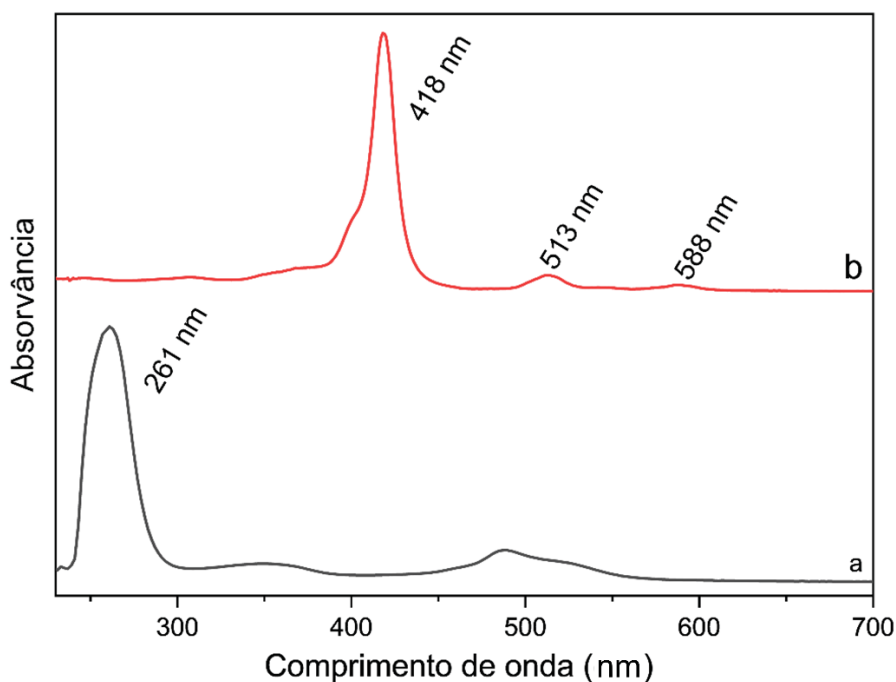


Figura 14. Espectros qualitativos de UVVIS em clorofórmio do porfirinogênio obtido durante a síntese da porfirina (a) e da porfirina base livre neutra [H<sub>2</sub>(TDCPP)] (b).

Observa-se a presença da banda Soret em 418 nm, caracterizada pela sua alta intensidade, e atribuída à transição eletrônica  $a_{1u} \rightarrow e_g$  e as 4 bandas Q na região do visível sendo duas de maior intensidade em 513 nm ( $Q_{IV}$ ) e 588 nm ( $Q_{II}$ ) e duas de menor intensidade próxima de 550 nm ( $Q_{III}$ ) e acima de 600 nm ( $Q_I$ ), atribuídas à transições de menor energia do orbital  $b_{1u}$  para os estados vibracionais eletrônicos  $b_{2g}$  e  $b_{3g}$  [262].

É possível identificar o tipo do espectro como *phyllo* [105] pela intensidade relativa das bandas Q, em que  $Q_{IV}$  (513 nm) é maior do que  $Q_{II}$  (588 nm), típico de compostos porfirínicos *meso* substituídos e frequentemente com substituintes eletronegativos nos grupos fenilas, como é o caso da  $[H_2(TDCPP)]$  sintetizada [105,261,263–265].

A porfirina base livre neutra  $Na_4[H_2(TDCSPP)]$  também foi analisada por FTIR (Figura 15). Observa-se no espectro as bandas características das ligações presentes no anel porfirínico (fenílicos e pirrólicos) correspondentes a estiramentos das ligações C=C em  $1426\text{ cm}^{-1}$  e  $966\text{ cm}^{-1}$ , deformações axiais das ligações R-CH-R em  $1426\text{ cm}^{-1}$ , deformações no plano para C-H em  $1190\text{ cm}^{-1}$  e fora do plano em  $878\text{ cm}^{-1}$ ,  $804\text{ cm}^{-1}$ ,  $776\text{ cm}^{-1}$  e  $712\text{ cm}^{-1}$  das ligações HC=CH trans C-H [263,265].

Além disso, é possível observar a presença de bandas características de deformação axial das ligações N-H em  $3317\text{ cm}^{-1}$ , deformação angular simétrica em  $1556\text{ cm}^{-1}$  e deformações axiais de C-N em  $1342\text{ cm}^{-1}$ .

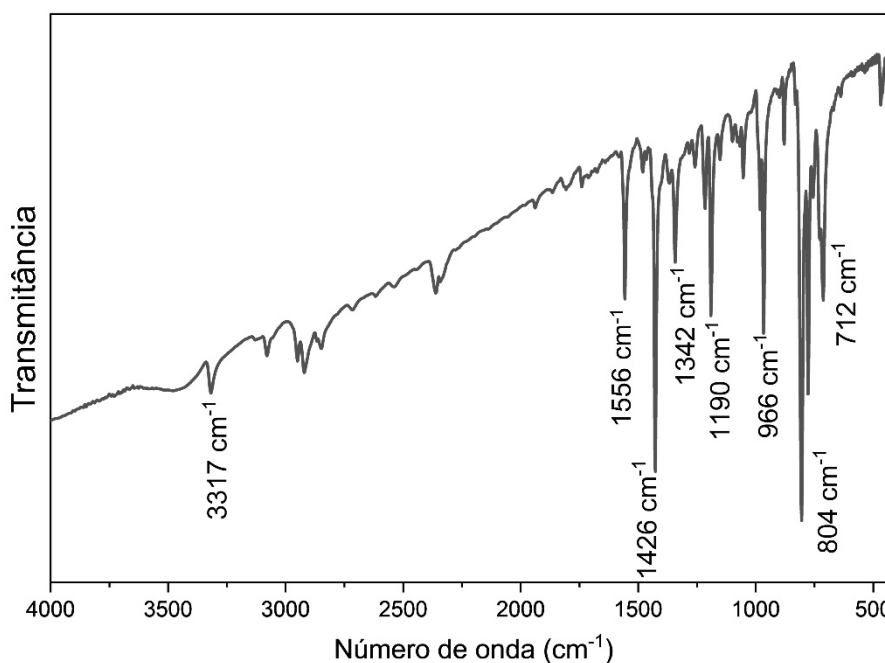


Figura 15. Espectro de FTIR em pastilhas de KBr da porfirina base livre neutra  $[H_2(TDCPP)]$ .

Foram realizadas as análises de RMN de  $^1\text{H}$  da  $[H_2(TDCPP)]$  para identificação dos átomos de hidrogênio presentes na estrutura porfirínica (Figura 16).

Para os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  da  $[\text{H}_2(\text{TDCPP})]$  (Figura 16) feitos em clorofórmio, observam-se um singlete em 8,67, um multipletto em 7,9–7,6 e em singlete em -2,55 ppm correspondentes aos átomos de hidrogênio pirrólicos, ao acoplamento de sinais dos átomos de hidrogênio fenílicos na posição *meso* e *para* e aos átomos de hidrogênio amínicos do centro da porfirina. Observa-se, pela normalização da área dos sinais dos átomos de hidrogênio pirrólicos para 8, que a área dos sinais dos átomos de hidrogênio *meso* e *para* fenílico indicam a existência dos 12 átomos de hidrogênio dos anéis fenílicos substituintes [10].

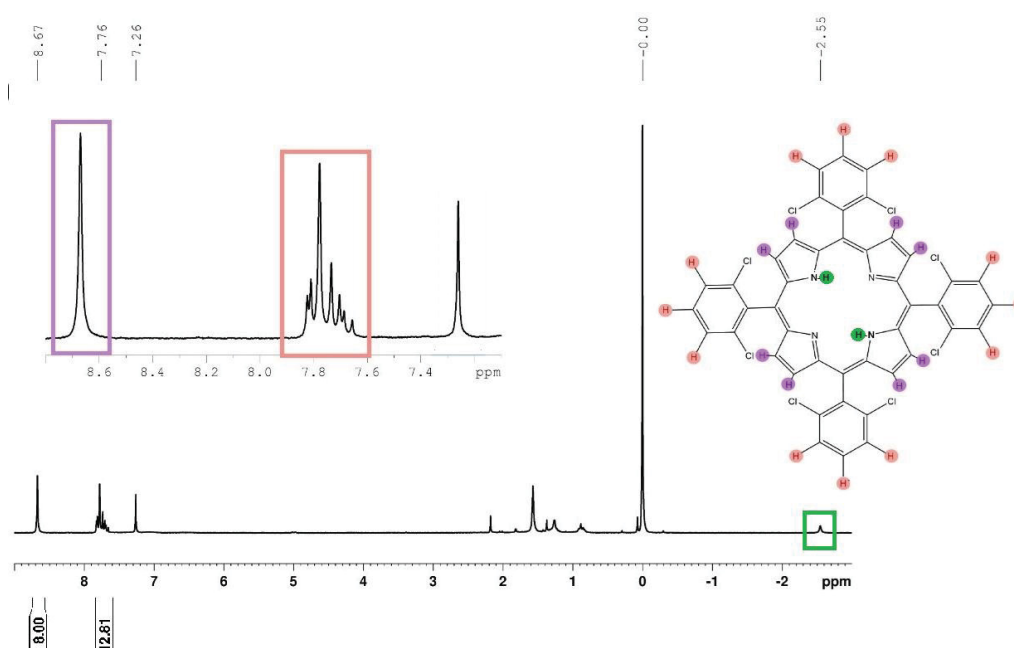
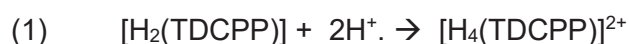


Figura 16. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da porfirina base livre neutra  $[\text{H}_2(\text{TDCPP})]$ .

#### 4.1.2. Preparação da porfirina base livre aniônica $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$

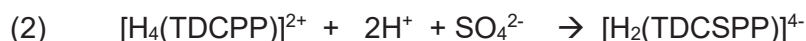
A porfirina  $[\text{H}_2(\text{TDCPP})]$  foi sulfonada a partir do refluxo em ácido sulfúrico concentrado, seguindo o método reportado por Turk e Ford [253], formando a porfirina base livre aniônica  $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$  que é apresentada na Figura 17.

Durante a reação de sulfonação, observou-se a mudança de cor da solução de porfirina que, inicialmente era roxa, para verde, indicando a protonação dos nitrogênios imínicos do centro do anel gerando duas cargas positivas (Equação 1).



Após o tempo de reação e a neutralização com solução de NaOH até pH 7,0, observou-se a mudança de cor da solução de verde para marrom avermelhado, indicando a

desprotonação de dois átomos de nitrogênio imínicos e a formação da  $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$  (Equação 2).



A sulfonação também é caracterizada pela progressiva mudança de solubilidade da porfirina, sendo o composto sulfonado solúvel em água enquanto o composto neutro solúvel em diclorometano.

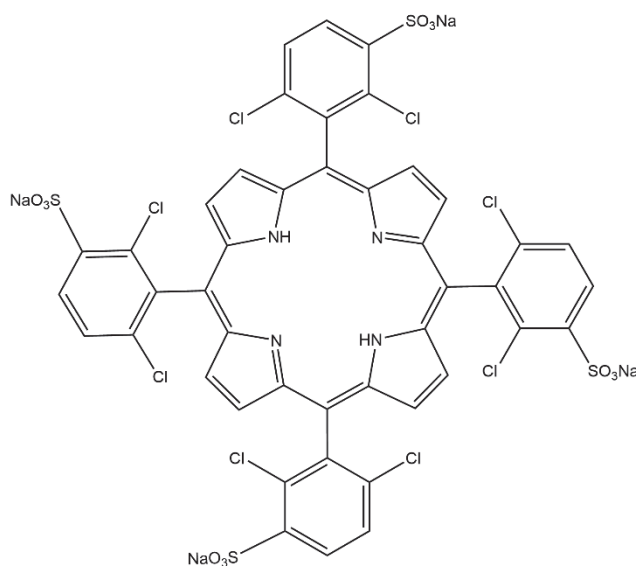


Figura 17. Representação estrutural da porfirina base livre aniônica  $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$ .

Após reação de neutralização e purificação, a solução de reação foi analisada por espectroscopia UVVIS (Figura 18).

A porfirina tetrassulfonada aniônica apresenta perfil espectral (Figura 18) semelhante a porfirina neutra com banda Soret em 418 nm atribuída a transição eletrônica  $a_{1u} \rightarrow b_{2g}$  e duas bandas Q mais intensas em 513 nm e 589 nm de transição  $b_{1u}$  para os estados eletrônicos vibracionais  $b_{2g}$  e  $b_{3g}$ . Mudança no esqueleto porfirínico como a inserção dos grupamentos sulfonados volumosos que são retiradores de densidade eletrônica do anel porfirínico, podem causar um deslocamento de comprimento de onda visualizado principalmente na banda Soret [118,256,266].

A porfirina aniônica tetrassulfonada foi analisada por FTIR (Figura 19). Assim como observada na espectroscopia da porfirina base livre neutra, para a  $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$  também são identificadas bandas de deformações no plano para C-H em  $1203 \text{ cm}^{-1}$ , de estiramentos das ligações C=C em  $975 \text{ cm}^{-1}$  e das ligações HC=CH trans C-H em  $819 \text{ cm}^{-1}$ , além das e deformações axiais de C-N em  $1379 \text{ cm}^{-1}$  [263,265].

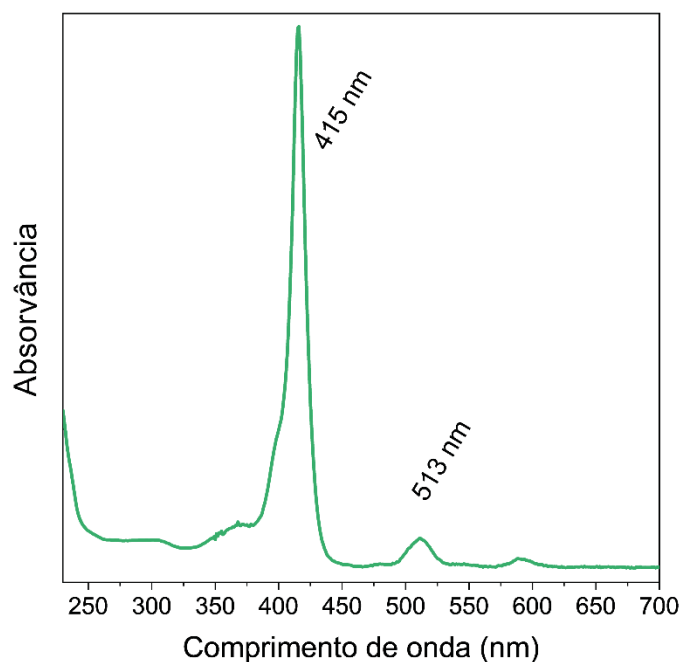


Figura 18. Espectro qualitativos de UVVIS em água da porfirina base livre aniônica  $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$ .

Ainda é possível identificar bandas de estiramento simétrico e assimétrico de ligações O-S=O do sulfonato em  $663 \text{ cm}^{-1}$  e  $1132 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, o que indica a inserção dos grupos sulfonato na estrutura do anel macrocíclico. Além disso, são observadas bandas em  $3320 \text{ cm}^{-1}$  e  $1640 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a deformações no plano de ligações O-H de água que foram adsorvidas pela porfirina que se torna mais higroscópica após a reação de sulfonação.

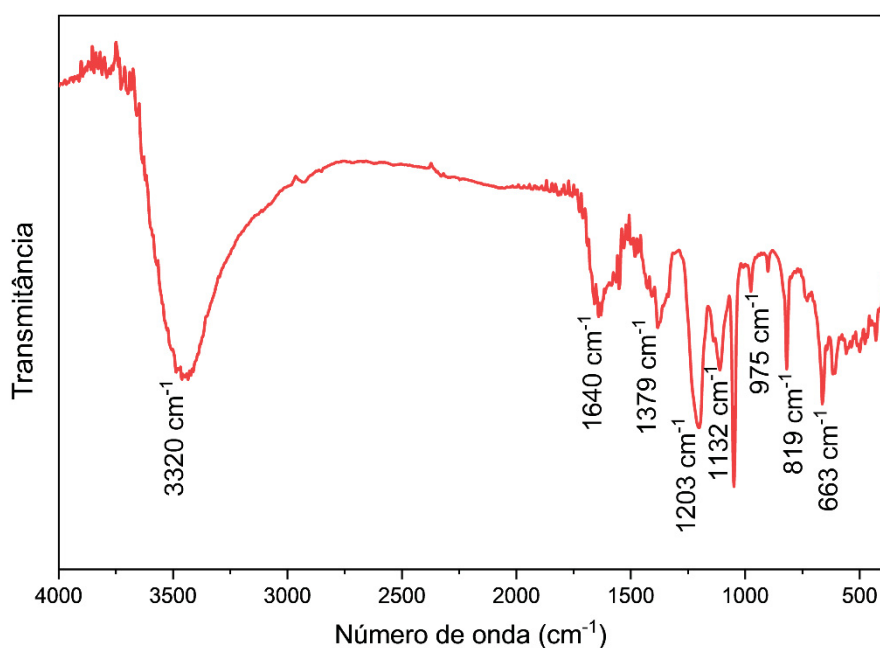


Figura 19. Espectro de FTIR em pastilhas de KBr da porfirina base livre aniônica  $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$ .

Para melhor caracterização da  $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$  e investigação da síntese da porfirina e de sua posterior sulfonação, foram ainda realizadas as análises de RMN desses materiais (Figura 20).

Para os espectros de RMN da  $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$  (Figura 20) feitos em dmsO, foi observado um singleto em 8,68, um multiplete em 8,55–8,30, um multiplete em 8,10 – 7,85 e um singleto em -2,71 ppm correspondentes aos H pirrólicos, H fenílicos da posição *meso*, H fenílico da posição *para* e H amínicos do centro da porfirina. Observa-se, pela normalização da área dos H pirrólicos para 8, que a área dos H *para* fenílico é de 4,38 e dos H *meso* fenílicos é de 4,53, que, em comparação a porfirina  $[\text{H}_2(\text{TDCPP})]$ , indica que após a reação de sulfonação, um dos átomos de hidrogênio da posição *meso* de cada anel fenílico foi substituída por um sulfonato ( $\text{SO}_3^-$ ), corroborando as análises de UVVIS e de FTIR que indicam que a porfirina está sulfonada.

Observa-se ainda, na análise de RMN da porfirina  $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$ , que os sinais dos H pirrólicos e fenílicos apresentam picos pouco definidos, característica do próprio composto que pode possuir diferentes atropoisômeros que resultam em diferentes interações entre os átomos de H da porfirina e sinais com divisões nas regiões de máxima intensidade do sinal.

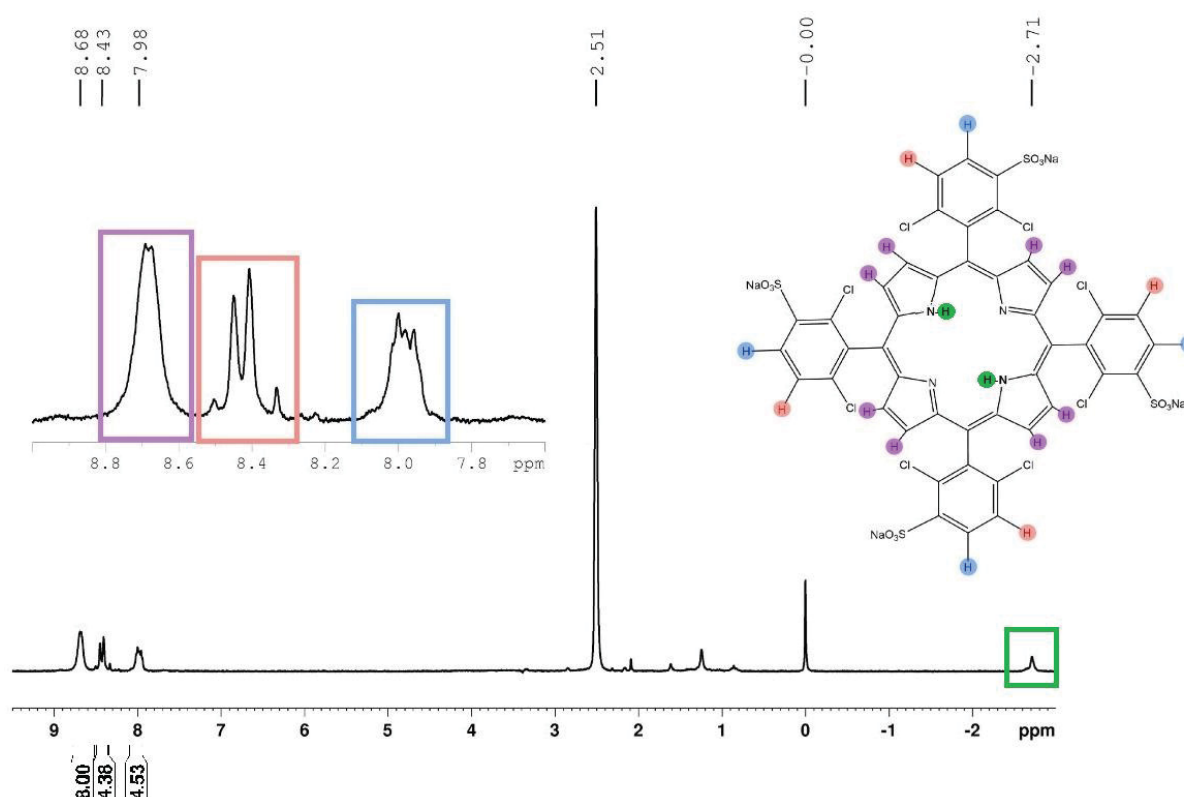


Figura 20. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em dmsO da porfirina base livre aniônica  $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$ .

#### 4.1.3. Metalação da porfirina base livre aniônica $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$ com íons de $\text{Mn}^{3+}$

A metalação da porfirina base livre tetrassulfonada  $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$  com íons de manganês(II) para a produção do complexo  $[\text{Mn}^{3+}(\text{TDCSPP})]^{4-}$  foi baseada no método de Adler e Longo [255] utilizando o sal de acetato de manganês(II) resultando na formação da porfirina metalada com íons de manganês(III) contendo como ligante axial o íon acetato (Figura 21).

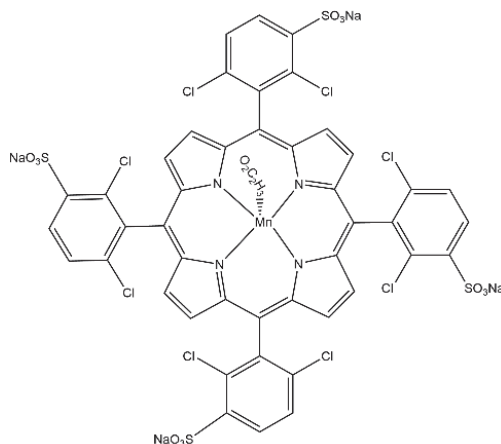


Figura 21. Representação estrutural da metaloporfirina  $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDCSPP})]$ .

Os íons de acetato são utilizados na reação de metalação como uma base de Bronsted-Lowry, os quais desprotonam os átomos de nitrogênio do centro do anel da porfirina que conseqüentemente se coordenam ao íon metálico.

A reação de metalação da porfirina base livre aniônica sulfonada também foi acompanhada por UVVIS (Figura 22). Foi observado no espectro da solução de reação ao final da reação de metalação empregando o sal de acetato de manganês (II), que a relação de intensidade/absorbância entre a banda Soret da porfirina base livre sulfonada (em 415 nm) e da MP (em 465 nm) chegou a um valor máximo e permaneceu constante, sugerindo que a reação de metalação encontrava-se em equilíbrio. Após isso, o sistema foi aberto ao ar para promover a total oxidação do  $\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$  sendo que o espectro UVVIS registrado mostrou apenas características da  $\text{Mn}^{3+}\text{P}$ . O sólido resultante da metalação foi purificado por coluna cromatográfica de sílica e de Sephadex, visto ser essa fase estacionária adequada a separação da  $\text{MnP}$  do sal de manganês adicionado em excesso ao meio.

Quando a porfirina é coordenada aos íons metálicos formando a metaloporfirina, ocorre o aumento de simetria da molécula passando de  $\text{D}_{2h}$  para  $\text{D}_{4h}$  [267]. Além disso, como o tamanho do íon de  $\text{Mn}^{3+}$  é compatível com a cavidade do anel porfirínico (entre 60 a 70 pm) o íon metálico fica bem ajustado a cavidade do anel os nitrogênio e o metal devem ficam no mesmo plano e deve-se esperar um maior caráter covalente nas ligações entre  $\text{Mn-N}$ , causando uma maior interação dos orbitais atômicos do metal com o orbital de maior energia

HOMO da porfirina [268–270]. Sendo assim, a macromolécula é mais estabilizada, o que reduz a energia do orbital HOMO, enquanto o orbital de menos energia não ocupado, LUMO, não altera sua energia. Como consequência, como já explicado, muda-se as simetrias dos orbitais HOMO ( $a_{1u}$  e  $a_{2u}$ ) e LUMO ( $e_g$  duplamente degenerados) em relação ao ligante porfirina.

Sabendo disso, a transição eletrônica nesse composto de coordenação referente a Banda Soret, ocorre entre os orbitais  $a_{1u}$  e  $e_g$  ( $a_{1u} \rightarrow e_g$ ) gerando bandas espectroscópicas com deslocamento batocrômico no caso da manganês(III) porfirina.

Esse deslocamento para maiores comprimentos de onda pode ser identificado na banda Soret encontrada em 464 nm ( $\epsilon = 4,48 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), para a metaloporfirina  $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDCSPP})]$  indicando a metalação da porfirina base livre tetrassulfonada (Figura 22) [262,263].

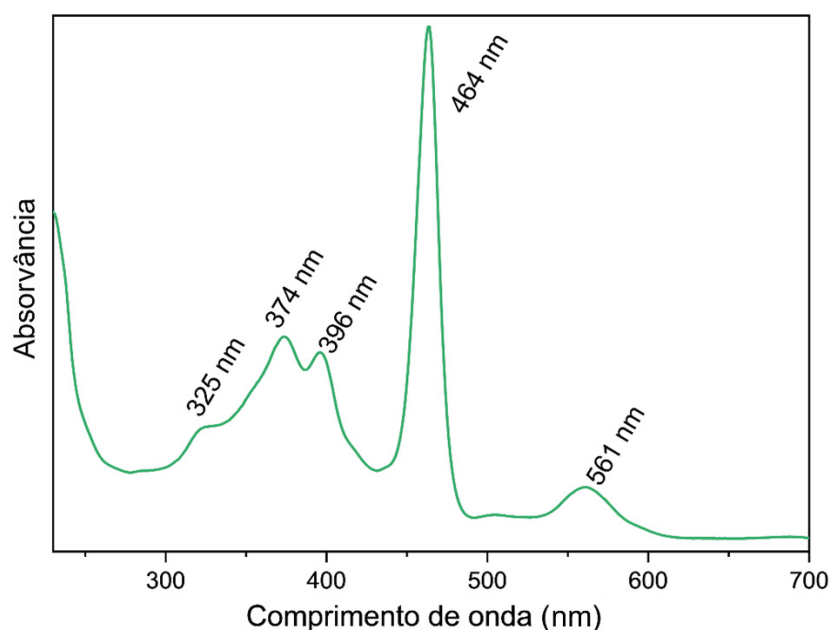


Figura 22. Espectro de UVVIS em ácido acético da metaloporfirina  $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDCSPP})]$ .

A presença da banda  $Q_\beta$  em 561 nm além do ombro próximo de 600 nm referente a banda  $Q_\alpha$ , também corrobora a obtenção da metaloporfirina, já que sua atribuição pode ser devido à transições eletrônicas de entre orbitais de simetria  $a_{2u}$  e estados eletrônicos vibracionais de simetria  $e_g$  [262,263].

Além disso, nos espectros ainda podem ser observadas bandas em 325 nm, 374 nm e 396 nm, atribuídas à transferência de carga ligante-metal (TCLM) indicando a obtenção de uma porfirina metalada [9,21–24].

A análise de FTIR da metaloporfirina (Figura 23) apresenta as bandas de deformações axiais de  $\text{R}'\text{-CH-R}''$  em  $1416 \text{ cm}^{-1}$  como apresentaram as porfirinas base livre neutra e aniônica (tetrassulfonada).

Além dessas bandas já citadas, é possível observar no espectro da  $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDCSPP})]$  bandas características das vibrações de ligações O-S=O dos grupos sulfonato em 661, 1057, e 1207  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em 3320  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a deformações no plano de ligações O-H de água adsorvidas.

Nos espectros FTIR também são identificadas bandas em 1562 e 1416  $\text{cm}^{-1}$  característicos de estiramentos simétrico e assimétrico das ligações O-C=O do acetato que se encontra como ligante axial [263].

Ambas as análises espectroscópicas de UVVIS e FTIR sugerem a obtenção do complexo metalado com manganês(III).

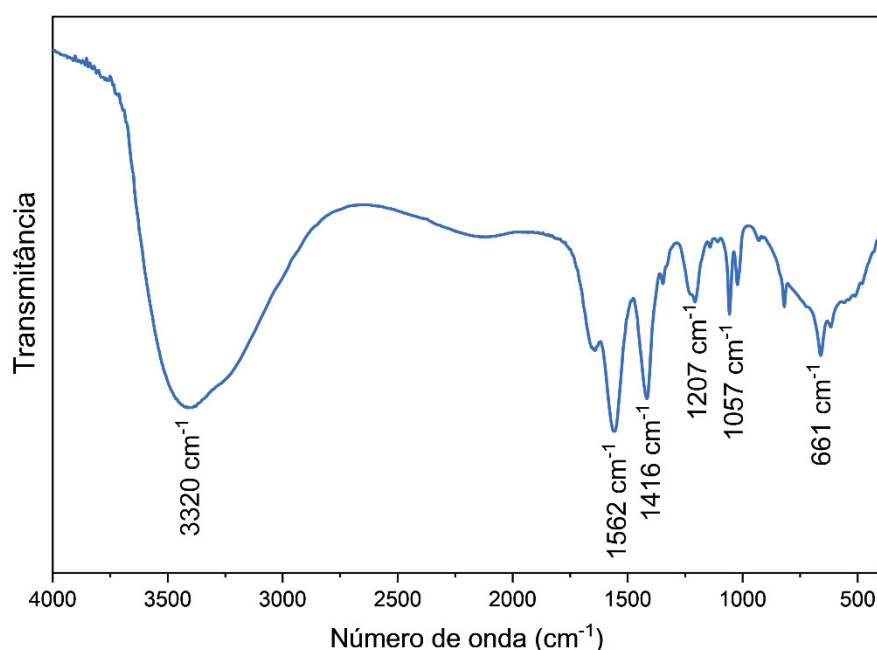


Figura 23. Espectro de FTIR em pastilhas de KBr da metaloporfirina  $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDCSPP})]$ .

#### 4.2. Preparação dos Hidróxidos Duplo Lamelares (HDL) bi e trimetálicos

Foram feitas duas preparações de HDL cujos detalhamentos experimentais estão descritos nas Tabelas 3 e 4.

Para a primeira preparação dos HDL bimetálicos e trimetálicos (códigos HDL1 a HDL5, Tabela 3) inicialmente foi empregado o método de co-precipitação em pH crescente [155] que consistiu em adicionar a um reator de vidro uma mistura dos sais metálicos de íons de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Na}^{1+}$  dissolvida em água desionizada e decarbonatada, mantendo a solução sob agitação mecânica e atmosfera de  $\text{N}_2$  enquanto foi gotejada uma solução de  $\text{NaOH}$  ( $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ ) vagorosamente até o pH de 9,0.

A fim de se verificar a cristalinidade dos materiais por duas rotas sintéticas diferente foi realizada a tentativa de centrifugação de metade da solução proveniente da síntese logo

após o alcance do pH desejado e com a outra metade, foi realizado o procedimento de amadurecimento de Ostwald, [257,258] conforme o que foi sugerido por Sotiles [152].

Segundo os estudos de Li *et al.* [258], em hidróxidos duplo lamelares, o amadurecimento de Ostwald influencia no crescimento lateral do composto lamelar que aumenta o tamanho de partícula e diminui as taxas de solubilização do composto. Esse efeito é seguido pelo crescimento de espessura da lamela por mecanismo de fixação de partículas orientadas àquelas partículas maiores já encontradas na solução, tornando os cristais cada vez maiores e menos solúveis, favorecendo o equilíbrio de dissolução do sistema [258]. Como consequência desse crescimento lateral e de espessura das lamelas as partículas tornam-se mais cristalinas e, o material final, com maior homogeneidade.

Com os sólidos das duas rotas sintéticas, registrou-se medidas de difração de raios X das amostras preparadas nas diferentes composições de íons dos metais para se verificar os resultados de cristalinidade dos compostos preparados (Figura 24).

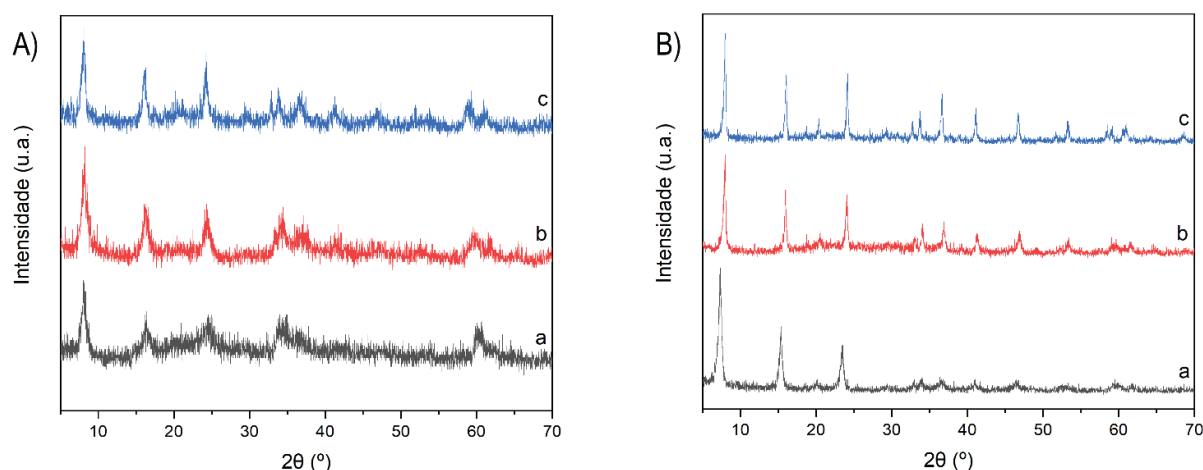


Figura 24. Difratoogramas dos sólidos de HDL sintetizados sem (A) e com amadurecimento de Ostwald (B) para HDL2 (a), HDL3 (b) e HDL4 (c), conforme nomenclatura da Tabela 3.

Os resultados dos difratogramas apresentados na Figura 24 sugerem que a melhor rota para se obter um material mais cristalino e possivelmente mais homogêneo, é aquela utilizando o envelhecimento de Oswald, dado os sólidos apresentarem os picos típicos referentes ao material lamelar mais finos e bem definidos (Figura 24B).

Novas medidas de DRX foram realizadas para os sólidos HDL1 a HDL5 obtidos de acordo com a Tabela 3 utilizando um diferente preparo de amostras para a análise. Nesta segunda preparação, uma quantidade de material foi dispersa em água desionizada decarbonatada e a dispersão resultante foi pingada sob placa de vidro para que ocorresse a secagem lenta do material, que é depositado de forma preferencial horizontalmente no porta-amostra, intensificando os picos basais nos difratogramas. Os difratogramas resultantes desta forma de preparação de amostra (Figura 25) apresentaram picos finos e bem definidos que podem indicar alta cristalinidade dos compostos.

Os difratogramas das amostras de HDL1 a HDL5 sintetizadas (Tabela 3) foram comparados com o padrão difratométrico da Shigaita, sendo os picos (00 $l$ ) identificados e indexados na Figura 25 [152,271,272]. Além disso, os difratogramas também foram comparados aos padrões difratométricos dos possíveis óxidos resultantes dos respectivos íons metálicos empregados nas sínteses e não foram identificados picos provenientes dos ZnO, MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sugerindo que os materiais preparados estão isentos de óxidos e que apenas a fase lamelar semelhante a Shigaita foi obtida para todos os sólidos preparados [271,272].

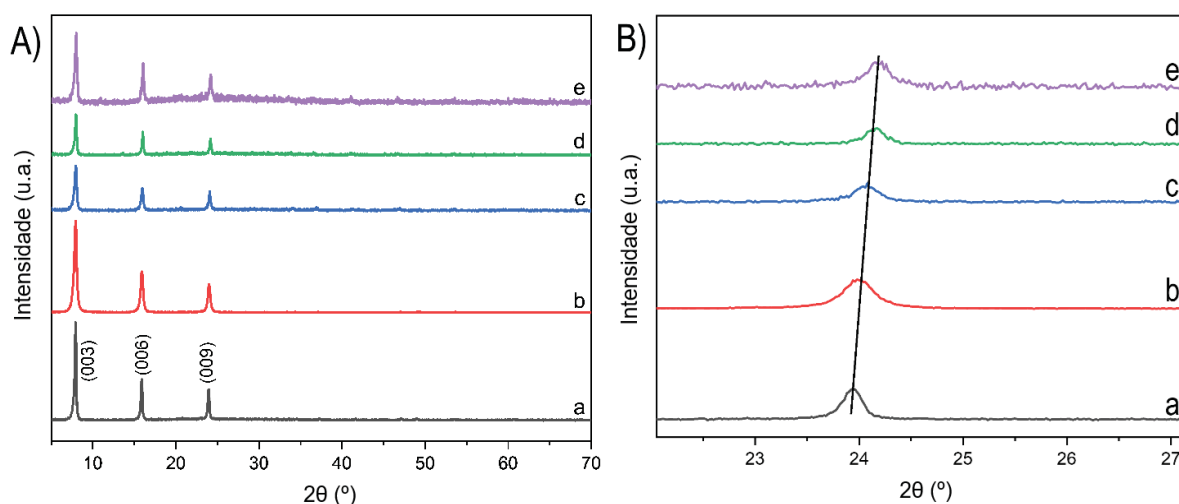


Figura 25. Difratogramas dos sólidos de HDL sintetizados (A) HDL1 (a), HDL2 (b), HDL3 (c), HDL4 (d) e HDL5 (e). Ampliação dos difratogramas no eixo x do pico basal (009) (B).

A distância basal dos HDL1 a HDL5 (Tabela 5) foi calculada pela lei de Bragg (Equação 3),

$$(3) \quad n \lambda = 2 d \sin \theta$$

Onde:  $n$  é o número inteiro correspondente ao pico,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X,  $d$  é a distância basal, neste caso, e  $\theta$  é metade do ângulo de difração.

Tabela 5. Distância basal dos sólidos de HDL preparados na primeira síntese (Tabela 3) calculadas pela Lei de Bragg e comparação com a literatura [152].

Amostra	Distância basal HDL1 a HDL5 (Å)	Distância basal (Å) [152]
HDL1	11,15	11,15
HDL2	11,13	11,11
HDL3	11,09	11,09
HDL4	11,05	11,04
HDL5	11,04	11,03

Baseando-se nos picos (009) indexados (Figura 25A) a distância basal resultaram em aproximadamente 11 Å, distância basal característica da distância de uma lamela a outra, intercalados por clusters (compostos por íons sódio solvatados por moléculas de águas e íons sulfatos), dos HDL do tipo *Shigaita* [152–154,156], conforme ilustrado na Figura 7.

Nos difratogramas apresentados na Figura 25 observa-se uma redução progressiva da distância basal dos materiais analisados, caracterizados pelo progressivo deslocamento dos picos basais para maiores valores de  $2\theta$ , conforme se tem a substituição do íon  $Zn^{2+}$  pelo íon  $Mn^{2+}$ , nos materiais preparados (Figura 25B). Isso pode ser racionalizada por meio da Lei de Vegard e os raios iônicos efetivos dos metais da lamela [273-275].

Segundo Mohammadi e colaboradores [273] íons de manganês bivalente em materiais lamelares, possuem orientação octaédrica com seis hidroxilas e ocupação eletrônica para os elétrons  $d^5$  em configuração spin-alto [273]. Portanto, em número de coordenação igual a 6 e spin-alto, o manganês possui um raio efetivo iônico de 0,83 Å, enquanto o íon  $Zn^{2+}$  nas mesmas condições apresenta raio iônico efetivo de 0,74 Å e o alumínio de 0,53 Å [275].

Por sua vez, a Lei de Vegard sugere que existe uma relação linear entre os parâmetros do cristal com a concentração de metais do material, neste caso, de íons de  $Zn^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  [275]. No caso destes difratogramas (Figura 25) são observados apenas picos basais, cujo picos (00 $l$ ) indicam a distância  $c$  de empilhamento. Para esses valores, quanto maior o grau de substituição de íons de  $Zn^{2+}$  por íons de  $Mn^{2+}$  na lamela, observa-se uma diminuição da distância basal. Uma hipótese para a diminuição desta distância basal diz respeito a fatores de interação entre a lamela e os ânions no espaço interlamelar, como por exemplo as interações eletrostáticas, que ficam mais fortes com uma maior quantidade de átomos de Mn na lamela, favorecendo a aproximação dessas cargas e diminuindo o espaço interlamelar, conseqüentemente, a distância basal.

Os materiais preparados também foram analisados por FTIR (Figura 26). Os espectros apresentam bandas típicas de estiramento das ligações O-H em  $3420\text{ cm}^{-1}$  da lamela e das moléculas de água de hidratação de adsorção e intercalação. As bandas em  $1670\text{ cm}^{-1}$  são atribuído à vibração angular das moléculas de  $H_2O$  [152,265].

As bandas intensas identificadas em  $1100$  e  $1155\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a vibrações angulares assimétricas  $\nu_3$  das ligações S-O do sulfato intercalado, fracas em  $960\text{ cm}^{-1}$  provenientes das vibrações angulares  $\nu_1$  e bandas médias em  $620\text{ cm}^{-1}$  de vibrações  $\nu_4$ . As bandas citadas indicam a orientação tetraédrica dos sulfatos intercalados que, evidenciado pelo deslocamento dessas bandas para menor número de onda conforme ocorre a substituição de zinco por manganês, indica mudança da composição química dos domínios lamelares combinado a distorções do tetraedro causada pelas diferentes interações do sulfato com determinados metais da lamela [152,263].

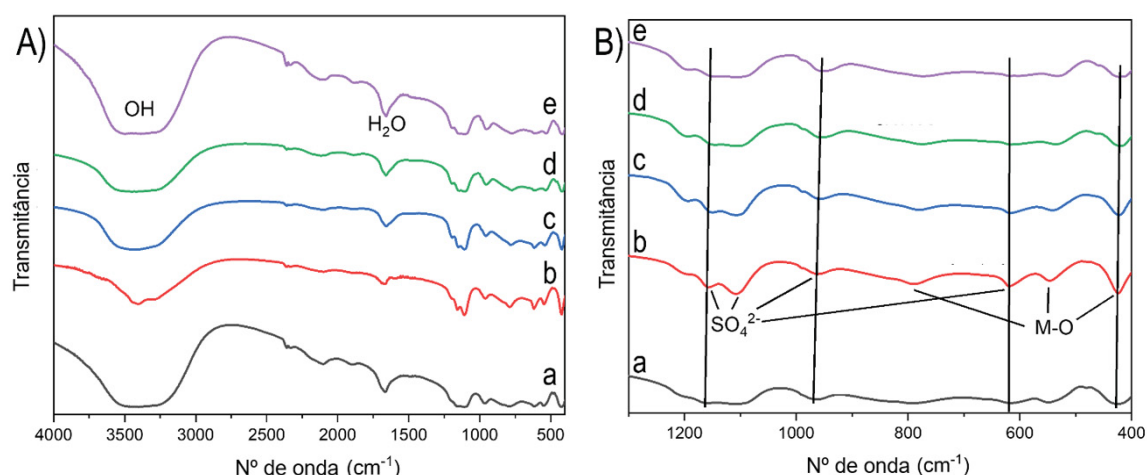


Figura 26. Espectros de FTIR dos sólidos de HDL sintetizados (A) HDL1 (a), HDL2 (b), HDL3 (c), HDL4 (d) e HDL5 (e). Ampliação dos espectros no eixo x (B).

Esse fator de deslocamento das bandas relacionadas as ligações entre enxofre e oxigênio do sulfato e entre o metal e o oxigênio da lamela podem corroborar os resultados de diminuição da distância basal, observadas pelos difratogramas Figura 25. Neste caso, os íons  $Mn^{2+}$  da lamela estão, segundo Nakamoto [263] interagindo mais fortemente com os oxigênios do sulfato, gerando um maior caráter de ligação covalente só que de caráter eletrostático, deslocando as bandas para menores números de onda [263].

Bandas de estiramento das ligações M-O são observadas em aproximadamente 794  $cm^{-1}$ , além das bandas em aproximadamente 548 e 427  $cm^{-1}$  que progressivamente diminui número de onda, indicando novamente a interação mais forte com os sulfatos [263]. Ou seja, esses resultados corroboram a diminuição da distância basal observada conforme o aumento de átomos de Mn na lamela, sendo, portanto, explicado pela interação entre os metais da lamela com os sulfatos intercalados.

Os materiais sintetizados também foram analisados por ICP-OES para verificação de composição elementar e os resultados estão apresentados no **Anexo I**. No entanto, como os materiais utilizados para os processos de imobilização das metaloporfirinas envolvem os HDL numerados de 6 a 10, somente as análises de ICP-OES referentes a esses materiais serão discutidos no corpo dessa dissertação.

A fim de se identificar as características de estabilidade térmica das amostras, foram realizadas análises termogravimétricas (ATG) que são apresentados na Figura 27.

Observa-se pela derivada termogravimétrica (DTG) a ocorrência de eventos de perda de massa das amostras entre aproximadamente 58-69 °C e 138-168 °C correspondentes à dois eventos de desidratação dos materiais, provavelmente proveniente de moléculas de água de hidratação e adsorvidas. Esses eventos de desidratação foram seguidos pela perda de massa dos HDL1 a HDL5 entre aproximadamente 226-256 °C relacionadas a desidroxilação

das lamelas, evento típico dessa classe de materiais. Por fim, o último evento de perda de massa observado para os sólidos, foi registrado entre aproximadamente 704-783 °C correspondente a decomposição dos íons sulfatos liberados como  $\text{SO}_3$  [152].

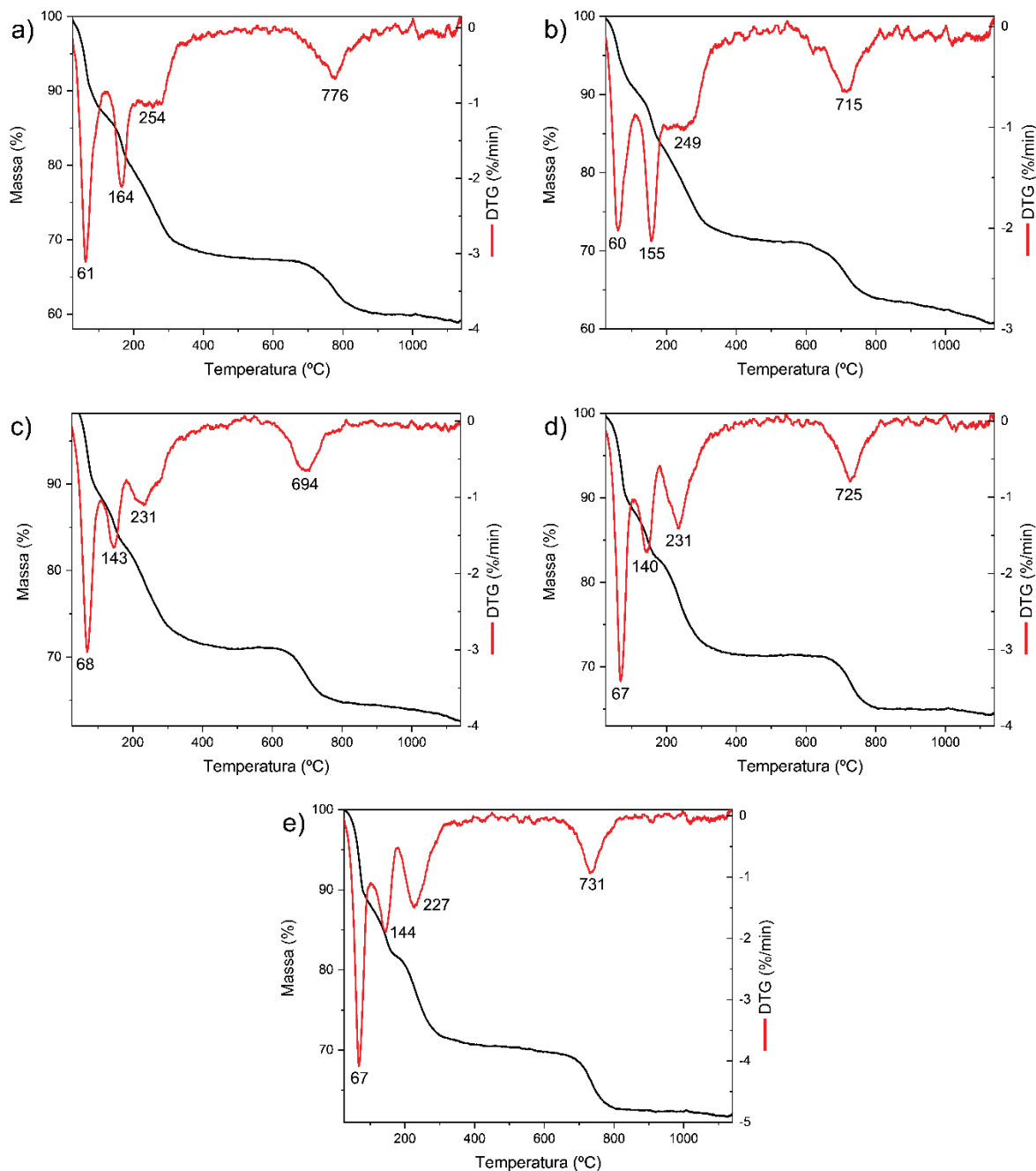


Figura 27. Medidas de ATG das amostras de HDL: HDL1 (a), HDL2 (b), HDL3 (c), HDL4 (d) e HDL5 (e).

A partir dessa análise termogravimétrica foi possível estimar, por meio dos cálculos empregando a curva termogravimétrica em conjunto com o DSC e DTG, a quantidade de moléculas de água de hidratação e adsorvidas nos sólidos preparados (Tabela 6).

Tabela 6. Temperaturas e porcentagens relacionadas com os eventos de perda de massa dos sinais identificados nos DTG das amostras de HDL1 a HDL5.

Composto	Desidratação (°C/%)	Desidroxilação (°C/%)	Degradação de sulfato (°C/%)	Resíduo observado (°C/%)	Resíduo esperado (%) <sup>*</sup>	Moléculas de água
HDL1	186,14 / 19,17	447,23 / 12,41	1124,59 / 9,00	1124,59 / 58,88	60,47	13,56
HDL2	185,88 / 16,49	466,93 / 12,14	1130,81 / 10,69	1130,81 / 60,68	58,20	10,78
HDL3	182,27 / 17,41	486,91 / 11,70	1142,27 / 8,31	1142,27 / 62,59	55,52	11,27
HDL4	180,28 / 17,42	487,01 / 11,34	1127,18 / 6,98	1127,18 / 64,25	53,19	11,03
HDL5	180,54 / 18,45	449,82 / 11,04	1123,41 / 8,85	1123,41 / 61,66	54,96	11,70

\*Baseado nas fórmulas esperadas derivadas da fórmula geral  $[Zn_{6-x}Mn_xAl_3(OH)_{18}][SO_4)_2Na]$ .

Esses cálculos realizados utilizando a curva termogravimétrica indicaram a presença de cerca de 10,78 a 13,56 moléculas de água por fórmula, dependendo do composto sintetizado, quantidade esperada para esse tipo de material que apresenta, teoricamente, 12 moléculas de água, conforme fórmula esperada mostrada na Tabela 3, derivada da fórmula geral esperada para esses compostos preparados ( $[Zn_{6-x}Mn_xAl_3(OH)_{18}][SO_4)_2Na]$ ).

A partir das curvas da ATG é possível comparar as fórmulas estruturais dos compostos (Tabela 6). Uma comparação entre os resultados de resíduos gerados a partir da fórmula geral esperada anidra dos compostos e os resíduos observados nas análises de ATG, indicam que os valores experimentais e teóricos estão próximos.

Além disso, com os resultados da análise de ATG também é possível calcular a porcentagem do resíduo observado na perda de massa em aproximadamente 1100 °C (Tabela 7).

É possível ainda comparar os resíduos experimentais da ATG com resíduos esperados, calculados segundo a fórmula estrutural anidra esperada para o composto, como descrita na Tabela 3.

Identifica-se na comparação entre as porcentagens de resíduos observados e resíduos calculados pela fórmula estrutural esperada que a diferença dos valores varia de 2 a 7% indicando a potencial proximidade da fórmula real dos compostos com a fórmula esperada para eles.

Os sólidos HDL1 a HDL5 foram analisados por MEV-EDS para um melhor entendimento da morfologia desses materiais (Figura 28) e estimativa da composição elementar (Figura 29), respectivamente.

Nas imagens de MEV (Figura 28) observa-se um padrão hexagonal nas amostras de HDL1 (Figura 28a e f) e HDL5 (Figura 28e e j) que foi observada nos HDL trimetálicos com menos frequência. Observa-se em todos os compostos trimetálicos na imagem aproximada de partículas pequenas da ordem de 1 µm, imagens que podem ser relacionadas a lamelas quebradas pelo processo de moagem após a secagem.

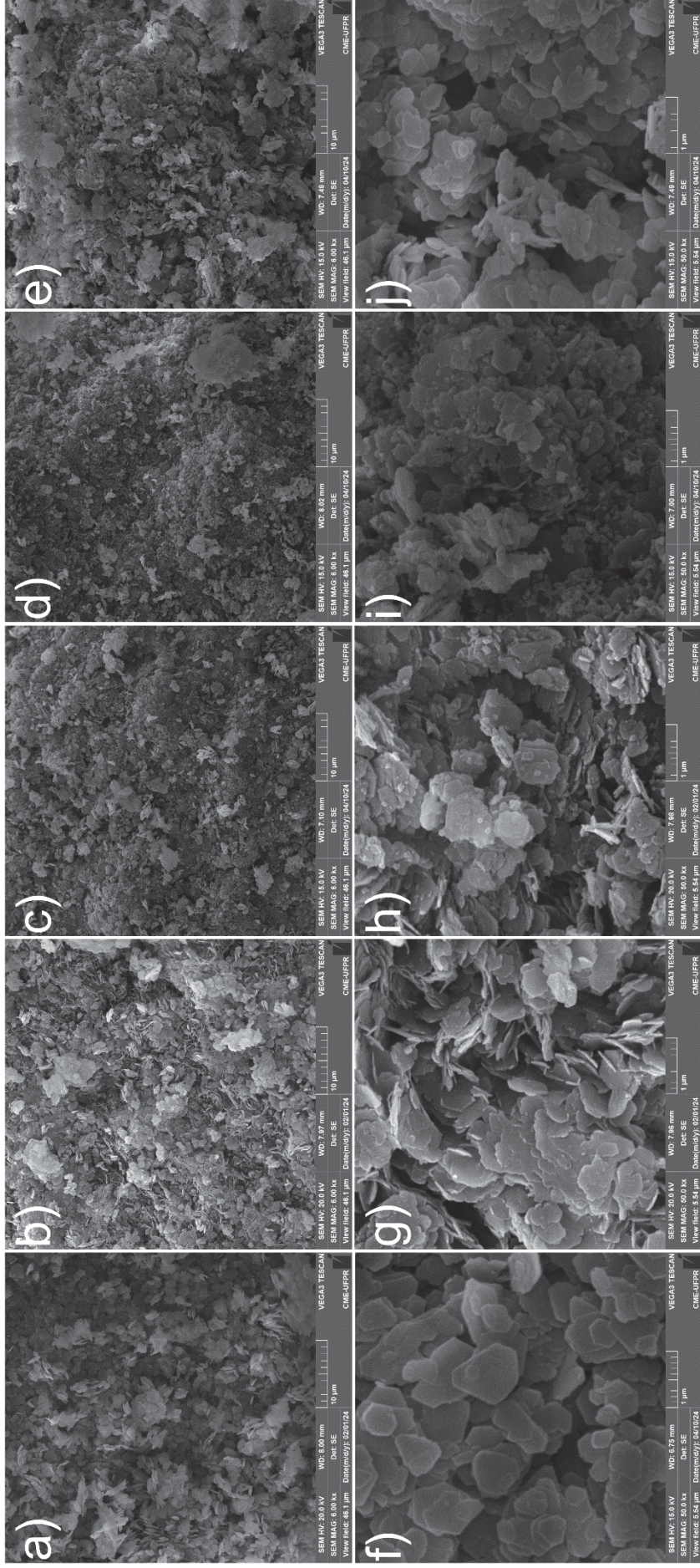


Figura 28. Imagens de MIEV das amostras com magnificação de 10 μm para HDL1 (a), HDL2 (b), HDL3 (c), HDL4 (d) e HDL5 (e) e com magnificação de 1 μm para HDL1 (f), HDL2 (g), HDL3 (h), HDL4 (i) e HDL5 (j).

Os HDL1 a HDL5 também foram analisados por EDS (Figura 29 e **Anexo II**). As imagens mostram os picos característicos dos elementos que são encontrados nos compostos: Mn L $\alpha$ , Zn L $\alpha$ , Na K $\alpha$ , Al K $\alpha$ , S K $\alpha$ , Mn K $\alpha$ , Mn K $\beta$ , Zn K $\alpha$  e Zn K $\beta$ . A partir dos picos Mn K $\alpha$  e Zn K $\alpha$ , observa-se o gradativo aumento e diminuição da intensidade dos picos desses elementos, respectivamente, sendo ausente o manganês no composto HDL1 e o zinco no composto HDL5 como esperado, sendo a intensidade dos picos diretamente relacionada com o grau de substituição de Zn por Mn na lamela dos compostos sintetizados.

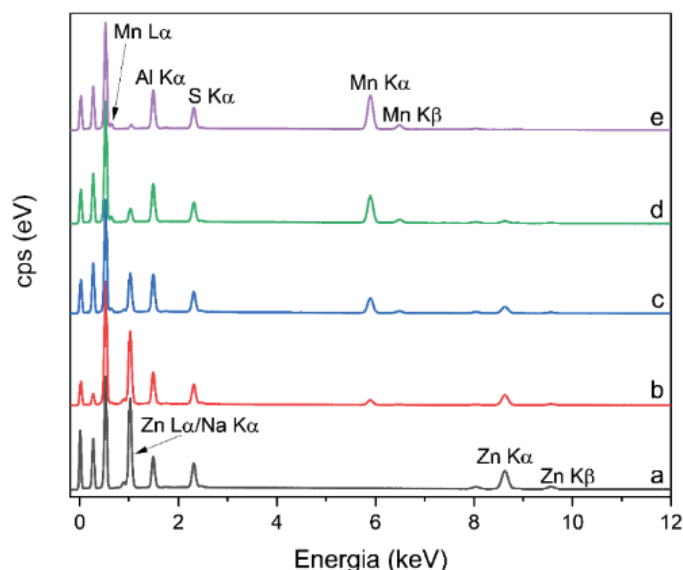


Figura 29. Espectros EDS dos sólidos HDL1 (a), HDL2 (b), HDL3 (c), HDL4 (d) e HDL5 (e).

Também foram realizadas análises de MET/SAED para os compostos sintetizados para identificação de padrões morfológicos e difratométricos das lamelas de cada composto. As imagens de MET (Figura 30 e **Anexo III**) mostram partículas de diferentes morfologias e com maior contraste nas imagens sugerindo a presença de pequenas partículas nos sólidos analisados.

A partir das análises de SAED (**Anexo III**) podem ser observados os padrões de difração característicos de HDL para as lamelas e com as medidas de difrações com padrão indefinidos para as partículas sem forma definida. Isso indica que os sólidos resultantes da primeira síntese dos HDL1 ao HDL5 não possuíram homogeneidade em sua morfologia.

Dado as análises de MET/SAED sugerirem baixa homogeneidade dos materiais preparados, decidiu-se realizar uma nova tentativa de síntese dos materiais HDL bi e trimetálicos, detalhados na Tabela 4 e denominados de HDL6 a HDL10.

Para a síntese desses novos sólidos de HDL (segunda síntese, Tabela 4) foram realizadas modificações experimentais para que fosse analisado o comportamento do crescimento e formação dos materiais em nova condição para formação de um material com maior homogeneidade de partículas. Dentre essas modificações, minimizou-se a interação

com a atmosfera de  $O_2$  controlando-se rigorosamente a atmosfera inerte de  $N_2$  e agitou-se periodicamente as dispersões no processo de amadurecimento de Ostwald, como já mencionado anteriormente [258].

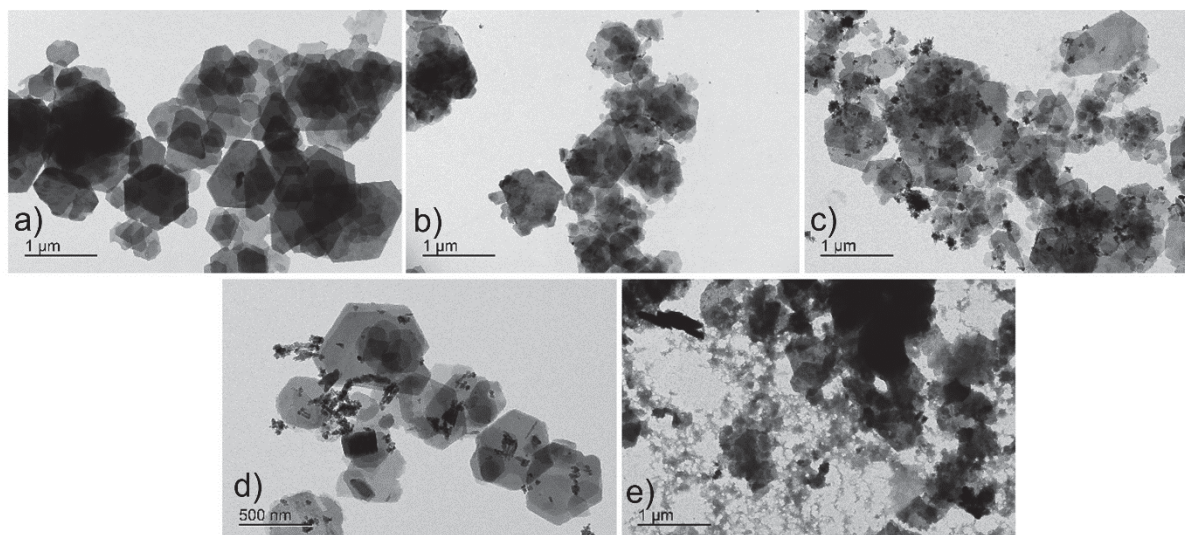


Figura 30. Imagens de MET das amostras de HDL1 (a), HDL2 (b), HDL3 (c), HDL4 (d) e HDL5 (e).

Para uma melhor qualidade nos resultados, os difratogramas das amostras dos HDL6 a HDL10 foram realizados em porta-amostra de alumínio por compactação do pó e como consequência, as análises mostraram melhor definição e apresentaram mais picos não basais como identificado na Figura 31A e 30B.

Os difratogramas foram comparados com o padrão difratométrico da Shigaita sendo os picos (00 $l$ ) identificados na Figura 31A [271]. Além disso, os padrões difratométricos dos possíveis óxidos que poderiam aparecer como contaminantes das sínteses ( $ZnO$ ,  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $Mn_3O_4$  e  $Al_2O_3$ ) resultantes dos respectivos íons metálicos empregados nas reações, também foram usados para comparação. Nos difratogramas dos sólidos HDL6 a HDL10 não foram identificados picos referentes aos subprodutos analisados sugerindo que os materiais preparados estão razoavelmente puros e que o composto apresenta apenas a fase lamelar da Shigaita [271].

A distância basal dos HDL6 a HDL10 (Tabela 7) também foi calculada pela lei de Bragg (Equação 3) baseando-se nos picos (009) indexados (Figura 31A) e resultaram em aproximadamente 11 Å, distância basal característica de materiais lamelares do tipo *Shigaita*, contendo clusters compostos por íons sódio solvatados por moléculas de água e íons sulfato intercalantes [152–154, 156].

Diferentemente dos sólidos preparados na primeira síntese (HDL1 a HDL5), foi observado que as distâncias basais dos sólidos preparados na segunda síntese (HDL6 a HDL10) não diminuíram progressivamente conforme se aumentou a substituição do Zn por Mn. Porém, considerando o erro experimental de 0,01 Å obtido pela utilização do pico em

aproximadamente  $24^\circ$ , ainda assim é observado um valor menor de distância basal para HDL8, HDL9 e HDL10, compostos onde se espera ter mais íons manganês quando comparados a distância basal de HDL6 (HDL contendo apenas Zn/Al) [276,277]. Como já mencionado, com o aumento de íons de  $Mn^{2+}$  na lamela, aumenta-se as forças intermoleculares entre lamela (catiônica) e o ânion sulfato intercalado, o que, por consequência diminui as distâncias basais.

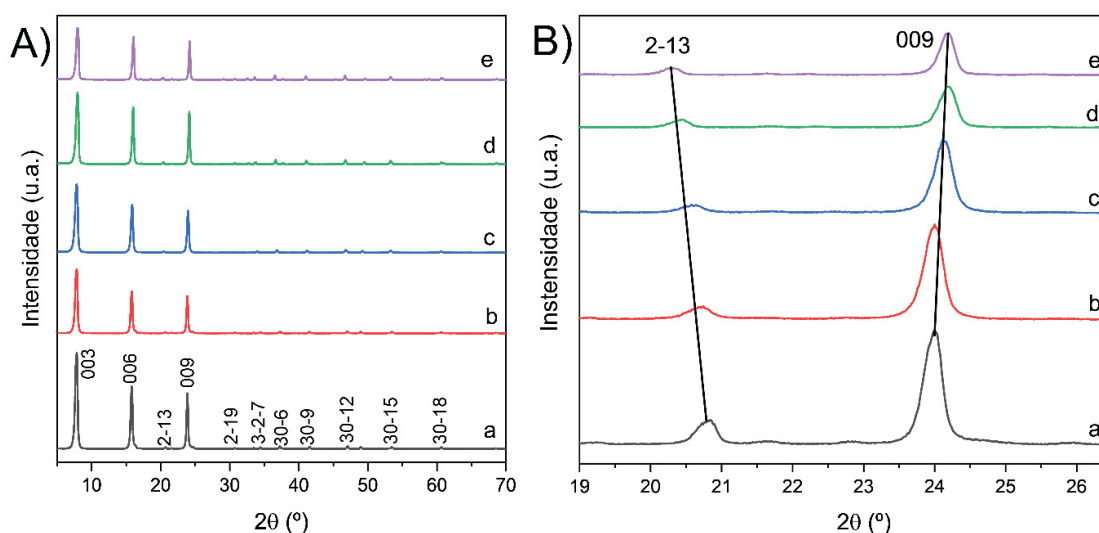


Figura 31. Difratomogramas dos sólidos de HDL sintetizados (A) HDL6 (a), HDL7 (b), HDL8 (c), HDL9 (d) e HDL10 (e). Ampliação dos difratogramas no eixo x do basal no pico (009) (B).

Tabela 7. Distância basal dos sólidos de HDL preparados na segunda síntese (Tabela 4) calculadas pela Lei de Bragg e comparação com a literatura.

Amostra	Distância basal HDL6 a HDL10 (Å)	Distância basal (Å) [152]
HDL6	11,14	11,15
HDL7	11,14	11,11
HDL8	11,06	11,09
HDL9	11,04	11,04
HDL10	11,04	11,03

Como esses difratogramas apresentam picos não basais como observado na Figura 31B pelo pico (2-13) (**Anexo IV**), eles podem ser correlacionados com a Lei de Vegard, já citada anteriormente para os compostos HDL1 a HDL5 [275,278–280]. Neste caso, íons de  $Mn^{2+}$  com maior raio iônico efetivo do que o íon  $Zn^{2+}$  geram um aumento nas distâncias entre metais, evidenciada por todos os picos não basais do difratograma [276,277]. Por essa distância entre os átomos da lamela aumentar, espera-se, portanto, uma diminuição do valor de  $2\theta$ , inversamente proporcional a distância entre os átomos na lamela, para materiais que aumentam a quantidade de átomos de Mn na lamela, como explicado pela Lei de Vegard [275].

Os espectros vibracionais na região do infravermelho (Figura 32) das amostras, apresentam as mesmas bandas típicas encontradas em compostos HDL, como já observados

nos compostos HDL1 a HDL5. Bandas típicas de estiramento das ligações O-H em  $3420\text{ cm}^{-1}$  da lamela e das moléculas de água de hidratação de adsorção e intercalação. As bandas em aproximadamente  $1660\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração angular das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  (Figura 32) [152,265].

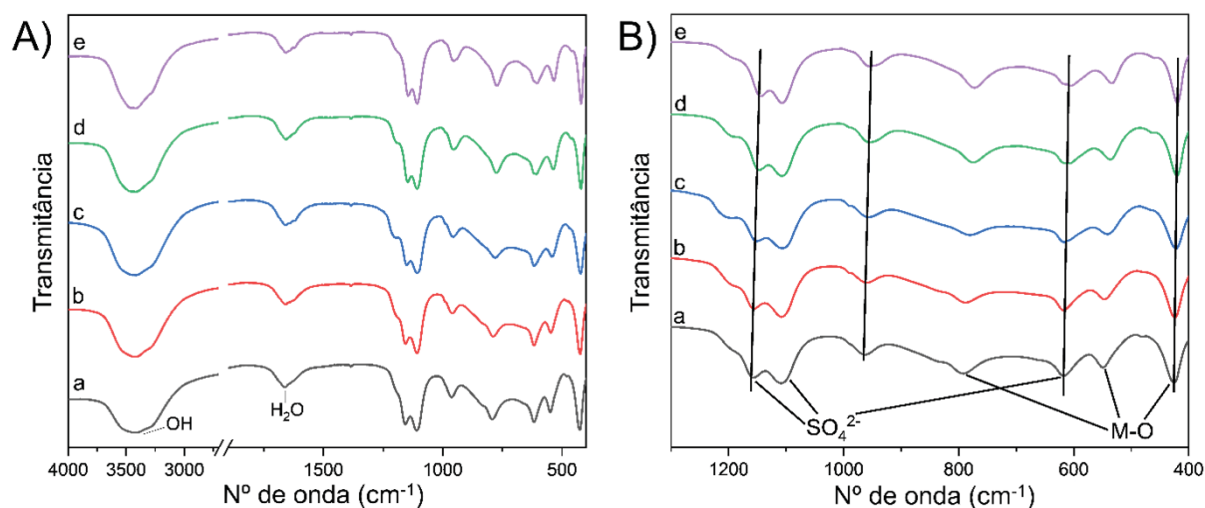


Figura 32. Espectro de FTIR em pastilhas de KBr dos sólidos de HDL sintetizados (A) HDL6 (a), HDL7 (b), HDL8 (c), HDL9 (d) e HDL10 (e). Ampliação dos espectros no eixo x (B).

Bandas intensas de vibrações angulares assimétricas ( $\nu_3$ ) das ligações S-O do sulfato intercalado são identificadas em  $1100$  e  $1155\text{ cm}^{-1}$ , em  $960\text{ cm}^{-1}$  provenientes das vibrações angulares  $\nu_3$  e de vibrações  $\nu_4$  em aproximadamente  $620\text{ cm}^{-1}$ . Assim como nos espectros dos sólidos HDL1 ao HDL5, nesses espectros também é observado o deslocamento das bandas de S-O nos espectros dos diferentes sólidos. Esse deslocamento é justificado pela mudança de distorção dos tetraedros iniciais e domínios lamelares em interação com os sulfatos conforme a substituição do metal manganês na lamela, assim como a mais forte interação entre o sulfato e os metais da lamela [152,263].

Assim como nos primeiros sólidos, bandas de estiramento das ligações M-O são observadas em aproximadamente  $794\text{ cm}^{-1}$ ,  $548$  e  $427\text{ cm}^{-1}$ , com progressivo deslocamento para menor número de onda, corroborando a substituição do metal e da modificação do ambiente químico do composto [152,263].

Não foram identificadas bandas relacionadas a vibrações de ligações de moléculas de carbonato que poderiam ter sido intercaladas durante a reação ou durante o preparo da amostra para a análise, indicando que a reação que foi realizada sob atmosfera de gás  $\text{N}_2$  não formou materiais lamelares com carbonato intercalado ou com contaminações de carbonato.

Para essa série de compostos (HDL6 a HDL10) foram realizadas também análises de espectroscopia UVVIS (Figura 33).

Os espectros contidos na Figura 33 mostram diferentes conjuntos de bandas pouco intensas, nos sólidos contendo manganês (sólidos HDL7 a 10) diferentemente do sólido HDL 6, sugerindo tratar-se de bandas relativas à presença de íons manganês nos sólidos analisados.

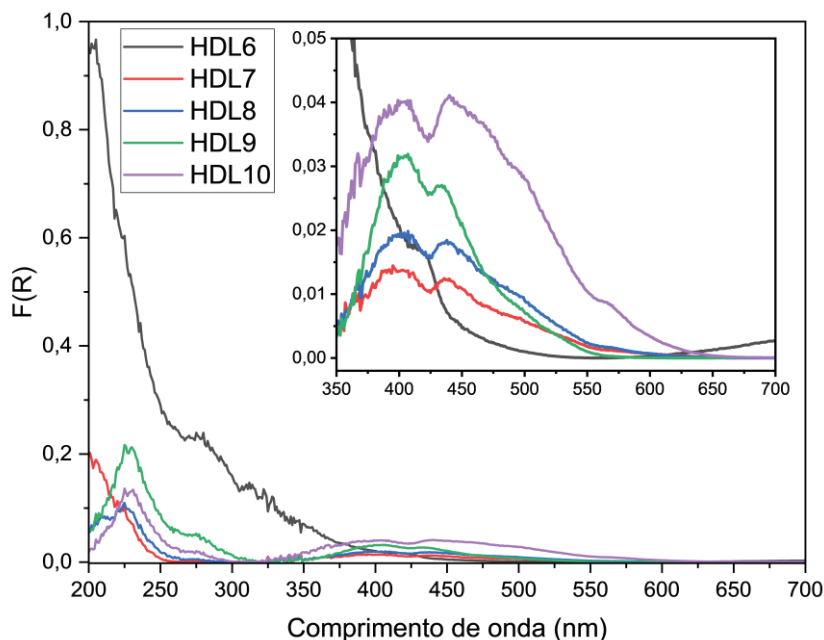


Figura 33. Espectro de UVVIS de amostras sólidas dos materiais preparados na segunda síntese (HDL6 ao HDL10).

A Tabela 8 apresenta as atribuições para as transições *d-d* e transferência de carga ligante-metal (L-M) entre átomos de oxigênio e manganês em diferentes ambientes e, a partir da observação dos espectros da Figura 33, é possível atribuir as bandas aos respectivos íons de manganês (Tabela 8) [281–283].

Tabela 8. Atribuições de bandas de transferência de carga e transições *d-d* para composto contendo os íons de manganês [281–283].

Mn <sup>n+</sup>	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Atribuição	Tipo de Transição
Mn <sup>2+</sup> (MnO)	420	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$	Transição <i>d-d</i>
	500	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	Transição <i>d-d</i>
	610	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	Transição <i>d-d</i>
Mn <sup>2+</sup> (Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	225	$O^{2-} \rightarrow Mn^{2+}$	Transferência de carga L-M
Mn <sup>3+</sup> (Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	320	$O^{2-} \rightarrow Mn^{3+}$	Transferência de carga L-M
Mn <sup>3+</sup> (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	370	${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5B_{2g}$	Transição <i>d-d</i>
	485	${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5E_g$	Transição <i>d-d</i>
	755	${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$	<i>d-d</i>
Mn <sup>2+</sup> (Mn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	422	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$	<i>d-d</i>
Mn <sup>3+</sup> (Mn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	445/485	${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$	<i>d-d</i>
Mn <sup>4+</sup> (Mn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	445/470	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	<i>d-d</i>

São observadas nos espectros, bandas em aproximadamente 225 nm, atribuídas a transições de transferência de carga  $O^{2-} \rightarrow Mn^{2+}$  para todos os sólidos que possuem manganês [281–283]. Nos comprimentos de onda de 325 nm a 600 nm podem ser observadas

também bandas com menor intensidade respectivos à  $Mn^{2+}$  em 400 nm atribuídas a  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$  e  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$  e bandas envelopadas em 500 nm  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  e 570 nm de  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  [281–287].

Bandas envelopadas de menor intensidade em 480 nm podem ser atribuídas a bandas de transferência de carga  $O^{2-} \rightarrow Mn^{3+}$  e  ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$  respectiva à íons de  $Mn^{3+}$  e de  $Mn^{4+}$  em 445 nm relacionadas à transições  ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$  e  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  [281–287]

A presença dessas bandas mencionadas acima, sugerem que nos materiais lamelares preparados, além do esperado íon de manganês(II), este metal pode ser encontrado em outros estados de oxidação tais como o III e o IV. Guo *et al.* recentemente relatou que sob as condições alcalinas adotadas na preparação dos HDL é esperada alguma oxidação do  $Mn^{2+}$  a  $Mn^{3+}$  devido ao baixo valor do potencial redox ( $E^\circ [Mn(OH)_3/Mn(OH)_2] = 0,1 \text{ V}$ ) [288,289]

A análise da composição elementar dos sólidos HDL6 a HDL10 foram realizadas por ICP-OES e os resultados estão apresentados na Tabela 9 e indicam que as quantidades dos elementos detectadas são próximas aos valores da fórmula geral esperada para cada um dos HDL preparados (Tabela 4) baseados na formula geral  $[Zn_{6-x}Mn_xAl_3(OH)_{18}][(SO_4)_2Na] \cdot yH_2O$ .

Tabela 9. Composição determinada por ICP-OES das amostras de HDL6 a HDL10 em comparação com a composição teórica.

Composto	Composição idealizada dos compostos	Valor experimental obtido a partir da análise de ICP-OES			
		Zn	Mn	Al	Na
<b>HDL6</b>	$[Zn_6Al_3(OH)_{18}][(SO_4)_2Na] \cdot yH_2O$	5,77	0,00	2,93	0,76
<b>HDL7</b>	$[Zn_5Mn_1Al_3(OH)_{18}][(SO_4)_2Na] \cdot yH_2O$	5,44	1,10	3,21	1,53
<b>HDL8</b>	$[Zn_3Mn_3Al_3(OH)_{18}][(SO_4)_2Na] \cdot yH_2O$	2,85	2,91	2,71	1,09
<b>HDL9</b>	$[Zn_1Mn_5Al_3(OH)_{18}][(SO_4)_2Na] \cdot yH_2O$	0,94	5,06	2,78	0,93
<b>HDL10</b>	$[Mn_6Al_3(OH)_{18}][(SO_4)_2Na] \cdot yH_2O$	0,00	5,84	2,58	0,60

Obs.: as amostras para análise foram preparadas pela dissolução de 5 mg dos HDL em 5 mL  $HNO_3$  (65%), na sequência a solução foi avolumada em 100 mL de água desionizada. Essa solução foi ainda diluída 10 vezes e, então, levada a análise.

As análises térmicas também foram realizadas para os compostos como análise complementar ao ICP-OES, para se estimar os valores de moléculas de água adsorvidas e intercaladas no sólido (Figura 34).

A estimativa da quantidade de moléculas de água nos compostos empregando a curva termogravimétrica em conjunto com o DSC e DTG também foi calculada pela fórmula esperada para cada composto (Tabela 4) e é apresentada na Tabela 10. O resultado desses cálculos sugerem a presença de cerca de 10,66 a 12,41 moléculas de água por fórmula, dependendo do composto sintetizado, valor dentro do esperado para essa família de HDL de formula geral  $[M_6^{2+}Al_3(OH)_{18}][(SO_4)_2A^+] \cdot 12H_2O$  [152].

Análises de MEV também foram realizadas para os HDL6 a HDL10. Nas imagens de MEV (Figura 35) também se observa um padrão hexagonal na morfologia das amostras conforme foi também observado para os sólidos HDL1 a HDL5.

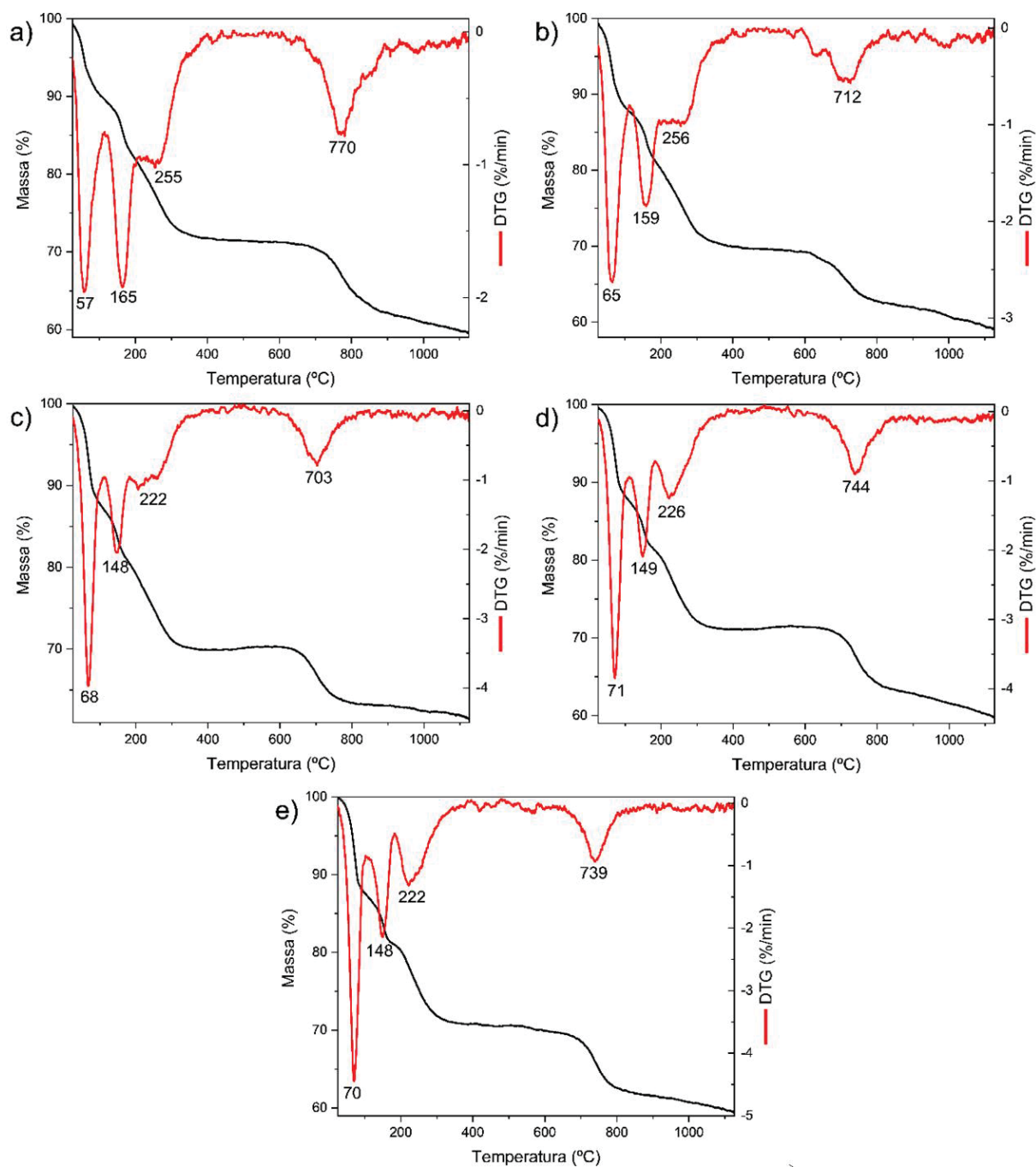


Figura 34. Medidas de ATG das amostras de HDL: HDL6 (a), HDL7 (b), HDL8 (c), HDL9 (d) e HDL10 (e).

Tabela 10. Temperaturas e porcentagens relacionadas com os eventos de perda de massa dos sinais identificados nos DTG das amostras de HDL6 a HDL10.

Composto	Desidratação (°C/%)	Desidroxilação (°C/%)	Degradação de sulfato (°C/%)	Resíduo observado (°C/%)	Resíduo esperado (%)*	Moléculas de água
HDL6	184,32 / 16,94	440,45 / 11,51	1132,36 / 12,08	1132,36 / 59,48	53,56	11,26
HDL7	180,32 / 18,51	445,41 / 11,85	1128,61 / 10,48	1128,61 / 59,16	52,68	12,41
HDL8	180,33 / 16,63	440,70 / 13,48	1126,43 / 8,42	1126,43 / 61,47	54,18	10,66
HDL9	183,30 / 18,75	440,67 / 10,15	1127,64 / 11,33	1127,64 / 59,77	52,15	12,07
HDL10	181,84 / 19,01	443,40 / 10,38	1129,78 / 11,13	1129,78 / 59,58	53,07	12,14

\*Baseado nas fórmulas esperadas (Tabela 4 e formula geral  $[M_6^{2+}Al_3(OH)_{18}][(SO_4)_2A^+]\cdot 12H_2O$  [152]).

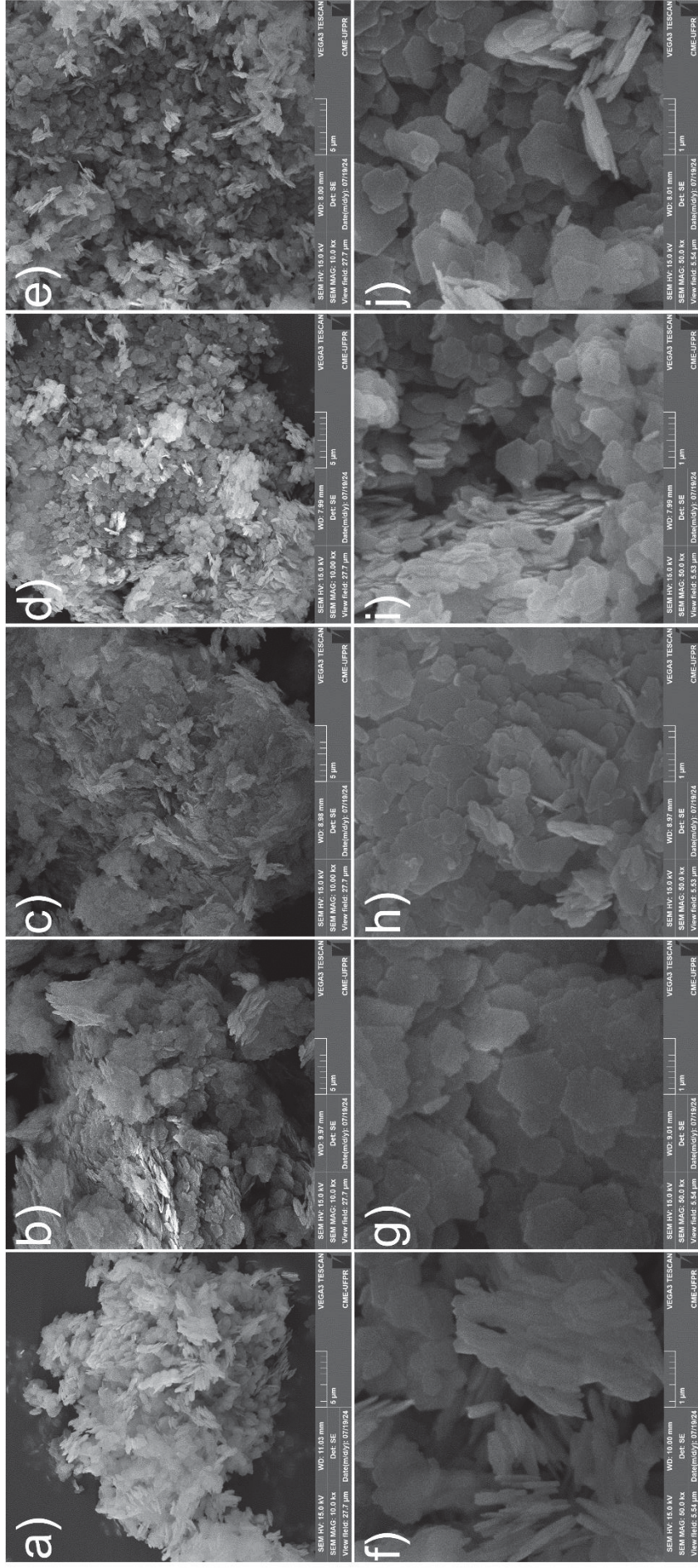


Figura 35. Imagens de MEV das amostras com magnificação de 10 µm para HDL6 (a), HDL7 (b), HDL8 (c), HDL9 (d) e HDL10 (e) e com magnificação de 1 µm para HDL6 (f), HDL8 (h), HDL9 (i) e HDL10 (j).

As análises de EDS (Figura 36 e **Anexo V**) também foram realizadas para os HDL6 a HDL10. Observam-se os mesmos picos  $L\alpha$ ,  $K\alpha$  e  $K\beta$  referentes aos elementos presentes nos EDS dos HDL1 a HDL5, além do mesmo comportamento dos picos referentes aos metais Zn e Mn  $K\alpha$ , que vão diminuindo e aumentando a intensidade respectivamente, conforme é realizada a substituição do íon zinco pelo íon manganês.

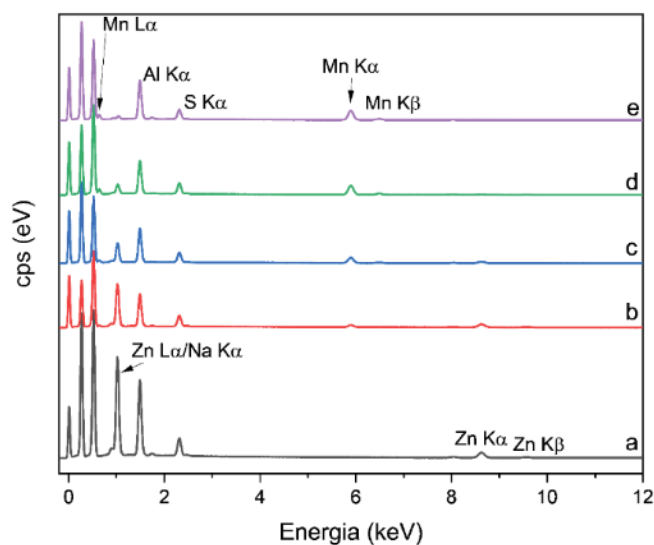


Figura 36. Espectros EDS dos sólidos HDL6 (a), HDL7 (b), HDL8 (c), HDL9 (d) e HDL10 (e).

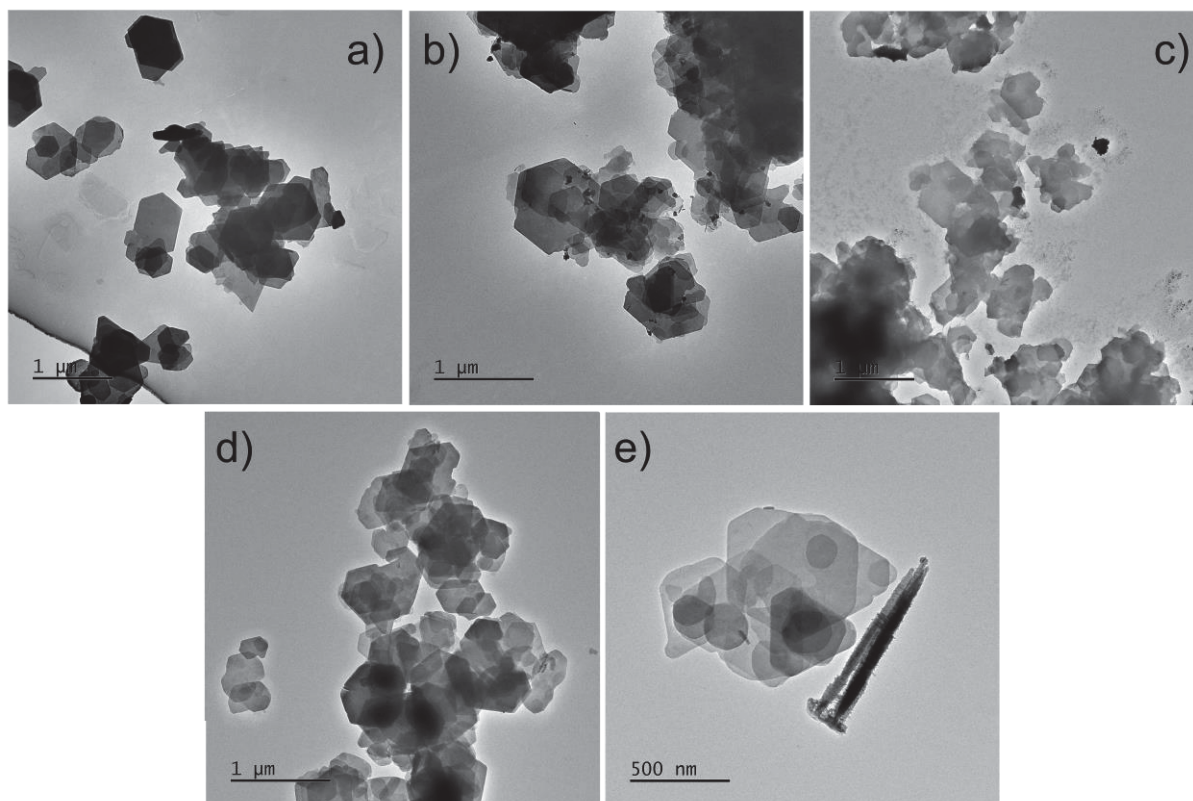


Figura 37. Imagens de MET das amostras de HDL6 (a), HDL7 (b), HDL8 (c), HDL9 (d) e HDL10 (e).

As análises de MET foram realizadas para os sólidos HDL6 ao HDL10 (Figura 37), e os resultados indicaram a formação de materiais de morfologia lamelar com geometrias hexagonais, como esperado para esses compostos e também verificado nos MET para os HDL1 a HDL5. Foi possível observar uma menor ou nenhuma quantidade de materiais de morfologia não definida, como os que foram observados nos sólidos HDL1 a HDL5, indicando maior homogeneidade dos materiais lamelares preparados nessa segunda síntese.

Os sólidos HDL6 a HDL10 foram também analisados por ressonância paramagnética eletrônica (EPR) a temperatura ambiente afim de se identificar a presença de espécies paramagnéticas relacionadas aos possíveis íons de manganês.

Nos sólidos preparados é esperada a presença de íons  $Mn^{2+}$  com coordenação octaédrica que devem apresentar nos espectros de EPR sinais com valores de  $g \geq 2$ , sendo possível também identificar  $Mn^{4+}$  com valores de  $g < 2$ . No entanto, empregando o equipamento utilizado nas análises sob as condições experimentais adotadas não é possível se identificar sinais relativos a presença de  $Mn^{3+}$  sendo esse íon EPR silencioso nessas condições [247,281,290].

Os HDL podem acomodar de forma estável tanto metais em estado de oxidação bivalentes quanto trivalentes. Existem relatos de sólidos de HDL com composição trimetálica, principalmente da família das hidrotalcitas, onde íons de manganês em estado de oxidação II, III e IV estão presentes apesar de se ter empregado na preparação desses sólidos sais de manganês(II) [247,281,290]. Portanto, a ferramenta EPR é uma técnica importante para se estimar, ainda que de forma indireta, a quantidade de íons de  $Mn^{3+}$  a partir das análises do conteúdo de espécie de  $Mn^{2+}$  esperado e encontrado, além de outras espécies EPR ativas, nas amostras analisadas.

Nas análises de EPR, a intensidade de pico a pico ( $I_{pp}$ ) do sinal do íon EPR ativo é proporcional a quantidade de íons EPR ativos da amostra. Por isso é possível verificar, a partir da comparação de  $I_{pp}$  de sinal de um padrão externo com a  $I_{pp}$  do sinal EPR ativo da amostra, a relação entre quantidades de íons EPR ativos [291].

Para se verificar a precisão da utilização de um padrão externo de referência comercial de quartzo irradiado com raios X, um tubo contendo uma quantidade fixa desse material foi alocado no suporte de amostras inferior da cavidade ressonante, para realização dos espectros das amostras, alocadas no suporte de amostras superior na cavidade ressonante.

As análises para verificar a precisão dessa comparação utilizando as intensidades dos sinais de EPR foram feitas a partir da análise de EPR simultânea do padrão de quartzo irradiado com raios X e do sólido HDL10, dividido em duas amostras com massas diferentes, uma com 2 mg (amostra 1) e outra com 5 mg (amostra 2).

Os espectros obtidos (Figura 38) possuem sinais finos com valor de  $g$  de aproximadamente 2,001 respectivos ao padrão de quartzo irradiado com raios X e sinais largos de EPR que apresentaram valor de  $g = 2,00878$  (amostra 1) e valor de  $g = 2,00890$  (amostra 2) respectivos a presença de íons de  $Mn^{2+}$  na amostra HDL10 [247,281,290].

A partir das análises de EPR do sólido de HDL10 em duas massas diferentes (amostra 1 e amostra 2) foi realizada a medida dos valores de  $I_{pp}$  dos sinais de EPR referentes a espécie de  $Mn^{2+}$  nas amostras e de  $I_{pp}$  dos sinais do padrão em cada um dos espectros. Essas medidas foram realizadas utilizando o software de processamento de próprio equipamento de EPR. Então, foi realizada a normalização dos valores de intensidade de pico a pico ( $I_{pp}$ ) dos sinais de  $Mn^{2+}$  das amostras, pela divisão deles pelo  $I_{pp}$  do padrão de quartzo irradiado. A normalização resultou em valores de  $3,678 \cdot 10^6$  para a amostra 1 e  $4,239 \cdot 10^6$  para a amostra 2 (Tabela 11).

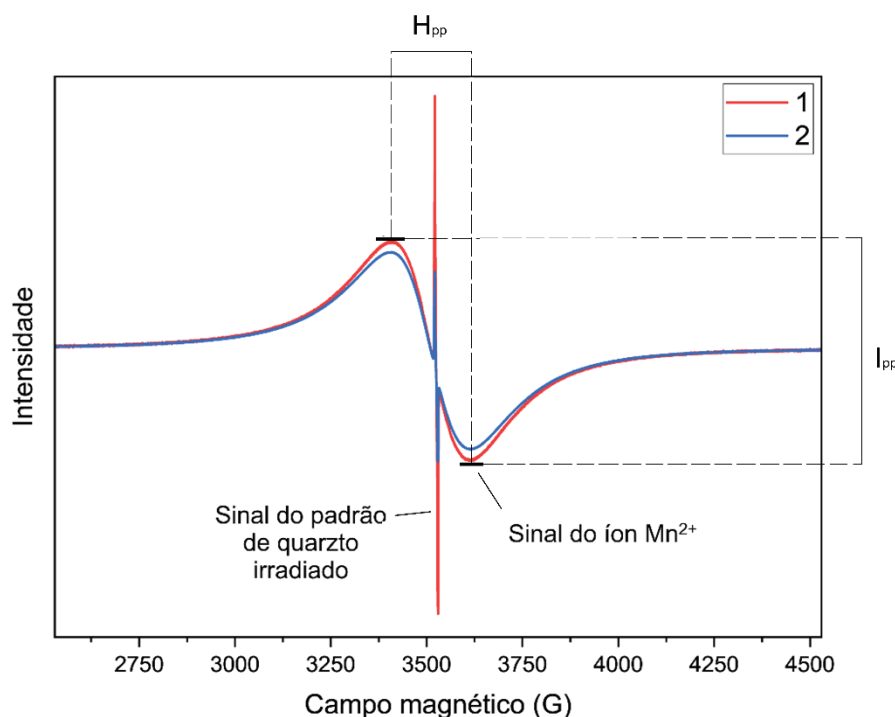


Figura 38. Espectros de EPR das amostras de HDL10 (amostra 1 e amostra 2) contendo o padrão externo de quartzo irradiado com raios X para os testes de precisão do uso desse padrão.

Tabela 11. Dados dos espectros de EPR para os testes de padronização 1 e 2.

Código	Quantidade de Amostra	Razão de massa (massa 2/ massa 1)	$I_{pp}$ amostra	$I_{pp}$ padrão	Normalização ( $I_{pp}$ amostra/ $I_{pp}$ padrão)	Razão de intensidades ( $I_{pp}$ 2/ $I_{pp}$ 1)
1	2,03 mg	2,48	$1,549 \cdot 10^6$	$3,678 \cdot 10^6$	0,421	2,47
2	5,04 mg		$4,239 \cdot 10^6$	$4,068 \cdot 10^6$	1,04	

Como  $I_{pp}$  dos sinais de EPR estão relacionados com a quantidade de íons EPR ativos na amostra, é possível calcular uma razão experimental da quantidade de íons EPR ativos obtidos entre as amostras com massas diferentes. O cálculo dessa razão é realizado pela divisão entre a normalização de  $I_{pp}$  do sinal da amostra 2 pela normalização de  $I_{pp}$  do sinal da amostra 1, gerando um resultado de 2,47 (Tabela 11).

A partir da comparação entre a razão de intensidade de sinais de dos íons EPR ativos de  $Mn^{2+}$  com a razão entre as massas pesadas para realização da análise, é possível verificar a precisão da utilização do padrão interno como fator de normalização. É possível observar na Tabela 11, portanto, que a razão de massas das amostras (2,48) é muito próxima a razão das intensidades dos sinais da amostra (2,47), indicando que o uso do padrão de quartzo irradiado por raios X nas análises de EPR é um bom indicador para relacionar as quantidades de íons  $Mn^{2+}$  observando a intensidade dos sinais gerados pela normalização dos espectros pelo padrão interno.

A partir das conclusões dos experimentos de verificação de precisão da utilização do padrão de quartzo irradiado por raios X para comparação de íons  $Mn^{2+}$  nas amostras, foram feitas análises das amostras de HDL6 a HDL10 e foi possível identificar nos espectros de EPR das amostras de HDL7 a HDL10 (Figura 39) os sinais típicos com valor de  $g \sim 2$  do íon de  $Mn^{2+}$  em coordenação octaédrica esperada para a estrutura dos HDL.

Pode ser observado que conforme o grau de substituição de Zn por Mn ocorreu nas diferentes amostras, houve uma diminuição da intensidade dos sinais e consequentemente do valor de  $I_{pp}$  das amostras, como esperado e já sugerido pela Lei de Vegard nas análises anteriores de DRX e FTIR [247,281,290,292].

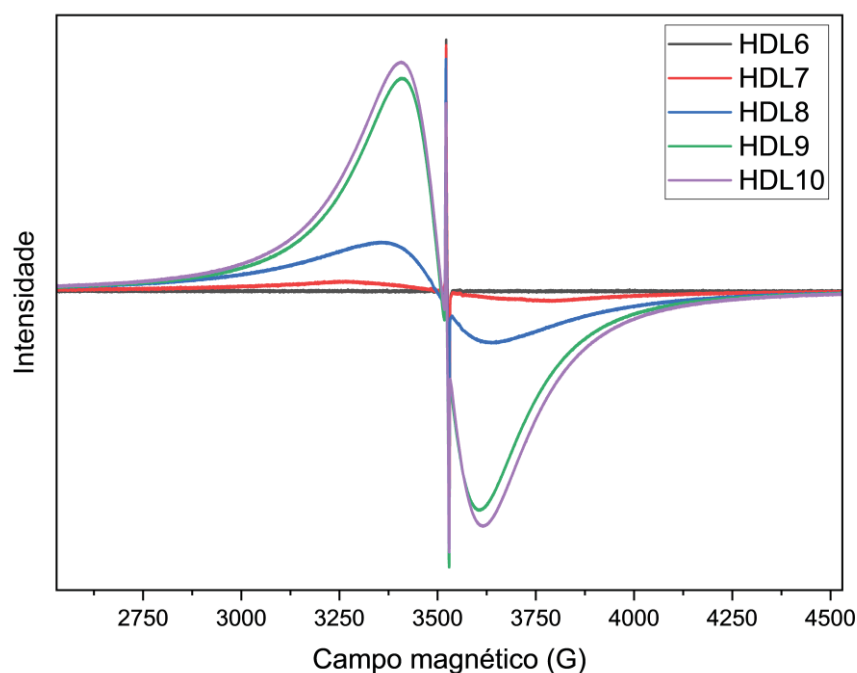


Figura 39. Espectros de EPR para os sólidos HDL6, HDL7, HDL8, HDL9 e HDL10.

Também foi possível calcular a área dos sinais de  $Mn^{2+}$  das amostras – A (Tabela 12), pela Equação 4:

$$(4) \quad A \propto (\Delta H_{pp})^2 \times I_{pp}$$

Onde: A = área do sinal de  $Mn^{2+}$  no espectro de EPR da amostra (G),

$\Delta H_{pp}^2$  = largura de linha pico a pico do sinal de  $Mn^{2+}$  no espectro de EPR da amostra (G)

$I_{pp}$  = intensidade de pico a pico do sinal de  $Mn^{2+}$  no espectro de EPR da amostra

Por meio do cálculo do valor de A foi possível correlacionar com a quantidade desses íons nos materiais analisados [292].

Tabela 12. Resultados obtidos nos espectros de EPR das amostras de HDL6, HDL7, HDL8, HDL9 e HDL10.

Amostra	Suposta relação de íons metálicos	Fator g	$\Delta H_{pp}$ (G)	$I_{pp}$	A
HDL6	$Zn_6Al_3$	-	-	-	-
HDL7	$Zn_5Mn_1Al_3$	-	518,926	0,009	2423
HDL8	$Zn_3Mn_3Al_3$	2,01615	278,214	0,044	3406
HDL9	$Zn_1Mn_5Al_3$	2,00995	199,309	0,188	7468
HDL10	$Mn_6Al_3$	2,00828	208,410	0,221	9599

Segundo os resultados apresentados na Tabela 12 calculados pelos dados obtidos nos espectros da Figura 28, as áreas de manganês(II) calculadas corroboram o aumento de manganês das lamelas pelo aumento das áreas dos espectros de EPR de 2423  $G^2$  para o HDL7 até 9599  $G^2$  para o HDL10.

Essa análise de EPR é falha para detectar a presença de  $Mn^{3+}$  nas condições experimentais e de equipamento empregado, além do que espécies de  $Mn^{4+}$ , que apresentam sinal de EPR muito semelhante a manganês(II) não foram levadas em consideração nas avaliações feitas.

No entanto os resultados de EPR foram uteis para evidenciar que nos sólidos preparados existe a presença de manganês(II) e provavelmente parte do manganês incorporado na lamela pode ter sido oxidado para outros estados de oxidação do manganês visto que não foi encontrado aumento dos valores de área proporcionais aos aumentos de número de manganês incorporado por formula de HDL preparado.

Para melhor investigar a presença de manganês nas lamelas dos compostos de HDL além de caracterizar a presença dos demais elementos que compõem os compostos, foram realizadas também, análises de XPS (Figura 40).

As análises de XPS com relação ao elemento manganês nas diferentes amostras de HDL (Figura 40) mostram sinais do elemento manganês na região de 640 eV correspondendo a  $Mn\ 2p_{3/2}$ , e em cerca de 653 eV para  $Mn\ 2p_{1/2}$  (Figura 40, linha em preto) [241,245,288,293–299]. Para o HDL6 não foram identificados sinais de íons de Mn, como esperado, dada a composição de íons desse metal só envolver íons zinco e alumínio.

Para os sólidos HDL7 a HDL10 foram feitas tentativas de deconvoluções dos espectros experimentais visando melhor entender a natureza das espécies de manganês em relação aos seus estados de oxidação, presentes nos sólidos analisados. Os resultados dos cálculos de deconvolução bem como a comparação dos espectros experimentais e teóricos resultantes estão apresentados na Figura 40, linhas azuis e vermelha e na Tabela 13.

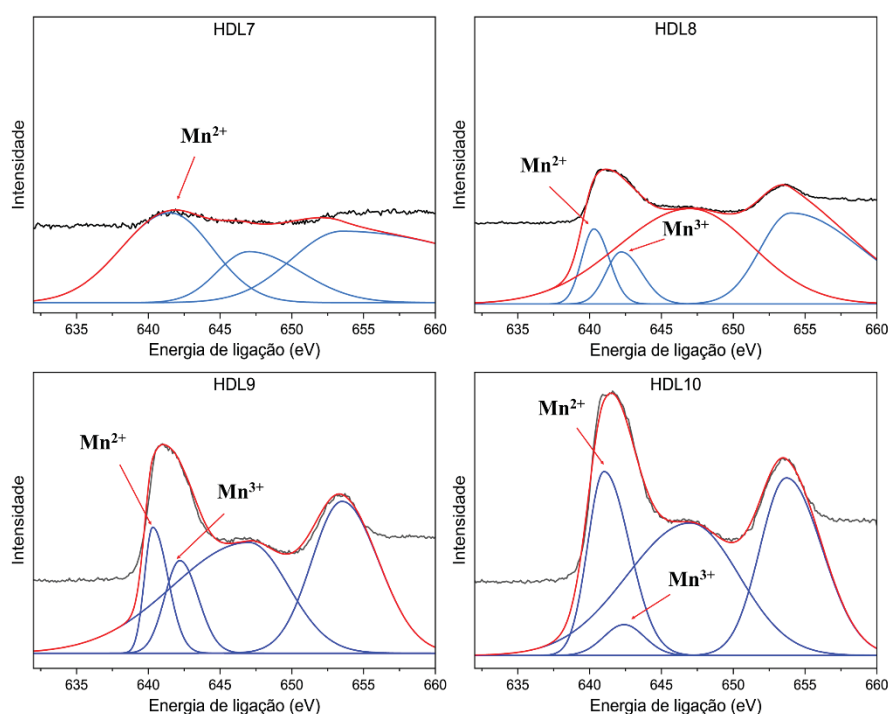


Figura 40. Espectros de XPS para os sólidos HDL7, HDL8, HDL9 e HDL10 aproximados nos picos relativos ao elemento manganês. Linha preta: espectro de XPS experimental. Linhas azuis: bandas referentes aos cálculos de deconvolução das bandas experimentais. Linha vermelha: espectro teórico de XPS baseado nos cálculos de deconvolução.

Para o HDL6 não foram identificados sinais de íons de Mn, como o esperado, já que na composição das lamelas somente os elementos Zn e Al são presentes. No espectro de XPS do sólido HDL7 ( $Zn_5Mn_1Al_3$ ) é possível observar sinais muito fracos de manganês próximos ao limite de detecção do equipamento, sendo difícil distinguir o sinal do metal dos sinais do ruído. Contudo, a partir da deconvolução dos sinais, considerando as energias de ligação na região de 641,5 eV e 652,3 eV, foi possível estimar a presença de  $Mn\ 2p_{3/2}$  e  $Mn\ 2p_{1/2}$ , indicando que podem existir íons de  $Mn^{2+}$  no material. Como os sinais são muito fracos, a partir da deconvolução dos dados, não é possível estimar a presença de íons de  $Mn^{3+}$  [241,245,288,293–299].

Tabela 13. Resultados da deconvolução dos espectros de XPS para o elemento manganês.

Amostra	Zn/Mn/Al	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Intensidade (contagem /s)	Mn <sup>3+</sup>	Intensidade (contagem /s)	Intensidade Mn <sup>2+</sup> /Mn <sup>3+</sup>
		Sinal de Mn 2p <sub>3/2</sub> (eV)	Sinal de Mn 2p <sub>1/2</sub> (eV)				
HDL7	Zn <sub>5</sub> Mn <sub>1</sub> Al <sub>3</sub>	652,5	641,5*		-	-	-
HDL8	Zn <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> Al <sub>3</sub>	654,0	640,3	8500	642,2	5900	1,44
HDL9	Zn <sub>1</sub> Mn <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>	653,5	640,3	8300	642,2	6100	1,29
HDL10	Zn <sub>0</sub> Mn <sub>6</sub> Al <sub>3</sub>	653,7	641,0	14300	642,4	2400	5,96

\*aparentemente, o conteúdo de manganês na amostra está abaixo do limite de detecção da técnica e o sinal de XPS se confunde com o sinal do ruído dificultando a deconvolução.

No sólido HDL8, de composição esperada contendo 3 átomos de Mn para 3 átomos de Zn e 3 átomos de Al, foi possível identificar sinais com maior intensidade em relação ao sólido HDL7. Após a deconvolução do espectro de XPS, é possível identificar bandas que podem ser atribuídas a presença de espécies de Mn<sup>2+</sup> bem como de Mn<sup>3+</sup> nos materiais [241,245,288,293–299]. Além do sinal referente a Mn 2p<sub>1/2</sub> em 654 eV, observam-se os sinais referentes a Mn 2p<sub>3/2</sub> em 640,3 eV atribuído a espécie de Mn<sup>2+</sup> e 642,2 eV indicando a presença de Mn<sup>3+</sup>. Além disso, é possível estimar a relação entre Mn<sup>2+</sup> e Mn<sup>3+</sup> que apresenta valor de 1,44, indicando que, apesar do sólido apresentar a maioria dos seu elemento na forma de manganês(II) existe uma parte do manganês que está em estado de oxidação 3+ [241,245,288,293–299].

Essa relação de intensidade de sinais de Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> para o HDL8 é maior do que a mesma relação dos íons identificados no HDL9 (Zn<sub>1</sub>Mn<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>). Apesar de o espectro do HDL9 também apresentar ambos os sinais de manganês bi e trivalente em 640,3 eV (Mn<sup>2+</sup>) e 642,2 eV (Mn<sup>3+</sup>), a relação de intensidade dos sinais entre esses íons é de 1,29 sugerindo que essa amostra apresenta uma quantidade um pouco maior de manganês(III) em relação a amostra HDL8 [241,245, 288,293–299].

Por fim, o HDL10 que possui proporção de 6 átomos de Mn para 3 átomos de Al, também possui ambos os sinais de íon Mn bi e trivalentes, no entanto a relação de intensidade dos sinais Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> é 5,96, indicando que a maior parte do elemento manganês presente na lamela está em estado de oxidação 2+ [241,245, 288,293–299].

Além disso, os espectros de XPS ainda indicaram picos relativos a Zn<sub>2p3</sub>, Al<sub>2p</sub>, O<sub>1s</sub>, Na<sub>1s</sub> e S<sub>2p</sub>, em 1022,06 eV, 74,27 eV, 531,79 eV, 1071,01 eV e 168,66 eV, respectivamente, como indicado na Figura 41.

A partir dos valores de porcentagem de cada elemento analisado por amostra que são fornecidas pela análise de XPS, foi possível estimar a quantidade dos elementos em mol observada por XPS e compará-la com a quantidade em mol esperada (calculada) para cada elemento em cada composto segundo a sua fórmula proposta (Tabela 14).

Como sugere os resultados da Tabela 14, os valores de quantidade de mol calculados a partir da porcentagem de elementos encontrados na análise de XPS são próximos aos valores esperados para cada sólido segundo a sua fórmula esperada. Apesar desses valores serem baseados em resultados que apenas se referem a uma análise superficial dos sólidos, os resultados corroboram as análises de ICP-OES (Tabela 9) que indicam a quantidade molar experimental de todo o sólido e que também indicam valores próximos àqueles esperados para a fórmula proposta para cada sólido.

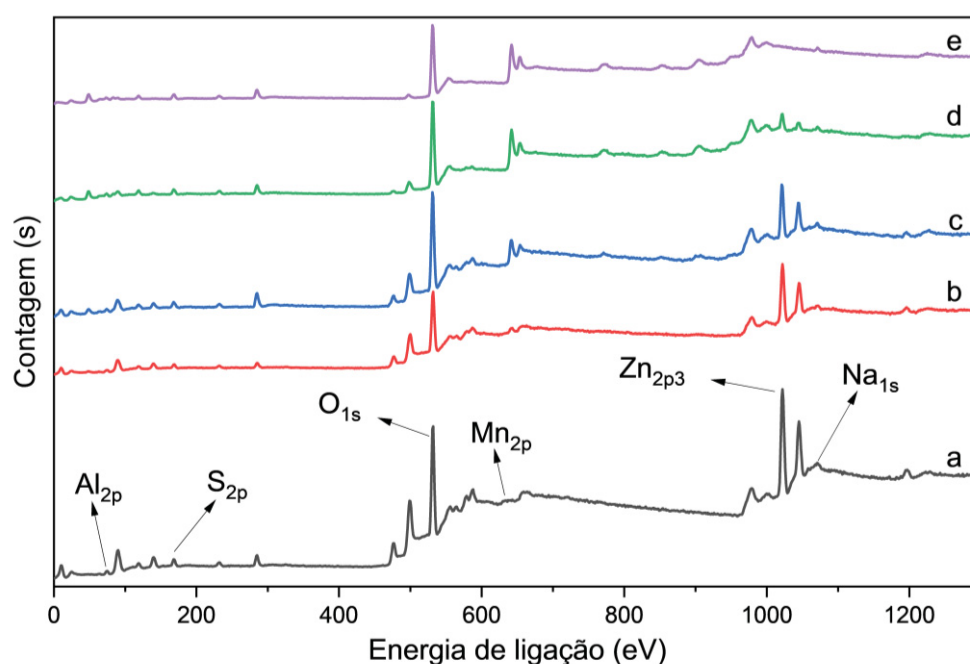


Figura 41. Espectros de XPS para os sólidos HDL6 (a), HDL7 (b), HDL8 (c), HDL9 (d) e HDL10 (e).

Tabela 14. Relação entre porcentagem de elementos obtidas por espectroscopia de XPS.

Composto	Composição idealizada dos compostos	Valor experimental obtidos a partir da análise de XPS				
		Zn	Mn	Al	Na	S
HDL6	$[Zn_6Al_3(OH)_{18}][SO_4)_2Na] \cdot yH_2O$	5,83	-	2,94	0,80	2,42
HDL7	$[Zn_5Mn_1Al_3(OH)_{18}][SO_4)_2Na] \cdot yH_2O$	4,91	0,53	3,13	1,18	2,25
HDL8	$[Zn_3Mn_3Al_3(OH)_{18}][SO_4)_2Na] \cdot yH_2O$	3,05	3,12	2,88	0,85	2,10
HDL9	$[Zn_1Mn_5Al_3(OH)_{18}][SO_4)_2Na] \cdot yH_2O$	1,26	4,44	3,11	0,94	2,25
HDL10	$[Mn_6Al_3(OH)_{18}][SO_4)_2Na] \cdot yH_2O$	-	5,42	3,31	0,75	2,51

### 4.3. Imobilização da MnP nos sólidos de HDL6 a HDL10

Foram realizados dois experimentos de imobilização de MnP nos HDL6 a HDL10, cuja a primeira série experimentos está descrita no **Anexo VI** e não serão discutidas aqui visto que apenas os sólidos resultantes da segunda série de experimentos foram estudados nos experimentos de catálise.

O segundo experimento de reações de imobilização da MnP nos sólidos da família dos HDL6 a HDL10 bi e trimetálicos foram acompanhados por análises de UVVIS das soluções iniciais e finais de MnP para a determinação da porcentagem de imobilização e valores de *loading* de MnP imobilizadas nos HDL (Tabela 15).

É possível identificar que as reações de imobilização da MnP nos diferentes sólidos de HDL levaram a valores de porcentagem de imobilização superiores a 96%. O mesmo ocorreu para os valores de *loadings* das imobilizações que estão na média de  $1,45 \cdot 10^{-5}$  mol de MnP por massa ( $\text{g}^{-1}$ ) do sólido resultante.

Tabela 15. Valores de *loading* e porcentagens de imobilização da MnP nos HDL.

HDL utilizado	Código da amostra	Imobilização / %	<i>Loading</i> / mol $\text{g}^{-1}$
HDL6	HDL6-MnP	96,22	1,37E-05
HDL7	HDL7-MnP	96,14	1,45E-05
HDL8	HDL8-MnP	96,09	1,47E-05
HDL9	HDL9-MnP	96,51	1,51E-05
HDL10	HDL10-MnP	97,02	1,47E-05

Os sólidos contendo as metaloporfirinas imobilizadas foram analisados por espectroscopia eletrônica no UVVIS (Figura 42), mostrando a presença da banda Soret típica da  $\text{Mn}^{3+}\text{P}$  em cerca de 470 nm, e nenhum indicio de que o íon manganês(III) tenha sido reduzido a manganês(II) visto os espectros não apresentarem banda Soret na região de comprimento de onda menor de 470 nm (Figura 22).

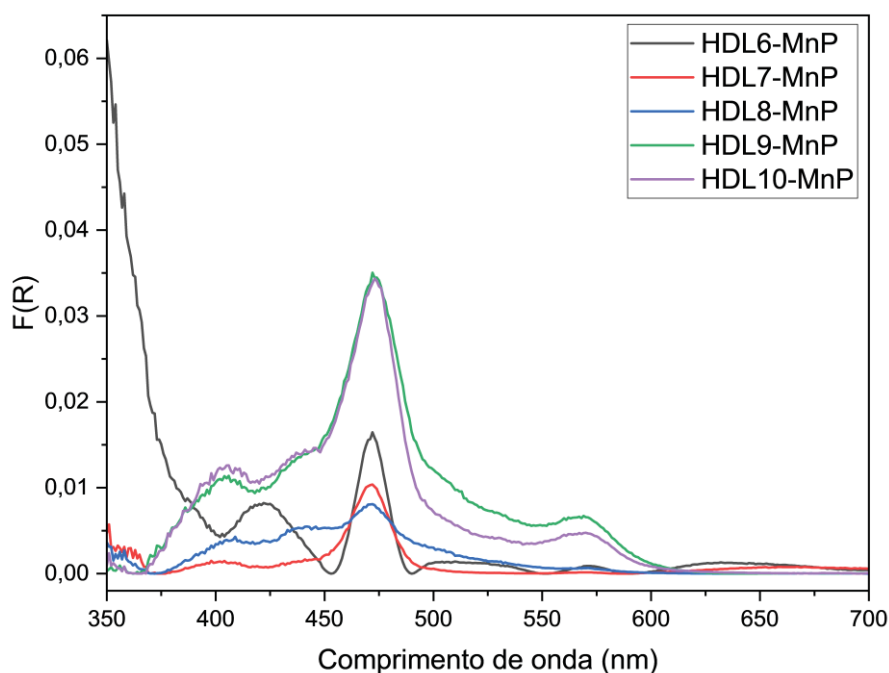


Figura 42. Espectros de UVVIS de amostras sólidas dos sólidos dos materiais resultantes das reações de imobilização de MnP nos HDL6 ao HDL10.

Foram realizadas também, análises de DRX para os compostos após as reações de imobilização (Figura 43). É possível observar que para os sólidos HDL9 e HDL10 não houveram indicação de mudança na cristalinidade nem presença de óxidos. Contudo, o pico (009) em aproximadamente  $24^\circ$  nos difratogramas dos sólidos HDL6 e HDL7 apresentaram separação em dois outros picos, sendo mais evidente no HDL6. O pico em  $23,84^\circ$  resultou em uma distância basal calculada pela Lei de Bragg (Equação 3) de  $11,20 \text{ \AA}$  e o pico em  $24,30^\circ$  resultou em uma distância de  $10,99 \text{ \AA}$ . Essa divisão do pico (009) que antes da reação de imobilização, no HDL6 e HDL7, apresentavam distância basal de  $11,14 \text{ \AA}$ , pode ser explicada pela mudança no ambiente interlamelar, que pode ter sido modificado, por exemplo, pela diminuição da hidratação dos *clusters* de sulfato, sódio e água que fazem parte dos materiais intercalados nas lamelas. Essa modificação causada pela reação de imobilização onde o sólido ficou sob agitação em solução de metanol, pode ter causado essa diminuição dos espaços interlamelares, levando a diminuição da distância basal, indicada pelos difratogramas (Figura 43 a e b) como uma mistura de fases do mesmo HDL partículas com dois valores de distância basal diferentes.

Todos os sólidos de imobilização foram comparados com os padrões de difração dos possíveis óxidos que poderiam ser formados durante a reação de imobilização ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [271,272]. Para os difratogramas (Figura 43) não foram identificados nenhum pico correspondente aos óxidos já mencionado [152–154,156,271,272].

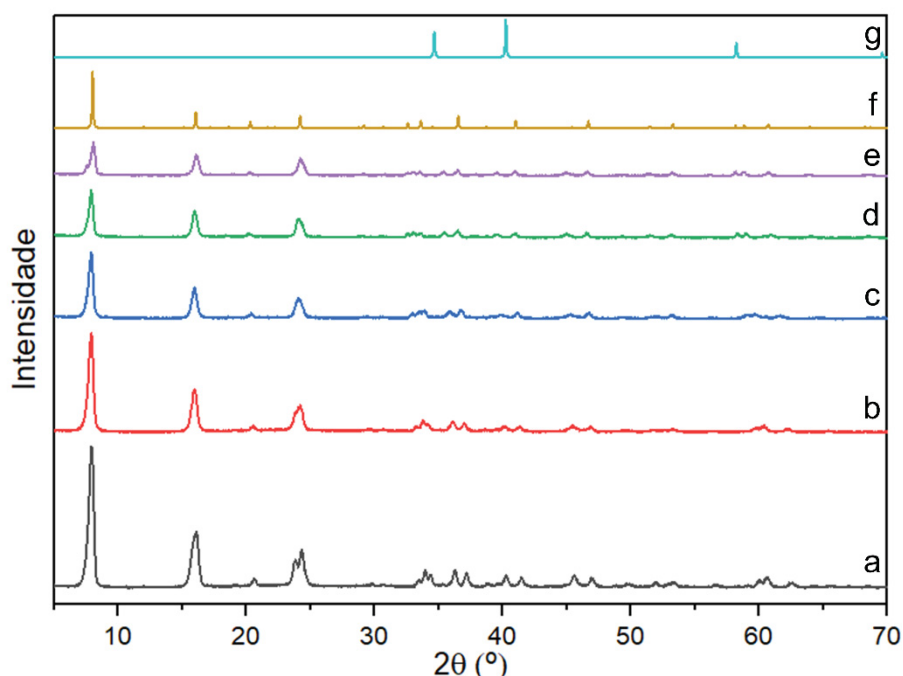


Figura 43. Difratogramas dos sólidos de imobilização HDL6-MnP (a), HDL7-MnP (b), HDL8-MnP (c), HDL9-MnP (d), HDL10-MnP (e), Shigaita (f) e do óxido de manganês(II) ( $\text{MnO}$ ) (g).

Os sólidos resultantes da imobilização de MnP nos diferentes HDL foram analisados por EPR (Figura 44).

De acordo com as áreas (A) calculadas (Tabela 16) e comparando esses valores com os calculados na Tabela 12 para os sólidos de HDL, identifica-se em geral uma discreta diminuição de área referente a espécies  $Mn^{2+}$  para todos os sólidos de imobilização HDLx-MnP, variando de 0,18% a 2,42% da área referente  $Mn^{2+}$  em relação as áreas dos respectivos HDL utilizados nas reações de imobilização e já anteriormente analisado (Tabela 12). Essa diminuição de área referente a espécie de  $Mn^{2+}$  nos sólidos, por mais que pequena, sugere que alguns íons  $Mn^{2+}$  da lamela podem ter sido oxidados a  $Mn^{3+}$ , que possivelmente continuam na composição da estrutura lamelar, já que os difratogramas não indicaram a presença de óxido de  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  nos sólidos de imobilização analisados.

Tabela 16. Dados dos espectros de EPR para as amostras HDL6-MnP, HDL7-MnP, HDL8-MnP, HDL9-MnP e HDL10-MnP.

Amostra	Suposta relação de íons metálicos	Fator g	$\Delta H_{pp}$ (G)	$I_{pp}$	A	Varição de área em relação aos resultados da Tabela 12
HDL6-MnP	$Zn_6Al_3$	-	-	-	-	-
HDL7-MnP	$Zn_5Mn_1Al_3$	-	516,727	0,009	2403	-0,83%
HDL8-MnP	$Zn_3Mn_3Al_3$	2,01736	284,514	0,042	3400	-0,18%
HDL9-MnP	$Zn_1Mn_5Al_3$	2,01089	205,109	0,175	7362	-1,42%
HDL10-MnP	$Mn_6Al_3$	2,00919	212,211	0,208	9367	-2,42%

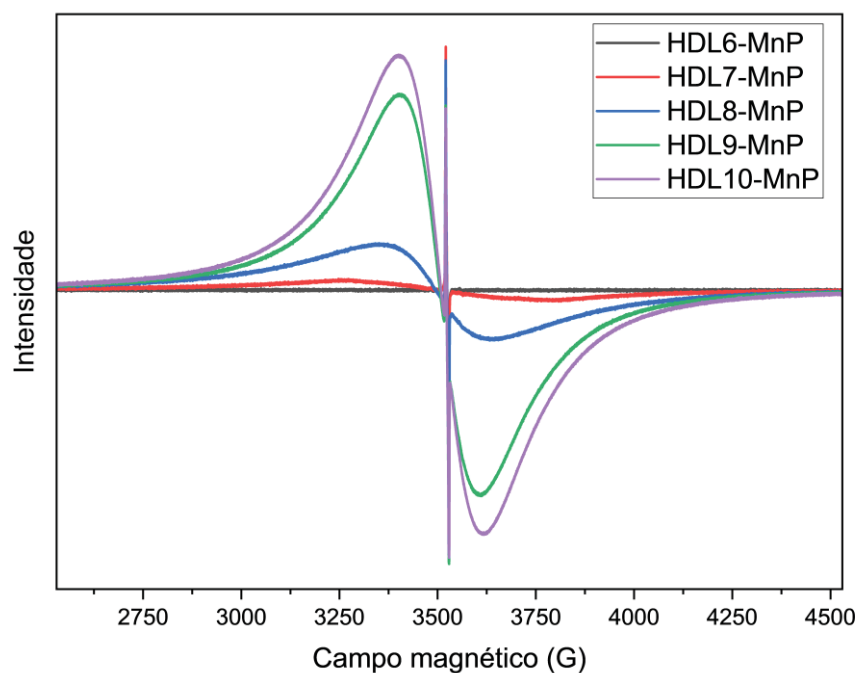


Figura 44. Espectros de EPR dos sólidos de imobilização HDL6-MnP, HDL7-MnP, HDL8-MnP, HDL9-MnP e HDL10-MnP.

Portanto, as áreas dos sólidos resultantes do processo de imobilização (Tabela 16) se aproximaram das áreas dos sinais dos sólidos HDL utilizados para a reação (Tabela 12), indicando que as reações de imobilização não modificaram significativamente a estrutura dos materiais lamelares envolvidos.

Os resultados apresentados, sugerem que os HDL bi e trimetálicos de diferentes composições foram sintetizados e os HDL6, HDL7, HDL8 HDL9 e HDL10 foram aqueles que se apresentaram melhores em estrutura e homogeneidade. Esses materiais apresentam as fórmulas estruturais estimadas por ICP-OES e TGA apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17. Estimativa da fórmula estrutural para os HDL 6 a HDL10.

Fórmula esperada	Fórmula estimada por ICP-OES e TGA
$[Zn_6Al_3(OH)_{18}][(SO_4)_2Na] \cdot yH_2O$	$[Zn_{5,8}Al_{2,9}(OH)_{18}][(SO_4)_2Na_{0,8}] \cdot 11,3H_2O$
$[Zn_5Mn_1Al_3(OH)_{18}][(SO_4)_2Na] \cdot yH_2O$	$[Zn_{5,4}Mn_{1,1}Al_{2,7}(OH)_{18}][(SO_4)_2Na_{1,5}] \cdot 12,4H_2O$
$[Zn_3Mn_3Al_3(OH)_{18}][(SO_4)_2Na] \cdot yH_2O$	$[Zn_{2,8}Mn_{2,9}Al_{2,7}(OH)_{18}][(SO_4)_2Na_{1,1}] \cdot 10,7H_2O$
$[Zn_1Mn_5Al_3(OH)_{18}][(SO_4)_2Na] \cdot yH_2O$	$[Zn_{0,9}Mn_{5,1}Al_{2,8}(OH)_{18}][(SO_4)_2Na_{0,9}] \cdot 12,1H_2O$
$[Mn_6Al_3(OH)_{18}][(SO_4)_2Na] \cdot yH_2O$	$[Mn_{5,8}Al_{2,6}(OH)_{18}][(SO_4)_2Na_{0,6}] \cdot 12,1H_2O$

#### 4.4. Reação catalítica de epoxidação do cicloocteno

Os sólidos de HDL6 a HDL10 contendo a MnP imobilizada foram investigados como catalisadores na reação de oxidação do cicloocteno de forma preliminar para observar se após imobilizado nessa nova família de suportes lamelares a atividade catalítica típica e conhecida da MnP se mantinha.

As reações de oxidação do cicloocteno foram realizadas segundo método já consolidado pelo grupo. Essa reação é entendida como uma reação diagnóstica, já que o substrato cicloocteno é facilmente oxidado por iodosilbenzeno e outros oxidantes como, por exemplo, peróxido de hidrogênio e catalisada por diferentes compostos como compostos de coordenação dentre eles as metaloporfirinas. Nessa reação, empregando metaloporfirina como catalisador, o único produto esperado é o ciclooctenóxido, podendo-se relacionar o total de rendimento da catálise com a capacidade catalítica das espécies envolvidas na reação [9,23,24,300].

Os resultados preliminares dessa investigação (**Anexo VII**), indicaram a necessidade de realização de testes catalíticos em diferentes razões estequiométricas para verificação do comportamento catalítico para essa reação, visto ser inusitada a relação de queda do rendimento catalítico em função do aumento da concentração de átomos de Mn no sólido suporte. Isso sugere a possibilidade do íon manganês(II) contido no sólido suporte HDL consumir o composto iodosilbenzeno, oxidando para  $Mn^{3+}$  ou  $Mn^{4+}$ , formando espécies não relacionadas a atividade catalítica principal investigada na oxidação do cicloocteno.

A oxidação do  $Mn^{2+}$  presente na lamela pode consumir todo ou parte do PhIO presente na reação, fazendo com que não reste oxidante suficiente para reagir com a MnP

para produzir a espécie catalítica envolvida na reação de oxidação do substrato (manganil porfirina  $\pi$ -cátion), já reconhecida como espécie catalítica ativa na reação, cuja consequência é um baixo rendimento [116].

Foram, então, realizadas as reações catalíticas controle (sem catalisador), em meio homogêneo (com MnP) e em meio heterogêneo (com os HDL6 a HDL10 e sólidos da segunda reação de imobilização da MnP nesses HDL) em três distintas proporções de catalisador, oxidante e substrato: 1:20:2000, 1:60:2000 e 1:100:2000.

Os resultados dessas reações estão apresentados na Figura 45 e na Tabela 18. Para os resultados catalíticos das reações controle sem uso de catalisador com iodossilbenzeno e cicloocteno (reação 1, Tabela 18) foi verificado resultados inferiores a 5,55%, com uma queda de rendimento conforme aumenta-se a proporção de PhIO nas reações. Esses rendimentos são esperados, já que existe o controle de atmosfera com gás argônio para evitar a oxidação do cicloocteno, demonstrando que as seguintes reações catalíticas realizadas com MnP, HDL e sólidos de imobilização podem ser atribuídas aos respectivos catalisadores.

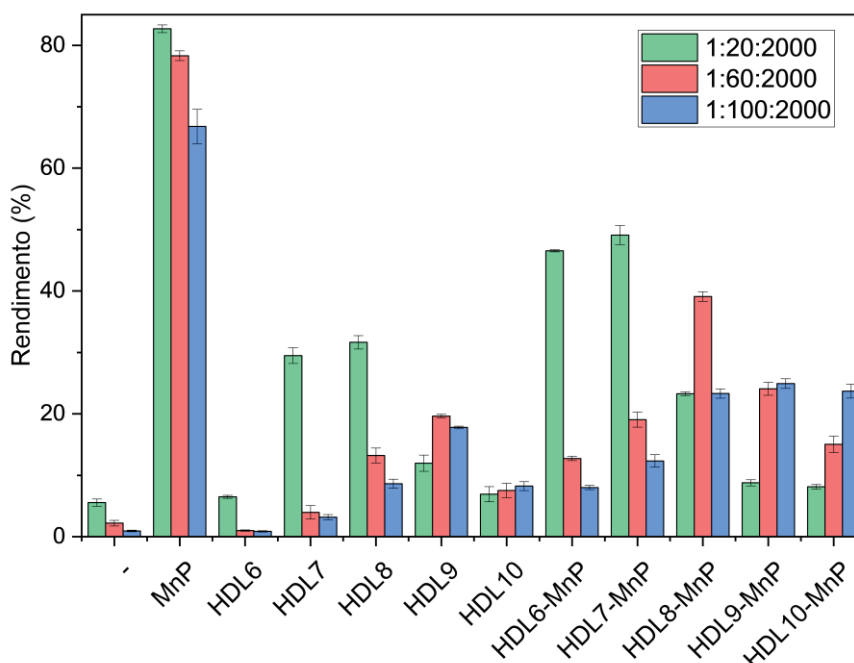


Figura 45. Gráfico de barras dos resultados de porcentagem de rendimento de ciclooctenóxido obtido na reação catalítica de oxidação do cicloocteno por iodossilbenzeno empregando diferentes sólidos catalíticos bem como a MnP e a reação controle (sem o uso de catalisador, primeiro conjunto de barras representadas por um traço -) nas proporções de catalisador/oxidante/substrato de 1:20:2000, 1:60:2000 e 1:100:2000. Os rendimentos foram baseados na quantidade de iodossilbenzeno utilizada.

Os rendimentos das reações em meio homogêneo catalisadas pela MnP foram de 82,69%, 78,31% e 66,78%, para as reações em proporções 1:20:2000, 1:60:2000 e 1:100:2000, respectivamente (reação 2, Tabela 18). Esse resultado, condizente com aqueles

encontrados na literatura, indicam e evidenciam a alta efetividade da MnP que é relacionada como um excelente catalisador homogêneo de altos rendimentos [301–303].

Tabela 18. Resultados catalíticos (em porcentagem de produção do epóxido ciclooctenóxico) para reações de oxidação do cicloocteno em meios homogêneo para MnP e heterogêneo com os sólidos HDL e de imobilização nas três proporções investigadas.

R*	Catalisador	Proporção de íons no HDL	1:20:2000	1:60:2000	1:100:2000
			Epóxido (%)	Epóxido (%)	Epóxido (%)
1	-	-	5,55 ± 0,59	2,21 ± 0,46	0,94 ± 0,14
2	MnP	-	82,69 ± 0,63	78,31 ± 0,80	66,78 ± 2,82
3	HDL6	Zn <sub>6</sub> Mn <sub>0</sub> Al <sub>3</sub>	6,50 ± 0,24	1,01 ± 0,12	0,88 ± 0,11
4	HDL7	Zn <sub>5</sub> Mn <sub>1</sub> Al <sub>3</sub>	29,48 ± 1,28	3,97 ± 1,10	3,19 ± 0,41
5	HDL8	Zn <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> Al <sub>3</sub>	31,64 ± 1,10	13,22 ± 1,23	8,62 ± 0,74
6	HDL9	Zn <sub>1</sub> Mn <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>	11,96 ± 1,32	19,65 ± 0,29	17,80 ± 0,21
7	HDL10	Zn <sub>0</sub> Mn <sub>6</sub> Al <sub>3</sub>	6,93 ± 1,23	7,53 ± 1,16	8,24 ± 0,73
8	HDL6-MnP	Zn <sub>6</sub> Mn <sub>0</sub> Al <sub>3</sub> -MnP	46,55 ± 0,18	12,73 ± 0,35	8,00 ± 0,35
9	HDL7-MnP	Zn <sub>5</sub> Mn <sub>1</sub> Al <sub>3</sub> -MnP	49,10 ± 1,55	19,07 ± 1,22	12,33 ± 1,01
10	HDL8-MnP	Zn <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> -MnP	23,28 ± 0,31	39,11 ± 0,78	23,32 ± 0,76
11	HDL9-MnP	Zn <sub>1</sub> Mn <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> -MnP	8,77 ± 0,50	24,08 ± 1,06	24,93 ± 0,79
12	HDL10-MnP	Zn <sub>0</sub> Mn <sub>6</sub> Al <sub>3</sub> -MnP	8,14 ± 0,36	15,05 ± 1,34	23,70 ± 1,13

\*R = número do experimento na Tabela.

Esses resultados (reação 2, Tabela 18) altos são esperados para processos de oxidação com MP como catalisadores juntamente com doadores de oxigênio, nesse caso o iodossilbenzeno, pois envolvem a espécie catalítica ativa manganês(V) oxo porfirina (Mn(V)OP) indicada na Figura 46, que, como citada acima como manganil porfirina  $\pi$ -cátion [14,304].

Essa espécie catalítica ativa é formada pela interação da MnP com o PhIO (Figura 46), na qual o oxidante transfere o átomo de oxigênio ao centro metálico [45,58,60,305,306]. A partir da formação da manganil porfirina  $\pi$ -cátion, inicia-se o processo de oxidação do cicloocteno, ou, em casos com excesso de oxidante, reações secundárias como formação de dímeros da metaloporfirina.

De fato, muitos autores argumentam que a formação de espécies diméricas de porfirina inativas podem levar a uma queda de rendimento quando se aumenta a quantidade de iodossilbenzeno nas reações [58,60]. No entanto, quando porfirinas de segunda geração, como é o caso da MnP empregada nesse estudo, são empregadas na catálise, essas espécies diméricas são improváveis visto que os grupos cloro presentes nas posições *orto* dos anéis *meso* fenilas, impedem a aproximação de duas moléculas de MnP para a formação de dímeros do tipo  $\mu$ -oxo (Mn-O-Mn) [15].

Sendo assim, a diminuição do rendimento de epóxido observado quando se emprega proporções crescentes de MnP/PhIO/substrato pode estar relacionado a uma parcial destruição da MnP no meio de reação que se encontra mais oxidante quando grande quantidade de PhIO é usado na reação, mesmo sendo essa espécie porfirínica de segunda geração e contendo grupamentos halogênio (átomos de cloro) que parcialmente protegem o anel de ataques eletrofílicos que podem levar a destruição do anel [15,18].

O mecanismo de oxidação do cicloocteno (Figura 46) inicia-se, como já dito, a partir da espécie ativa Mn(V)OP, que interage com o substrato cicloocteno, oxidando o substrato por via radicalar. Em seguida, o oxigênio da espécie catalítica é transferido para o substrato, resultando no produto ciclooctenóxido. Por fim, o catalisador é reconstruído e pode ser envolvido novamente nas reações iniciais com PhIO para formação de mais uma espécie catalítica [9,15,17,18,23,24,300,305].

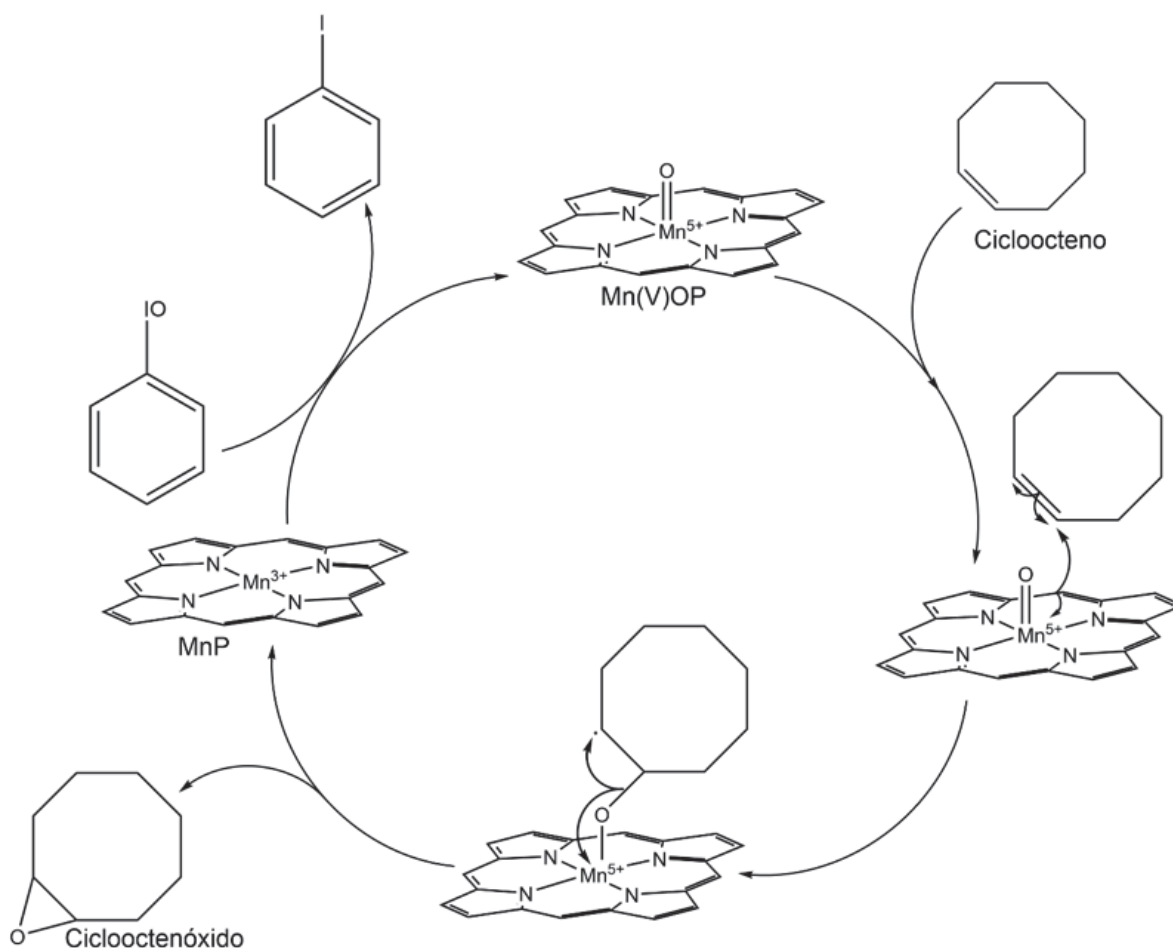


Figura 46. Representação esquemática do mecanismo da reação de oxidação do cicloocteno por iodosilbenzeno catalisada por um sólido catalítico contendo MnP como espécie catalítica [15,18,306].

Foram feitas reações na proporção de 1:20:2000 (catalisador/oxidante/substrato) empregando os HDL6 a HDL10 como catalisadores (reações controle da catálise em meio heterogêneo, reações 3 a 7 na Tabela 18).

Essas reações (reações 3 e 7, Tabela 18) apresentaram rendimentos que variaram entre 6 e 32% sendo observado a seguinte ordem de rendimento HDL6<HDL10<HDL9<HDL7<HDL8. Observa-se que os compostos bimetálicos (HDL6 – Zn/Al e HDL10 – Mn/Al, reações 3 e 7, Tabela 18) apresentaram os menores rendimentos. Dentre os HDL trimetálicos o HDL8 com composição média de Mn ( $Zn_3Mn_3Al_3$ ) apresentou maior rendimento (cerca de 32%, reação 5, Tabela 18).

Para as reações nas proporções 1:60:2000 e 1:100:2000, observa-se, de maneira geral, uma queda progressiva nos rendimentos de epóxido, queda principalmente evidenciada nos sólidos HDL6, HDL7 e HDL8 em relação às reações feitas na proporção 1:20:2000 (reação 3, 4 e 5, Tabela 18). No entanto, o mesmo comportamento não foi observado para os sólidos HDL9 e HDL10 (reações 6 e 7, Tabela 18), onde em geral, um discreto aumento de rendimento pode ser observado com o aumento da proporção dos reagentes.

Esses resultados nas reações controle com os suportes HDL6 a HDL10 (reações 3 a 7 na Tabela 18) sugerem que os sólidos contendo manganês podem estar consumindo o oxidante PhIO gerando alguma espécie que é capaz de promover a oxidação do cicloocteno e os sólidos HDL7 e HDL8 parecem ser melhores catalisadores na proporção menor (1:20:2000) e o sólido HDL9 nas proporções maiores (1:60:2000 e 1:100:2000).

No entanto em proporções maiores, com maior presença de PhIO no meio de reação, pode haver também uma dificuldade de acesso do substrato as espécies catalíticas baseadas nos íons de manganês presentes nas lamelas diminuindo em geral os rendimentos catalíticos. Essa dificuldade de acesso do substrato ao centro catalítico pode ser atribuída à diminuição de solubilidade do PhIO no meio, já que a concentração na solução aumenta ou também pela formação de possíveis estruturas poliméricas, características desse composto.

As reações empregando os sólidos HDLx-MnP (reações 8 a 12, Tabela 18) como catalisadores observam-se resultados diversos dependendo da proporção em quantidade de matéria dos reagentes.

Inicialmente, na proporção 1:20:2000, para os catalisadores HDL6-MnP e HDL7-MnP foram observados os maiores valores de porcentagem de epóxido. Sabendo-se que o sólido HDL6 na reação controle apresentou baixo rendimento (6,50%, reação 3, Tabela 18), é razoável supor que o rendimento de 46,55% (reação 8, Tabela 18) pode ser atribuído majoritariamente a MnP imobilizada no suporte HDL6. Resultado semelhante já foi observado por nosso grupo em outros trabalhos envolvendo HDL baseados em Zn/Al desenvolvidos no grupo de pesquisa onde o HDL não apresenta atividade catalítica e apenas atua como suporte para o catalisador, a metaloporfirina [22,26,27,39 40].

No entanto, o sólido HDL7 apresentou rendimento catalítico considerável (29,48%, reação 4, Tabela 18), neste caso é razoável supor que, o rendimento apresentado pelo sólido HDL7-MnP (49,10%, reação 9, Tabela 18) parcialmente pode ser atribuído também a ação

catalítica do suporte e não somente da MnP. Nessa situação, desconsiderando a atividade catalítica do HDL7, podemos considerar que a MnP imobilizada nesse suporte apresentou um rendimento de cerca de somente 20% (49,10%-29,48% ~20%), resultado esse inferior aos cerca de 40% que ela apresentou quando imobilizada no HDL6 (46,55%-6,50% ~40%).

Sendo assim, nessa proporção de reagente, os resultados catalíticos sugerem que, devido à baixa quantidade de iodosilbenzeno disponível para a reação e o efetivo consumo desse reagente PhIO pelo manganês do suporte para também efetuar reação catalítica, levou a menor disponibilidade de oxidante para que a MnP produzisse a espécie catalítica ativa e atuasse plenamente como catalisador e apresentasse um desempenho semelhante ao apresentado pelo sólido HDL6-MnP.

Nesta mesma proporção de reagentes, os resultados apresentados pelos sólidos HDL8-MnP, HDL9-MnP e HDL10-MnP corroboram a influência do uso de PhIO pelo manganês do suporte deixando menos oxidante disponível para a MnP atuar como catalisador visto que, com o aumento progressivo da quantidade de manganês na lamela, o rendimento da reação progressivamente cai provavelmente porque mais consumo de PhIO ocorre por essa espécie de Mn na lamela e menos PhIO sobra para a reação com MnP.

No entanto, essa espécie de manganês na lamela, nessa proporção de reagentes, não parece ser tão eficiente cataliticamente quanto a MnP visto que, mesmo tendo progressivamente mais íons manganês na lamela, essa quantidade a mais desse metal não representou também um aumento de rendimento catalítico proporcional a esse aumento. Observa-se, portanto, o contrário: o rendimento da reação cai progressivamente com o aumento da quantidade de Mn na lamela, como foi observado também nas reações controle empregando apenas os HDL8 ao HDL10 (reações 5 a 7, Tabela 18).

Esses resultados (reações 5 a 7, Tabela 18) sugerem que parece existir uma quantidade ideal de manganês na lamela, provavelmente representado pelo HDL8 ( $Zn_3Mn_3Al_3$ ), que leve a geração de uma espécie catalítica eficiente desse material e com o aumento de manganês na lamela, nos casos das proporções maiores dos HDL9 e HDL10, o manganês deve estar em um arranjo estrutural e rodeado de hidroxilas que impede a reação com o PhIO e geração de alguma espécie catalítica de manganês.

Nas maiores proporções de reagentes (1:60:2000 e 1:100:2000) os resultados catalíticos do sólido HDL6-MnP (reação 8, Tabela 18, colunas das proporções maiores) mostra uma progressiva diminuição da atividade catalítica em comparação com a proporção ideal para metaloporfirinas que é em torno de 1:20:2000 já exaustivamente explorada e usada em nosso grupo de pesquisa para metaloporfirinas imobilizadas em HDL e outros suportes [20,22,23,24,26,27,39,40].

Essa diminuição do rendimento dos sólidos catalíticos contendo MnP imobilizada em um suporte que não apresenta significativa atividade catalítica, como é o caso do HDL6, fortemente sugere duas situações hipotéticas:

i) a MnP está provavelmente sendo parcialmente destruída na reação catalítica, mesmo ela sendo uma representante das resistentes porfirinas de segunda geração [15,18], como sugerido pelos resultados catalíticos das reações da catálise homogênea com a MnP (reação 2, Tabela 18); no entanto essa destruição não deve ser muito expressiva visto em catálise homogênea a queda de rendimento com o progressivo aumento da proporção de reagentes ter sido de no máximo de cerca de 16%;

ii) a grande quantidade de PhIO no meio de reação, nessas proporções mais altas, deve causar algum impedimento ao livre acesso do substrato tanto aos sítios de manganês da lamela quando a metaloporfirina já ativada pelo PhIO e não destruída, como sugerido pelos resultados catalíticos controle empregando os sólidos HDL7 e HDL8 (reações 5 e 6, Tabela 18). Essa hipótese pode ser a mais relevante visto que a destruição da MnP parece ser pouco predominante.

De maneira geral, o mesmo comportamento observado para o sólido HDL6-MnP se repete para os sólidos HDL7-MnP a HDL10-MnP, com o aumento da proporção dos reagentes observa-se uma progressiva diminuição dos rendimentos catalíticos (reações 9 a 12, Tabela 18). No entanto, devido a presença de íons manganês que devem estar gerando espécies catalíticas ativas nessa reação de epoxidação pela interação com PhIO, como esses sólidos suportes são também ativos na catálise, os sólidos de HDL7-MnP a HDL10-MnP apresentam bons resultados catalíticos. Provavelmente devem ser uma composição de resultados apresentados por MnP que ainda se encontra ativa e não destruída na lamela bem como espécie catalítica ativa envolvendo o manganês da lamela.

Particularmente, bons resultados catalíticos nas proporções 1:60:2000 e 1:100:2000 foram observadas para os sólidos HDL8-MnP e HDL9-MnP (reações 10 e 11, Tabela 18) sugerindo que para esses sólidos nas proporções maiores uma contribuição da atividade catalítica do suporte, mais do que da MnP (devido a problemas de destruição e de impedimento estérico já discutidos) deve ser relevante.

Observam-se também, resultados semelhantes e variações semelhantes com a mudança de proporções entre os reagentes, que é observado entre os sólidos HDL6-MnP e HDL7-MnP (reações 8 e 9, Tabela 18). Para ambos os sólidos a melhor proporção de reagentes é a mais baixa (1:20:2000) e com o progressivo aumento dessa proporção observa-se uma queda dos rendimentos. Essa semelhança de comportamento pode estar relacionada a semelhança composicional entre o sólido HDL6, que não tem nenhum manganês, e o HDL7, que tem apenas um manganês e cuja análise de XPS mostra quantidades de manganês na faixa de concentração do ruído.

No entanto, a presença de uma pequena quantidade de  $Mn^{2+}$  no HDL7 parece ser responsável pelo leve aumento de rendimento observado por esse sólido em proporções maiores, quando comparado com os resultados nessas mesmas proporções empregando o catalisador HDL6-MnP. Essa análise dos resultados também corrobora a suposição de que os íons manganês presentes nos sólidos de HDL são também protagonistas nessa reação catalítica de oxidação.

Em sequência às reações catalíticas discutidas anteriormente, o sólido HDL9-MnP foi selecionado para a realização de experimentos de recuperação e reuso do catalisador. Quatro reações de reuso nas três proporções de reagentes adotada nessa reação foram feitas e os resultados estão apresentados na Figura 47 e Tabela 19.

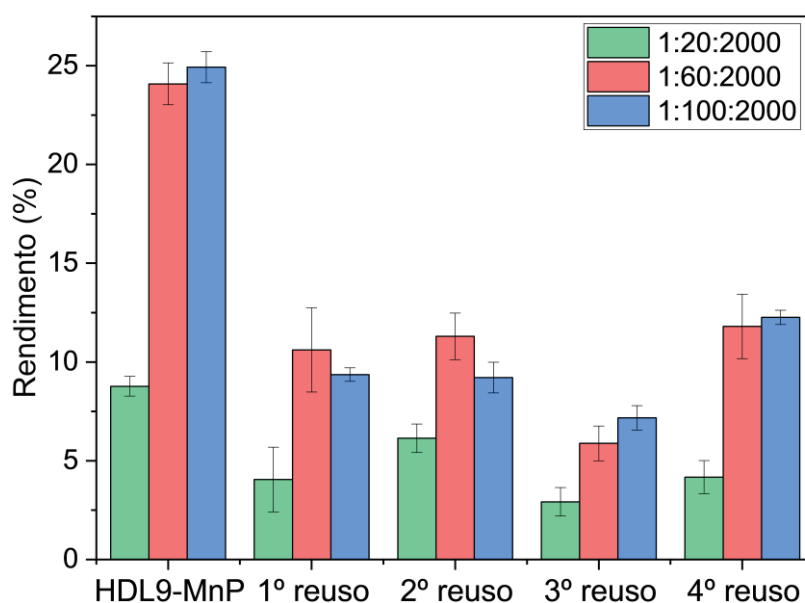


Figura 47. Gráfico de barras dos resultados de porcentagem de rendimento de ciclooctenóxido obtido na reação catalítica de oxidação do cicloocteno por iodossilbenzeno empregando o sólido HDL9-MnP e os quatro reusos realizados com o mesmo sólido nas três proporções de catalisador/oxidante/substrato de 1:20:2000, 1:60:2000 e 1:100:2000. Os rendimentos foram baseados na quantidade de iodossilbenzeno utilizada.

Tabela 19. Resultados catalíticos para reusos das reações de oxidação do cicloocteno para o sólido HDL9-MnP nas três proporções investigadas.

Reação	1:20:2000 Ciclooctenóxido / Rendimento (%)	1:60:2000 Ciclooctenóxido / Rendimento (%)	1:100:2000 Ciclooctenóxido / Rendimento (%)
1ª reação	8,77 ± 0,50	24,08 ± 1,06	24,93 ± 0,79
1º reuso	4,05 ± 1,64	10,61 ± 2,13	9,36 ± 0,34
2º reuso	6,14 ± 0,72	11,30 ± 1,18	9,21 ± 0,78
3º reuso	2,92 ± 0,72	5,88 ± 0,88	7,17 ± 0,62
4º reuso	4,17 ± 0,84	11,80 ± 12,26	12,26 ± 0,36

Todos os rendimentos dos reusos para todas as proporções apresentaram quedas significativas, sendo mais evidentes para as reações nas proporções 1:60:2000 e 1:100:2000.

Para as reações de reuso de proporção 1:20:2000 observa-se uma média de 4,3% de rendimento para as reações de reuso em geral, cerca de metade do rendimento observado para o primeiro uso do sólido catalítico (~9%). Ou seja, com o progressivo reuso do catalisador, observa-se uma perda de cerca de 51% de eficiência catalítica com o reuso sucessivo nessa proporção de reagentes.

Para as reações nas proporções 1:60:2000 o rendimento do reuso caiu para uma média de 10% em relação ao primeiro uso que foi 24,08% representando uma perda de eficiência catalítica do sólido de 58%, nessa proporção de reagentes.

Na maior proporção de reagentes (1:100:2000), o rendimento do reuso caiu para uma média de 9,5% em relação ao primeiro uso que foi 24,93% representando uma perda de eficiência catalítica do sólido, nessa proporção de reagentes, de cerca de 62%, valor esse levemente superior a proporção de 1:60:2000.

Esses resultados de reuso nas diferentes proporções de reagentes observadas para o sólido HDL9-MnP sugerem que após o primeiro uso alguma quantidade de MnP deve ter sido lixiviada do sólido catalítico justificando a queda de 51%, 58% e 61% observada nas três diferentes proporções respectivamente, em relação ao primeiro uso. Além disso, o progressivo aumento da perda de eficiência sugere que a MnP no sólido HDL9-MnP deve sim sofrer alguma destruição nas proporções mais elevadas de reagentes. No entanto, os valores de rendimentos observados nos reusos sugerem também que a MnP e as espécies de manganês da lamela ainda são capazes de efetuar a atividade catalítica em reusos sucessivos após o primeiro uso.

A queda de rendimento nos reusos, particularmente a porção de rendimento que possa ser originada nas espécies de manganês da lamela, também pode estar relacionada a degradação da lamela de HDL causada pelo reuso ou ainda a mudanças de estado de oxidação do íon manganês(II), caso a espécie catalítica ativa dependa da presença desse estado de oxidação do metal na lamela.

Para auxiliar a racionalização dos resultados das reações de uso e reuso do sólido catalítico, foram realizadas análises de DRX (Figura 48) e EPR (Figura 49 e Tabela 20) do sólido HDL9-MnP após as reações de reuso.

Nos difratogramas do sólido HDL9-MnP antes de ser usado na reação (Figura 48a) e após o primeiro uso nas diferentes proporções de reagentes (Figura 48b a 45d) bem como após o quarto reuso nas diferentes proporções (Figura 45e a 45g) não foram observadas diferenças perceptíveis no padrão de difração do HDL. Além disso, não foi identificado nesses difratogramas nenhum novo pico que pudesse ser associado a formação de subprodutos tais como óxidos de Mn, Zn ou Al, que pudessem sugerir qualquer alteração do suporte HDL9 no processo de reuso. Esses resultados sugerem que a queda de rendimento observada nos experimentos de reuso do catalisador HDL9-MnP, principalmente após o primeiro reuso, não

deve estar relacionada com qualquer degradação do HDL à óxidos inertes como catalisadores. Caso esses óxidos tenham sido formados, sua concentração é muito pequena e sua determinação está abaixo do limite de detecção desse equipamento.

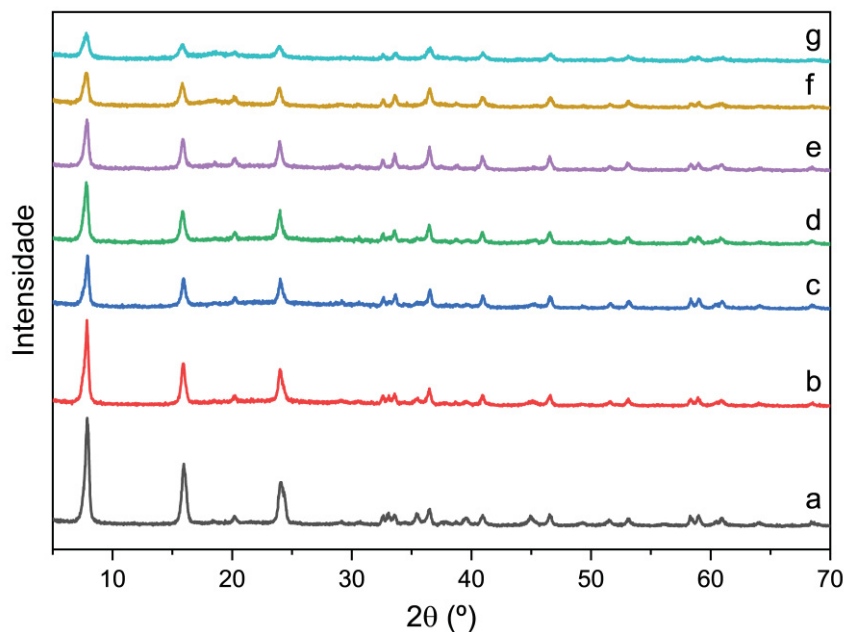


Figura 48. Difratogramas do sólido HDL9-MnP (a), do sólido HDL9-MnP depois de usado na primeira reação catalítica na proporção 1:20:2000 (b), na proporção 1:60:2000 (c), na proporção 1:100:2000 (d) e do sólido HDL9-MnP depois de usado na quarta reação de reuso na proporção 1:20:2000 (e), na proporção 1:60:2000 (f) e na proporção 1:100:2000 (g).

Observa-se inicialmente pelos espectros de EPR da Figura 49 e Tabela 20, que todos os sólidos apresentaram sinal de EPR com valor de g semelhante, entre 2,010 e 2,011, típico de espécies de manganês(II).

Após o primeiro uso do HDL9-MnP, na proporção de reagentes 1:20:2000, a área calculada (A) empregando o método de calibragem com quartzo irradiado com raios X, como descrito anteriormente, diminuiu de 7362 para 6647. A diminuição é mais severa após o quarto reuso passando a 5098 (Tabela 20). Estes resultados sugerem que nessa proporção de reagentes a espécie de manganês(II) está sendo oxidada a manganês(III) visto ser essa espécie EPR silenciosa nas condições de análise e do equipamento empregado.

A diminuição da área e consequentemente da quantidade de  $Mn^{2+}$  fica mais evidente nas proporções maiores de reagentes visto que tanto para o primeiro uso quanto para o quarto reuso a área (A) calculada para a espécie de  $Mn^{2+}$  cai progressivamente conforme a proporção dos reagentes aumenta.

Tal queda da área A calculada para o sólido HDL9-MnP após reuso em diferentes proporções de reagentes se relaciona a diminuição de espécies de  $Mn^{2+}$  presentes no sólido, levando supostamente a formação de espécies de  $Mn^{3+}$ . No entanto, como os difratogramas

mostraram integridade estrutural e cristalina dos sólidos após reusos nessas condições, acredita-se que mesmo havendo a oxidação de alguma parte de  $Mn^{2+}$  da lamela, o sólido continua íntegro e efetuando alguma atividade catalítica, mesmo que essa atividade seja vinculada às espécies de  $Mn^{2+}$  e não às espécies de  $Mn^{3+}$ .

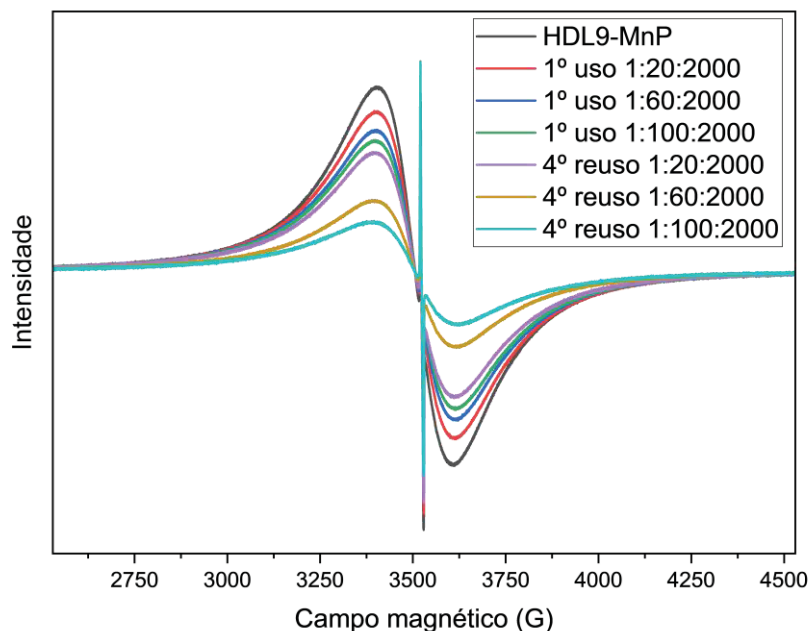


Figura 49. Espectros de EPR para o sólido de imobilização HDL9-MnP, os sólidos obtidos depois das primeiras reações com HDL9-MnP na proporção 1:20:2000, 1:60:2000, 1:100:2000 e depois da quarta reação de reuso do sólido HDL9-MnP nas proporções 1:20:2000, 1:60:2000 e 1:100:2000.

Tabela 20. Dados dos espectros de EPR para as amostras depois do primeiro uso e do quarto reuso dos sólidos de HDL9-MnP nas três proporções investigadas.

Amostra	Fator g	$\Delta H_{pp}$ (G)	$I_{pp}$	A
HDL9-MnP	2,01089	205,109	0,175	7362
1º uso 1:20:2000	2,01055	209,810	0,151	6647
1º uso 1:60:2000	2,01081	216,910	0,134	6305
1º uso 1:100:2000	2,01060	216,211	0,124	5797
4º reuso 1:20:2000	2,01117	212,411	0,113	5098
4º reuso 1:60:2000	2,01095	219,011	0,068	3262
4º reuso 1:100:2000	2,01149	232,212	0,048	2588

#### 4.5. Reação catalítica de acetalização da ciclooctanona com metanol

As reações catalíticas de acetalização com metanol ocorrem por meio da ativação da carbonila da ciclohexanona e um catalisador ácido, tornando a carbonila eletrofílica e susceptível de ataques do metanol para a formação da dimetil ciclohexanona cetal (Figura 50)

[258,307]. Sabendo disso, é importante que o catalisador utilizado possua sítios ácidos de Lewis para que a reação ocorra.

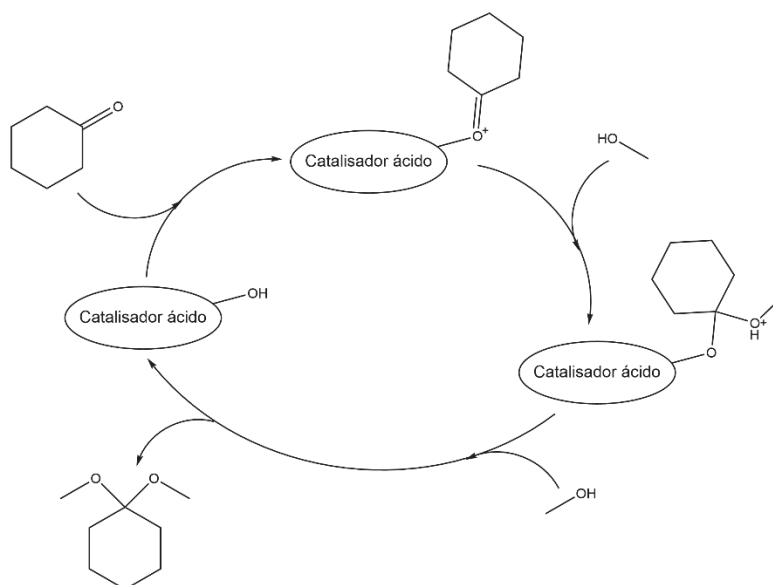


Figura 50. Representação esquemática do mecanismo da reação de acetalização da cicloexanona com metanol por um sólido ácido de Lewis ou Bronsted-Lowry como espécie catalítica.

Os resultados da reação de acetalização da cicloexanona com metanol com a MnP como catalisador obtidos não indicaram formação do cetal, não havendo sinais relacionados a esse produto no cromatograma. Esse resultado já era esperado e condiz com resultados obtidos, consequência da  $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDCSPP})]$  não possuir acidez de Lewis como já documentado [82,114].

Por consequência da falta de sítios ácidos da MnP, foram realizadas as reações de acetalização com os HDL e os sólidos de imobilização da MnP nos HDL. Essas reações com os sólidos também não geraram sinais de cetal no cromatograma, indicando que esses sólidos não formaram a dimetil cicloexanona cetal.

Para confirmar a hipótese de que os HDL sintetizados não possuem sítios ácidos para atuar na reação de acetalização foram realizados os testes de acidez de Lewis e Bronsted por adsorção de piridina.

#### 4.6. Determinação qualitativa de acidez de Lewis e Bronsted por adsorção de piridina

A verificação da existência de sítios ácidos no sólido é realizada pela identificação de bandas em  $1576$  e  $1397\text{ cm}^{-1}$  para sítios ácidos de Bronsted-Lowry e  $1621$  e  $1635\text{ cm}^{-1}$  para sítios ácidos de Lewis de piridina nos sólidos após o período de adsorção de piridina

por difusão, sendo comparados seus espectros com os espectros dos materiais com somente o tratamento térmico [260].

Na determinação qualitativa de sítios ácidos, espectros da piridina, dos materiais após o tratamento em 50 °C sob vácuo por 2 dias, nomeados pelo código da amostra (HDL6 a HDL10), e dos materiais após a difusão com piridina por 4 dias, nomeadas de "P" seguido pelo HDL usado (P-HDL6 ao P-HDL10), os quais foram apresentados na Figura 51.

Não foi identificada a presença de bandas características da piridina para sítios ácidos de Bronsted-Lowry e para sítios ácidos de Lewis [260]. Além disso, os espectros antes e após a difusão de piridina possuem as mesmas bandas. Isso indica que os sólidos não possuem sítios ácidos de Bronsted-Lowry e Lewis em quantidades significativas, segundo o limite de detecção da técnica empregada para a sua caracterização, corroborando a não formação de cetais nas reações de acetalização utilizando os sólidos HDL.

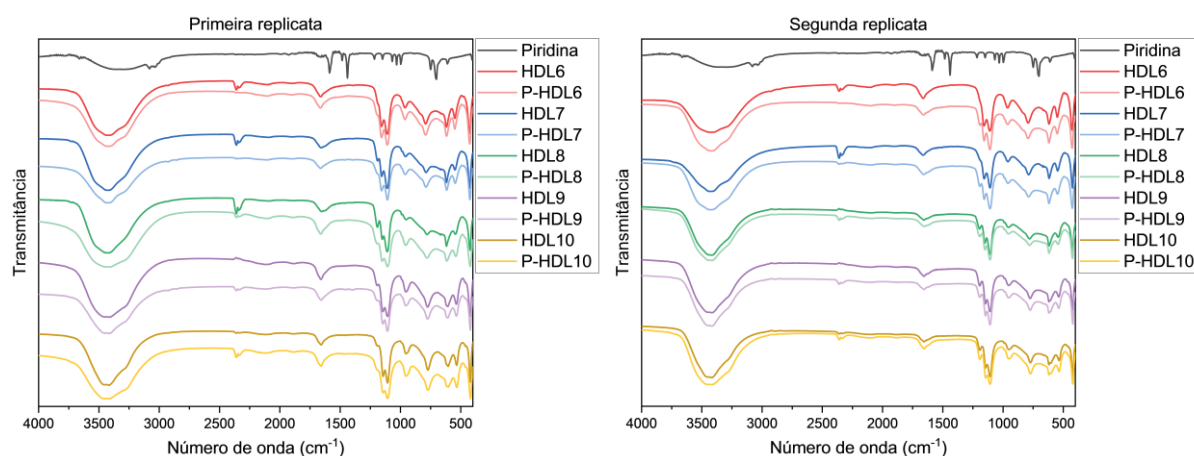


Figura 51. Espectros de FTIR das duas replicatas do teste de determinação de sítios ácidos em HDL por adsorção de piridina por difusão: amostras ativadas de HDL6, HDL7, HDL8, HDL9 e HDL10 e amostras com tratamento com piridina de P-HDL6, P-HDL7, P-HDL8, P-HDL9 e P-HDL10.

## 5. Considerações finais

O objetivo geral dessa dissertação foi preparar sólidos catalíticos baseados em metaloporfirinas imobilizadas em compostos lamelares da família dos hidróxidos duplos lamelares contendo uma composição não usual de três metais, dois no estado de oxidação bivalente e um no estado de oxidação trivalente. Para tanto, foi realizada a síntese da metaloporfirina tetra aniônica [5,10,15,20-tetrakis(2,6-dicloro-3-sulfonato fenilporfirinato) manganês(III)] (MnP) e dos hidróxidos duplos lamelares (HDL) bimetálicos contendo Mn/Al ou Zn/Al e trimetálicos (Zn/Mn/Al) em diferentes proporções que, nesse trabalho, foram denominados de HDL6 a HDL10. Após a imobilização da MnP nos HDL preparados, os sólidos resultantes foram investigados como catalisadores em duas reações: epoxidação de cicloocteno e acetalização de ciclohexanona.

Os sólidos de HDL em todas as diferentes composições (do HDL6 a HDL10) apresentaram padrões difratométricos correspondentes aos padrões de HDL do tipo Shigaita, sem a presença de indicativos de formação de óxidos dos diferentes metais e com distâncias basais correspondentes à *clusters* de sulfato intercalados nas lamelas. Análises de imagens de MEV e MET indicaram a formação de partículas lamelares de forma hexagonal e tamanho homogêneos. Além disso, resultados de ICP-OES indicaram a proximidade da quantidade em mol de elementos dos sólidos com a quantidade esperada dos mesmos em cada material. Resultados de UVVIS de material sólido, EPR e XPS indicam que a maioria dos íons manganês presentes nas lamelas estão em estado de oxidação 2+, porém também é possível encontrar, em menor quantidade, espécies de Mn<sup>3+</sup> nos materiais, sugerindo que os HDL bi e trimetálicos contendo manganês possuam na composição das lamelas, uma mistura de íons Mn<sup>2+</sup> e Mn<sup>3+</sup>.

As análises de DRX, EPR e XPS dos sólidos de imobilização da MnP sintetizada nos sólidos de HDL bi e trimetálicos (HDL6 a HDL10) indicaram que, na maioria dos materiais, diminuiu-se a cristalinidade dos HDL e uma pequena parte dos íons Mn<sup>2+</sup> presentes nos HDL foram possivelmente oxidados a Mn<sup>3+</sup> que continuaram a formar as lamelas, demonstrando a integridade do material lamelar. Somente para os HDL6 e HDL7 foram identificadas a formação de uma pequena quantidade óxido de manganês(II).

Os resultados da utilização dos sólidos de HDL (HDL6 a HDL10) e dos sólidos de imobilização da MnP nos HDL sintetizados (HDLx-MnP, em que x = 6, 7, 8, 9 ou 10) em reações de oxidação do cicloocteno indicaram resultados inéditos. Nas reações controle utilizando os sólidos de HDL com íons Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> e Al<sup>3+</sup> como catalisadores da reação de epoxidação observou-se que os HDL trimetálicos apresentam resultados catalíticos maiores que os HDL de composição bimetálica (Zn/Al ou Mn/Al). Nos sólidos resultantes da imobilização da MnP nos HDL (HDLx-MnP), observou-se um comportamento da atividade

catalítica distinta do esperado e do observado nas reações controle empregando os HDLx como catalisadores. Observou-se que os catalisadores resultantes da imobilização de MnP nos HDL contendo os íons  $Mn^{2+}$  nas lamelas não foram inocentes na reação, já que se observou uma necessidade maior quantidade de oxidante na reação para que houvessem maiores rendimentos nas reações catalíticas. Por outro lado, o aumento do PhIO nas reações também influenciou nos rendimentos da reação, já que, em quantidades maiores de oxidante, podem também ocorrer a degradação da MnP, a oxidação dos íons  $Mn^{2+}$  a  $Mn^{3+}$  ou o impedimento do acesso da espécie ativa responsável pela catálise ao substrato, também diminuindo os rendimentos da reação.

Portanto, os resultados catalíticos obtidos nesse trabalho sugerem que o manganês em estado de oxidação 2+ (ou mistura de estados de oxidação) da lamela também possui atividade catalítica, sendo o HDL com melhor resultado catalítico o HDL8, com proporções de metais de  $Zn_3Mn_3Al_3$  na composição das lamelas. Porém, observou-se também que o rendimento catalítico dos sólidos de HDL diminui quando esses sólidos não possuem os íons  $Mn^{2+}$ , contendo somente átomos de Zn e Al (sólido HDL5 -que não apresenta atividade catalítica), ou quanto maior a substituição de átomos de Zn por átomos de Mn na lamela (sólido HDL10), sugerindo que nesses compostos os íons de manganês podem apresentar uma menor interação com o oxidante devido a sua esfera de coordenação octaédrica completa, rodeados por hidroxilas.

Além disso, os resultados catalíticos com o uso dos HDL como sólidos de imobilização da MnP nas reações de epoxidação sugerem que existe uma competição por oxidante na entre MP e HDL. Em maiores proporções de iodossilbenzeno existe uma maior contribuição dos HDL como espécies catalíticas, visto que nessas proporções (1:60:2000 e 1:100:2000) pode haver ainda a possibilidade de degradação de parte MnP, mesmo que a estrutura desse ligante possua uma maior resistência a degradação por ser uma MP de segunda geração, além do impedimento estérico do acesso do substrato as espécies catalíticas ativas bem como do oxidante aos íons metálicos (por exemplo da MnP) para formar essas espécies catalíticas ativas.

Apesar dos materiais sintetizados e analisados (MP, HDL e sólidos HDLx-MnP) não possuírem sítios ácidos suficientes para a realização da formação de dimetil cicloexanona cetal nas reações de acetalização da cicloexanona, os materiais mostraram grande potencial na utilização como catalisadores nas reações de epoxidação.

Portanto, podemos concluir que mais investigações em diferentes reações catalíticas utilizando os HDL bi e trimetálicos com átomos de Zn, Mn e Al em sua composição (ou outros metais) são potenciais estudos promissores para verificação da atividade catalítica desses materiais sozinhos e/ou em conjunto com outros materiais como as metaloporfirinas, que já demonstraram resultados inéditos nas reações de epoxidação.

## Referências

- [1] P.T. Anasta, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, New York, 1998.
- [2] P.T. Anasta, M.M. Kirchhoff, T.C. Williamson, Catalysis as a foundational pillar of green chemistry, *Appl. Catal. A Gen.* 221 (2001) 3. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00793-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00793-1).
- [3] G. Rothenberg, *Catalysis: concepts and green applications*, 1st ed., Wiley, 2008.
- [4] R.A. Sheldon, Catalysis: The key to waste minimization, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 68 (1997) 381–388. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199704\)68:4<351::AID-JCTB613>3.0.CO;2-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199704)68:4<351::AID-JCTB613>3.0.CO;2-4).
- [5] R.A. Sheldon, I.W.C.E. Arends, U. Hanefeld, *Green chemistry and catalysis*, 1st ed., Wiley-VCH, 2007.
- [6] A.L. Lehninger, D.L. Nelson, M.M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*, 4th ed., Freeman and Company, Portland, 2005.
- [7] G. Sienel, R. Rieth, K. Rowbottom, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1987.
- [8] W. Yan, G. Zhang, H. Yan, Y. Liu, X. Chen, X. Feng, X. Jin, C. Yang, Liquid-Phase Epoxidation of Light Olefins over W and Nb Nanocatalysts, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 4423–4452. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03101>.
- [9] G.M. Ucoski, K.A.D.F. Castro, K.J. Ciuffi, G.P. Ricci, J.A. Marques, F.S. Nunes, S. Nakagaki, Use of iron and manganese porphyrins in solution and immobilized on silica obtained by the sol-gel process as catalyst in the oxidation of organic substrates, *Appl. Catal. A Gen.* 404 (2011). <https://doi.org/doi:10.1016/j.apcata.2011.07.019>.
- [10] D. Dolphin, T. Wijesekera, *Synthetic Aspects of Porphyrin and Metalloporphyrin Chemistry*, in: *Met. Catal. Oxidations*, CRC Press, 1994: pp. 193–293.
- [11] J.M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell, Molecular sieve catalysts for the regioselective and shape-selective oxyfunctionalization of alkanes in air, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 191–200. <https://doi.org/10.1021/ar970020e>.
- [12] X. Jia, M. Herrera-Alonso, T.J. McCarthy, Nylon surface modification. Part 1. Targeting the amide groups for selective introduction of reactive functionalities, *Polymer (Guildf)*. 47 (2006) 4916–4924. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.05.038>.
- [13] P. Wu, Y. Cao, Y. Wang, W. Xing, Z. Zhong, P. Bai, Z. Yan, Ultrastable bimetallic catalyst with tuned surface electronic properties for highly selective oxidation of cyclohexane, *Appl. Surf. Sci.* 457 (2018) 580–590. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.300>.
- [14] D. Mansuy, A brief history of the contribution of metalloporphyrin models to cytochrome P450 chemistry and oxidation catalysis, *Comptes Rendus Chim.* 10 (2007) 392–413. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2006.11.001>.
- [15] D. Dolphin, T.G. Traylor, L.Y. Xie, Polyhaloporphyrins: Unusual Ligands for Metals and Metal-Catalyzed Oxidations, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 251–259. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ar960126u>.

- [16] Y. Iamamoto, M.D. Assis, K.J. Ciuffi, H.C. Sacco, L. Iwamoto, A.J.B. Melo, O.R. Nascimento, C.M.C. Prado, Factor wich affect the catalytic activity of iron(III) meso tetrakis(2,6-dichlorophenyl)porphyrin chloride in homogeneous system, *J. Mol. Catal. A Chem.* 109 (1996) 189–200. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/1381-1169\(96\)00030-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/1381-1169(96)00030-1).
- [17] J.S. Lindsey, I.C. Schreiman, H.C. Hsu, P.C. Kearney, A.M. Marguerettaz, Rothemund and Adler-Longo Reactions Revisited: Synthesis of Tetraphenylporphyrins under Equilibrium Conditions, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 827–836. <https://doi.org/DOI:10.1021/JO00381A022>.
- [18] B. Meunier, Metalloporphyrins as Versatile Catalysts for Oxidation Reactions and Oxidative DNA Cleavage, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1411–1456. <https://doi.org/10.1021/cr00014a008>.
- [19] G.S. Machado, G.G.C. Arizaga, F. Wypych, S. Nakagaki, Immobilization of anionic metalloporphyrins on zinc hydroxide nitrate and study of an unusual catalytic activity, *J. Catal.* 274 (2010) 130–141. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.06.012>.
- [20] G.S. Machado, K.A.D.F. Castro, O.J. de Lima, E.J. Nassar, K.J. Ciuffi, S. Nakagaki, Aluminosilicate obtained by sol–gel process as support for an anionic iron porphyrin: Development of a selective and reusable catalyst for oxidation reactions, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 349 (2009) 162. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.08.013>.
- [21] K.M. Mantovani, K.C. Molgero Westrup, R.M. Da Silva Junior, S. Jaerger, F. Wypych, S. Nakagaki, Oxidation catalyst obtained by the immobilization of layered double hydroxide/Mn(III) porphyrin on monodispersed silica spheres, *Dalt. Trans.* 47 (2018) 3068–3073. <https://doi.org/10.1039/c7dt03656f>.
- [22] G.M. Ucoski, G.S. Machado, G.D.F. Silva, F.S. Nunes, F. Wypych, S. Nakagaki, Heterogeneous oxidation of the dye Brilliant Green with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by supported manganese porphyrins, *J. Mol. Catal. A Chem.* 408 (2015) 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.07.020>.
- [23] G.M. Ucoski, F.S. Nunes, G. Defreitas-Silva, Y.M. Idemori, S. Nakagaki, Metalloporphyrins immobilized on silica-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Magnetically recoverable catalysts for the oxidation of organic substrates, *Appl. Catal. A Gen.* 459 (2013) 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.03.012>.
- [24] G.M. Ucoski, V.H.A. Pinto, G. DeFreitas-Silva, J.S. Rebouças, R. Marcos da Silva, I. Mazzaro, F.S. Nunes, S. Nakagaki, Manganese porphyrins immobilized on magnetic SBA-15 mesoporous silica as selective and efficient catalysts for cyclic and linear alkane oxidation, *Microporous Mesoporous Mater.* 265 (2018) 84–97. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.02.003>.
- [25] V.H.A. Pinto, J.S. Rebouças, G.M. Ucoski, E.H. de Faria, B.F. Ferreira, R.A. Silva San Gil, S. Nakagaki, Mn porphyrins immobilized on non-modified and chloropropyl-functionalized mesoporous silica SBA-15 as catalysts for cyclohexane oxidation, *Appl. Catal. A Gen.* 526 (2016) 9–20. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.07.018>.
- [26] C. Zou, T. Zhang, M.H. Xie, L. Yan, G.Q. Kong, X.L. Yang, A. Ma, C. De Wu, Four metalloporphyrinic frameworks as heterogeneous catalysts for selective oxidation and aldol reaction, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 3620–3626. <https://doi.org/10.1021/ic3019502>.
- [27] H.J. Mackintosh, P.M. Budd, N.B. McKeown, Catalysis by microporous phthalocyanine and porphyrin network polymers, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 573–578. <https://doi.org/10.1039/b715660j>.

- [28] A.R. Oveisi, K. Zhang, A. Khorramadbadizad, O.K. Farha, J.T. Hupp, Stable and catalytically active iron porphyrin-based porous organic polymer: Activity as both a redox and Lewis acid catalyst, *Sci. Rep.* 5 (2015) 10621. <https://doi.org/10.1038/srep10621>.
- [29] F. Cavani, F. Trifirb, A. Vaccari, HYDROTALCITE-TYPE ANIONIC CLAYS: PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS, *Catal. Today* 11 (1991) 173. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K).
- [30] S. Nakagaki, C.R. Xavier, A.J. Mangrich, F. Wypych, M.P. Cantão, I. Denicoló, L.T. Kubota, Synthesis and characterization of zeolite-encapsulated metalloporphyrins, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 168 (2000) 261. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00503-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00503-8).
- [31] S. Nakagaki, K.A.D.F. Castro, G.S. Machado, M. Halma, S.M. Drechsel, F. Wypych, Catalytic Activity in Oxidation Reactions of Anionic Iron(III) Porphyrins Immobilized on Raw and Grafted Chrysotile, *J. Braz. Chem. Soc* 17 (2006) 1672–1678. [doi:10.1016/j.molcata.2005.08.019](https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.08.019).
- [32] S. Nakagaki, G.S. Machado, M. Halma, A.A. dos Santos Marangon, K.A.D. de Freitas Castro, N. Mattoso, F. Wypych, Immobilization of iron porphyrins in tubular kaolinite obtained by an intercalation/delamination procedure, *J. Catal.* 242 (2006) 110–117. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.06.003>.
- [33] A. Roy, C. Forano, J.P. Besse, Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry, *Nova Sci. Pub. Inc.*, 2006. [https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8866-1\\_7](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8866-1_7).
- [34] G.S. Machado, F. Wypych, S. Nakagaki, Immobilization of anionic iron(III) porphyrins onto in situ obtained zinc oxide, *J. Colloid Interface Sci.* 377 (2012) 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.03.083>.
- [35] G.S. MacHado, F. Wypych, S. Nakagaki, Anionic iron(III) porphyrins immobilized on zinc hydroxide chloride as catalysts for heterogeneous oxidation reactions, *Appl. Catal. A Gen.* 413–414 (2012) 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.046>.
- [36] S. Nakagaki, M. Halma, A. Bail, G.G.C. Arízaga, F. Wypych, First insight into catalytic activity of anionic iron porphyrins immobilized on exfoliated layered double hydroxides, *J. Colloid Interface Sci.* 281 (2005) 417–423. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.098>.
- [37] S. Nakagaki, K.M. Mantovani, G.S. Machado, K.A.D. De Freitas Castro, F. Wypych, Recent advances in solid catalysts obtained by metalloporphyrins immobilization on layered anionic exchangers: A short review and some new catalytic results, *Molecules* 21 (2016) 1–25. <https://doi.org/10.3390/molecules21030291>.
- [38] S.R. Tavares, S. Nakagaki, F. Wypych, A.A. Leitão, Ab initio simulations of the intercalation of iron(III) porphyrinates in Zn<sub>2</sub>Al-LDH: Structural analysis and evaluation of their basic and acid sites, *Appl. Clay Sci.* 143 (2017) 220–226. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.029>.
- [39] F. Wypych, G.A. Bubniak, M. Halma, S. Nakagaki, Exfoliation and immobilization of anionic iron porphyrin in layered double hydroxides, *J. Colloid Interface Sci.* 264 (2003) 203–207. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00374-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00374-6).
- [40] M. Halma, K. Aparecida Dias de Freitas Castro, C. Taviot-Gueho, V. Prévot, C. Forano, F. Wypych, S. Nakagaki, Synthesis, characterization, and catalytic activity of anionic iron(III) porphyrins intercalated into layered double hydroxides, *J. Catal.* 257 (2008) 233–243. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.04.026>.

- [41] S. Nakagaki, A. Ricardo Ramos, F. Luiz Benedito, P. Guillermo Peralta-Zamora, A. José Gorgatti Zarkin, Immobilization of iron porphyrins into porous vycor glass: characterization and study of catalytic activity, *J. Mol. Catal. A Chem.* 185 (2002) 203–210. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00025-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00025-0).
- [42] S. Nakagaki, C.R. Xavier, A.S. Mangrich, A.J. Wosniak, Study of metalloporphyrins synthesis in the presence of zeolites, *J. Inorg. Biochem.* 67 (1997) 98. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(97\)89978-3](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(97)89978-3).
- [43] J.M. Fraile, N. García, C.I. Herrerías, M. Martín, J.A. Mayoral, Heterogeneous catalysis for tandem mukaiyamichael and hydrogenation reactions: One-pot vs sequential processes, *ACS Catal.* 2 (2012) 56–64. <https://doi.org/10.1021/cs200518s>.
- [44] A.M. Fogg, G.R. Williams, R. Chester, D. O'Hare, A novel family of layered double hydroxides - [MAI<sub>4</sub>(OH)<sub>12</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (M = Co, Ni, Cu, Zn), *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 2369–2371. <https://doi.org/10.1039/b409027f>.
- [45] R.J. Balahura, A. Sorokin, J. Bernadou, B. Meunier, Origin of the Oxygen Atom in C-H Bond Oxidations Catalyzed by a Water-Soluble Metalloporphyrin, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 3488–3492. <https://doi.org/10.1021/ic9700765>.
- [46] M. Bordeaux, A. Galarneau, J. Drone, Catalytic, mild, and selective oxyfunctionalization of linear alkanes: Current challenges, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 10712–10723. <https://doi.org/10.1002/anie.201203280>.
- [47] P.S. Traylor, D. Dolphin, T.G. Traylor, Sterically protected hemins with electronegative substituents: Efficient catalysts for hydroxylation and epoxidation, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1984) 279–280. <https://doi.org/10.1039/C39840000279>.
- [48] 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, Catalysis research of relevance to carbon management: Progress, challenges, and opportunities, *Chem. Rev.* 101 (2001) 953–996. <https://doi.org/10.1021/cr000018s>.
- [49] I. Hermans, E.S. Spier, U. Neuenschwander, N. Turrà, A. Baiker, Selective oxidation catalysis: Opportunities and challenges, *Top. Catal.* 52 (2009) 1162–1174. <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9268-3>.
- [50] J.C.J. Bart, S. Cavallaro, Transiting from Adipic acid to bioadipic acid. 1, petroleum-based processes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 1–46. <https://doi.org/10.1021/ie5020734>.
- [51] R.M. Hanson, The Synthetic Methodology of Nonracemic Glycidol and Related 2,3-Epoxy Alcohols, *Chem. Rev.* 91 (1991) 437–475. <https://doi.org/doi:10.1021/cr00004a001>.
- [52] K.A. Jorgensen, Transition-Metal-Catalyzed Epoxidations, *Chem. Rev.* 89 (1989) 431–458. <https://doi.org/DOI:10.1021/CR00093A001>.
- [53] R. Sheldon, Catalytic oxidations in organic synthesis, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 94 (1985) 651–670. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/bscb.19850940904>.
- [54] R.A. Sheldon, Catalytic oxidation and fine chemicals, *Catal. Today* 1 (1987) 351–355. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0920-5861\(87\)80017-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0920-5861(87)80017-2).

- [55] T.G. Traylor, A.R. Miksztal, Alkene Epoxidations Catalyzed by Iron(III), Manganese(III), and Chromium(III) Porphyrins. Effects of Metal and Porphyrin Substituents on Selectivity and Regiochemistry of Epoxidation, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7443–7448. <https://doi.org/10.1021/ja00201a026>.
- [56] B.S. Lane, K. Burgess, Metal-catalyzed epoxidations of alkenes with hydrogen peroxide, *Chem. Rev.* 103 (2003) 2457–2473. <https://doi.org/10.1021/cr020471z>.
- [57] A.H. Johnstone, CRC Handbook of Chemistry and Physics, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 50 (1991) 294–295. <https://doi.org/10.1002/jctb.280500215>.
- [58] M. Fontecave, D. Mansuy, Monooxygenase-like oxidation of olefins and alkanes catalyzed by manganese porphyrins: comparison of systems involving either O<sub>2</sub> and ascorbate or iodosylbenzene, *Tetrahedron* 40 (1984) 4297–4311. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)98805-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)98805-2).
- [59] W. Nam, I. Kim, M.H. Lim, H.J. Choi, J.S. Lee, H.G. Jang, Isolation of an oxomanganese(v) porphyrin intermediate in the reaction of a manganese(III) porphyrin complex and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in aqueous solution, *Chem. - A Eur. J.* 8 (2002) 2067–2071. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20020503\)8:9<2067::AID-CHEM2067>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20020503)8:9<2067::AID-CHEM2067>3.0.CO;2-V).
- [60] J.T. Groves, W.J.K. Jr., R.C. Haushalter, Hydrocarbon Oxidations with Oxometalloporphyrins. Isolation and Reactions of a (Porphinato)manganese(V) Complex, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6375–6377. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ja00540a050>.
- [61] John T. Groves, T.E. Nemo, R.S. Myers, Hydroxylation and Epoxidation Catalyzed by Iron-Porphine Complexes. Oxygen Transfer from Iodosylbenzene, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1032–1033. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ja00498a040>.
- [62] J. Poltowicz, E.M. Serwicka, E. Bastardo-Gonzalez, W. Jones, R. Mokaya, Oxidation of cyclohexene over Mn(TMPyP) porphyrin-exchanged Al,Si-mesoporous molecular sieves, *Appl. Catal. A Gen.* 218 (2001) 211–217. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00647-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00647-0).
- [63] A.J. Appleton, S. Evans, J.R. Lindsay Smith, Allylic oxidation and epoxidation of cycloalkenes by iodosylbenzene catalysed by iron(III) and manganese(III) tetra(dichlorophenyl)-porphyrin: The marked influence of ring size on the rate of allylic oxidation, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2 3 (1996) 281–285. <https://doi.org/10.1039/p29960000281>.
- [64] J. He, Q. Qiang, L. Bai, W. Su, H. Yu, S. Liu, C. Li, Acetalization strategy in biomass valorization: a review, *Ind. Chem. Mater.* 2 (2024) 30–56. <https://doi.org/10.1039/d3im00050h>.
- [65] A. Talebian-Kiakalaieh, N.A.S. Amin, N. Najaafi, S. Tarighi, A review on the catalytic acetalization of bio-renewable glycerol to fuel additives, *Front. Chem.* 6 (2018) 1–25. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00573>.
- [66] N.K. Gupta, P. Reif, P. Palenicek, M. Rose, Toward Renewable Amines: Recent Advances in the Catalytic Amination of Biomass-Derived Oxygenates, *ACS Catal.* 12 (2022) 10400–10440. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c01717>.
- [67] X. Liu, S. Xing, L. Yang, J. Fu, P. Lv, X. Zhang, M. Li, Z. Wang, Highly active and durable Ca-based solid base catalyst for biodiesel production, *Fuel* 302 (2021) 121094. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121094>.
- [68] J. He, Z. Yu, H. Wu, H. Li, S. Yang, Mesoporous tin phosphate as an effective catalyst for fast cyclodehydration of bio-based citral into p-cymene, *Mol. Catal.* 515 (2021).

<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111887>.

[69] N. Li, M.H. Zong, (Chemo)biocatalytic Upgrading of Biobased Furanic Platforms to Chemicals, Fuels, and Materials: A Comprehensive Review, *ACS Catal.* 12 (2022) 10080–10114. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c02912>.

[70] S. Xiang, L. Dong, Z. Wang, X. Han, Y. Guo, X. Liu, X.Q. Gong, Y. Wang, Co@CoO: An efficient catalyst for the depolymerization and upgrading of lignocellulose to alkylcyclohexanols with cellulose intact, *J. Energy Chem.* 77 (2023) 191–199. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.10.041>.

[71] M.G. Teixeira, R. Natalino, M.J. da Silva, A kinetic study of heteropolyacid-catalyzed furfural acetalization with methanol at room temperature via ultraviolet spectroscopy, *Catal. Today* 344 (2020) 143–149. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.071>.

[72] P. Sudarsanam, B. Mallesham, A.N. Prasad, P.S. Reddy, B.M. Reddy, Synthesis of bio-additive fuels from acetalization of glycerol with benzaldehyde over molybdenum promoted green solid acid catalysts, *Fuel Process. Technol.* 106 (2013) 539–545. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.025>.

[73] M.T. Bender, X. Yuan, M.K. Goetz, K.S. Choi, Electrochemical Hydrogenation, Hydrogenolysis, and Dehydrogenation for Reductive and Oxidative Biomass Upgrading Using 5-Hydroxymethylfurfural as a Model System, *ACS Catal.* 12 (2022) 12349–12368. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03606>.

[74] B. Liu, Z. Zheng, Y. Liu, M. Zhang, Y. Wang, Y. Wan, K. Yan, Efficient electrooxidation of biomass-derived aldehydes over ultrathin NiV-layered double hydroxides films, *J. Energy Chem.* 78 (2023) 412–421. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.11.041>.

[75] S. Kirchhecker, A. Dell'Acqua, A. Angenwoort, A. Spannenberg, K. Ito, S. Tin, A. Taden, J.G. de Vries, HMF-glycerol acetals as additives for the debonding of polyurethane adhesives, *Green Chem.* 23 (2021) 957–965. <https://doi.org/10.1039/d0gc04093b>.

[76] M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polanski, Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalcohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives, *Appl. Catal. B Environ.* 239 (2018) 154–167. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.071>.

[77] J.J. Kim, C.R. Lim, B.M. Reddy, S.E. Park, Hierarchical porous organic polymer as an efficient metal-free catalyst for acetalization of carbonyl compounds with alcohols, *Mol. Catal.* 451 (2018) 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.10.022>.

[78] J.N. Hall, P. Bollini, Metal-Organic Framework MIL-100 Catalyzed Acetalization of Benzaldehyde with Methanol: Lewis or Brønsted Acid Catalysis?, *ACS Catal.* 10 (2020) 3750–3763. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00399>.

[79] X. Han, J. Cai, X. Mao, X. Yang, L. Qiu, F. Li, X. Tang, Y. Wang, S. Bin Liu, Highly active solid oxide acid catalyst for the synthesis of benzaldehyde glycol acetal, *Appl. Catal. A Gen.* 618 (2021) 118136. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118136>.

[80] M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, M. Khajehzadeh, F. Kosari, M. Araghi, High-valent [SnIV(Br8TPP)(OTf)2] as a highly efficient and reusable catalyst for selective methoxymethylation of alcohols and phenols: The effect of substituted bromines on the catalytic activity, *Polyhedron* 29 (2010) 238–243. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.07.041>.

- [81] M.J. Climent, A. Corma, A. Velty, M. Susarte, Zeolites for the production of fine chemicals: Synthesis of the fructose fragrance, *J. Catal.* 196 (2000) 345–351. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3044>.
- [82] G.K.B. Ferreira, C. Carvalho, S. Nakagaki, Studies of the catalytic activity of iron (III) porphyrins for the protection of carbonyl groups in homogeneous media, *Catalysts* 9 (2019) 1–14. <https://doi.org/10.3390/catal9040334>.
- [83] A. Corma, M. J. Climent, H. Carcía, J. Primo, Formation and hydrolysis of acetals catalysed by acid Faujasites, *Appl. Catal.* 59 (1990) 333–340. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82207-1](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82207-1).
- [84] N.M. Leonard, M.C. Oswald, D.A. Freiberg, B.A. Nattier, R.C. Smith, R.S. Mohan, A simple and versatile method for the synthesis of acetals from aldehydes and ketones using bismuth triflate, *J. Org. Chem.* 67 (2002) 5202–5207. <https://doi.org/10.1021/jo0258249>.
- [85] A. Corma, H. García, Lewis acids: From conventional homogeneous to green homogeneous and heterogeneous catalysis, *Chem. Rev.* 103 (2003) 4307–4365. <https://doi.org/10.1021/cr030680z>.
- [86] A.R. Trifoi, P.Ş. Agachi, T. Pap, Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 62 (2016) 804–814. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.013>.
- [87] K.I. Shimizu, E. Hayashi, T. Hatamachi, T. Kodama, Y. Kitayama, SO<sub>3</sub>H-functionalized silica for acetalization of carbonyl compounds with methanol and tetrahydropyranlation of alcohols, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 5135–5138. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2004.04.186>.
- [88] I. Rodriguez, M.J. Climent, S. Iborra, V. Fornés, A. Corma, Use of delaminated zeolites (ITQ-2) and mesoporous molecular sieves in the production of fine chemicals: Preparation of dimethylacetals and tetrahydropyranlation of alcohols and phenols, *J. Catal.* 192 (2000) 441–447. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2861>.
- [89] R. Kumar, S. Sithambaram, S.L. Suib, Cyclohexane oxidation catalyzed by manganese oxide octahedral molecular sieves-Effect of acidity of the catalyst, *J. Catal.* 262 (2009) 304–313. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.01.007>.
- [90] H. Liu, X. Li, Q. Dai, H. Zhao, G. Chai, Y. Guo, Y. Guo, L. Wang, W. Zhan, Catalytic oxidation of chlorinated volatile organic compounds over Mn-Ti composite oxides catalysts: Elucidating the influence of surface acidity, *Appl. Catal. B Environ.* 282 (2021) 119577. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119577>.
- [91] S. Casenave, H. Martinez, C. Guimon, A. Auroux, V. Hulea, A. Cordoneanu, E. Dumitriu, Acid-base properties of Mg-Ni-Al mixed oxides using LDH as precursors, *Thermochim. Acta* 379 (2001) 85–93. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00606-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00606-2).
- [92] X. Lei, F. Zhang, L. Yang, X. Guo, Y. Tian, S. Fu, F. Li, D.G. Evans, X. Duan, Highly Crystalline Activated Layered Double Hydroxides as Solid Acid-Base Catalysts, *AIChE J.* 59 (2007) 930–940. <https://doi.org/10.1002/aic>.
- [93] I.C. Chisem, W. Jones, I. Martín, C. Martín, V. Rives, Probing the surface acidity of lithium aluminium and magnesium aluminium layered double hydroxides, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 1917–1925. <https://doi.org/10.1039/a801323c>.
- [94] 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, Hybrid Metalloporphyrin Magnetic Nanoparticles as

Catalysts for Sequential Transformation of Alkenes and CO<sub>2</sub> into Cyclic Carbonates, *ChemCatChem* 10 (2018) 2792–2803. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800397>.

[95] T.K. With, A short history of porphyrins and the porphyrias, *Int. J. Biochem.* 11 (1980) 189–200. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0020-711X\(80\)90219-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0020-711X(80)90219-0).

[96] R. Donnett, *Nomenclature, The Porphyrins*, Academic Press, New York, 1978.

[97] Gerard P. MOSS, *Nomenclature of tetrapyrroles*, *Eur. J. Biochem.* 178 (1988) 277–328. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1988.tb14453.x>.

[98] T.W. Solomons, C.B. Fruhle, S.A. Snyder, *Organic Chemistry*, 12nd ed. V, LTC Editora, 2001.

[99] M.J. Crossley, P.L. Burn, S.S. Chew, F.B. Cuttance, I.A. Newsom, Regiospecific introduction of four substituents to porphyrin systems at antipodal pyrrolic positions, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 21 (1991) 1564–1566. <https://doi.org/10.1039/C39910001564>.

[100] M. Gouterman, Study of the effects of substitution on the absorption spectra of porphyrin, *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 1139–1161. <https://doi.org/10.1063/1.1730148>.

[101] E. Gallo, M.G. Buonomenna, L. Viganò, F. Ragaini, A. Caselli, S. Fantanuzzi, S. Cenini, E. Drioli, Heterogenization of ruthenium porphyrin complexes in polymeric membranes: Catalytic aziridination of styrenes, *J. Mol. Catal. A Chem.* 282 (2008) 85–91. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.11.030>.

[102] S. Nadeem, A. Mumtaz, M. Mumtaz, M.I.A. Mutalib, M.S. Shaharun, B. Abdullah, Visible light driven CO<sub>2</sub> reduction to methanol by Cu-porphyrin impregnated mesoporous Ti-MCM-48, *J. Mol. Liq.* 282 (2018) 656–667. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.077>.

[103] P. Zardi, D. Intriery, A. Caselli, E. Gallo, Co(porphyrin)-catalysed amination of 1,2-dihydronaphthalene derivatives by aryl azides, *J. Organomet. Chem.* 716 (2012) 269–274. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2012.07.013>.

[104] Y. Han, Y. Wu, W. Lai, R. Cao, Electrocatalytic water oxidation by a water-soluble nickel porphyrin complex at neutral pH with low overpotential, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 5604–5613. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00924>.

[105] L.R. Milgrom, *The colours of life*, Oxford University Press, New York, 1997.

[106] M.O. Senge, S.A. MacGowan, J.M. O'Brien, Conformational control of cofactors in nature—the influence of protein-induced macrocycle distortion on the biological function of tetrapyrroles, *Chem. Commun.* 51 (2015) 17031–17063. <https://doi.org/10.1039/c5cc06254c>.

[107] Y. Shimazaki, T. Nagano, H. Takesue, B.H. Ye, F. Tani, Y. Naruta, Characterization of a Dinuclear MnV=O Complex and Its Efficient Evolution of O<sub>2</sub> in the Presence of Water, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 43 (2004) 98–100. <https://doi.org/10.1002/anie.200352564>.

[108] K.S. Suslick, R.A. Watson, Photochemical Reduction of Nitrate and Nitrite by Manganese and Iron Porphyrins, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 912–919. <https://doi.org/10.1021/ic00005a009>.

[109] K.M. Mantovani, J.F. Stival, F. Wypych, L. Bach, P.G. Peralta Zamora, M. Luiza Rocco, S. Nakagaki, Unusual catalytic activity after simultaneous immobilization of two metalloporphyrins on hydrozincite/nanocrystalline anatase, *J. Catal.* 352 (2017) 442–451.

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.06.015>.

[110] R.S. Czernuszewicz, M.K. Stern, K.A. Macor, D. Kim, J.T. Groves, T.G. Spiro, Y.O. Su, Oxomanganese(IV) Porphyrins Identified by Resonance Raman and Infrared Spectroscopy: Weak Bonds and the Stability of the Half-Filled  $t_{2g}$  Subshell, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4158–4165. <https://doi.org/10.1021/ja00221a010>.

[111] J.T. Groves, M.K. Stern, Olefin Epoxidation by Manganese(IV) Porphyrins: Evidence for Two Reaction Pathways, *J. Am. Chem. Soc.* 02 (1987) 4343–4345. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ja00246a067>.

[112] Y. Tatsuno, A. Sekiya, K. Tani, T. Saito, Factors Affecting the Oxygen Atom Transfer in Metalloporphyrin-Catalyzed Epoxidation of Cyclohexene, a Model for P-450 Catalyzed Oxidation, *Chem. Lett.* 15 (1986) 889–892. <https://doi.org/10.1246/cl.1986.889>.

[113] G.R. Friedermann, M. Halma, K.A.D. de Freitas Castro, F.L. Benedito, F.G. Doro, S.M. Drechsel, A.S. Mangrich, M. das D. Assis, S. Nakagaki, Intermediate species generated from halogenated manganese porphyrins electrochemically and in homogeneous catalysis of alkane oxidation, *Appl. Catal. A Gen.* 308 (2006) 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.04.021>.

[114] R.M. da Silva Junior, E.H. dos Santos, S. Nakagaki, Metalloporphyrin-based multifunctional catalysts for one-pot assisted Tandem reaction, *Mol. Catal.* 541 (2023) 113080. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113080>.

[115] G.S. Machado, P.B. Groszewicz, K.A.D. de F. Castro, F. Wypych, S. Nakagaki, Catalysts for heterogeneous oxidation reaction based on metalloporphyrins immobilized on kaolinite modified with triethanolamine, *J. Colloid Interface Sci.* 374 (2012) 278–286. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.02.014>.

[116] 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, Light-assisted cyclohexane oxidation catalysis by a manganese(III) porphyrin immobilized onto zinc hydroxide salt and zinc oxide obtained by zinc hydroxide salt hydrothermal decomposition, *Appl. Catal. A Gen.* 602 (2020) 117708. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117708>.

[117] S.A. Maruyama, K.C.M. Westrup, S. Nakagaki, F. Wypych, Immobilization of a cationic manganese(III) porphyrin on lithium gordaite ( $\text{LiZn}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), a layered hydroxide salt with cation exchange capacity, *Appl. Clay Sci.* 139 (2017) 108–111. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.01.010>.

[118] F. De Angelis, N. Jin, R. Car, J.T. Groves, Electronic structure and reactivity of isomeric oxo-Mn(V) porphyrins: Effects of spin-state crossing and pKa modulation, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 4268–4276. <https://doi.org/10.1021/ic060306s>.

[119] S. Nakagaki, G.K.B. Ferreira, G.M. Ucoski, K.A.D. De Freitas Castro, Chemical reactions catalyzed by metalloporphyrin-based metal-organic frameworks, *Molecules* 18 (2013) 7279–7308. <https://doi.org/10.3390/molecules18067279>.

[120] S. Nakagaki, G. Ferreira, A. Marcalb, K. Ciuffi, Metalloporphyrins Immobilized on Silica and Modified Silica as Catalysts in Heterogeneous Processes, *Curr. Org. Synth.* 11 (2014) 67–88. <https://doi.org/10.2174/15701794113106660087>.

[121] S. Nakagaki, K.A.D.F. Castro, G.M. Ucoski, M. Halma, V. Prévot, C. Foranob, F. Wypycha, Anionic iron(III) porphyrin immobilized on/into exfoliated macroporous layered double hydroxides as catalyst for oxidation reactions, *J. Braz. Chem. Soc.* 25 (2014) 2329–

2338. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140241>.

[122] S. Nakagaki, G.S. Machado, J.F. Stival, E. Henrique dos Santos, G.M. Silva, F. Wypych, Natural and synthetic layered hydroxide salts (LHS): Recent advances and application perspectives emphasizing catalysis, *Prog. Solid State Chem.* 64 (2021) 100335. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2021.100335>.

[123] S. Nakagaki, K.A.D.F. Castro, M. da G.P.M.S. Neves, M. do Amparo Faustino, Y. Iamamoto, The research on porphyrins and analogues in Brazil: A small review covering catalytic and other applications since the beginning at Universidade de São Paulo in Ribeirão Preto until the joint venture between Brazilian researchers and colleagues from Unive, *J. Braz. Chem. Soc.* 30 (2019) 2501–2535. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190153>.

[124] M. Halma, A. Bail, F. Wypych, S. Nakagaki, Catalytic activity of anionic iron(III) porphyrins immobilized on grafted disordered silica obtained from acidic leached chrysotile, *J. Mol. Catal. A Chem.* 243 (2006) 44–51. <https://doi.org/doi:10.1016/j.molcata.2005.08.019>.

[125] P.R.O. de Montellano, *Cytochrome P450*, Plenum Press, 1986.

[126] A.R. Antonangelo, K.C.M. Westrup, L.A. Burt, C.G. Bezzu, T. Malewschik, G.S. Machado, F.S. Nunes, N.B. McKeown, S. Nakagaki, Synthesis, crystallographic characterization and homogeneous catalytic activity of novel unsymmetric porphyrins, *RSC Adv.* 7 (2017) 50610–50618. <https://doi.org/10.1039/c7ra08734a>.

[127] N.A. Stephenson, A.T. Bell, Mechanistic study of iron(III) tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin triflate (F20TPP)Fe(OTf) catalyzed cyclooctene epoxidation by hydrogen peroxide, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 2278–2285. <https://doi.org/10.1021/ic060757c>.

[128] A.C.T. Cursino, J.E.F. da C. Gardolinski, F. Wypych, Intercalation of anionic organic ultraviolet ray absorbers into layered zinc hydroxide nitrate, *J. Colloid Interface Sci.* 347 (2010) 49–55. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.03.007>.

[129] G.S. Machado, K.A.D. de Freitas Castro, F. Wypych, S. Nakagaki, Immobilization of metalloporphyrins into nanotubes of natural halloysite toward selective catalysts for oxidation reactions, *J. Mol. Catal. A Chem.* 283 (2008) 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.12.009>.

[130] A. V Besserguenev, A.M. Fogg, R.J. Francis, S.J. Price, D. O'hare, V.P. Isupov, B.P. Tolochko, Synthesis and Structure of the Gibbsite Intercalation Compounds [LiAl<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>]X {X = Cl, Br, NO<sub>3</sub>} and [LiAl<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O Using Synchrotron X-ray and Neutron Powder Diffraction, *Chem. Mater.* 9 (1997) 241–247. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.

[131] G.G.C. Arizaga, K.G. Satyanarayana, F. Wypych, Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications, *Solid State Ionics* 178 (2007) 1143–1162. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.04.016>.

[132] O.B. Belskaya, O.N. Baklanova, N.N. Leont'eva, T.I. Gulyaeva, V.A. Likholobov, Mechanochemical synthesis of LiAl-layered hydroxides, precursors of oxidic supports and catalysts of the basic type, *Procedia Eng.* 113 (2015) 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.07.298>.

[133] J. Demel, K. Lang, Layered hydroxide-porphyrin hybrid materials: Synthesis, structure, and properties, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012) 5154–5164. <https://doi.org/10.1002/ejic.201200400>.

- [134] Z. Tong, T. Shichi, K. Takagi, Oxidation catalysis of a manganese(III)porphyrin intercalated in layered double hydroxide clays, *Mater. Lett.* 57 (2003) 2258–2261. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)01206-5](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01206-5).
- [135] K.A.D.F. Castro, M.M.Q. Simões, M.G.P.M.S. Neves, J.A.S. Cavaleiro, F. Wypych, S. Nakagaki, Glycol metalloporphyrin derivatives in solution or immobilized on LDH and silica: Synthesis, characterization and catalytic features in oxidation reactions, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 129–141. <https://doi.org/10.1039/c3cy00472d>.
- [136] M. Halma, F. Wypych, S.M. Drechsel, S. Nakagaki, Synthesis, characterization and catalytic behavior of iron porphyrins immobilized in layered double hydroxides, *J. Porphyr. Phthalocyanines* 6 (2002) 502–513. <https://doi.org/10.1142/s1088424602000634>.
- [137] C. Del Hoyo, Layered double hydroxides and human health: An overview, *Appl. Clay Sci.* 36 (2007) 103–121. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.06.010>.
- [138] A. Lerf, Different modes and consequences of electron transfer in intercalation compounds, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 553-. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.09.026>.
- [139] R. Marangoni, L.P. Ramos, F. Wypych, New multifunctional materials obtained by the intercalation of anionic dyes into layered zinc hydroxide nitrate followed by dispersion into poly(vinyl alcohol) (PVA), *J. Colloid Interface Sci.* 330 (2009) 303–309. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.10.081>.
- [140] E.L. Crepaldi, J.B. Valim, HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES: SÍNTESE, ESTRUTURA, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES, *Quim. Nova* 21 (1998) 300–311. <https://doi.org/https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000300011>.
- [141] V.R.R. Da Cunha, Materiais híbridos orgânico-inorgânico: espécies de interesse farmacológico imobilizadas em hidróxidos duplos lamelares, Tese (doutorado), São Paulo, 2012.
- [142] K.M. Mantovani, PREPARAÇÃO DE CATALISADORES POR MEIO DA IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS E ENZIMAS EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES PARA REAÇÕES CATALÍTICAS ÚNICAS E SEQUENCIAIS, Tese (doutorado), Curitiba, 2019.
- [143] M. Kryszewski, Nanointercalates - novel class of materials with promising properties, *Synth. Met.* 109 (2000) 47–54. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00197-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00197-6).
- [144] F.Z. Mahjoubi, A. Khalidi, M. Abdennouri, N. Barka, Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties, *J. Taibah Univ. Sci.* 11 (2017) 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.10.007>.
- [145] F. Wypych, K.G. Satyanarayana, *Clay surfaces: fundamentals and applications*, Elsevier, New York, 2004.
- [146] S. Carlino, The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods, *Solid State Ionics* 98 (1997) 73–84. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00619-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00619-4).
- [147] X. Duan, D.G. Evans, *Layered Double Hydroxides*, Springer Science and Business Media, Berlin, 2006.

- [148] J. Das, D. Das, K.M. Parida, Preparation and characterization of Mg–Al hydrotalcite-like compounds containing cerium, *J. Colloid Interface Sci.* 301 (2006) 569–574. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.05.014>.
- [149] R. Ma, K. Takada, K. Fukuda, N. Iyi, Y. Bando, T. Sasaki, Topochemical synthesis of monometallic (Co<sup>2+</sup>-Co<sup>3+</sup>) layered double hydroxide and its exfoliation into positively charged Co(OH)<sub>2</sub> nanosheets, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 47 (2008) 86–89. <https://doi.org/10.1002/anie.200703941>.
- [150] P. Vialat, C. Mousty, C. Taviot-Gueho, G. Renaudin, G. Martinez, J.C. Dupin, E. Elkaim, F. Leroux, High-Performing Monometallic Cobalt Layered Double Hydroxide Supercapacitor with Defined Local Structure, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 4831–4842. <https://doi.org/DOI:10.1002/adfm.201400310>.
- [151] F. Gu, X. Cheng, S. Wang, X. Wang, P.S. Lee, Oxidative Intercalation for Monometallic Ni<sup>2+</sup>-Ni<sup>3+</sup> Layered Double Hydroxide and Enhanced Capacitance in Exfoliated Nanosheets, *Small* 11 (2015) 2044–2050. <https://doi.org/10.1002/sml.201402603>.
- [152] A. Raquel Sotiles, V. Vianna de Souza Machado, F. Wypych, A.R. Sotiles, V. Vianna de Souza Machado, F. Wypych, New attempts to synthesize trimetallic layered double hydroxides with the composition [Ma<sup>2+</sup><sub>6-x</sub>Mb<sup>2+</sup><sub>x</sub>Al<sub>3</sub>(OH)<sub>18</sub>][(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Na].yH<sub>2</sub>O (Ma<sup>2+</sup>, Mb<sup>2+</sup>= Zn, Mn, Mg), *Inorg. Chem. Commun.* 146 (2022) 110180. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110180>.
- [153] K.A.A. Rodgers, J.E.E. Chisholm, R.J.J. Davis, C.S.S. Nelson, Motukoreaite, a new hydrated carbonate, sulphate, and hydroxide of Mg and Al from Auckland, New Zealand, *New Zealand Miner. Mag.* 41 (1977) 389–390. <https://doi.org/https://doi.org/10.1180/S0026461X00038147>.
- [154] T. Witzke, H. Pollmann, A. Vogel, Struktur und synthese von [Zn<sub>8-x</sub>Al<sub>x</sub>(OH)<sub>16</sub>][(SO<sub>4</sub>)<sub>x/2+y/2</sub>.Na<sub>y</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>], *Zeit. Kristal* 9 (1995) 252.
- [155] M.A. Cooper, F.C. Hawthorne, THE CRYSTAL STRUCTURE OF SHIGAITE, [AlMn<sub>2+2</sub>(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Na(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>{H<sub>2</sub>O}<sub>6</sub>, A HYDROTALCITE-GROUP MINERAL, *Can. Miner. Gist* 34 (1996) 91–97. <https://doi.org/https://doi.org/10.2113/gscanmin.41.1.79>.
- [156] D.M.C. Huminicki, F.C. Hawthorne, THE CRYSTAL STRUCTURE OF NIKISCHERITE, Na Fe<sub>2+6</sub> Al<sub>3</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (OH)<sub>18</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>, A MINERAL OF THE SHIGAITE GROUP, *Can. Mineral.* 41 (2003) 79–82. <https://doi.org/https://doi.org/10.2113/gscanmin.41.1.79>.
- [157] A.R. Sotiles, F. Wypych, Trimetallic layered double hydroxide solid solutions with the compositions Zn/Co-Al, Zn/Cu-Al and Co/Cu-Al (2 M<sup>2+</sup>:1M<sup>3+</sup>), intercalated with hydrated sulfate and sodium cations, *Inorg. Chem. Commun.* 152 (2023) 110698. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110698>.
- [158] P.B. Moore, WERMLANDITE, A NEW MINERAL FROM LANGBAN, SWEDEN, *Lithos* 4 (1971) 213–230. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0024-4937\(71\)90001-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0024-4937(71)90001-6).
- [159] J. Rius, R. Allmann, DIE STRUKTUR DES WERMLANDITS, (Mg<sub>7</sub>(Al,Fe)<sub>2</sub>(OH)<sub>18</sub>)<sub>2+</sub>. (Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>6H<sub>2</sub>O)<sub>2-</sub>, *Fort. Miner.* 56 (1978) 113–14. <https://doi.org/http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=PASCALGEODEBRGM7920104781>.
- [160] J. Rius, R. Allmann, The superstructure of the double layer mineral wermlandite [Mg<sub>7</sub>(Al<sub>0.57</sub>, Fe<sup>+</sup><sub>0.43</sub>)(OH)<sub>18</sub>]<sub>2+</sub> [(Ca<sup>2+</sup><sub>6</sub>, Mg<sub>0.4</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>]<sub>2-</sub>, *Zeitschrift Für Krist.* 168 (1984) 133–144. <https://doi.org/https://doi.org/10.1524/zkri.1984.168.14.133>.

- [161] S.J. Mills, A.G. Christy, J.-M.R. Génin, T. Kameda, F. Colombo, Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides, *Mineral. Mag.* 76 (2012) 1289–1336. <https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.5.10>.
- [162] E.S. Zhitova, N.V. Chukanov, E. Jonsson, I. Pekov, D.I. Belakovskiy, M.F. Viggasina, N.V. Zubkova, K.V. Van, S.N. Britvin, Erssonite,  $\text{CaMg}_7\text{Fe}_3+2(\text{OH})_{18}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , a new hydrotalcite-supergroup mineral from Långban, Sweden, Sweden. *Miner. Mag.* 85(5) (2021) 817–826. <https://doi.org/https://doi.org/10.1180/mgm.2021.70>.
- [163] J. Rius, F. Plana, N. Jahrb., Contribution to the superstructure resolution of the double layer mineral motukoreaite, *Miner. Mon.* 141 (1986) 263–272. <https://doi.org/http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=8374168>.
- [164] A.R. Sotiles, L.M. Baika, M.T. Grassi, F. Wypych, Cation Exchange Reactions in Layered Double Hydroxides Intercalated with Sulfate and Alkaline Cations  $(\text{A}(\text{H}_2\text{O})_6)[\text{M}_2+6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}_2+ = \text{Mn, Mg, Zn}$ ;  $\text{A}+ = \text{Li, Na, K}$ ), *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 531–540. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b11389>.
- [165] A.R. Sotiles, N.A.G. Gomez, M.P. dos Santos, M.T. Grassi, F. Wypych, Synthesis, characterization, thermal behavior and exchange reactions of new phases of layered double hydroxides with the chemical composition  $[\text{M}+26\text{Al}_3(\text{OH})_{18}(\text{SO}_4)_2] \cdot (\text{A}(\text{H}_2\text{O})_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}+2 = \text{Co, Ni}$ ;  $\text{A} = \text{Li}+, \text{Na}+, \text{K}+$ ), *Appl. Clay Sci.* 181 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105217>.
- [166] A.R. Sotiles, F. Wypych, Converting Mn/Al layered double hydroxide anion exchangers into cation exchangers by topotactic reactions using alkali metal sulfate solutions, *Chem. Commun.* 55 (2019) 7824–7827. <https://doi.org/10.1039/c9cc03491a>.
- [167] A.R. Sotiles, F. Wypych, Synthesis and topotactic exchange reactions of new layered double hydroxides intercalated with ammonium/sulfate, *Solid State Sci.* 106 (2020) 106304. <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106304>.
- [168] E. Bonaccorsi, S. Merlino, P. Orlandi, Zincaustibite, a new mineral, and cuustibite: Crystal chemical and structural relationships, *Am. Mineral.* 92 (2007) 198–203. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2240>.
- [169] Y. Uvarova, E. Sokolova, F.C. Hawthorne, V.V. Karpenko, A.A. Agakhanov, L.A. Pautov, THE CRYSTAL CHEMISTRY OF THE “NICKELALUMITE”-GROUP MINERALS, *Can. Miner.* 43 (2005) 1511–1519. <https://doi.org/DOI:10.2113/GSCANMIN.43.5.1511>.
- [170] F.C. Hawthorne, M.A. Cooper, The crystal structure of chalcoalumite: mechanisms of Jahn-Teller-driven distortion in  $[\text{6}] \text{Cu}^{2+}$ -containing oxysalts, *Mineral. Mag.* 77 (2013) 2901–2912. <https://doi.org/10.1180/minmag.2013.077.7.02>.
- [171] G.R. Williams, T.G. Dunbar, A.J. Beer, A.M. Fogg, D. O’Hare, Intercalation chemistry of the novel layered double hydroxides  $[\text{MAl}_4(\text{OH})_{12}](\text{NO}_3)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Zn, Cu, Ni}$  and  $\text{Co}$ ). 1: New organic intercalates and reaction mechanisms, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 1222–1230. <https://doi.org/10.1039/b514874j>.
- [172] N.D. Jensen, N.T. Duong, R. Bolanz, Y. Nishiyama, C.A. Rasmussen, J. Gottlicher, R. Steininger, V. Prevot, U.G. Nielsen, Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte, *Inorg. Chem.* 168 (2019) 6114–6122. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00390>.
- [173] L. Wu, L. Yu, X. Xiao, F. Zhang, S. Song, S. Chen, Z. Ren, Recent Advances in Self-Supported Layered Double Hydroxides for Oxygen Evolution Reaction, *Research* 109 (2020) 3976278. <https://doi.org/10.34133/2020/3976278>.

- [174] M. Zhang, Y. Liu, B. Liu, Z. Chen, H. Xu, K. Yan, Trimetallic NiCoFe-Layered Double Hydroxides Nanosheets Efficient for Oxygen Evolution and Highly Selective Oxidation of Biomass-Derived 5-Hydroxymethylfurfural, *ACS Catal.* 10 (2020) 5179–5189. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00007>.
- [175] J.J. Zhang, M.Y. Li, W.W. Bao, X.H. Feng, G. Liu, C.M. Yang, N. Guo, N.N. Zhang, Cr-doped NiZn layered double hydroxides with surface reconstruction toward the enhanced water splitting, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 649 (2022) 129324. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129324>.
- [176] Y. Zhang, S. Liu, Z. Chen, Y. Zhang, T. Zeng, Q. Wan, N. Yang, Trimetallic layered double hydroxides with a hierarchical heterostructure for high-performance supercapacitors, *J. Energy Storage* 61 (2023) 106700. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.106700>.
- [177] K. Nejati, L. Jafari Foruzin, Z. Rezvani, Fast microwave-assisted preparation of nickel-copper-chromium-layered double hydroxide as an excellent electrocatalyst for water oxidation, *Dalt. Trans.* 50 (2021) 7223–7228. <https://doi.org/10.1039/d1dt01144h>.
- [178] H. Jung, H. Ohashi, G.M. Anilkumar, P. Zhang, T. Yamaguchi, Zn<sup>2+</sup> substitution effects in layered double hydroxide (Mg (1-x)Zn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Al: Textural properties, water content and ionic conductivity, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 13348–13356. <https://doi.org/10.1039/c3ta12025b>.
- [179] N.A.G. Gomez, G. Machado Silva, F. Wypych, Intercalation of anionic organic ultraviolet absorbers in bimetallic and trimetallic layered double hydroxides for low-density polyethylene protection, *Polym. Bull.* 79 (2022) 3523–3540. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03640-x>.
- [180] Y. Li, B. Huang, X. Zhao, Z. Luo, S. Liang, H. Qin, L. Chen, Zeolitic imidazolate framework-L-assisted synthesis of inorganic and organic anion-intercalated hetero-trimetallic layered double hydroxide sheets as advanced electrode materials for aqueous asymmetric super-capacitor battery, *J. Power Sources* 527 (2022) 231149. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231149>.
- [181] Y. Yang, L. Dang, M.J. Shearer, H. Sheng, W. Li, J. Chen, P. Xiao, Y. Zhang, R.J. Hamers, S. Jin, Highly Active Trimetallic NiFeCr Layered Double Hydroxide Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1703189. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703189>.
- [182] A.T.N. Nguyen, M. Kim, J.H. Shim, Controlled synthesis of trimetallic nitrogen-incorporated CoNiFe layered double hydroxide electrocatalysts for boosting the oxygen evolution reaction, *RSC Adv.* 12 (2022) 12891–12901. <https://doi.org/10.1039/d2ra00919f>.
- [183] J. Yao, D. Xu, X. Ma, J. Xiao, M. Zhang, H. Gao, Trimetallic CoNiFe-layered double hydroxides: Electronic coupling effect and oxygen vacancy for boosting water splitting, *J. Power Sources* 524 (2022) 231068. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231068>.
- [184] S. Zhang, Q. Wang, P. Puthiaraj, W.S. Ahn, MgFeAl layered double hydroxide prepared from recycled industrial solid wastes for CO<sub>2</sub> fixation by cycloaddition to epoxides, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 34 (2019) 395–403. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.07.035>.
- [185] M. Halma, K.A.D. de F. Castro, V. Prévot, C. Forano, F. Wypych, S. Nakagaki, Immobilization of anionic iron(III) porphyrins into ordered macroporous layered double hydroxides and investigation of catalytic activity in oxidation reactions, *J. Mol. Catal. A Chem.* 310 (2009) 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.05.017>.
- [186] J. Han, Y. Dou, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, Erasable nanoporous antireflection

coatings based on the reconstruction effect of layered double hydroxides, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 49 (2010) 2171–2174. <https://doi.org/10.1002/anie.200907005>.

[187] K. Takehira, Recent development of layered double hydroxide-derived catalysts – Rehydration, reconstitution, and supporting, aiming at commercial application –, *Appl. Clay Sci.* 136 (2017) 112–141. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.11.012>.

[188] C. Bhojaraj, M. Rajamathi, C. Nethravathi, Separation of amino acids by selective sorption through reconstructive intercalation in calcined MgAl-layered double hydroxide†, *Dalt. Trans.* 51 (2022) 9915–9921. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/D2DT01115H>.

[189] V. Dávila, E. Lima, S. Bulbulian, P. Bosch, Mixed Mg(Al)O oxides synthesized by the combustion method and their recrystallization to hydrotalcites, *Microporous Mesoporous Mater.* 107 (2008) 240–246. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.013>.

[190] G. Mascolo, M.C.V. Mascolo, On the synthesis of layered double hydroxides (LDHs) by reconstruction method based on the “memory effect,” *Micropor. Mesopor. Mat.* 214 (2015) 246–248. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.03.024>.

[191] H. Abdolmohammad-Zadeh, S. Falaghi, E. Rahimpour, An innovative nano-sorbent for selective solid-phase extraction and spectrophotometric determination of p-amino benzoic acid in cosmetic products, *Int. J. Cosmet. Sci.* 36 (2014) 140–147. <https://doi.org/10.1111/ics.12107>.

[192] M.A. Nazir, T. Najam, M.S. Bashir, M.S. Javed, M.A. Bashir, M. Imran, U. Azhar, S.S.A. Shah, A. ur Rehman, Kinetics, isothermal and mechanistic insight into the adsorption of eosin yellow and malachite green from water via tri-metallic layered double hydroxide nanosheets, *Korean J. Chem. Eng.* 39 (2022) 216–226. <https://doi.org/10.1007/s11814-021-0892-3>.

[193] M.A. Nazir, T. Najam, S. Jabeen, M.A. Wattoo, M.S. Bashir, S.S.A. Shah, A. ur Rehman, Facile synthesis of Tri-metallic layered double hydroxides (NiZnAl-LDHs): Adsorption of Rhodamine-B and methyl orange from water, *Inorg. Chem. Commun.* 145 (2022) 110008. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110008>.

[194] S. Shabani, M. Dinari, Cu-Ca-Al-layered double hydroxide modified by itaconic acid as an adsorbent for anionic dye removal: Kinetic and isotherm study, *Inorg. Chem. Commun.* 133 (2021) 108914. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108914>.

[195] M.N.K. Wihadi, Fabrication of new in-situ ternary nano/microcomposite LDH/Ag<sub>2</sub>O/Bayerite in trimetallic NiAg/Al layered double hydroxides for CO<sub>2</sub> capture material, *Greenh. Gases Sci. Technol.* 14 (2024) 561–571. <https://doi.org/10.1002/ghg.2282>.

[196] G.G. Aregay, J. Ali, Z. Chen, Enhanced simultaneous removal of toxic (SeO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> and metals Cr<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> using polysulfide intercalated Layered double hydroxide, *Sep. Purif. Technol.* 279 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119649>.

[197] G.G. Aregay, J. Ali, A. Shahzad, J. Ifthikar, D.T. Oyekunle, Z. Chen, Application of layered double hydroxide enriched with electron rich sulfide moieties (S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) for efficient and selective removal of vanadium (V) from diverse aqueous medium, *Sci. Total Environ.* 792 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148543>.

[198] H. Chen, Z. Gong, Z. Zhuo, X. Zhong, M. Zhou, X. Xiang, Z. Zhang, Y. Liu, Y. Chen, Tuning the defects in lignin-derived-carbon and trimetallic layered double hydroxides composites (LDH@LDC) for efficient removal of U(VI) and Cr(VI) in aquatic environment, *Chem. Eng. J.* 428 (2022) 132113. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132113>.

- [199] L. Kong, Q. Yan, Y. Wang, Q. Wang, C.B. Andrews, C. Zheng, Self-supported trimetallic NiZnLa nanosheets on hierarchical porous graphene oxide-polymer composite fibers for enhanced phosphate removal from water, *J. Colloid Interface Sci.* 628 (2022) 807–818. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.08.093>.
- [200] S.R. Mishra, V. Gadore, R. Verma, K.R. Singh, J. Singh, M. Ahmaruzzaman, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> incorporated into CO<sub>3</sub>2-@Ni/Fe/Zn trimetallic LDH as a bi-functional novel nanomaterial for enzymatic urea sensing and removal of sulfur-containing pharmaceutical from aqueous streams, *Chem. Eng. J.* 475 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146207>.
- [201] K. Bhuvaneshwari, G. Palanisamy, T. Pazhanivel, T. Maiyalagan, r-GO supported g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiMgAl layered triple hydroxide hybrid as a Visible Light photocatalyst for organic dye removal, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 602 (2020) 125078. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125078>.
- [202] K. Bhuvaneshwari, G. Palanisamy, T. Pazhanivel, T. Maiyalagan, P. Shanmugam, A.N. Grace, In-situ development of metal organic frameworks assisted ZnMgAl layered triple hydroxide 2D/2D hybrid as an efficient photocatalyst for organic dye degradation, *Chemosphere* 270 (2021) 128616. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128616>.
- [203] C. Guo, P. Li, The photocatalytic degradation of tylosin by a trimetallic ZnCrNi/GO-layered double hydroxide in the conformation of a clustered crumb sheet, *Environ. Monit. Assess.* 195 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10661-023-12048-1>.
- [204] M.S. Hadnađev-Kostić, T.J. Vulić, Đ.M. Karanović, M.M. Milanović, Advanced dye removal by multifunctional layered double hydroxide based materials: Adsorption and kinetic studies, *J. Serbian Chem. Soc.* 87 (2022) 1011–1024. <https://doi.org/10.2298/JSC220228034H>.
- [205] B. Kandasamy, P. Govindasamy, P. Thangavelu, J. Theerthagiri, A. Min, M.Y. Choi, Improved visible light photocatalytic degradation of yttrium doped NiMgAl layered triple hydroxides for the effective removal of methylene blue dye, *Chemosphere* 290 (2022) 133299. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133299>.
- [206] R. Keyikoğlu, A. Khataee, Y. Yoon, Enhanced generation of reactive radicals and electrocatalytic oxidation of levofloxacin using a trimetallic CuFeV layered double hydroxide-containing electrode, *Chemosphere* 340 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139817>.
- [207] M. Usman, M.B. Taj, A. Almasoudi, D.F. Baamer, O.M. Ali, M.I. Khan, I. Bibi, M.U. Rehman, R. Rasheed, A. Raheel, M.H. Lashari, A. Shanableh, J. Fernandez-Garcia, Novel Starch-Modified NiCrMn-LDH-Based Composite for Photocatalytic Degradation of Reactive Orange 13, *Catalysts* 14 (2024) 1–22. <https://doi.org/10.3390/catal14070449>.
- [208] C. Xue, Z. Cao, X. Tong, P. Yang, S. Li, X. Chen, D. Liu, W. Huang, Investigation of CuCoFe-LDH as an efficient and stable catalyst for the degradation of acetaminophen in heterogeneous electro-Fenton system: Key operating parameters, mechanisms and pathways, *J. Environ. Manage.* 327 (2023) 116787. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116787>.
- [209] H. Cai, Z. Cheng, Y. Feng, L. Cai, Y. Lin, X. Huang, Construction of NiCoAl-layered trimetallic hydroxides @ mesoporous carbon core-shell hollow nanospheres for high-performance battery-type supercapacitors, 976 (2024).
- [210] W. He, J. Li, Y. Zhang, J. Yang, T. Zeng, N. Yang, High-Performance Supercapacitors Using Hierarchical And Sulfur-Doped Trimetallic NiCo/NiMn Layered Double Hydroxides,

Small Methods 2301167 (2023) 1–11. <https://doi.org/10.1002/smt.202301167>.

[211] L. Gaba, P. Siwach, K. Aggarwal, S. Dahiya, R. Punia, A.S. Maan, K. Singh, A. Ohlan, Synergetic effect of trimetallic double hydroxide nanospikes embraced N-doped graphene nanosheets as electrode material for supercapacitors, *Carbon N. Y.* 226 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2024.119176>.

[212] S. Li, T. Yu, F. Li, T. Chen, L. Zhang, G. Wang, J. Xin, D. Zhang, Trimetallic Layered Hydroxide Anchored on a Bimetallic NiCo-MOF Derivative as a Self-Supporting Electrode Material for Boosting Supercapacitance, *Energy and Fuels* 36 (2022) 5492–5501. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c00813>.

[213] Z. Lin, L. Li, C. Xi, X. Li, S. Feng, C. Wang, H. Wang, T. Li, Y. Ma, Fabrication of the hollow dodecahedral NiCoZn layered double hydroxide for high-performance flexible asymmetric supercapacitor, *J. Colloid Interface Sci.* 657 (2024) 91–101. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.11.139>.

[214] H. Liu, J. Li, L. Ye, L. Zhao, Y. Zhu, Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub>(OH)·0.11H<sub>2</sub>O Nanoneedles-NiCo-Layered Double Hydroxide Nanosheet Composites on Vulcanized Ni Foams for Supercapacitors, *ACS Appl. Nano Mater.* 4 (2021) 1743–1753. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c03200>.

[215] P. Siwach, L. Gaba, K. Aggarwal, S. Dahiya, R. Punia, A.S. Maan, K. Singh, A. Ohlan, Novel three-dimensional architected ZnMgAl ternary layered double hydroxide@reduced graphene oxide nanocomposites as electrode material for high-performance supercapacitor, *J. Energy Storage* 98 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.113055>.

[216] J. Yu, M. Liu, B. Wang, C. Liang, X. Wang, C. Zhang, Q. Lu, Preparation of FeNiCo layered double hydroxide nanoflowers as high performance supercapacitor electrodes using cathode glow discharge electrolysis, *Electrochim. Acta* 502 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144861>.

[217] J. Jiang, X. Huang, R. Sun, X. Chen, S. Han, Interface engineered hydrangea-like ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiCoGa-layered double hydroxide@polypyrrole core-shell heterostructure for high-performance hybrid supercapacitor, *J. Colloid Interface Sci.* 640 (2023) 662–679. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.02.132>.

[218] F. Liao, G. Yang, Q. Cheng, L. Mao, X. Zhao, L. Chen, Rational design and facile synthesis of Ni-Co-Fe ternary LDH porous sheets for high-performance aqueous asymmetric supercapacitor, *Electrochim. Acta* 428 (2022) 140939. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140939>.

[219] N.S. Padalkar, J.A. Shingade, P.K. Katkar, J. Park, J.P. Park, 2D/2D interface engineering of NiCrFe-layered double hydroxide-MXene hybrid architecture for extrinsic supercapacitors, *J. Energy Storage* 101 (2024) 113969. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.113969>.

[220] L. Sun, Y. Liu, Q. Yang, F. Yan, X. Liu, C. Wang, R. Luo, W. Shi, Structure and phase regulation for in-situ reconstructed ZIFs derived (Co, Ni, Mn)-Se and research on high-performance hybrid-supercapacitors, *Chem. Eng. Sci.* 278 (2023) 118905. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.118905>.

[221] M. Xie, M. Zhou, Y. Zhang, C. Du, J. Chen, L. Wan, Freestanding trimetallic Fe–Co–Ni phosphide nanosheet arrays as an advanced electrode for high-performance asymmetric supercapacitors, *J. Colloid Interface Sci.* 608 (2022) 79–89. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.09.159>.

- [222] R. Yu, Q. Wang, Z. Li, H. Su, Y. Lan, MOF-derived spherical trimetallic NiZnCo-LDH for hybrid supercapacitors, *Ionics* (Kiel). 29 (2023) 1627–1637. <https://doi.org/10.1007/s11581-023-04906-2>.
- [223] L. Zhi, M. Zhang, J. Tu, M. Li, J. Liu, Coordination polymer and layered double hydroxide dual-precursors derived polymetallic phosphides confined in N-doped hierarchical porous carbon nanoflower as a highly efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting, *J. Colloid Interface Sci.* 659 (2024) 82–93. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.12.113>.
- [224] Y. Chen, J. Yang, H. Yu, J. Zeng, G. Li, B. Chang, C. Wu, X. Guo, G. Chen, L. Zheng, X. Wang, Design and Preparation of NiCoMn Ternary Layered Double Hydroxides with a Hollow Dodecahedral Structure for High-Performance Asymmetric Supercapacitors, *ACS Appl. Energy Mater.* 5 (2022) 6772–6782. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c00385>.
- [225] M. Qi, L. Fan, Y. Shen, H. Zou, X. Tian, D. Liu, S. Li, Improved Visible-Light-Induced Photocatalytic Performance of ZnAl Layered Double Hydroxide by Incorporation of Ni<sup>2+</sup>, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 18 (2017) 753–760. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.13940>.
- [226] V. Gadore, S. Ranjan Mishra, M. Ahmaruzzaman, SnS<sub>2</sub> modified carbonate-intercalated Ni-Zn-Fe trimetallic LDH as a novel photocatalyst for persulfate activation: Influence of operational parameters, co-existing ions and organic compounds, *Chem. Eng. J.* 475 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146157>.
- [227] A. Ali Khan, M. Tahir, Construction of an S-Scheme Heterojunction with Oxygen-Vacancy-Rich Trimetallic CoAlLa-LDH Anchored on Titania-Sandwiched Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Multilayers for Boosting Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction under Visible Light, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (2021) 16201–16223. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c03242>.
- [228] A.A. Khan, M. Tahir, A.R. Mohamed, Constructing S-scheme heterojunction of carbon nitride nanorods (g-CNR) assisted trimetallic CoAlLa LDH nanosheets with electron and holes moderation for boosting photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction under solar energy, *Chem. Eng. J.* 433 (2022) 133693. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133693>.
- [229] M. Molina-Muriel, Y. Peng, H. García, A. Ribera, Increased photocatalytic activity and selectivity towards methane of trimetallic NiTiAl-LDH, *J. Alloys Compd.* 897 (2022) 163124. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163124>.
- [230] M. Molina-Muriel, M. Eledath-Changarath, A. Dhingra, J. Albero, J.F. Sánchez-Royo, A. Ribera, H. García, Influence of morphology and composition of spherical layered double hydroxide particles and derived mixed oxides on photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 83 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2024.102810>.
- [231] P.J. Samuel, S. Yadav, T. Thinley, A. Hosakote, H.V.P. R, B.M. Gurupadayya, K.M.A. Kumar, H. Puttaiah, Materials Today : Proceedings Visible light irradiation driven CO<sub>2</sub> reduction into hydrocarbons on tri-metallic based layered double hydroxide, *Mater. Today Proc.* 75 (2023) 38–45. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.10.304>.
- [232] Y. Piña-Pérez, J.E. Samaniego-Benitez, F. Tzompantzi, L. Lartundo-Rojas, A. Garcia-Garcia, A. Mantilla, G. Romero-Ortiz, Photocatalytic hydrogen production using bimetallic and trimetallic hydrotalcite as photocatalysts, *Mater. Lett.* 330 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133205>.
- [233] A. Sherryrna, M. Tahir, Z.Y. Zakaria, Trimetallic Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Al<sub>z</sub> LDH-Modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Influential Effects of M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup> (Ni/Co) Active Centers for Stimulating Photocatalytic Hydrogen Production, *ACS Appl. Energy Mater.* 7 (2024) 6289–6311. <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c00895>.

- [234] Q. Wang, X. Ma, P. Wu, B. Li, L. Zhang, J. Shi, CoNiFe-LDHs decorated Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> nanotube array photoanode for remarkably enhanced photoelectrochemical glycerol conversion coupled with hydrogen generation, *Nano Energy* 89 (2021) 106326. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106326>.
- [235] A. Szerlauth, T. Madácsy, G.F. Samu, P. Bíró, M. Erdélyi, G. Varga, Z.P. Xu, J. Maléth, I. Szilágyi, Reduction of intracellular oxidative stress with a copper-incorporated layered double hydroxide, *Chem. Commun.* 60 (2024) 1325–1328. <https://doi.org/10.1039/d3cc05762c>.
- [236] K. Wang, T. Liu, R. Zhan, Y.Y.Y. Yang, Y.Y.Y. Yang, Rapid Fluorescent Determination of DNA Based on Trimetallic Zinc Nickel Aluminum-Layered Double Hydroxides and Carboxytetramethylrhodamine, *Anal. Lett.* 55 (2022) 1482–1494. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/00032719.2021.2009494>.
- [237] J. Yu, X. Wang, Y. Zhang, T. Liu, Z. Wu, S. Yu, Y. Du, Structural optimization: Ternary FeNiZn sulfide nanoparticles anchored on nanosheets to strengthen oxygen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy* 82 (2024) 359–366. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.07.414>.
- [238] B. Bridier, J. Pérez-Ramírez, Cooperative effects in ternary Cu-Ni-Fe catalysts lead to enhanced alkene selectivity in alkyne hydrogenation, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 4321–4327. <https://doi.org/10.1021/ja9101997>.
- [239] M. Elhachemi, Z. Chemat-Djenni, D. Chebli, A. Bouguettoucha, A. Amrane, Synthesis and physicochemical characterization of new calcined layered double hydroxide Mg Zn Co Al-CO<sub>3</sub>; classical modeling and statistical physics of nitrate adsorption, *Inorg. Chem. Commun.* 145 (2022) 109549. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109549>.
- [240] Q. Li, L. Xing, X. Lu, N. Li, M. Xu, Magnetic properties of Mg/Co(II)–Al/Fe(III) layered double hydroxides, *Inorg. Chem. Commun.* 52 (2015) 46–49. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.12.014>.
- [241] J. Rui, N. Deng, Y. Zhao, C. Tao, J. Zhou, Z. Zhao, X. Huang, Activation of persulfate via Mn doped Mg/Al layered double hydroxide for effective degradation of organics: Insights from chemical and structural variability of catalyst, *Chemosphere* 302 (2022) 134849. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134849>.
- [242] J. Zhang, W. Zhao, S. Wu, R. Yin, M. Zhu, Surface dual redox cycles of Mn(III)/Mn(IV) and Cu(I)/Cu(II) for heterogeneous peroxymonosulfate activation to degrade diclofenac: Performance, mechanism and toxicity assessment, *J. Hazard. Mater.* 410 (2021) 124623. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124623>.
- [243] J. Zhao, J. Chen, S. Xu, M. Shao, D. Yan, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, CoMn-layered double hydroxide nanowalls supported on carbon fibers for high-performance flexible energy storage devices, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 8836–8843. <https://doi.org/10.1039/c3ta11452j>.
- [244] J. Huang, H. Zhang, Mn-based catalysts for sulfate radical-based advanced oxidation processes: A review, *Environ. Int.* 133 (2019) 105141. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105141>.
- [245] J. Zhang, B. Shen, Z. Hu, M. Zhen, S.Q. Guo, F. Dong, Uncovering the synergy between Mn substitution and O vacancy in ZnAl-LDH photocatalyst for efficient toluene removal, *Appl. Catal. B Environ.* 296 (2021) 120376. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120376>.
- [246] L.A. Palacio, J. Velásquez, A. Echavarría, A. Faro, F.R. Ribeiro, M.F. Ribeiro, Total

oxidation of toluene over calcined trimetallic hydrotalcites type catalysts, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 407–413. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.048>.

[247] S. Velu, N. Shah, T.M. Jyothi, S. Sivasanker, Effect of manganese substitution on the physicochemical properties and catalytic toluene oxidation activities of Mg-Al layered double hydroxides, *Microporous Mesoporous Mater.* 33 (1999) 61–75. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00123-7](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00123-7).

[248] H. Cao, S.L. Snib, Highly Efficient Heterogeneous Photooxidation of 2-Propanol to Acetone with Amorphous Manganese Oxide Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 5334–5342. <https://doi.org/10.1021/ja00091a044>.

[249] E. Libby, J.K. Mccusker, E.A. Schmitt, K. Folting, D.N. Hendrickson, G. Christou, Preparation and Properties of Models for the Photosynthetic Water Oxidation Center, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 3486–3495. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ic00018a019>.

[250] S.L. Brock, N. Duan, Z.R. Tian, O. Giraldo, H. Zhou, S.L. Suib, A Review of Porous Manganese Oxide Materials, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2619–2628. <https://doi.org/10.1021/cm980227h>.

[251] L. Singoredjo, R. Korver, F. Kapteijn, J. Moulijn, Alumina supported manganese oxides for the low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia, *Appl. Catal. B, Environ.* 1 (1992) 297–316. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(92\)80055-5](https://doi.org/10.1016/0926-3373(92)80055-5).

[252] M. Bellotto, G. Artioli, C. Cristiani, P. Forzatti, G. Groppi, On the crystal structure and cation valence of Mn in Mn-substituted Ba- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Catal.* 179 (1998) 597–605. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2220>.

[253] H. Turk, W.T. Ford, Epoxidation of styrene with aqueous hypochlorite catalyzed by a manganese(III) porphyrin bound to colloidal anion-exchange particles., *J. Org. Chem.* 56 (1991) 1253. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jo00003a058>.

[254] K.A.D.F. Castro, M. Halma, G.S. Machado, G.P. Ricci, G.M. Ucoski, K.J. Ciuffi, S. Nakagaki, Preparation of catalysts based on iron(III) porphyrins heterogenized on silica obtained by the Sol-Gel process for hydroxylation and epoxidation reactions, *J. Braz. Chem. Soc.* 21 (2010) 1329. <https://doi.org/https://doi.org/10.1590/S0103-50532010000700020>.

[255] A.D. Adler, F.R. Longo, F. Kampas, J. Kim, On the preparation of metalloporphyrins, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 2443–2445. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(70\)80535-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80535-8).

[256] M. Gouterman, Spectra of porphyrins, *J. Mol. Spectrosc.* 6 (1961) 138. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-2852\(61\)90236-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-2852(61)90236-3).

[257] S. Kandula, K.R. Shrestha, G. Rajeshkhanna, N.H. Kim, J.H. Lee, Kirkendall Growth and Ostwald Ripening Induced Hierarchical Morphology of Ni-Co LDH/MMoS<sub>x</sub> (M = Co, Ni, and Zn) Heteronanostructures as Advanced Electrode Materials for Asymmetric Solid-State Supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 11555–11567. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b02978>.

[258] Y.J. Li, Y. Chen, Y. Liu, G.W. Chu, B.C. Sun, J.F. Chen, Growth mechanism and process intensification of Ni-Al-layered double hydroxide synthesized via coprecipitation, *AIChE J.* (2024). <https://doi.org/10.1002/aic.18672>.

[259] T. Liu, W. Fu, X. Zheng, J. Jiang, M. Hu, T. Tang, Zeolite nanofiber assemblies as acid catalysts with high activity for the acetalization of carbonyl compounds with alcohols, *RSC Adv.* 4 (2014) 18217–18221. <https://doi.org/10.1039/c3ra47952h>.

- [260] T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, L. Forni, Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts, *J. Chem. Soc.* 92 (1996) 1401–1407. <https://doi.org/DOI>  
<https://doi.org/10.1039/FT9969201401>.
- [261] J.S. Lindsey, R.W. Wagner, Investigation of the Synthesis of Ortho-Substituted Tetraphenylporphyrins, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 828–836. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jo00265a021>.
- [262] R. Song, A. Robert, J. Bernadou, B. Meunier, Illustrating atropisomerism in the porphyrin series using NMR spectroscopy, *Analisis* 27 (1999) 464–467. <https://doi.org/10.1051/analisis:1999126>.
- [263] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: part A and B*, 6th ed, Wiley, 2009.
- [264] L.J. Prins, D.N. Reinhoudt, P. Timmerman, The Cooperativity Concept, *Angew. Chemie Int. Ed.* 40 (2001) 2382–2426. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010702\)40:13<2382::AID-ANIE2382>3.0.CO;2-G](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010702)40:13<2382::AID-ANIE2382>3.0.CO;2-G).
- [265] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, J.R. Vyvyan, *Introduction To Spectroscopy*, 4th ed., Cengage Learning, 2015.
- [266] K.M. Kadish, E.V. Caemelbecke, G. Royal, *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, Louisiana, 2003.
- [267] L. Cook, G. Brewer, W. Wong-Ng, Structural aspects of porphyrins for functional materials applications, *Crystals* 7 (2017) 223. <https://doi.org/10.3390/cryst7070223>.
- [268] A. Harriman, G. Porte, Photochemistry of Manganese Porphyrins, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 2 75 (1979) 1532–1542. <https://doi.org/DOI>  
<https://doi.org/10.1039/F29797501543>.
- [269] R. Huszánk, O. Horváth, A heme-like, water-soluble iron(II) porphyrin: Thermal and photoinduced properties, evidence for sitting-atop structure, *Chem. Commun.* (2005) 224–226. <https://doi.org/10.1039/b414673e>.
- [270] R. Huszánk, G. Lendvay, O. Horváth, Air-stable, heme-like water-soluble iron(II) porphyrin: In situ preparation and characterization, *J. Biol. Inorg. Chem.* 12 (2007) 681–690. <https://doi.org/10.1007/s00775-007-0217-y>.
- [271] A. Vaitkus, A. Merkys, T. Sander, M. Quirós, P.A. Thiessen, E.E. Bolton, S. Gražulis, A workflow for deriving chemical entities from crystallographic data and its application to the Crystallography Open Database, *J. Cheminform.* 123 (2023) 1–15. <https://doi.org/10.1186/s13321-023-00780-2>.
- [272] S. Gražulis, *Crystallography Open Database*, (2003). <https://doi.org/http://www.crystallography.net>.
- [273] S. Mohammadi, A. Esmailpour, E. Doustkhah, M.H.N. Assadi, Stability Trends in Mono-Metallic 3d Layered Double Hydroxides, *Nanomaterials* 12 (2022) 1–9. <https://doi.org/10.3390/nano12081339>.
- [274] R.D.D. Shannon, Application of the Periodic Bond Chain (PBC) Theory and Attachment Energy Consideration to Derive the Crystal Morphology of Hexamethylmelamine, *Acta. Cryst. A.* 32 (1976) 751–767. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0248\(88\)90321-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0248(88)90321-1).

- [275] L. Vegard, V.L. Vegard, Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome, *Zeitsch. Phys.* 5 (1921) 17–26. <https://doi.org/10.1007/BF01349680>.
- [276] J.J. Hermans, K. Keune, A. von Loon, R.W. Corkey, P.D. Iedema, The molecular structure of three types of long-chain zinc(II) alkanoates for the study of oil paint degradation, *Polyhedron* 81 (2014) 335–340. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.06.030>.
- [277] K. Klemkaite, I. Prosycevas, R. Taraskevicius, A. Khinsky, A. Kareiva, Synthesis and characterization of layered double hydroxides with different cations (Mg, Co, Ni, Al), decomposition and reformation of mixed metal oxides to layered structures, *Cent. Eur. J. Chem.* 2 (2011) 275–282. <https://doi.org/https://doi.org/10.2478/s11532-011-0007-9>.
- [278] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1976) 751–767. <https://doi.org/https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [279] L. Zhang, S. Li, Empirical atom model of Vegard's law, *Phys. B Condens. Matter* 434 (2014) 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.10.066>.
- [280] Z. Tian, P. Zhang, W. Sun, B. Yan, Z. Sun, Vegard's law deviating Ti<sub>2</sub>(Sn<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>)C solid solution with enhanced properties, *J. Adv. Ceram.* 12 (2023) 1655–1669. <https://doi.org/10.26599/JAC.2023.9220779>.
- [281] W.S. Kijlstra, E.K. Poels, A. Blik, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported manganese oxides by electron spin resonance and diffuse reflectance spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 309–316. <https://doi.org/10.1021/jp962343i>.
- [282] F. Milella, J.M. Gallardo-Amores, M. Baldic, G. Busca, A study of Mn–Ti oxide powders and their behaviour in propane oxidation catalysis Fabio, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 225–2531. <https://doi.org/DOI: 10.1039/A803994A>.
- [283] G.W.P. Junior, Optical Absorption of CoO and MnO above and below the Neel Temperature, *Phys. Rev.* 116 (1959) 281286. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRev.116.281>.
- [284] F. Bosi, U. Hålenius, G.B. Andreozzi, H. Skogby, S. Lucchesi, Structural refinement and crystal chemistry of Mn-doped spinel: A case for tetrahedrally coordinated Mn<sup>3+</sup> in an oxygen-based structure, *Am. Mineral.* 92 (2007) 27–33. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2266>.
- [285] M.A. Noginov, G.B. Loutts, Spectroscopic studies of Mn<sup>4+</sup> ions in yttrium orthoaluminate, *J. Opt. Soc. Am. B* 16 (1999) 3. <https://doi.org/10.1364/josab.16.000003>.
- [286] V. Szabó, R. Mészáros, Z. Kónya, Á. Kukovecz, I. Pálinkó, P. Sipos, M. Szabados, Preparation and characterization of MnIn-layered double hydroxides (LDHs), extension of the synthesis to fabricate MnM(III)-LDHs (M = Al, Sc, Cr, Fe, Ga), and the comparison of their photocatalytic and catalytic activities in the oxidation of hydroquinone, *J. Mol. Struct.* 1261 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132966>.
- [287] T. Takahashi, S. Adachi, Mn<sup>4+</sup>-Activated Red Photoluminescence in K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> Phosphor, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) E183. <https://doi.org/10.1149/1.2993159>.
- [288] X.L. Guo, X.Y. Liu, X.D. Hao, S.J. Zhu, F. Dong, Z.Q. Wen, Y.X. Zhang, Nickel-Manganese Layered Double Hydroxide Nanosheets Supported on Nickel Foam for High-performance Supercapacitor Electrode Materials, *Electrochim. Acta* 194 (2016) 179–186.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.080>.

[289] B.E. Douglas, D.H. McDaniel, J.J. Alexander, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1994.

[290] J. Xu, Z. Luan, T. Wasowicz, L. Kevan, ESR and ESEM studies of Mn-containing MCM-41 materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 22 (1998) 179–191. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00103-6](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00103-6).

[291] S. Wang, Z. Jia, D. Xue, B. Pan, A correction method between sample mass and EPR intensity in radiation dose reconstruction, *Radiat. Meas.* 181 (2025) 107364. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2024.107364>.

[292] S. Eaton, G. Eaton, Signal area measurements in EPR, *Bull. Magn. Reson* 1 (1980) 130–138. [http://www.ismar.org/files/bulletin/BMR\\_01\\_130-138\\_1979.pdf](http://www.ismar.org/files/bulletin/BMR_01_130-138_1979.pdf).

[293] Z. Lu, L. Qian, Y. Tian, Y. Li, X. Sun, X. Duan, Ternary NiFeMn layered double hydroxides as highly-efficient oxygen evolution catalysts, *Chem. Commun.* 52 (2016) 908–911. <https://doi.org/10.1039/c5cc08845c>.

[294] F. Zhou, X. Zhao, A. Van Bommel, A.W. Rowe, J.R. Dahn, Coprecipitation synthesis of  $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$  Mixed Hydroxide, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1015–1021. <https://doi.org/10.1021/cm9018309>.

[295] C. Zhao, S. Tian, P. Nie, T. Deng, F. Ren, L. Chang, Electrodeposited binder-free CoMn LDH/CFP electrode with high electrochemical performance for asymmetric supercapacitor, *Ionics (Kiel)*. 26 (2020) 1389–1396. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03290-0>.

[296] R.G.L. Gonçalves, H.M. Mendes, S.L. Bastos, L.C. D'Agostino, J. Tronto, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, J.L. Neto, Fenton-like degradation of methylene blue using Mg/Fe and MnMg/Fe layered double hydroxides as reusable catalysts, *Appl. Clay Sci.* 187 (2020) 105477. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105477>.

[297] Z. Lu, L. Qian, Y. Tian, Y. Li, X. Sun, X. Duan, Ternary NiFeMn layered double hydroxides as, *Chem. Commun.* 52 (2015) 908–911. <http://dx.doi.org/10.1039/C5CC08845C>.

[298] J. Lee, U. Von Gunten, J.H. Kim, Persulfate-Based Advanced Oxidation: Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020) 3064–3081. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07082>.

[299] O.A. Bulavchenko, Z.S. Vinokurov, T.N. Afonasenkov, P.G. Tsyru'nikov, S. V. Tsybulya, A.A. Saraev, V. V. Kaichev, Reduction of mixed Mn-Zr oxides: In situ XPS and XRD studies, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 15499–15507. <https://doi.org/10.1039/c5dt01440a>.

[300] W. Stober, A. Fink, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *J. Colloid Interface Sci.* 2 (1968) 62. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5).

[301] P. Battioni, J.F. Bartoli, D. Mansuy, Y.S. Byun, T.G. Traylor, An easy access to polyhalogenated metalloporphyrins covalently bound to polymeric supports as efficient catalysts for hydrocarbon oxidation, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 15 (1992) 1052–1053. <https://doi.org/DOI> <https://doi.org/10.1039/C39920001051>.

[302] F. Doro, J.R. Lindsay Smith, A.G. Ferreira, M.D. Assis, Oxidation of alkanes and alkenes by iodobenzene and hydrogen peroxide catalysed by halogenated manganese porphyrins in homogeneous solution and covalently bound to silica, *J. Mol. Catal. A.* 164 (2000)

97–108. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00352-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00352-6).

[303] A.A. Guedes, J.R. Lindsay Smith, O.R. Nascimento, D.F.C. Guedes, M.D. Assis, Catalytic activity of halogenated iron porphyrins in alkene and alkane oxidations by iodosylbenzene and hydrogen peroxide, *J. Braz. Chem. Soc.* 16(4) (2005) 835–843. <https://doi.org/https://doi.org/10.1590/S0103-50532005000500024>.

[304] J.T. Groves, R.C. Haushalter, M. Nakamura, T.E. Nemo, B.J. Evans, signals of high-spin TMPFe (III) Cl were absent in toluene solutions High-Valent Iron-Porphyrin Complexes Related to The University of Michigan, 103 (1981) 2884–2886. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ja00400a075>.

[305] J.R. Lindsay Smith, Y. Iamamoto, F.S. Vinhado, Oxidation of alkanes by iodosylbenzene (PhIO) catalysed by supported Mn(III) porphyrins: Activity and mechanism, *J. Mol. Catal. A Chem.* 252 (2006) 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.01.064>.

[306] A.T. Papacídero, L.A. Rocha, B.L. Caetano, E. Molina, H.C. Sacco, E.J. Nassar, Y. Martinelli, C. Mello, S. Nakagaki, K.J. Ciuffi, Preparation and characterization of spherical silica-porphyrin catalysts obtained by the sol-gel methodology, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 275 (2006) 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.09.013>.

[307] J.S. Rebouças, M.E.M.D. De Carvalho, Y.M. Idemori, Perhalogenated 2-pyridylporphyrin complexes: Synthesis, self-coordinating aggregation properties, and catalytic studies, *J. Porphyr. Phthalocyanines* 6 (2002) 50–57. <https://doi.org/10.1142/S1088424602000087>.

## **ANEXOS**

## Anexo I

Para verificar a composição elementar dos sólidos de HDL1 a HDL5, foram realizadas análises de ICP-OES (Tabela 20 a seguir), partindo-se da dissolução de amostras dos HDL, dissolvidas previamente em ácido nítrico concentrado e na sequência, a solução resultante sendo avolumada em água.

Baseando-se na fórmula inicial e  $[Zn_{6-x}Mn_xAl_3(OH)_{18}][(SO_4)_2Na] \cdot yH_2O$ , os resultados apresentados na Tabela a seguir indicam que os valores reais dos metais das lamelas estão próximos aos esperados, exceto pelo íon manganês(II) que apresentou um crescimento anormal, aparentemente um crescimento exponencial, não explicado pelos espectros de quantificação.

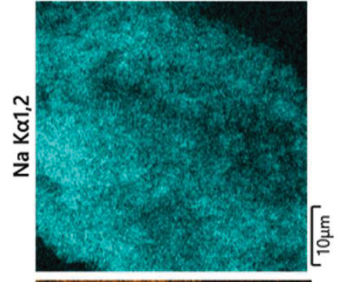
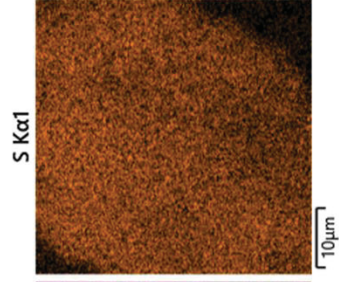
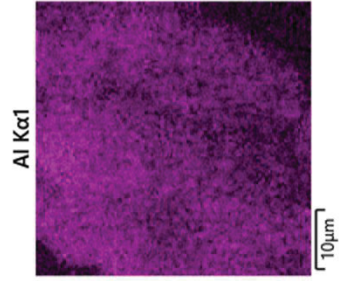
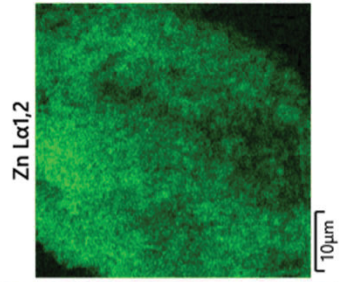
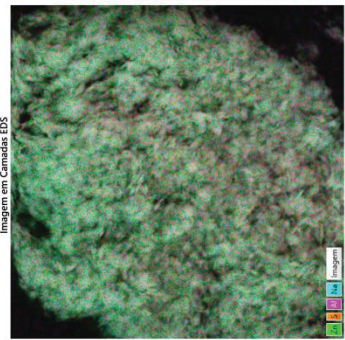
Tabela I.1. Composição determinada por ICP-OES das amostras de HDL-A em comparação com a composição teórica.

Composição		Valor experimental					Valor teórico				
		Zn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub>	Zn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub>
<b>HDL1</b>	<b>Zn<sub>6</sub>Al<sub>3</sub></b>	5,77	0,00	2,69	1,51	2,26	6,00	0,00	3,00	1,00	2,00
<b>HDL2</b>	<b>Zn<sub>5</sub>Mn<sub>1</sub>Al<sub>3</sub></b>	4,85	0,96	2,60	0,74	2,19	5,00	1,00	3,00	1,00	2,00
<b>HDL3</b>	<b>Zn<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub>Al<sub>3</sub></b>	3,17	9,22	2,82	0,89	2,08	3,00	3,00	3,00	1,00	2,00
<b>HDL4</b>	<b>Zn<sub>1</sub>Mn<sub>5</sub>Al<sub>3</sub></b>	1,16	25,47	2,91	1,04	2,21	1,00	5,00	3,00	1,00	2,00
<b>HDL5</b>	<b>Mn<sub>6</sub>Al<sub>3</sub></b>	0,00	36,86	2,27	1,06	2,20	0,00	6,00	3,00	1,00	2,00

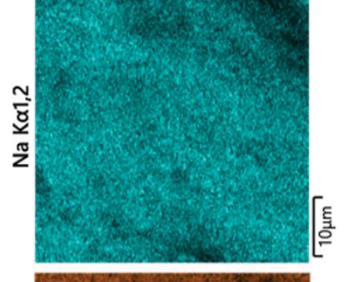
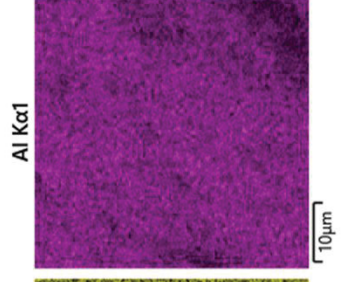
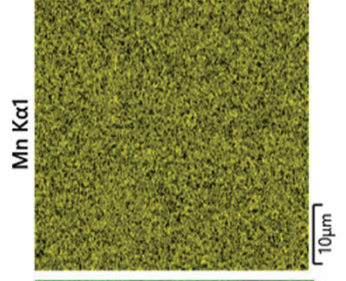
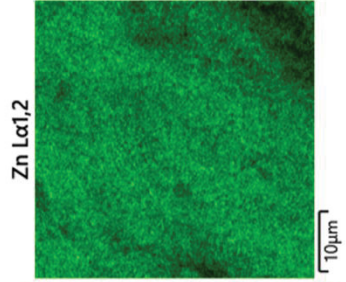
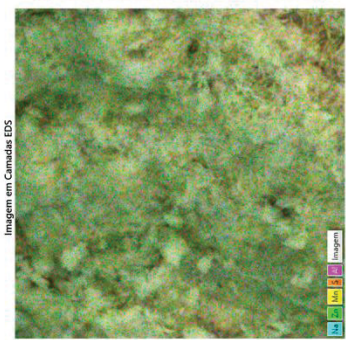
Obs.: amostras para análise foram preparadas pela dissolução de 5 mg dos HDL, dissolvidos em 4 mL HNO<sub>3</sub> (65%) e avolumados em 100 mL de água desionizada. Essa solução foi ainda diluída 100 vezes e, então, lida pelo equipamento.

## Anexo II

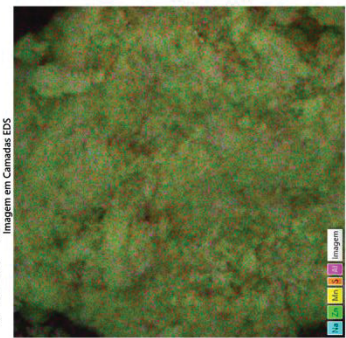
### HDL1



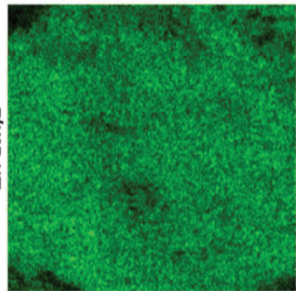
### HDL2



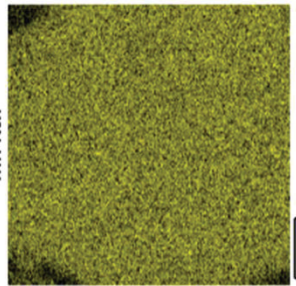
### HDL3



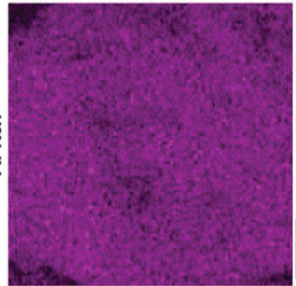
Zn L $\alpha$ 1,2



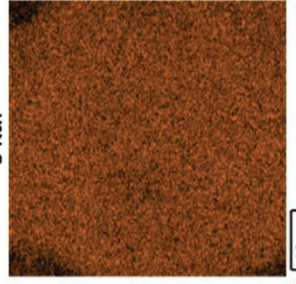
Mn K $\alpha$ 1



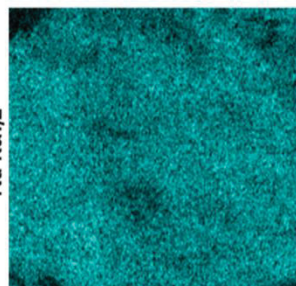
Al K $\alpha$ 1



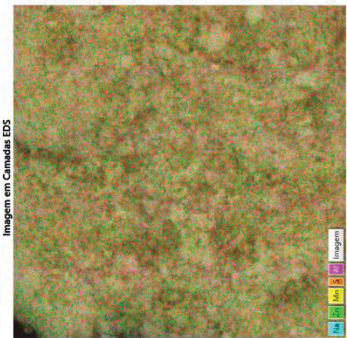
S K $\alpha$ 1



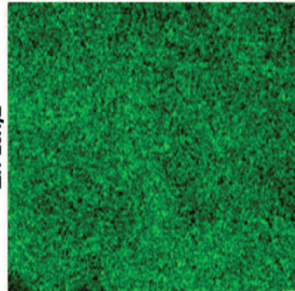
Na K $\alpha$ 1,2



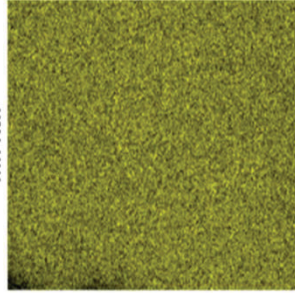
### HDL4



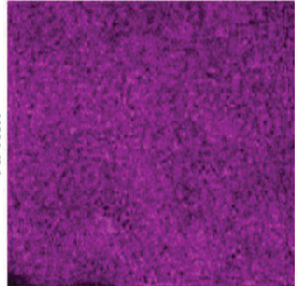
Zn L $\alpha$ 1,2



Mn K $\alpha$ 1



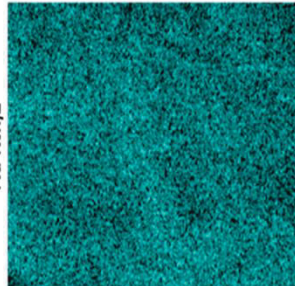
Al K $\alpha$ 1



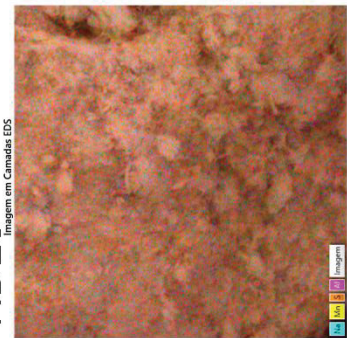
S K $\alpha$ 1



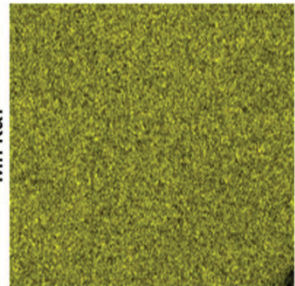
Na K $\alpha$ 1,2



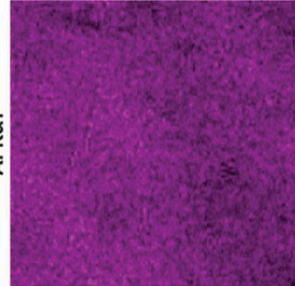
### HDL5



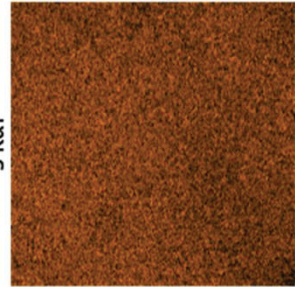
Mn K $\alpha$ 1



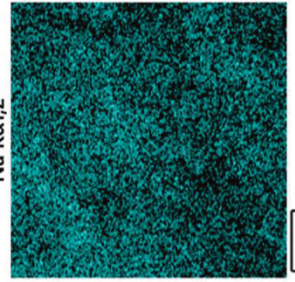
Al K $\alpha$ 1



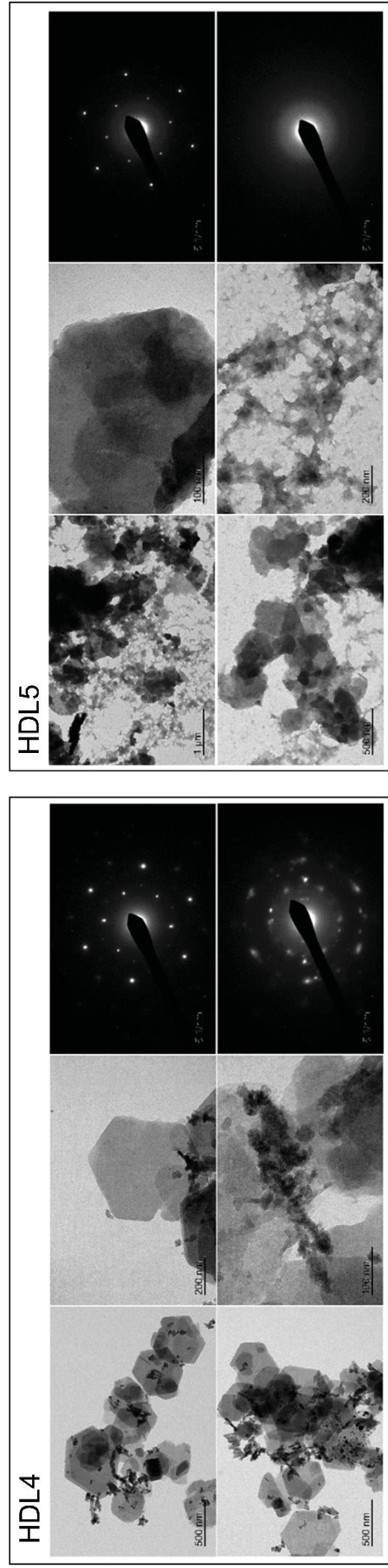
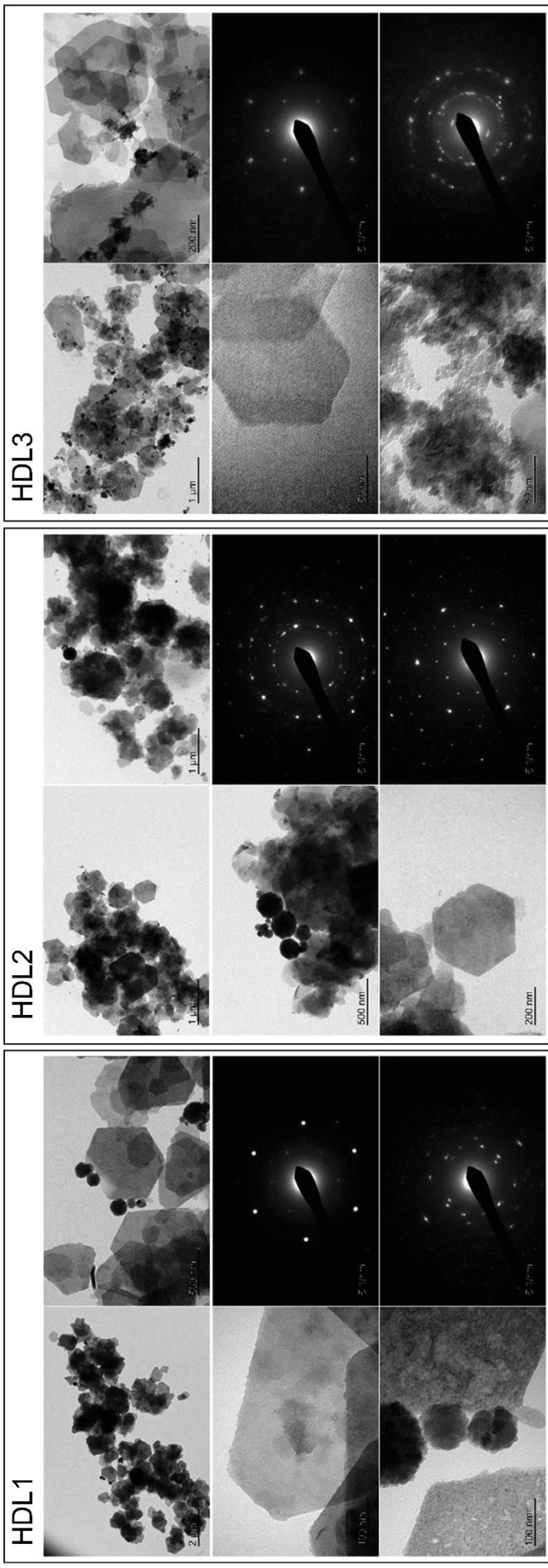
S K $\alpha$ 1



Na K $\alpha$ 1,2



Anexo III



## Anexo IV

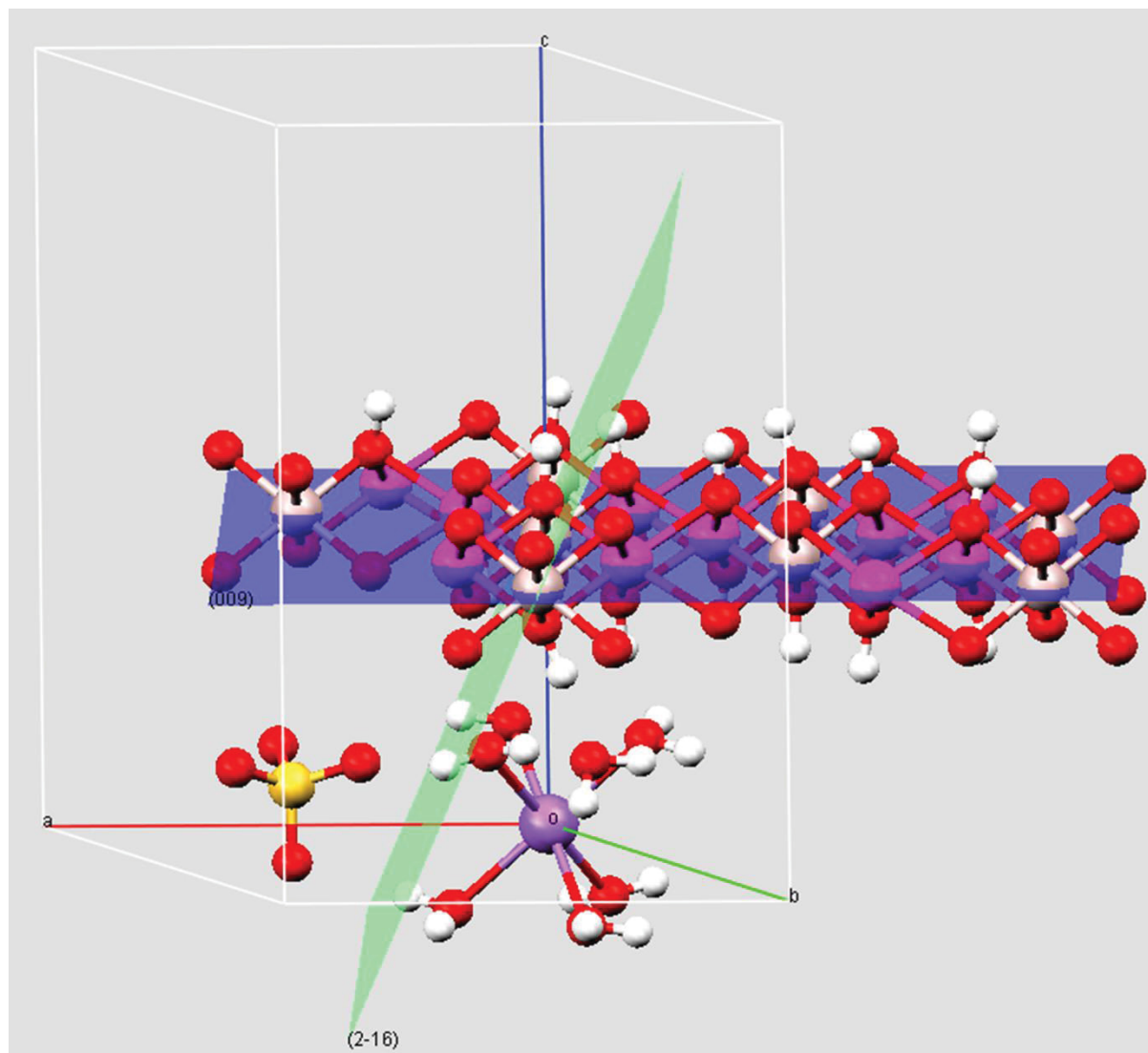
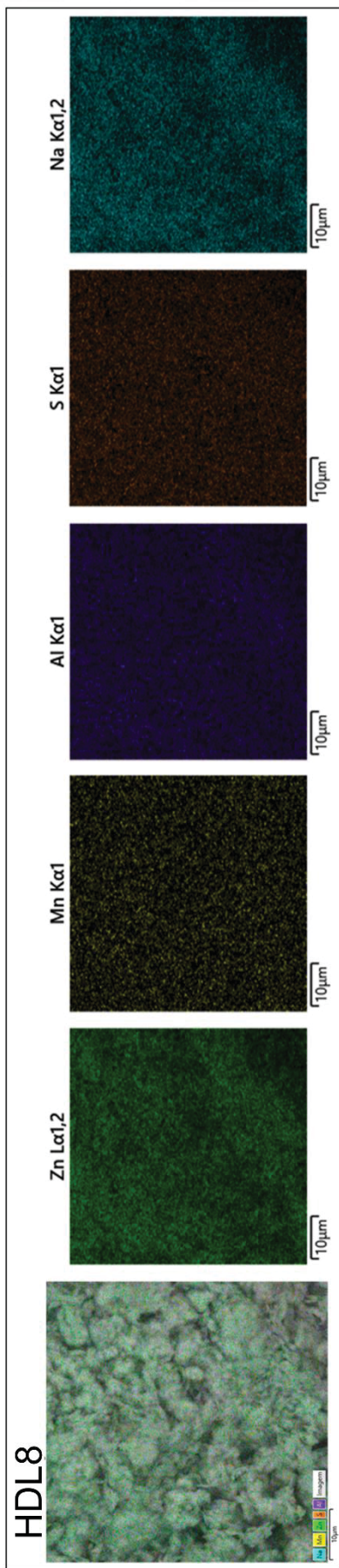
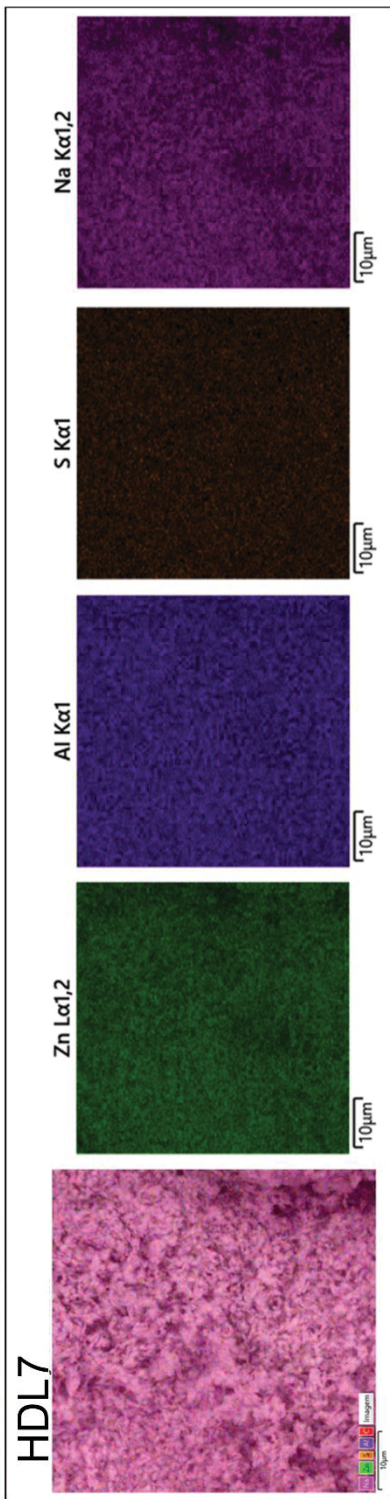
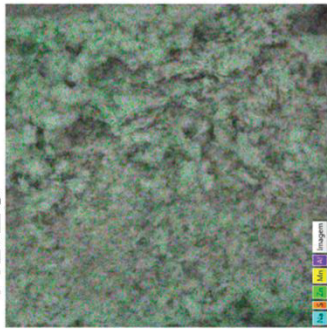


Figura. IV.1 Representação dos sólidos de HDL do tipo Shigaita com apresentação dos eixos  $a$ ,  $b$  e  $c$  e dos planos (009) em azul e (2-16) em verde.

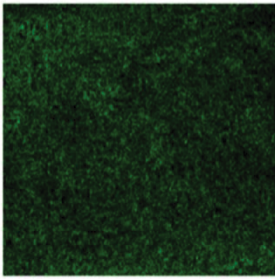
### Anexo V



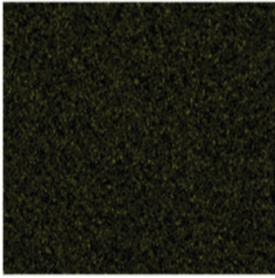
### HDL9



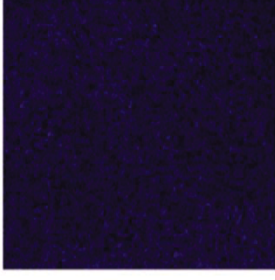
Zn Lα1,2



Mn Kα1



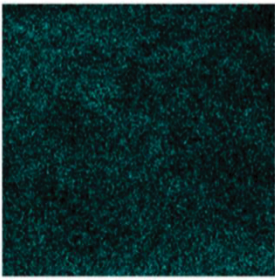
Al Kα1



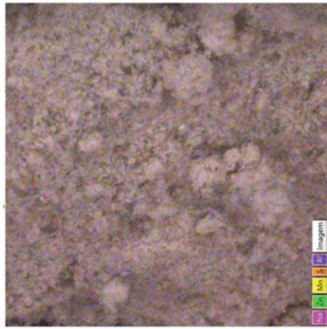
S Kα1



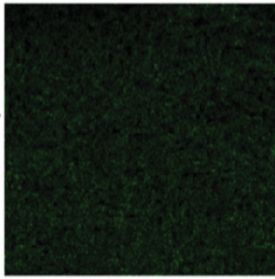
Na Kα1,2



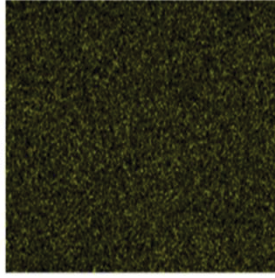
### HDL10



Zn Lα1,2



Mn Kα1



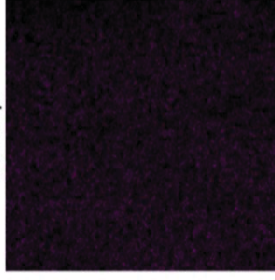
Al Kα1



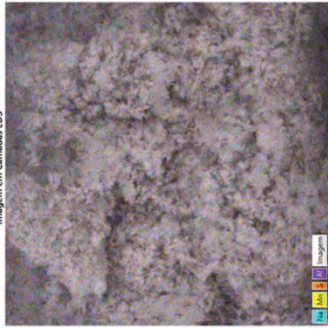
S Kα1



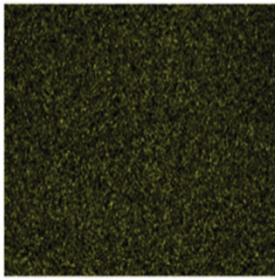
Na Kα1,2



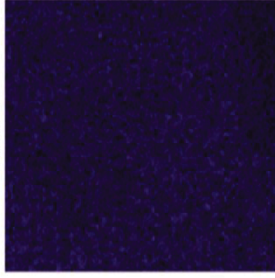
### B-Mn<sub>6</sub>Al<sub>3</sub>



Mn Kα1



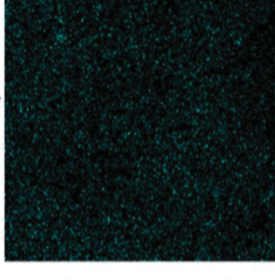
Al Kα1



S Kα1



Na Kα1,2



## Anexo VI

A primeira série de experimentos de imobilização da MnP nos sólidos da família dos HDL6 a HDL10 bi e trimetálicos foram acompanhadas por análises de UVVIS das soluções iniciais e finais de MnP para a determinação da porcentagem e *loading* de MnP imobilizadas nos HDL, demonstradas na Tabela VI.1 a seguir.

Tabela VI.1. *Loading* values and percentages of MnP immobilization onto LDH.

HDL utilizado	Código da amostra	Imobilização / %	<i>Loading</i> / mol g <sup>-1</sup>
HDL6	HDL6-MnP	96,39	1,91E-05
HDL7	HDL7-MnP	96,26	1,79E-05
HDL8	HDL8-MnP	96,37	1,75E-05
HDL9	HDL9-MnP	96,31	1,79E-05
HDL10	HDL10-MnP	95,55	1,13E-05

É possível identificar que as reações de imobilização da MnP nos diferentes sólidos de HDL levaram a valores de porcentagem de imobilização próximos a 96%. O mesmo ocorreu para os valores de *loadings* das imobilizações que estão na média de 1,50E-6 mol g<sup>-1</sup>. Foi observado um maior valor de *loading* para o HDL6-MnP e menor valor de *loading* para o HDL10-MnP, enquanto para os sólidos de imobilização com os HDL trimetálicos o resultado se manteve em aproximadamente 1,7E-5 mol g<sup>-1</sup>.

Os sólidos contendo as metaloporfirinas imobilizadas foram analisados por espectroscopia eletrônica no UVVIS, apresentadas na Figura VI.1, mostrando a presença da banda Soret típica da MnP em cerca de 470 nm.

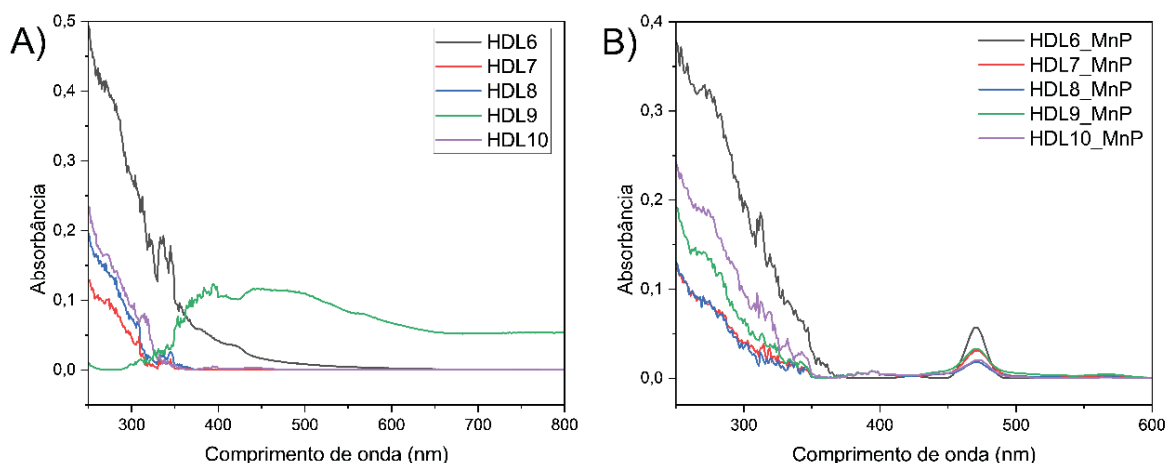


Figura VI.1. Espectros na região do UVVIS dos sólidos resultantes das reações de imobilização de MnP em sólidos HDL-B.

## Anexo VII

Os sólidos resultantes da primeira reação de imobilização da MnP nos sólidos de HDL6 a HDL10 preparados (Anexo VI) foram investigados preliminarmente como catalisadores na reação de oxidação do cicloocteno de forma preliminar para observar se após imobilizado nessa nova família de suportes lamelares a atividade catalítica típica e conhecida da MnP se mantinha.

As reações de oxidação do cicloocteno foram realizadas segundo método já citado nos materiais e métodos [9,23,24,301]. As proporções de catalisador/oxidantes/substrato das reações são de 1:13:13000 para as reações controle e da MnP como catalisadores em meio homogêneo e para os sólidos de imobilização da primeira reação de imobilização.

Os resultados preliminares dessa investigação são apresentados na Figura VII.1 .

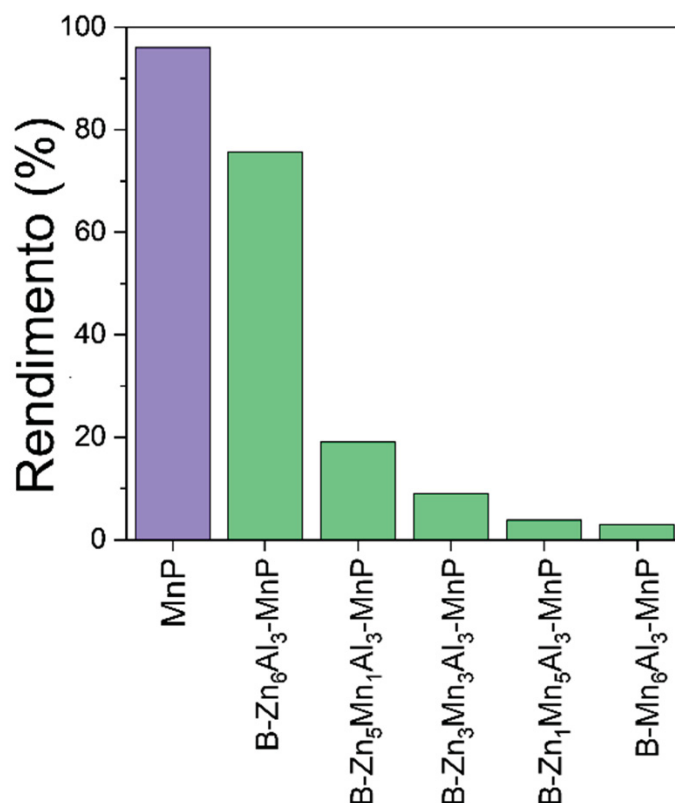


Figura VII.1. Gráfico de barras dos resultados de porcentagem de rendimento de ciclooctenóxido obtido na reação catalítica de oxidação do cicloocteno por iodossilbenzeno empregando diferentes sólidos catalíticos bem como a MnP e a reação controle (sem o uso de catalisador). Os rendimentos foram baseados na quantidade de iodossilbenzeno utilizada.

Na Tabela VII.1, observa-se que as reações em meio homogêneo catalisadas pela MnP, o rendimento foi de cerca de 98%, condizente com os resultados de MP, que são excelentes catalisadores em meio homogêneo com altos rendimentos [302–304].

Tabela VII.1. Resultados catalíticos para reações de oxidação do cicloocteno em meios homogêneo para MnP e heterogêneo com os sólidos HDL e os sólidos resultantes da imobilização das metaloporfirinas nos sólidos de HDL1 a 5, resultantes da primeira reação de imobilização.

<b>Catalisador</b>	<b>Rendimento / %</b>
<b>Reação controle (sem catalisador)</b>	4,87
<b>MnP</b>	97,96
<b>HDL6-Zn<sub>6</sub>Al<sub>3</sub>-MnP</b>	75,58
<b>HDL7-Zn<sub>5</sub>Mn<sub>1</sub>Al<sub>3</sub>-MnP</b>	19,03
<b>HDL8-Zn<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>-MnP</b>	8,99
<b>HDL9-Zn<sub>1</sub>Mn<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>-MnP</b>	3,81
<b>HDL10-Mn<sub>6</sub>Al<sub>3</sub>-MnP</b>	2,90

O resultado catalítico da reação controle sem uso de catalisador com iodossilbenzeno e cicloocteno demonstrou um rendimento de 4,87%. As reações catalíticas em meio heterogêneo empregando os sólidos da primeira reação de imobilização apresentaram uma queda progressiva de 76% a 3,0% de rendimento conforme o aumento de Mn na composição da lamela, sugerindo a diminuição da atividade catalítica do sólido contendo a MnP para sólidos com manganês.

Para isso, foram realizados os testes catalíticos com outras proporções de oxidante para racionalizar a relação de queda do rendimento catalítico em função do aumento da concentração de Mn no sólido suporte, que sugere uma ação não inocente dos HDL na reação catalítica.