

GUILHERME SIPPEL MACHADO

IMOBILIZAÇÃO DE FERROPORFIRINAS EM SUPORTES INORGÂNICOS:
DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES SELETIVOS PARA REAÇÕES DE
OXIDAÇÃO

CURITIBA
2009

GUILHERME SIPPEL MACHADO

IMOBILIZAÇÃO DE FERROPORFIRINAS EM SUPORTES INORGÂNICOS:
DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES SELETIVOS PARA REAÇÕES DE
OXIDAÇÃO

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

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Shirley Nakagaki
Co-Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA
2009

TERMO DE APROVAÇÃO

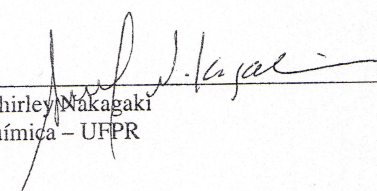
**IMOBILIZAÇÃO DE FERROPORFIRINAS EM SUPORTES INORGÂNICOS:
DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES SELETIVOS PARA REAÇÕES DE
OXIDAÇÃO**

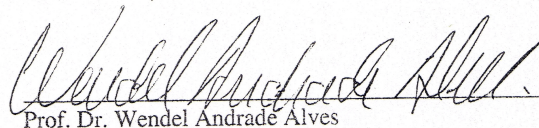
por

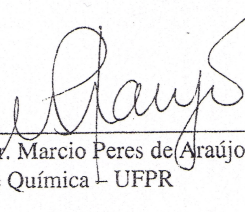
GUILHERME SIPPEL MACHADO

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador: _____


Prof.ª Dr.ª Shirley Nakagaki
Dep. de Química - UFPR


Prof. Dr. Wendel Andrade Alves
Centro de Ciências Naturais e Humanas - UFABC


Prof. Dr. Marcio Peres de Araújo
Dep. de Química - UFPR

Curitiba, 03 de julho de 2009.

"O sucesso na vida depende unicamente de insistência e ação".

Emerson

"Acreditar que o universo não foi criado por Deus é o mesmo que acreditar que um livro pode ser o produto de uma explosão em uma tipografia".

Thomas Edison

Dedicatória

Dedico este trabalho ao meu pai Gelson, à minha mãe Marta e ao meu irmão Henrique, que sempre estiveram presentes apoiando e incentivando não somente o desenvolvimento deste trabalho, mas também em todos os momentos da vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus por proporcionar nossa existência, e porque sem Ele este trabalho não poderia ter sido realizado.

À Prof.^a Dr.^a Shirley Nakagaki pela excelente orientação desde a iniciação científica, e pela inestimável disposição em ajudar, discutir e conversar, além do grande exemplo como pesquisadora e como pessoa.

Ao Prof. Dr. Fernando Wypych pela primorosa co-orientação, também desde a iniciação científica, e pelas expressivas contribuições e sugestões para o desenvolvimento deste trabalho.

À Prof.^a Dr.^a Sueli Maria Drechsel pela agradável convivência e por todo apoio durante quase sete anos, e também por ter aceitado participar de minha banca de qualificação, deixando valiosas sugestões e contribuições ao trabalho.

Ao Prof. Dr. Fabio Souza Nunes pela convivência e apoio durante também quase sete anos, e por ter aceitado participar de minha banca de qualificação.

Ao Prof. Dr. Flavio Massao Matsumoto por ter aceitado participar de minha banca de qualificação, contribuindo de forma significativa para a conclusão deste trabalho.

Aos Profs. Drs. Wendel Andrade Alves e Márcio Perez de Araújo por terem aceitado participar da banca de defesa desta dissertação.

À mestranda e amiga Kelly Aparecida Dias de Freitas Castro pela convivência e anos de trabalho, por toda ajuda, colaboração e disposição para ajudar, e também pela companhia para padronizar o cromatógrafo inclusive aos sábados e feriados.

À minha amiga Matilte Halma por toda ajuda no laboratório, pela companhia nas aulas de circo e pelas conversas jogadas fora.

Aos meus amigos Clovis Piovesan e Heron Vrubel pela convivência e por todos os ensinamentos passados durante os primeiros anos de minha iniciação científica.

Aos meus amigos Angela Cristina Raimondi, Dayane Mey Reis, Fabiana Hitomi Ono Ishiruji, Fabio da Silva Lisboa, Monique de Faria Hermann, Kátia Cristina Molgero Westrup, Silvana Teresinha Castaman e Vitor Hugo Cardoso Verzenhassi pela convivência dentro e fora do laboratório.

Ao Gregório Guadalupe Carbajal Arizaga pelas contribuições fundamentais para desenvolvimento deste trabalho e pela disposição em ajudar e discutir sobre os hidroxissais.

À Prof.^a Dr.^a Katia Jorge Ciuffi (Universidade de Franca) pela realização das análises térmicas e de área superficial, e também pelo auxílio em discutir alguns dados.

Ao Prof. Dr. Eduardo José Nassar e ao doutorando Omar José de Lima, ambos da Universidade de Franca, pela realização das análises térmicas e de área superficial.

Ao mestrando Gustavo Ricci (Universidade de Franca) pelas dicas para realizar a catálise com armadilha para radicais.

À Vera Regina Fontana Piontike e Rosângela Borges Freitas do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná pelas análises de microscopia eletrônica.

A todos os integrantes (professores e alunos) do Laboratório de Bioinorgânica da Universidade Federal do Paraná pela convivência.

Aos colegas e amigos do grupo de pesquisa: Alesandro Bail, André Fritsche Fernandes, Camila Anchau Wegermann, Carolina Correa, Gabriel Kaetan Baio Ferreira, Geani Ucosky, Henrique “Chan” Okada, Jacqueline Aparecida Marques, João Paulo Souza, Pedro Braga Groszewicz, Ricardo Ferraz da Silva, Thais Evangelista Ferreira, Vannia Cristina dos Santos e Victor Hugo Rodrigues de Souza.

Aos amigos: André Barros de Luna, Danielle Martins de Lima, Elaine de Lima Shintcovsk, Ellery Regina Garbelini, Erika Zago, Maria da Graça Moraes Braga Martin, Paula Zangaro dos Santos, Paulo Felipe Jarschel e Wagner Crensiglova.

Aos meus familiares, em especial aos meus avós, e demais amigos pelo apoio e convivência.

À Boninha por quase 17 anos de companhia.

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

SUMÁRIO

ABREVIATURAS UTILIZADAS.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ii
ÍNDICE DE TABELAS.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
1. Introdução.....	1
1.1. Estrutura e síntese de porfirinas.....	2
1.2. Catálise e suportes inorgânicos.....	5
1.3. Compostos lamelares.....	6
1.3.1. Hidroxissais.....	7
1.4. Alumino-silicatos amorfos.....	8
1.5. Aplicações de catalisadores obtidos pela imobilização de metaloporfirinas em sólidos inorgânicos.....	9
1.5.1. Oxidação de alcanos.....	9
1.5.2. Epoxidação de alcenos.....	11
2. Objetivos.....	12
2.1. Objetivos gerais.....	12
2.2. Objetivos específicos.....	12
3. Materiais e métodos.....	13
3.1. Hidroxinitrato de zinco.....	14
3.1.1. Síntese do hidroxinitrato de zinco.....	14
3.1.2. Imobilização de ferroporfirinas no HNZ.....	15
3.2. Alumino-silicato amorfo.....	15
3.2.1. Síntese do alumino-silicato amorfo.....	15
3.2.2. Imobilização de ferroporfirina no sólido Al-Si.....	16
3.3. Métodos de caracterização.....	17
3.3.1. Determinação da absorvidade molar (ϵ) dos sólidos ferroporfirínicos.....	17
3.3.2. Análise de difratometria de raios X (DRX) de pó.....	17
3.3.3. Análise vibracional na região do infravermelho (IV).....	18

3.3.4. Análise térmica (TGA).....	18
3.3.5. Análise por ressonância paramagnética eletrônica (RPE).....	18
3.3.6. Análise de espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis (de sólido).....	18
3.3.7. Análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	18
3.3.8. Análise de área superficial.....	19
3.4. Estudo da atividade catalítica de oxidação.....	19
4. Resultados e discussão.....	21
4.1. Obtenção e caracterização do hidroxinitrato de zinco e da imobilização das ferroporfirinas.....	21
4.1.1. Análise dos sólidos por difratometria de raios X de pó.....	21
4.1.2. Determinação da quantidade de ferroporfirinas imobilizadas no HNZ.....	22
4.1.3. Caracterização dos sólidos por espectroscopia vibracional no infravermelho.....	25
4.1.4. Análise dos sólidos por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis.....	27
4.1.5. Análise dos sólidos por ressonância paramagnética eletrônica (RPE).....	28
4.1.6. Análise térmica (TGA) dos sólidos obtidos.....	30
4.1.7. Análise dos sólidos por microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	32
4.1.8. Investigação da atividade catalítica dos sólidos obtidos pela imobilização de ferroporfirinas em hidroxissais.....	34
4.1.8.1. Oxidação do cicloocteno.....	34
4.1.8.2. Oxidação do cicloexano.....	37
4.1.8.3. Oxidação do heptano.....	44
4.1.8.4. Oxidações dos substratos orgânicos na presença de uma armadilha para radicais.....	47
4.2. Obtenção e caracterização de alumino-silicato amorfo e imobilização de ferroporfirina.....	49
4.2.1. Análise dos sólidos por área superficial.....	51
4.2.2. Imobilização da ferroporfirina no sólido Al-Si.....	51
4.2.3. Análise dos sólidos por espectroscopia vibracional no infravermelho.....	53

4.2.4. Análise dos sólidos por difração de raios X.....	54
4.2.5. Análise dos sólidos por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis (de sólido).....	55
4.2.6. Análise dos sólidos por ressonância paramagnética eletrônica...	56
4.2.7. Análise dos sólidos por análise térmica.....	57
4.2.8. Investigação da atividade catalítica do sólido obtido pela imobilização de ferroporfirina em alumino-silicato.....	59
4.2.8.1. Oxidação do cicloocteno.....	59
4.2.8.2. Oxidação do cicloexano.....	60
4.2.8.3. Oxidação do heptano.....	62
5. Conclusão.....	65
6. Referências bibliográficas.....	68

ABREVIATURAS UTILIZADAS

DDS – Dodecil sulfato de sódio

DRX – Difração de raios X de pó

DTG – Análise térmica derivada

[Fe(TDFPP)] – 5,10,15,20 – meso – 2,6-difluorfenil porfirina de ferro III

[Fe(TDFSPP)] = [Fe(TDFSPP)]³⁻ – ânion de 5,10,15,20 – meso – 2,6-difluor-3-sulfonatofenil porfirinato de ferro III

[Fe(TCFSP)] = [Fe(TCFSP)]³⁻ – ânion de 5,10,15,20 – meso – 2-cloro-6-flúor-3-sulfonatofenil porfirinato de ferro III

[Fe(TDCSP)] = [Fe(TDCSP)]³⁻ – ânion de 5,10,15,20 – meso-2,6-dicloro-3-sulfonatofenil porfirinato de ferro III

HNZ – Hidroxinitrato de zinco

IV – Infravermelho

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

PhIO – Iodosilbenzeno

RPE – Ressonância paramagnética eletrônica

T.A. – Temperatura ambiente

TEOS – Tetra etil orto-silicato

TGA – Análise termogravimétrica

Unid. Arbit. – Unidades arbitrárias

UV-Vis – Ultravioleta – Visível

Observação: Para simplificação, os contra-íons e cargas das porfirinas e ferroporfirinas serão omitidos no texto deste trabalho.

ÍNDICE DE FIGURAS

<p>Figura 1 – Representação da estrutura de alguns compostos macrocíclicos: a) ligante livre da família dos compostos dibenzotetraazaanulenos, b) grupo prostético do fator 430, c) porfirina base livre sem substituintes periféricos, cerne básico de porfirinas encontradas em sistemas biológico a exemplo do heme e d) ligante cyclam.....</p>	2
<p>Figura 2 – Estrutura representativa do anel porfirínico.....</p>	3
<p>Figura 3 – Esquema representativo das estruturas porfirínicas: 1^a, 2^a e 3^a gerações [13]. X = grupamento eletronegativo ou volumoso.....</p>	4
<p>Figura 4 – Estrutura do hidroxinitrato de zinco: a) vista lateral e b) vista superior da lamela [31].....</p>	8
<p>Figura 5 – Estrutura representativa de um alumino-silicato amorfo.....</p>	9
<p>Figura 6 – Estrutura das ferroporfirinas usadas neste trabalho [Fe(TDFPP)], [Fe(TDFSPP)], [Fe(TDCSPP)] e [Fe(TCFSP)].....</p>	12
<p>Figura 7 – Difractogramas de raios X, a) HNZ, b) HNZ/Fe(TDFSPP) - agitação, c) HNZ/Fe(TDFSPP) – agitação e refluxo, d) HNZ-/Fe(TCFSP) - agitação, e) HNZ/Fe(TDCSPP) - agitação.....</p>	21
<p>Figura 8 – Espectros de absorção de UV-Vis em etanol dos sobrenadantes das reações de imobilização, a) [Fe(TDFSPP)], b) [Fe(TCFSP)] e c) [Fe(TDCSPP)]..</p>	23
<p>Figura 9 – Figura 6 – Representação esquemática da imobilização da ferroporfirina [Fe(TDFSPP)] no suporte inorgânico HNZ. Esquema elaborado utilizando o programa <i>Mercury</i>® [56].....</p>	24
<p>Figura 10 – Espectros de infravermelho em pastilha de KBr dos sólidos, a) HNZ, b) HNZ-FeDF, c) HNZ-FeCF, d) HNZ-FeDC e e) [Fe(TDFSPP)]/ZnO.....</p>	25
<p>Figura 11 – Espectros de infravermelho em pastilha de KBr dos sólidos, a) [Fe(TDFSPP)], b) [Fe(TCFSP)] e c) [Fe(TDCSPP)].....</p>	27
<p>Figura 12 – Espectros de UV-Vis de sólido em óleo nujol, a) HNZ, b) HNZ-FeDF, c) HNZ-FeCF e d) HNZ-FeDC.....</p>	28
<p>Figura 13 – Espectros de RPE à 77 K dos sólidos, a) HNZ, b) HNZ-FeDF, c) HNZ-FeCF, d) HNZ-FeDC, e) [Fe(TDFSPP)], f) [Fe(TCFSP)] e g) [Fe(TDCSPP)].....</p>	29
<p>Figura 14 – Análise térmica dos sólidos (I) HNZ, (II) HNZ-FeDF, (III) HNZ-FeCF e (IV) HNZ-FeDC; curva a) massa relativa, curva b) derivada da massa. Amostras analisadas ao ar.....</p>	31
<p>Figura 15 – Sistema cristalino ortorrômbico.....</p>	32

Figura 16 – Microscopias eletrônicas de transmissão do sólido HNZ . Ampliação de 50.000 vezes.....	32
Figura 17 – Microscopias eletrônicas de transmissão do sólido HNZ-FeDF . Ampliação de 50.000 vezes.....	33
Figura 18 – Microscopias eletrônicas de transmissão do sólido HNZ-FeCF . Ampliação de 50.000 vezes.....	33
Figura 19 – Microscopias eletrônicas de transmissão do sólido HNZ-FeDC . Ampliação de 50.000 vezes.....	34
Figura 20 – Reação de oxidação do cicloocteno por PhIO na presença de um catalisador.....	34
Figura 21 – Estrutura do PhIO.....	35
Figura 22 – Reação de oxidação do cicloexano por PhIO na presença de um catalisador.....	37
Figura 23 – Mecanismo para a catálise de oxidação do cicloexano utilizando as ferroporfirinas.....	39
Figura 24 – Mecanismo de formação do álcool por via convencional (Rota 1) e de cetona por via radicalar (Rota 2) [66].....	40
Figura 25 – Viscosidade dos solventes utilizados nas reações.....	43
Figura 26 – Reação de oxidação do heptano por PhIO na presença de um catalisador.....	45
Figura 27 – Reação de oxidação radicalar do <i>terc</i> -butanol.....	47
Figura 28 – Reações esquemáticas para obtenção de sílica ou alumino-silicatos pelo processo sol-gel hidrolítico catalisado por base: a) apenas da presença de átomos de silício e b) na presença de átomos de silício e alumínio.....	50
Figura 29 – Espectros de absorção de UV-Vis dos sobrenadantes das reações de imobilização, a) [Fe(TDFSPP)] (acetonitrila) e b) [Fe(TDFPP)] (clorofórmio).....	52
Figura 30 – Infravermelho realizado em pastilha de KBr dos sólidos, a) Al-Si-H₂O , b) Al-Si e c) Al-Si-FePor , d) [Fe(TDFSPP)].....	54
Figura 31 – Difração de raios X, a) Al-Si-H₂O , b) Al-Si e c) Al-Si-FePor	54
Figura 32 – Análise por UV-Vis de sólido (emulsão em Nujol), a) Al-Si e b) Al-Si-FePor	55
Figura 33 – Análise por ressonância paramagnética eletrônica, a) Al-Si-H₂O , b) Al-Si e c) Al-Si-FePor , d) [Fe(TDFSPP)].....	57
Figura 34 – Análise térmica dos sólidos (I) Al-Si-H₂O e (II) Al-Si ; curva a) massa relativa, curva b) derivada da massa. Amostras analisadas ao ar.....	58
Figura 35 – Análise térmica do sólido Al-Si-FePor , curva a) massa relativa, curva b) derivada da massa. Amostra analisada ao ar.....	58

Figura 36 – Rendimento da catálise de oxidação do cicloexano com variação do tempo de reação.....	61
Figura 37 – Rendimento da catálise de oxidação do heptano com variação do tempo de reação.....	64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes e solventes utilizados.....	13
Tabela 2 – Equipamentos e acessórios utilizados.....	14
Tabela 3 – Taxa de imobilização de ferroporfirinas em suporte HNZ	23
Tabela 4 – Atribuições tentativas das principais bandas obtidas no espectro de infravermelho do suporte HNZ sintetizado.....	26
Tabela 5 – Oxidação do cicloocteno utilizando PhIO como oxidante para 1 hora de reação.....	36
Tabela 6 – Resultados da catálise de oxidação do cicloexano utilizando PhIO como oxidante para 1 hora de reação.....	38
Tabela 7 – Resultados da catálise de oxidação do cicloexano, com tempo variável, utilizando o catalisador HNZ-FeDF	41
Tabela 8 – Resultados da catálise de oxidação do cicloexano utilizando PhIO como oxidante para 1 hora de reação com sistemas solvente distintos.....	42
Tabela 9 – Resultados da catálise de oxidação do heptano utilizando PhIO como oxidante para 1 hora de reação.....	45
Tabela 10 – Oxidação do cicloocteno utilizando PhIO como oxidante para 1 hora de reação e influência de uma armadilha para radicais na reação.....	48
Tabela 11 – Resultados da catálise de oxidação do cicloexano utilizando PhIO como oxidante para 1 hora de reação e influência de uma armadilha para radicais na reação.....	48
Tabela 12 – Resultados da catálise de oxidação do heptano utilizando PhIO como oxidante para 1 hora de reação e influência de uma armadilha para radicais na reação.....	49
Tabela 13 – Resultados de área superficial para os sólidos obtidos.....	51
Tabela 14 – Resultados da catálise de epoxidação do cicloocteno por PhIO no tempo de 1 hora de reação.....	59
Tabela 15 – Resultados da catálise de oxidação do cicloexano por PhIO para 1 hora de reação.....	60
Tabela 16 – Resultados da catálise de oxidação do heptano por PhIO para 1 hora de reação.....	62

RESUMO

Metaloporfirinas sintéticas são compostos macrocíclicos amplamente utilizadas como modelos químicos de sistemas bioinorgânicos naturais tais como citocromos, enzimas, dentre outros. Tais metaloporfirinas sintéticas também são utilizadas como catalisadores eficientes para uma vasta quantidade de reações de oxidação. Apesar de vários sistemas homogêneos já serem conhecidos e aplicados na hidroxilação de alcanos e epoxidação de alcenos, problemas como a possível baixa solubilidade do catalisador no meio de reação e a impossibilidade de reutilização do catalisador são alguns problemas da catálise homogênea que podem ser facilmente superados pela imobilização dos catalisadores em suportes rígidos e inertes e sua utilização na catálise heterogênea. Neste contexto foi realizada a imobilização de uma família de ferroporfirinas aniônicas utilizando como suporte inorgânico o hidroxinitrato de zinco, um hidroxissal lamelar, e também um alumino-silicato amorfo, para este último, também foi investigada a imobilização de uma ferroporfirina neutra no suporte. O hidroxinitrato de zinco foi sintetizado por precipitação utilizando solução de nitrato de zinco e solução de hidróxido de amônio, o sólido obtido foi utilizado para imobilização das ferroporfirinas [Fe(TDFSPP)], [Fe(TCFSP)] e [(Fe(TDCSPP)], a metodologia de imobilização consistiu na mistura de solução etanólica de cada ferroporfirina e o suporte, que permaneceram sob agitação magnética à temperatura ambiente por tempo controlado. O suporte e os sólidos imobilizados foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X de pó, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de UV-Vis de sólido, ressonância paramagnética eletrônica, microscopia eletrônica de transmissão e análise térmica. Os catalisadores suportados foram utilizados na oxidação dos substratos orgânicos cicloocteno, cicloexano e heptano, obtendo-se bons rendimentos de catálise. No caso do substrato cicloexano, foi obtida seletividade para formação de cicloexanona, um fato raro em sistemas ferroporfirínicos. Já para o heptano, um alcano linear, a reação foi seletiva para álcool. As reações de reutilização do catalisador mostraram pouca perda de eficiência catalítica. O alumino-silicato amorfo foi sintetizado pelo método sol-gel utilizando-se a co-precipitação de uma solução contendo TEOS e cloreto de alumínio por uma solução de hidróxido de amônio. O suporte obtido foi empregado na imobilização da ferroporfirina aniônica [Fe(TDFSPP)] utilizando metodologia semelhante a descrita para o hidroxissal. Os sólidos obtidos foram caracterizados pelas mesmas técnicas utilizadas para o hidroxinitrato de zinco e também por análise de área superficial e volume de poro. O catalisador foi utilizado na reação de oxidação dos substratos cicloocteno, cicloexano e heptano, obtendo-se também bons resultados, inclusive na reutilização do catalisador, onde ocorreu pouca perda de eficiência catalítica na reação de reciclagem.

ABSTRACT

Synthetic metalloporphyrins are macrocyclic compounds amply used as chemical models for natural bioinorganic systems how cytochromes, enzymes and others. These synthetic metalloporphyrins also been used as efficient catalysts for a great range of oxidation reactions. Despite various homogeneous systems are knowledge and applicable for alkane hydroxylation and alkene epoxidation, problems how the possible low solubility of the catalyst on the reaction middle and the impossibility of the catalyst reuse are problems of homogeneous catalyst that can be easily surpass by utilization of heterogeneous catalysis. In this context was realized the immobilization of an anionic ironporphyrins family using as inorganic support zinc hydroxide nitrate, a layered hydroxide salt, and also an amorphous aluminossilicate, and in this solid, a neutral ironporphyrin also was tested for immobilization. The zinc hydroxide nitrate was synthesized by precipitation of a zinc nitrate solution and ammonium hydroxide solution, the solid obtained was employed on the immobilization of ironporphyrins [Fe(TDFSP)], [Fe(TCFSP)] and [(Fe(TDCSPP)], the methodology of immobilization consists in a mix between an ethanolic solution of each ironporphyrin and the support, that's kept under magnetic stirring at room temperature by a controlled time. The support and the immobilized solids were characterized by the techniques of powder X-ray diffraction, infrared spectroscopy, solid UV-Vis spectroscopy, electron paramagnetic resonance, transmission electronically microscopy and thermal analysis. The supported catalysts were employed on the oxidation of organic substrates cyclooctene, cyclohexane and heptane, were obtained good catalysts rates. In the case of cyclohexane, were obtained selectivity for cyclohexanone, a rare fact in ironporphyrins systems. For heptane, a linear alkane, the reaction was selectivity for alcohol. The reutilization reaction showed a little loss on the catalytic efficiency. The amorphous aluminossilicate was synthesized by the sol-gel methodology using the co-precipitation of a TEOS and aluminum chloride solution by an ammonium hydroxide solution. The obtained support was employed on the immobilization of anionic ironporphyrin [Fe(TDFSP)] using similar methodology describe for hydroxide salt. The obtained solids were characterized by the same techniques used for zinc hydroxide nitrate and also by superficial area and pore volume. The catalyst was used on oxidation reaction of the substrates cyclooctene, cyclohexane and heptane, were obtained good results, including the catalysts reuse, where occurs a little loss on the catalytic efficiency on recycling reaction.

1. Introdução

Inspirado nos sistemas biológicos que apresentam atividade catalítica, muitos compostos têm sido sintetizados e investigados como catalisadores de reações de oxidação com diferentes propósitos, como por exemplo, a síntese de compostos de interesse industrial ou farmacêutico, onde a seletividade catalítica para determinados produtos pode atingir grau elevado de sofisticação na modelagem de catalisadores específicos [1].

A utilização de sistemas modelo para o entendimento do sistema biológico é uma estratégia muito utilizada, pois a facilidade de variação de ligantes, tais como os mais simples (aminas, carboxilatos) ou os mais elaborados (com anéis macrocíclicos muitas vezes flexíveis e de tamanhos variados), e também a escolha de diferentes metais com cargas variadas, permite a investigação da relação da estrutura dos metalocomplexos formados e da sua função, modelando assim os diferentes sistemas biológicos de maneira simples, o que não poderia ser facilmente observado em sistemas mais complexos, a exemplo dos biológicos [2].

A utilização dos compostos macrocíclicos em reações de catálise de oxidação tem gerado grande interesse na química bioinorgânica [3], principalmente na modelagem dos sistemas biológicos com reconhecida atividade catalítica de oxidação, a exemplo do citocromo P-450 e da lignina peroxidase, duas heme proteínas que constituem sistemas catalíticos que atuam com alta seletividade e eficiência, sendo que esta reatividade química, muito rica e sofisticada, consegue ser modulada com sucesso por metaloporfirinas sintéticas com estruturas das mais simples às mais elaboradas [4, 5]. Particularmente, o citocromo P-450 é estudado a mais de 30 anos e desperta muito interesse da comunidade científica, baseado na sua capacidade de atuar como monooxigenase, utilizando o oxigênio molecular (O_2) na oxidação de substratos orgânicos (inclusão de um oxigênio no substrato sendo o outro oxigênio usado para a formação de água), além de ser uma chave no metabolismo oxidativo de drogas e xenobióticos nos organismos vivos [1].

A simplicidade do modelo sintético permite muitas vezes, o uso de maior variedade de técnicas de análise, aumentando o volume de informações, o que representa uma das vantagens deste tipo de abordagem. As metaloporfirinas sintéticas são compostos macrocíclicos amplamente utilizadas como modelos químicos de sistemas bioinorgânicos naturais [1, 2] tais como citocromos, enzimas e outros inúmeros sistemas vivos contendo macrocíclicos porfirínicos (heme) ou análogos a porfirinas (tetraazamacrocíclicos, corrinas, fator 430, clorofila, etc.) (Figura 1). Muitos destes compostos sintéticos são catalisadores altamente eficientes na oxidação de substratos orgânicos promovendo reações de

epoxidaco de alcenos e hidroxilao de alcanos, utilizando diferentes doadores de oxigênio tais como iodosoarenos [6], ClO^- [7] ou H_2O_2 [8].

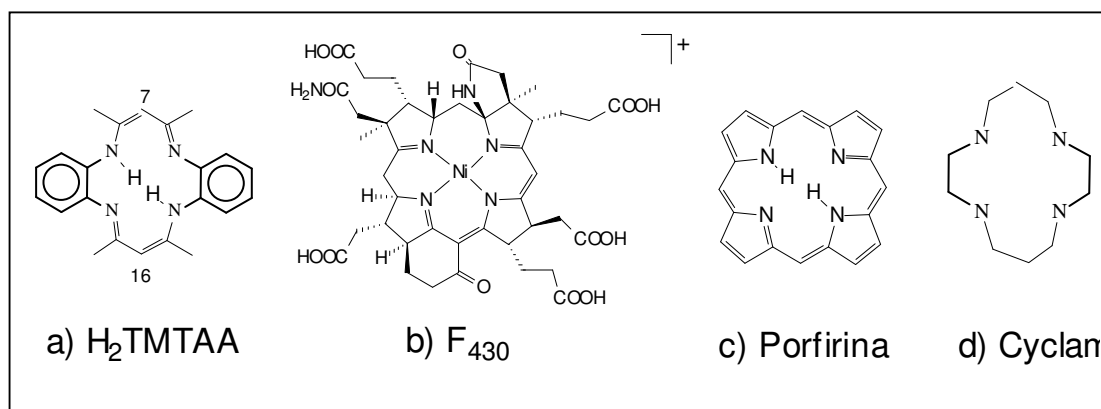


Figura 1 – Representao da estrutura de alguns compostos macroclicos: a) ligante livre da família dos compostos dibenzotetraazaanulenos, b) grupo prosttico do fator 430, c) porfirina base livre sem substituintes periféricos, cerne básico de porfirinas encontradas em sistemas biológicos a exemplo do heme e d) ligante cyclan.

A partir do planejamento, síntese e caracterizao de compostos macroclicos análogos a sistemas biológicos, têm-se obtido diferentes compostos com atividade catalítica similar a dos sistemas naturais [1, 2, 5, 9, 10]. Algumas das atividades investigadas têm interesse imediato na síntese de novos produtos químicos como álcoois e seus derivados a partir de hidrocarbonetos cíclicos ou lineares, bem como na produo de novos fármacos. Portanto,  de grande interesse a busca de novas rotas sintéticas e também de otimizao das já existentes, visando obter compostos puros e bem caracterizados que apresentem potencial atividade catalítica.

1.1. Síntese e estrutura de porfirinas

Porfirinas são compostos macroclicos altamente conjugados que estão presentes em diversas proteínas, desempenhando papéis biológicos fundamentais, tais como o transporte e armazenamento de oxigênio por ao da hemoglobina e mioglobina, e oxidao de substratos orgânicos em sistemas biológicos catalisados por monooxigenases dependentes do Citocromo P-450, gerando metabólitos facilmente excretveis devido a mudanças significativas na polaridade desses substratos [2].

As porfirinas são relatadas desde a segunda metade do século XIX, mas apenas no século XX foram obtidas as primeiras porfirinas por vias totalmente sintéticas feitas por Rothmund [11].

A partir de então, muitos esforços foram efetuados na tentativa de melhorar e aprimorar as condições de síntese, uma vez que fatores como a alta pressão e temperatura levam a rendimentos muito baixos [11]. Podemos destacar dentre esses esforços os trabalhos feitos por Adler e Longo que propuseram modificações interessantes no método desenvolvido por Rothmund, bem como um desenvolvimento das técnicas de síntese e purificação [12]. A Figura 2 apresenta a estrutura básica de um ligante porfirínico.

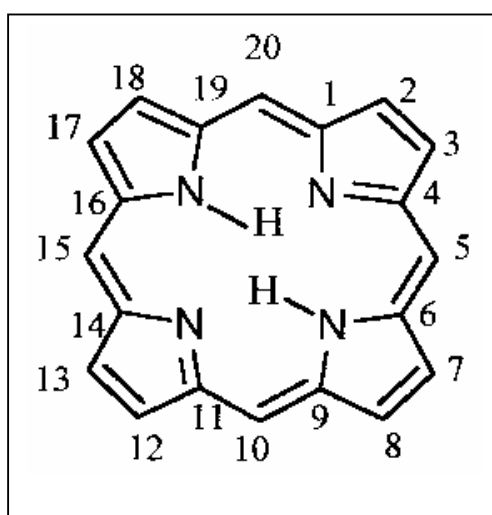


Figura 2 – Estrutura representativa do anel porfirínico.

Em 1986 uma rota de síntese baseada em estudos de equilíbrio termodinâmico, desenvolvido por Lindsey e colaboradores, revolucionou a forma como se entendia os processos de síntese das porfirinas. Mais de quarenta porfirinas sintéticas meso substituídas foram obtidas em condições brandas levando a rendimentos de até 50 % [10].

As porfirinas substituídas nas posições 5, 10, 15 e 20 por grupos fenila (Figura 3) por exemplo, correspondem a classe de porfirinas de primeira geração e são denominadas meso substituídas e possuem baixo rendimento catalítico devido ao fraco efeito causado pelos grupos fenílicos no processo de ativação eletrônica do anel. Quando os grupos fenílicos nessas posições possuem grupamentos eletronegativos (como por exemplo, halogênios) ou volumosos (grupamento sulfonato), as porfirinas são chamadas de segunda geração, sendo que a presença destes grupamentos (principalmente os eletronegativos) na estrutura do substituinte favorece uma melhor ativação do anel

porfirínico devido ao efeito retirante de elétrons, aumentando significativamente o efeito catalítico. Se a porfirina apresentar grupamentos eletronegativos ou volumosos nas posições β -pirrólicas (2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18) elas serão classificadas como protoporfirinas ou porfirinas de terceira geração, e tendem a apresentar um melhor efeito catalítico devido à distorção do anel porfirínico causado por estes grupos volumosos (como o bromo por exemplo), além da ativação do anel promovida pela eletronegatividade dos grupamentos [13]. As várias gerações de porfirinas, em especial as de segunda geração são obtidas com sucesso e com altos rendimentos pela metodologia de Lindsey. Nosso grupo de pesquisa inclusive já comunicou a síntese de novos compostos baseados na aplicação e otimização desta metodologia [14].

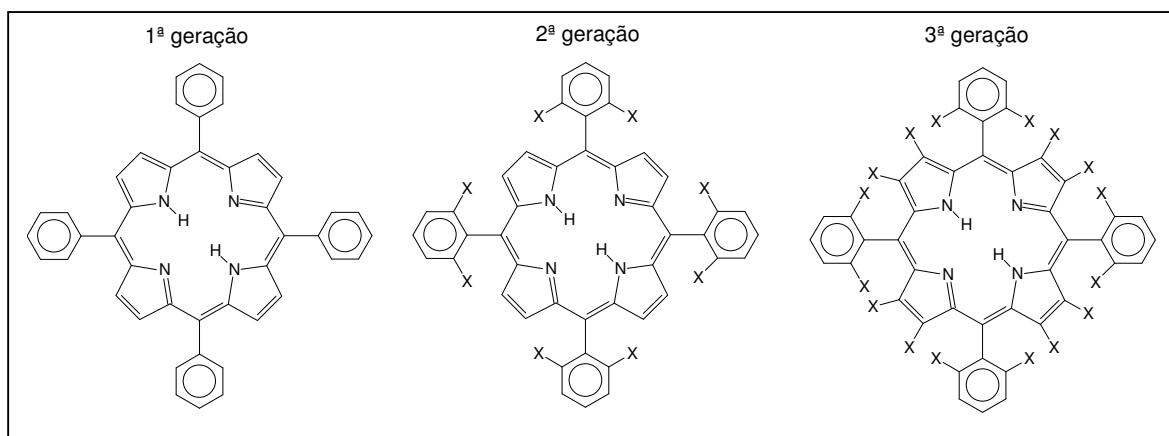


Figura 3 – Esquema representativo das estruturas porfirínicas: 1ª, 2ª e 3ª gerações [13]. X = grupamento eletronegativo ou volumoso.

Um dos grandes desafios da pesquisa química é a procura por catalisadores seletivos e eficientes para reações de oxidação em condições brandas, com alto número de ciclos de utilização do catalisador (turnovers) e que se possível sejam recicláveis [1]. Neste sentido, a utilização dos complexos inspirados em sistemas biológicos, principalmente as porfirinas e metaloporfirinas, têm apresentado resultados consideráveis [15], principalmente quando imobilizados em diferentes suportes para favorecer os processos de recuperação e reciclagem [16-19].

Em nosso grupo temos investigado a imobilização de diferentes metaloporfirinas de manganês e ferro em suportes inorgânicos, tais como vidros porosos [19], argilas naturais catiônicas, como é o caso da montmorilonita [20], compostos lamelares aniônicos sintéticos, como é o caso dos hidróxidos duplos lamelares [21-23], dentre outros [24-26]. Nestes estudos observou-se que a metaloporfirina imobilizada apresenta: maior eficiência catalítica, se comparado à catálise homogênea; resistência à degradação e

principalmente grande capacidade de reutilização do catalisador suportado viabilizando a sua futura utilização comercial. Tais estudos prévios suportaram as escolhas acerca de quais ferroporfirinas foram utilizadas neste trabalho, sendo que estes complexos apresentam boa atividade catalítica e são relativamente estáveis, facilitando posteriores manipulações.

1.2. Catálise e suportes inorgânicos

Nos experimentos *in vitro* inspirados nos sistemas biológicos, as metaloporfirinas e outros sistemas macrocíclicos são empregadas em dois tipos de catálise: a homogênea e a heterogênea.

No começo das pesquisas nesta área [1, 2], o estudo da atividade catalítica das metaloporfirinas foi realizado em sistemas de catálise homogênea onde o catalisador e o substrato estavam na mesma fase solvente, tendo como doadores de oxigênio agentes oxidantes tais como H_2O_2 , $KHSO_5$, iodosilbenzeno, $NaIO_4$, entre outros. Os resultados mostraram alguns problemas como a dimerização através do estabelecimento de pontes μ -oxo entre os metais de dois anéis porfirínicos, assim como a auto-oxidação destrutiva do catalisador devido à aproximação dos anéis do macrocíclico, o que levava às espécies cataliticamente inativas [16].

Muitas tentativas foram feitas para contornar os problemas apresentados pela catálise homogênea. Uma das mais significantes foi a imobilização dos compostos porfirínicos em matrizes inorgânicas como argilas [17, 26, 27], sílicas [28], hidróxidos duplos lamelares [22], entre outras [29]. Os principais objetivos de utilizar essas matrizes são:

- Mimetizar a cavidade protéica das enzimas naturais por suportes inorgânicos rígidos, altamente organizados, facilitando os processos de caracterização das metaloporfirinas imobilizadas.

- Evitar aproximações indesejáveis entre as espécies catalíticas ativadas e não ativadas, que poderiam levar à destruição do anel porfirínico.

- Criar possibilidades de reutilização do catalisador após cada reação.

- Produzir materiais híbridos que promovam uma seletividade específica em reações de catálise.

- Possibilitar o estudo comparativo da atividade catalítica das metaloporfirinas em reações de catálise homogênea e heterogênea.

Metaloporfirinas imobilizadas em suportes orgânicos e inorgânicos têm sido estudadas na tentativa de se desenvolver novos sistemas catalíticos que, de maneira prática e eficiente, possam ser facilmente recuperados no final de cada reação por simples filtração, e também porque, dependendo do ambiente metalocomplexo-suporte criado, pode haver favorecimento de uma maior seletividade e eficiência nos processos catalíticos [30]. O processo de imobilização de catalisadores em suportes sólidos muitas vezes é chamado de heterogenização do catalisador, visto que tais sólidos se prestam à catálise heterogênea.

A imobilização de metalomacrocíclicos em suportes inorgânicos, e posterior uso deste material em reações catalíticas pode ser uma técnica vantajosa, visto que muitos dos materiais com potencial catalítico não apresentam estabilidade suficiente para resistir às condições drásticas observadas nas reações [14]. Dentre os compostos que podem ser utilizados como suportes inorgânicos cita-se a promissora utilização dos sólidos lamelares [22, 23].

1.3. Compostos lamelares

Compostos lamelares são constituídos de estruturas formadas pelo empilhamento de unidades bidimensionais (lamelas) conectadas a outras unidades por forças fracas de ligação [31]. Um exemplo clássico de um composto lamelar é a estrutura da grafita. A grande importância da maioria dos sólidos lamelares está na habilidade de reter moléculas com cargas elétricas compatíveis com as das lamelas do sólido, o que pode ocasionar expansão ou contração do espaço interlamelar [32].

Deste modo, compostos lamelares ou duplo-lamelares despertam a atenção por seu promissor uso industrial e o grande atrativo para sua utilização é a possibilidade de se modificar o espaçamento interlamelar, sendo que esta modificação pode ser controlada a fim de se obter materiais com a composição desejada [31, 32]. Além disso, os compostos lamelares podem ser submetidos à processos de esfoliação [22], reações de intercalação de moléculas e de troca iônica [33], funcionalização de superfície [32], dentre outras.

De um modo geral, os compostos lamelares podem ser classificados de acordo com suas cargas elétricas [31]: os carregados negativamente (trocadores de cátions), carregados positivamente (trocadores de ânions) e compostos neutros. Dentre os compostos carregados positivamente, os hidroxissais correspondem a uma classe de compostos que vem sendo estudada com mais ênfase nos últimos anos [31-34], sendo promissores compostos lamelares para utilização como suporte inorgânico.

1.3.1. Hidroxissais

A estrutura básica de um hidroxissal consiste em um empacotamento de lamelas de brucita modificada. A brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) é formada por um empacotamento hexagonal de íons hidroxila, onde os sítios octaédricos das lamelas estão ocupados por um centro metálico de Mg^{2+} rodeado por grupamentos hidroxila [32]. O empilhamento destas lamelas gera o composto $\text{Mg}(\text{OH})_2$ com uma distância basal de 4,8 Å, formando uma estrutura lamelar neutra [35].

A estrutura da brucita pode sofrer mudanças na sua composição que acarretam ligeiras modificações estruturais. Por exemplo, a substituição isomórfica do íon Mg^{2+} por íons de um cátion trivalente (M^{3+} como o Al^{3+}) cria um excesso de cargas positivas nas lamelas que precisa ser neutralizado por ânions interlamelares, esta modificação origina os hidróxidos duplos lamelares (HDL) [31].

Se a estrutura da brucita sofrer outro tipo de modificação, como a substituição do íon Mg^{2+} por cátions divalentes (Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) [33, 36] e/ou a substituição parcial dos grupamentos hidroxila (OH) por outro grupamento, como por exemplo a água [31] ou o NO_3^- [32], irá ser originada a classe de compostos conhecidos por hidroxissais lamelares, que são considerados uma seqüência alternada de lamelas de hidróxidos do tipo brucita modificada e ânions interlamelares [32].

Os hidroxissais lamelares de metais divalentes (HSL) possuem folhas de composição $[\text{M}^{2+}(\text{OH})_{2-x}]^{x+}$ [31], onde ânions são incorporados nas lamelas para neutralizar o excesso de carga. A formulação geral de um hidroxissal lamelar é dada por $\text{M}^{2+}(\text{OH})_{2-x}(\text{A}^n)_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ com exemplos de metais: $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Co}$ [33, 36, 37] e de ânions: $\text{A} = \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^-, \text{Cl}^-$ [31, 33]. Se um hidroxissal apresentar dois metais divalentes diferentes (M e Me), ele será denominado um hidroxissal duplo (HSD), de formulação $\text{M}^{2+}_{1-y}\text{Me}^{2+}_y(\text{OH})_{2-x}(\text{A}^n)_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Observando especificamente a classe dos hidroxinitratos, estes podem adotar duas estruturas distintas [31], a primeira é referente à estrutura do hidroxinitrato de cobre, onde os íons nitrato coordenam-se diretamente ao cobre, resultando em um sólido que apresenta um espaçamento basal de 6,9 Å. A segunda estrutura é representada pelo hidroxinitrato de zinco, mas neste caso, a lamela do sólido é composta por octaedros de zinco que possuem um quarto dos sítios vazios, sendo que ao lado superior e posterior dos octaedros vazios estão alocados átomos de zinco coordenados tetraedricamente (Figura 4). Neste tetraedro, três dos vértices são ocupados por íons hidroxila, pertencentes à folha de octaedros e o quarto por uma molécula de água. No hidroxinitrato de zinco, os íons nitrato estão localizados entre as lamelas, e não coordenados ao metal, como no caso do hidroxinitrato de cobre. Como os íons nitrato estão localizados entre as

lamelas, o espaçamento basal do sólido aumenta, assumindo uma distância de aproximadamente 9,9 Å.

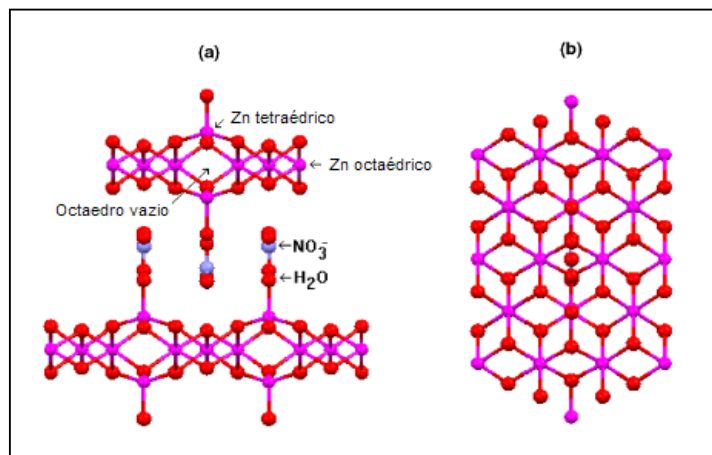


Figura 4 – Estrutura do hidroxinitrato de zinco: a) vista lateral e b) vista superior da lamela [31].

Devido à sua estrutura lábil, o hidroxinitrato de zinco traz grandes expectativas quanto a sua utilização em reações de intercalação, visto que o íon nitrato apresenta uma grande relação entre volume/carga em relação a outros ânions como o sulfato e o carbonato, facilitando a reação de troca iônica [38].

1.4. Alumino-silicatos amorfos

Outra classe de sólidos que atrai interesse para utilização como suporte inorgânico para a imobilização de espécies catalíticas é a dos alumino-silicatos amorfos, que são matrizes rígidas e que podem ser sintetizadas com baixo custo.

Alumino-silicatos amorfos são utilizados largamente à décadas, cita-se seu uso como bons adsorvedores, pois apresentam alta porosidade e grande área superficial [39, 40]. A tecnologia sol-gel é uma das mais utilizadas para a obtenção deste tipo de composto, sendo conhecido o emprego da hidrólise do TEOS (tetraetilorto silicato) para a obtenção de redes de sílica amorfa (SiO₂) desde a metade de século XIX [39].

A inserção de elementos metálicos (tais como alumínio [40] e níquel [41]) na rede obtida na hidrólise do TEOS contribui para aumentar a área superficial e a porosidade do sólido obtido, sendo que alumino-silicatos são amplamente empregados no desenvolvimento de importantes produtos comerciais [39]. A estrutura dos alumino-silicatos (Figura 5) consiste basicamente de uma rede formada por silício coordenado

tetraedricamente à átomos de oxigênio que estão coordenados octaedricamente à átomos de alumínio, com hidroxilas na superfície do sólido. A composição química de uma alumino-silicato pode variar bastante, pois podem ser sintetizados sólidos com concentrações muito baixas ou até muito elevadas de alumínio [40].

Devido à alta porosidade e área superficial, além da grande afinidade por moléculas polares, surge grande expectativa acerca da possível utilização de alumino-silicatos como suporte inorgânico para a imobilização de metaloporfirinas.

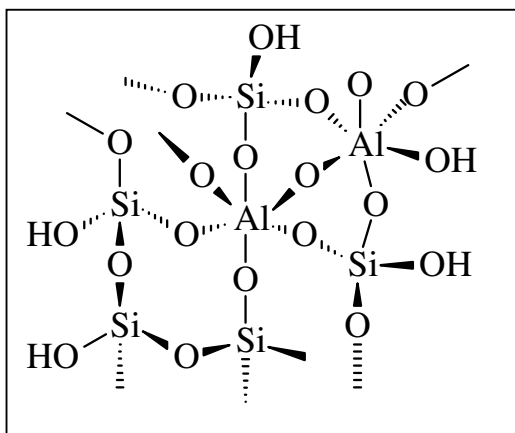


Figura 5 – Estrutura representativa de um alumino-silicato amorfo.

1.5. Aplicações de catalisadores obtidos pela imobilização de metaloporfirinas em sólidos inorgânicos

1.5.1. Oxidação de alcanos

Hidrocarbonetos saturados estão entre as mais abundantes moléculas orgânicas de ocorrência natural. Embora eles sejam rapidamente oxidados até total combustão a temperaturas elevadas, eles estão entre as mais difíceis moléculas de oxo-funcionalizar até álcoois, cetonas, aldeídos e ácidos em temperaturas baixas [42]. Alcanos lineares (como o *n*-hexano) resistem ao ataque oxidativo do ácido nítrico a quente, do ácido sulfúrico concentrado, do ácido crômico e do permanganato de potássio, mostrando a grande resistência oxidativa deste tipo de composto. Apenas modestos resultados de oxidação foram observados em oxidações catalíticas com oxidantes ambientalmente pouco aceitos. A oxofuncionalização de posições terminais é um grande desafio, poucos relatos são encontrados na literatura onde alcanos lineares foram oxidados seletivamente na posição 1 [42, 43] ou mesmo 2. A energia de dissociação das ligações C-H de alcanos lineares diminui de 104, 95,3 e 91 Kcal mol⁻¹ para carbonos primário, secundário e

terciário respectivamente, o que em parte justifica a maioria dos trabalhos catalíticos de oxidação de alcanos lineares apresentarem resultados de oxidação na posição 2 e 3 da cadeia carbônica.

O desenvolvimento de um método eficaz para oxidar ligações não ativadas C-H de alcanos é de grande importância sob o ponto de vista de aspectos industriais e sintéticos. O interesse na obtenção dos produtos de oxidação do cicloexano, em sua mistura de produtos de cicloexanol e cicloexanona, e sua aplicabilidade na indústria são grandes, visto que o álcool e a cetona correspondentes são utilizados na produção de fibras têxteis Nylon-6 e Nylon-6,6. O processo usual de oxidação efetuado na indústria requer condições drásticas (pressão = 15 bar e temperatura ~ 150 °C) e sal de cobalto como catalisador. Essas condições levam a um rendimento de apenas 4 % de álcool e cetona, com 80 % de seletividade (para álcool + cetona) sendo os outros 20 % referentes a subprodutos formados como, por exemplo, ácido *n*-butírico, ácido *n*-valérico e ácido adípico que são provenientes da oxidação do álcool e da cetona formados no processo. O ácido adípico, quando obtido é um produto importante visto ser um bloco construtor importante para a indústria química na produção de, por exemplo, poliamidas (Nylon-6,6) e uretanas. Ele pode ser obtido pela oxidação controlada e catalítica da mistura de cicloexanol e cicloexanona. Tem-se observado que o uso de metaloporfirinas como catalisadores na oxidação do cicloexano favorece a formação dos produtos álcool e cetona em condições brandas [17, 26]. Nesta reação não são formados os subprodutos observados na catálise com cobalto [16, 44]. Além disso, estes catalisadores têm permitido a obtenção controlada e seletiva de epóxidos a partir da oxidação de alcenos cíclicos e lineares.

A partir do planejamento, síntese e caracterização de compostos metaloporfirínicos, nosso grupo de trabalho tem obtido diferentes compostos com atividade catalítica biomimética [19-22, 45], visto serem estes compostos análogos a sistemas biológicos tais como o Citocromo P-450 e outros sistemas heme dependentes. Algumas das atividades investigadas têm interesse imediato na síntese de novos produtos químicos como álcoois e epóxidos e seus derivados a partir de hidrocarbonetos cíclicos ou lineares, bem como na produção de novos fármacos. Portanto, é de grande interesse a busca de novas rotas sintéticas e também de otimização das já existentes, visando obter compostos puros e bem caracterizados que apresentem potencial atividade catalítica [7, 13, 46, 47].

1.5.2. Epoxidação de alcenos

A epoxidação de alcenos continua atraindo muita atenção porque é amplamente usada na síntese de compostos orgânicos. Em uma reação, duas ligações C-O são criadas, bem como 2 centros quirais no caso de reações de epoxidação assimétrica [48].

Diferentes metaloporfirinas têm sido utilizadas como catalisadores de reações de epoxidação por diversas razões: a) atuam como catalisadores com uma grande variedade de oxidantes, como, por exemplo, iodosilbenzeno, hipoclorito, peróxidos orgânicos e inorgânicos, oxigênio molecular e uma fonte de elétrons, etc.; b) podem atuar como catalisadores em diferentes condições de reações, o que facilita a exploração de diferentes sistemas ótimos de reação, tais como: sistemas bifásicos (explorando diferentes sistemas de solventes), catalisadores suportados ou não, temperaturas diferentes que podem levar a rendimentos e seletividades interessantes, condições de concentração diversas, o que facilita e barateia muitos processos, etc.; diferentes estruturas do macrocíclico porfirínico permitem sofisticados resultados de seletividade e eficiência catalítica, bem como epoxidações assimétricas de alcenos simples.

Porfirinas de manganês e ferro são as mais importantes representantes da classe das metaloporfirinas com atividade catalítica na epoxidação de alcenos [49]. Para ambos os metais, uma espécie oxo-metal-porfirina é aceita como espécie intermediária ativa na reação de epoxidação frente a diferentes substratos e doadores de oxigênio. Ferroporfirinas podem ser altamente ativas na epoxidação de alcenos, no entanto, a eficiência e seletividade para o produto epóxido frente a outros possíveis produtos (como, por exemplo, os compostos alílicos (álcoois e cetonas)) nem sempre são comparáveis aos resultados obtidos com manganês porfirinas, a menos que as reações ocorram em condições otimizadas para as diferentes estruturas de porfirinas. Traylor [50] observou que porfirinas eletrodeficientes favoreciam a eficiência das reações de epoxidação visto que a decomposição do catalisador é minimizada frente a oxidação do substrato. Além disso, observou também que processos radiculares, que muitas vezes contribuem para a baixa eficiência e seletividade da reação, são minimizados quando ferroporfirinas são utilizadas em baixa concentração do oxidante, bem como em solventes próticos [50, 51].

2. Objetivos

2.1. Objetivos gerais

Planejamento, síntese e caracterização de ligantes macrocíclicos porfirínicos para a obtenção de metaloporfirinas de metais de transição (com ênfase na utilização de ferroporfirinas) com interesse catalítico para reações de oxidação de alcanos e alcenos.

Investigação da possibilidade de imobilização das metaloporfirinas em suportes inorgânicos visando sua utilização em catálise heterogênea.

2.2. Objetivos específicos

1) Sintetizar e caracterizar o suporte inorgânico lamelar hidroxinitrato de zinco e o suporte alumino-silicato amorfo.

2) Desenvolver estratégias de imobilização de metaloporfirinas (Figura 6) nos suportes inorgânicos hidroxinitrato de zinco e alumino-silicato amorfo.

3) Investigar a atividade catalítica dos sólidos sintetizados frente as reações de oxidação dos substratos cicloocteno, cicloexano e heptano, utilizando como agente oxidante iodosilbenzeno.

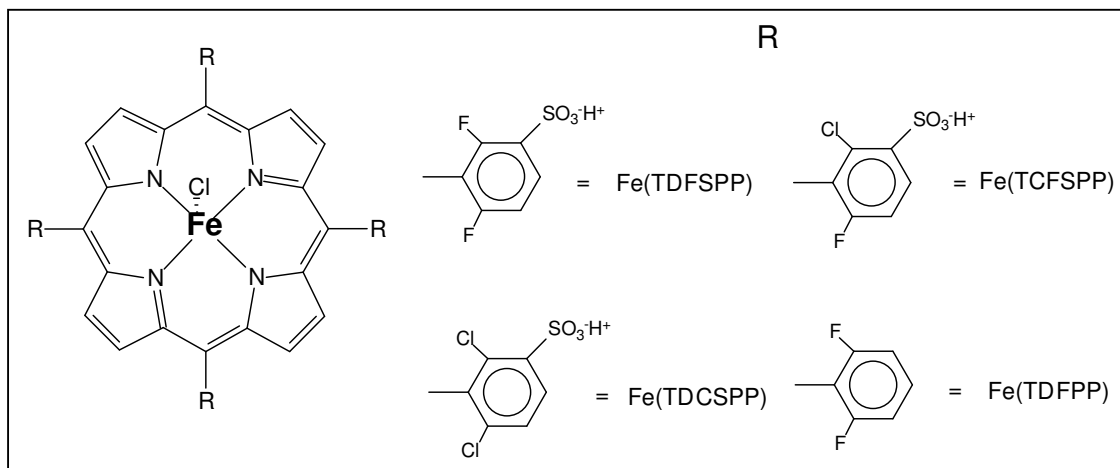


Figura 6 – Estrutura das ferroporfirinas usadas neste trabalho [Fe(TDFPP)], [Fe(TDFSPP)], [Fe(TDCSPP)] e [Fe(TCFSP)].

3. Materiais e métodos

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho apresentavam grau comercial ou analítico, sendo empregados sem tratamento prévio ou tratados quando necessário [52]. Amostras de compostos padrão para cromatografia (álcoois, cetonas e epóxidos, de grau espectroscópico) foram adquiridas e usadas como recebidas. Os substratos das reações de oxidação foram armazenados a 5 °C e purgados com argônio antes de serem utilizados. Após o uso, todos os reagentes foram descartados em recipientes apropriados para posterior tratamento para reutilização ou descarte final.

Todos os reagentes utilizados estão listados na Tabela 1, bem como os equipamentos utilizados na Tabela 2:

Tabela 1 – Reagentes e solventes utilizados.

Composto	Observação
Nitrato de zinco hexa-hidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)	Synth (96 % - 103 % - teor com água)
Hidróxido de amônio (NH_4OH)	Synth, solução 28 %
Etanol	Synth, P.A.-A.C.S., 99,5 % puro
[Fe(TDFSP)], [Fe(TCFSP)], [Fe(TDCSP)] e [Fe(TDFPP)]	Sintetizadas no grupo de pesquisa, conforme já descrito na literatura [10, 12]
Cloreto de alumínio hexa-hidratado ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$)	Riedel de Häen, 99,5 % puro
TEOS (tetra etil orto-silicato – $Si(OC_2H_5)_4$)	Acros, 98 % puro
Cicloexano	Carlo Erba, A.C.S., 99,5 % puro
Heptano	Aldrich, 99 % puro
Cicloocteno	Aldrich, 95 % puro
Iodosilbenzeno (PhIO)	99,06% puro
Acetonitrila (CH_3CN)	Synth, P.A.-A.C.S., 99,8 % puro
Diclorometano (CH_2Cl_2)	Synth, P.A.-A.C.S., 99,5 % puro
1,2 - Dicloroetano ($C_2H_4Cl_2$)	Synth, P.A.-A.C.S., 99,5 % puro
Metanol	Nuclear, P.A. -A.C.S, 99,8 % puro
<i>n</i> -Octanol	Aldrich, 99,9 % puro
Sulfito de sódio (Na_2SO_3)	Synth, 99 % puro
Brometo de potássio (KBr)	Aldrich, 99 % puro
Óleo mineral Nujol	Puro
<i>tert</i> -Butanol	Aldrich, 99,8 % puro

Tabela 2 – Equipamentos e acessórios utilizados.

Equipamento	Observação
Espectrofotômetro de FTIR	Biorad
Difratômetro de raios X	XRD-6000, Lab X, Shimadzu
Centrífuga	Químis
Banho de ultra-som	Ultrasonic cleaner – 1450 USC – 150 watts
Espectrofotômetro de UV-Vis	HP 8452
Equipamento de análise térmica	TA Instruments SDT Q600
Cromatógrafo a gás	Shimadzu, modelo GC – 14B
Espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica	Bruker ESP 300E
Mufla	-
Microscópio eletrônico de transmissão	Jeol – Jem – 1200 – tensão 100 KV
Porta amostra para microscopia eletrônica de transmissão	300 Mesh, Copper Grids
Analisador de área superficial	ASAP 2020, Micromeritics

3.1. Hidroxinitrato de zinco

3.1.1. Síntese do hidroxinitrato de zinco

Dissolveu-se 6,85 g de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ com 70 mL de água destilada em um erlenmeyer de 250 mL, obtendo-se uma solução de concentração $0,33 \text{ mol L}^{-1}$. A solução foi deixada sob agitação magnética e aquecida à uma temperatura de aproximadamente 50-60 °C. Ao sistema, foram adicionadas lentamente gotas de uma solução 28 % de NH_4OH . Ao adicionar a solução de base, observou-se grande turvação da solução de $Zn(NO_3)_2$, indicando a formação do sólido de hidroxinitrato de zinco [31, 32] ($Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ - que foi denominado **HNZ**). No total, foram adicionados 5 mL da solução de NH_4OH , durante o período de 1 hora. A cada 5 minutos, o pH da solução foi verificado, de modo a não ultrapassar o valor de 7, evitando assim a precipitação de outros hidróxidos de zinco insolúveis [31].

Depois de concluída a reação, a suspensão contendo o **HNZ** foi centrifugada e o sobrenadante retirado. O sólido foi lavado com 5 porções de água destilada e seco em estufa a temperatura de 50 °C por 48 horas. Obteve-se uma massa final de 2,76 g, o que

representou um rendimento de aproximadamente 96 % em relação à quantidade de zinco inicial.

3.1.2. Imobilização de ferroporfirinas no HNZ

Para a imobilização das ferroporfirinas no suporte sintetizado (**HNZ**), foram escolhidos os complexos [Fe(TDFSP)], [Fe(TCFSP)] e [Fe(TDCSPP)], pois são moléculas aniônicas que podem facilmente interagir com a superfície lamelar carregada positivamente do **HNZ** ou serem potencialmente intercaladas entre as lamelas no espaço basal do **HNZ**.

Foram testados dois tipos de sistemas para imobilização, um utilizando agitação e refluxo e outro utilizando apenas agitação. Para ambos, o solvente utilizado foi o etanol. Para a reação de imobilização, 5 mg de cada sólido porfirínico foi dissolvido em 25 mL de etanol e deixado sob agitação (em erlenmeyer de 50 mL) ou agitação/refluxo (em balão de 100 mL acoplado a um condensador). Em seguida, 250 mg do suporte **HNZ** foram adicionados às soluções e os sistemas deixados para reagir por 5 horas. Depois de concluída a reação, as suspensões foram centrifugadas e os sobrenadantes armazenados em balões volumétricos para posterior análise por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis. Cada sólido foi lavado no mínimo 5 vezes com porções de etanol, sendo os sobrenadantes de lavagem também armazenados em balões volumétricos. Os sólidos obtidos foram secos ao ar por 48 horas.

3.2. Alumino-silicato amorfo

3.2.1. Síntese do alumino-silicato amorfo

Para síntese do alumino-silicato amorfo utilizou-se metodologia previamente descrita por Okada [40] com algumas adaptações.

Dissolveu-se 7,24 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com 25 mL de etanol em um béquer de 100 mL acrescido de 15 mL de água destilada. O sistema foi deixado sob agitação magnética à temperatura ambiente por aproximadamente 15 minutos. Adicionou-se em seguida uma solução de 6,6 mL de TEOS (tetra etil orto-silicato – $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) em 4,4 mL de etanol, sendo a concentração final dos dois reagentes (cloreto de alumínio e TEOS) em solução de $1,2 \text{ mol L}^{-1}$. A relação final, em quantidade de matéria, de água e etanol foi de 27:1 (água:etanol), quantidade de água suficiente para garantir a completa hidrólise do TEOS

[39]. Depois de decorridas 3 horas de reação, adicionou-se rapidamente 25 mL de NH_4OH (em solução 28 %), obtendo-se com isso um precipitado branco. O solvente do material obtido por este método denominado de co-precipitação foi removido em evaporador rotatório e posteriormente o sólido foi seco em estufa à 80 °C por 24 horas. Após secagem, o material foi lavado com cinco porções de água destilada e, novamente, seco em estufa. Foi obtido um sólido branco, muito fino (massa total: 3,31 g). Para fins de posterior discussão, o sólido foi denominado de **Al-Si-H₂O**.

Metade do material (1,70 g) foi colocado em um cadinho de porcelana e calcinado em mufla na temperatura de 300 °C por 4 horas. O cadinho foi retirado ainda quente da mufla e resfriado em dessecador sob vácuo, livre do contato com água, a fim de evitar que a superfície ativada do sólido pudesse ser desativada por interações com moléculas de água presentes na atmosfera. O material calcinado (que foi denominado de **Al-Si**) apresentou massa de 1,37 g.

3.2.2. Imobilização de ferroporfirina no sólido Al-Si

Nesta etapa duas ferroporfirinas foram utilizadas para tentativa de imobilização no suporte inorgânico, uma delas é a ferroporfirina aniônica [$\text{Fe}(\text{TDFSP})$] e a outra a ferroporfirina neutra [$\text{Fe}(\text{TDFPP})$]. Preparou-se uma solução com 10 mg da ferroporfirina [$\text{Fe}(\text{TDFSP})$] em 50 mL de acetonitrila (destilada e seca com hidreto de cálcio [52], este tratamento foi utilizado para evitar o contato do sólido com moléculas de água que poderiam se ligar à superfície do alumino-silicato impedindo o contato e a posterior imobilização das moléculas da ferroporfirina) e uma outra solução com 10 mg da ferroporfirina [$\text{Fe}(\text{TDFPP})$] em 50 mL de clorofórmio (também destilado e seco com hidreto de cálcio [52]). Nos dois casos, os sistemas foram deixados sob refluxo e adicionaram-se rapidamente 500 mg do sólido **Al-Si**. A solução de ferroporfirina aniônica (cor inicial marrom escura) tornou-se de cor marrom clara com o decorrer de 4 horas de agitação e refluxo, já para a ferroporfirina neutra (também de cor inicial marrom escura) não foi observado desaparecimento da cor da solução. A suspensão final das imobilizações foi centrifugada e os sólidos lavado com cinco porções de acetonitrila ou clorofórmio e todos os sobrenadantes foram acondicionados em balões volumétricos de 100 mL. Os sólidos também foram lavados com metanol e estes sobrenadantes também foram armazenados em balões volumétricos (25 mL).

Os sobrenadantes foram analisados por espectroscopia UV-Vis. Apenas uma banda de pequena intensidade em 412 nm foi observada no sobrenadante em acetonitrila

e uma banda bastante intensa em 410 nm foi observada para o sobrenadante em clorofórmio.

O sólido obtido após a imobilização no sistema utilizando a ferroporfirina aniônica foi denominado de **Al-Si-FePor**.

3.3. Métodos de caracterização

3.3.1. Determinação da absorvidade molar (ϵ) dos sólidos ferroporfirínicos

Prepararam-se soluções de concentração conhecida das ferroporfirinas [Fe(TDFSPP)], [Fe(TCFSP)], [Fe(TDCSPP)] ou [Fe(TDFPP)] em balões volumétricos de 10 mL previamente calibrados, utilizando como solvente etanol, acetonitrila ou clorofórmio. Uma alíquota de volume conhecido das soluções foi analisada por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis, analisando-se a absorvância máxima da banda Soret de cada ferroporfirina (em 390 nm para [Fe(TDFSPP)] utilizando como solvente etanol, 412 nm utilizando como solvente acetonitrila; em 412 nm para a [Fe(TCFSP)] em etanol; em 390 nm para a [Fe(TDCSPP)] em etanol e em 410 nm para a [Fe(TDFPP)] em clorofórmio). Foram realizadas diluições sucessivas de cada solução e estas também foram analisadas. Utilizando a Lei de Lambert-Beer foi possível determinar o coeficiente de absorvidade molar (ϵ) de cada solução de ferroporfirina no solvente em estudo.

3.3.2. Análise de difratometria de raios X (DRX) de pó

Para análise dos sólidos obtidos foram preparadas amostras orientadas sobre porta-amostras de vidro neutro. Os sólidos foram suspensos em solventes apropriados para cada amostra e a suspensão lentamente gotejada sobre a placa de vidro de tal forma a obter um filme compacto e homogêneo na região da placa definida. Após secagem do filme, as amostras foram analisadas em uma varredura de 3 à 45 ou de 3 à 60 valores de 2θ , com operação do aparelho de 40 kV e 40 mA (radiação Cu-K α , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com uma velocidade de varredura de 2° min^{-1} , na geometria Bragg-Bretano de θ - 2θ .

3.3.3. Análise vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros qualitativos de infravermelho foram registrados em pastilhas de KBr sólido e seco contendo pequena quantidade em massa (cerca de 1%, m/m) das amostras dos sólidos preparados. A mistura sólida KBr-amostra foi prensado durante 1 minuto à 8 toneladas, para obtenção das pastilhas em forma de discos de área de cerca de 1 cm². O espectro foi coletado com uma resolução de 4 cm⁻¹ e acumulação de 32 varreduras a temperatura e atmosfera ambiente.

3.3.4. Análise térmica (TGA)

As amostras dos sólidos foram pesadas e prosseguiu-se a análises térmica ao ar com uma taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹ na faixa de temperatura de 25 à 1000°C. Esta análise foi realizada na Universidade de Franca – São Paulo.

3.3.5. Análise por ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Medidas de RPE foram efetuadas com amostras sólidas pulverizadas, o sólido foi acondicionado em tubo de quartzo e levado para análise no aparelho. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e a 77K usando N₂ (líquido), na banda-X (aproximadamente 9,5GHz).

3.3.6. Análise de espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis (de sólido)

Os espectros qualitativos de UV-Vis de sólido foram registrados através da mistura de 10 mg do sólido a ser analisado com algumas gotas de óleo mineral Nujol. Após maceração da mistura no óleo, a emulsão obtida foi acondicionada em uma cela de quartzo para análise no aparelho, utilizando-se como referência óleo mineral puro.

3.3.7. Análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As amostras foram dispersas em etanol com auxílio de um banho de ultra-som e um disco porta amostra de cobre recoberto com polímero formvar/carbon foi mergulhado

em cada suspensão, de modo que as partículas de cada sólido ficassem retidas no pequeno disco. Após secagem, cada disco foi colocado no porta amostras do aparelho e iniciou-se a análise, as quais foram conduzidas à uma tensão de 100 KV.

3.3.8. Análise de área superficial

Para a análise de área superficial, volume e tamanho de poro, determinada massa conhecida dos sólidos foi pesada e aquecida por 1 hora à 90 °C e por 13 horas à 350 °C ou por 13 horas à 180 °C (dependendo de qual amostra foi analisada). As análises foram efetuadas em atmosfera de nitrogênio como gás adsorvente. Obtiveram-se resultados de área superficial utilizando o método BET (Brunnauer-Emmett-Teller) e de Langmuir. Esta análise foi realizada na Universidade de Franca – São Paulo.

3.4. Estudo da atividade catalítica de oxidação

Os sólidos obtidos tanto na imobilização de ferroporfirinas utilizando o suporte **HNZ** quanto o suporte **Al-Si** foram investigados como catalisadores nas reações de oxidação do cicloocteno, do cicloexano e do heptano, na proporção molar de 1:20:2000 (catalisador:oxidante:substrato). O oxidante utilizado foi o iodossilbenzeno. Em um exemplo típico de reação os sólidos (catalisador e oxidante) foram pesados em frascos de reação apropriados e acrescidos do substrato (cicloocteno ou cicloexano ou heptano; para o cicloocteno, por se tratar de um alceno, sempre antes de cada reação o substrato foi purificado em coluna de alumina), e de solvente (mistura 1:1 (vol:vol) CH₃CN:CH₂Cl₂). O frasco foi fechado e a reação processou-se sob agitação magnética à temperatura ambiente em um banho de água, pelo período de 1 hora em atmosfera de argônio. A reação foi inibida pela adição de solução saturada de Na₂SO₃ em acetonitrila, centrifugada e o sobrenadante transferido para um balão de 2 mL, o sólido foi lavado cinco vezes com 200 µL de solvente. Todo o solvente de lavagem foi adicionado a um balão volumétrico. A solução de reação foi analisada por cromatografia a gás. A determinação quantitativa dos produtos de reação foi efetuada utilizando o método de padronização interna.

As condições de programação de temperatura do forno para análise no cromatógrafo a gás dos substratos cicloocteno e cicloexano foram: temperatura inicial 100 °C, com aumento de 10 °C min⁻¹ até 150 °C seguido de aumento de temperatura de 50 °C min⁻¹ até 200 °C, com 1 minuto estabilizado nesta temperatura. Para o heptano as

condições foram: temperatura inicial 80 °C, com aumento de 5 °C min⁻¹ até 100 °C, com uma parada de 1 minuto nesta temperatura, seguido de aumento de temperatura de 10 °C min⁻¹ até 200 °C, com 1 minuto estabilizado nesta temperatura.

Para todos os substratos foi efetuada a reação de reutilização do catalisador. O sólido catalítico, após cada reação, foi separado e lavado primeiramente com água, depois em extrator Soxhlet com acetonitrila e metanol, respectivamente, por um período mínimo de 12 horas. Todos os solventes de lavagem foram analisados por espectroscopia UV-Vis para observar se não ocorreu lixiviação do catalisador do suporte durante o processo de lavagem.

Para os substratos cicloexano e heptano, com o catalisador **Al-Si-FePor**, foram realizados estudos sobre a influência do tempo de reação no rendimento das reações. Além das reações de 1 hora, foram processadas as reações (em batelada) de 3, 6, 12, 24 e 48 horas.

Também foram realizadas investigações para os catalisadores obtidos pela imobilização de ferroporfirinas no suporte **HNZ** com mudança do sistema solvente do meio de reação (mistura 1:1 (vol:vol) CH₃CN:C₂H₄Cl₂ e C₂H₄Cl₂ puro) para observar a influência do solvente no rendimento e na seletividade da catálise do cicloexano. Para estes catalisadores, também foram efetuadas reações na presença de um composto “armadilha para radicais” (“*spin trap*”), o álcool *terc*-butílico (*terc*-butanol) [41]. Nesta etapa, os três substratos foram utilizados e, ao sistema total de reação, além do substrato, oxidante, catalisador e sistema solvente, foi adicionada quantidade de *terc*-butanol em volume similar ao do substrato.

4. Resultados e discussão

4.1. Obtenção e caracterização do hidroxinitrato de zinco e da imobilização das ferroporfirinas

4.1.1. Análise dos sólidos por difratometria de raios X de pó

Na Figura 7a é apresentado o difratograma de raios X do sólido **HNZ** sintetizado pelo método da precipitação em solução de NH_4OH . Observa-se o pico próximo à 10 valores de 2θ referente à distância basal de 9,8 Å, característico da fase $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ esperada [53]. Nas Fig. 7b e 7c são apresentados os difratogramas resultantes dos sólidos obtidos pela imobilização da ferroporfirina [$\text{Fe}(\text{TDFSPP})$] no **HNZ** utilizando a agitação magnética à temperatura ambiente (Fig. 7b) e a agitação magnética e refluxo de solvente (Fig. 7c). No difratograma 7b observam-se os mesmos picos característicos referentes à distância basal de 9,8 Å, como observado na Fig. 7a, sugerindo que a imobilização da ferroporfirina no **HNZ** por este método, a temperatura ambiente, não ocorreu entre as lamelas do composto.

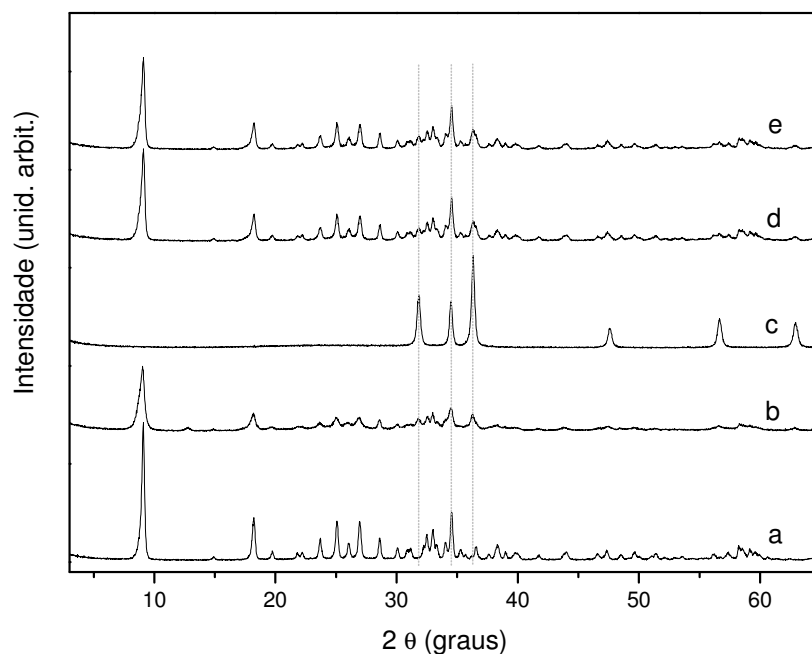


Figura 7 – Difratogramas de raios X, a) **HNZ**, b) **HNZ/Fe(TDFSPP)** - agitação, c) **HNZ/Fe(TDFSPP)** – agitação e refluxo, d) **HNZ-/Fe(TCFSP)** - agitação, e) **HNZ/Fe(TDCSP)** - agitação.

A imobilização utilizando agitação e refluxo provocou a destruição da estrutura do **HNZ**, originando em seu lugar o óxido de zinco (ZnO), visto que um perfil característico

deste composto foi observado no difratograma 7c [54]. Tal modificação estrutural sugere uma baixa estabilidade do suporte **HNZ** em solução em temperaturas mais elevadas [31, 54], sendo gradualmente decomposto até originar apenas ZnO. Devido a este fato, a imobilização apenas por agitação à temperatura ambiente mostrou-se mais adequada em comparação à imobilização utilizando o sistema de refluxo, embora nenhuma evidência de intercalação tenha sido obtida. Deste modo, para as outras ferroporfirinas, a metodologia adotada para a imobilização foi a de agitação à temperatura ambiente e os resultados podem ser analisados nos difratogramas de raios X apresentados na Fig. 7d para a [Fe(TCFSP)] (picos referentes a distância basal de 9,8 Å) e na Fig. 7e para a [Fe(TDCSP)] (picos referentes a distância basal de 9,8 Å). Para ambas ferroporfirinas, também nenhuma evidência de intercalação foi observada nos difratogramas obtidos.

Observou-se para todas as ferroporfirinas imobilizadas uma diminuição na intensidade dos picos de difração com alargamento na base destes mesmos picos, se comparado ao difratograma do **HNZ** puro (Fig. 7a). Este fato pode ser atribuído ao processo de imobilização, onde a agitação vigorosa do processo pode acarretar a quebra dos cristais do **HNZ**, diminuindo seu tamanho, e, por conseguinte, faz com que os picos, que antes apareciam finos e bem intensos, fiquem com um perfil mais alargado e com uma menor intensidade. As distâncias basais dos sólidos são mantidas em 9,8 Å (referente ao nitrato interlamelar [55]), antes e após o processo de imobilização, o que indica que a imobilização ocorreu na superfície do suporte, ou seja, não ocorreu substituição dos íons nitrato interlamelares por moléculas das ferroporfirinas. Se tal substituição tivesse ocorrido, possivelmente, a distância interlamelar seria modificada para maiores valores, o que não foi observado em nenhum caso [31, 33].

Finalmente, uma pequena contaminação por óxido de zinco pode ter ocorrido nos sólidos obtidos apenas pelo processo de imobilização sob agitação em temperatura ambiente, pois pode ser observado o aparecimento de pequenos picos de baixíssima intensidade referentes a ZnO nos difratogramas b, d e e da Figura 7, entretanto, tal contaminação não interfere na estrutura lamelar dos sólidos.

4.1.2. Determinação da quantidade de ferroporfirinas imobilizadas no **HNZ**

Utilizou-se a espectroscopia eletrônica no UV-Vis para calcular as taxas de imobilização de cada ferroporfirina no suporte, através da determinação prévia da absorvidade molar (ϵ) da banda Soret de cada ferroporfirina em solução etanólica ([Fe(TDFSP)], 390 nm, $\epsilon = 47 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; [Fe(TCFSP)], 412 nm, $\epsilon = 71 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; [Fe(TDCSP)], 390 nm, $74 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e da análise por espectroscopia

de UV-Vis (Figura 8) dos sobrenadantes e extratos de lavagens dos sólidos obtidos nos procedimentos de imobilização. As taxas de imobilização obtidas e os códigos para os sólidos catalisadores preparados estão listados na Tabela 3.

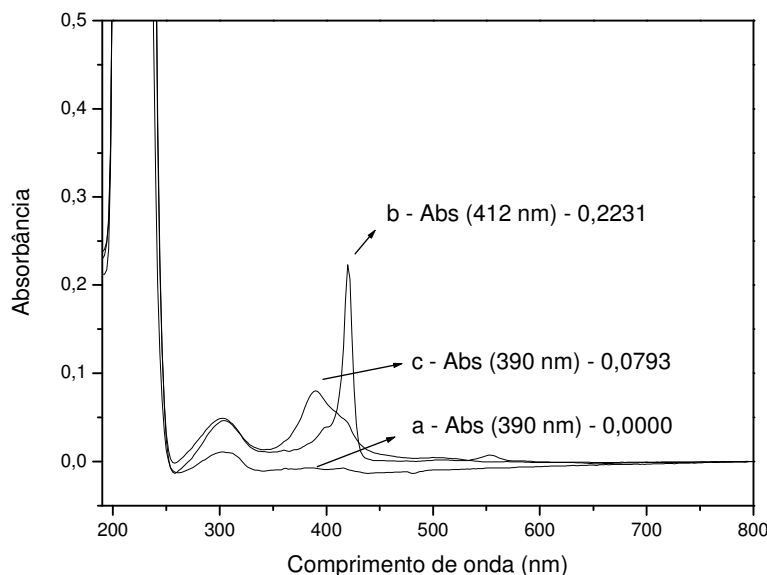


Figura 8 – Espectros de absorção de UV-Vis em etanol dos sobrenadantes das reações de imobilização, a) [Fe(TDFSPP)], b) [Fe(TCFSP)] e c) [Fe(TDCSPP)].

Tabela 3 – Taxa de imobilização de ferroporfirinas em suporte **HNZ**.

Ferroporfirina	Código	Taxa de imobilização ¹ / %	Concentração ² / mol g ⁻¹
[Fe(TDFSPP)]	HNZ-FeDF	100	$1,7 \times 10^{-5}$
[Fe(TCFSP)]	HNZ-FeCF	96	$1,6 \times 10^{-5}$
[Fe(TDCSPP)]	HNZ-FeDC	98	$1,5 \times 10^{-5}$

¹ Relativa à quantidade de ferroporfirina utilizada no processo de imobilização. ² mol da ferroporfirina por grama do suporte **HNZ**.

Espera-se que o processo de imobilização das ferroporfirinas no suporte **HNZ** ocorra provavelmente devido a forte atração eletrostática entre as cargas negativas dos catalisadores ferroporfirínicos e a superfície do suporte carregada positivamente. Tais cargas positivas ocorrem devido à vacância de cargas negativas ocasionadas pela presença dos sítios tetraédricos do zinco na estrutura do sólido [31].

Uma hipótese para o possível local de imobilização das ferroporfirinas no suporte **HNZ** está representada na Figura 9, neste caso, utiliza-se como exemplo a ferroporfirina

[Fe(TDFSP)] imobilizada, mas o mesmo padrão pode ser seguido pelas outras duas ferroporfirinas.

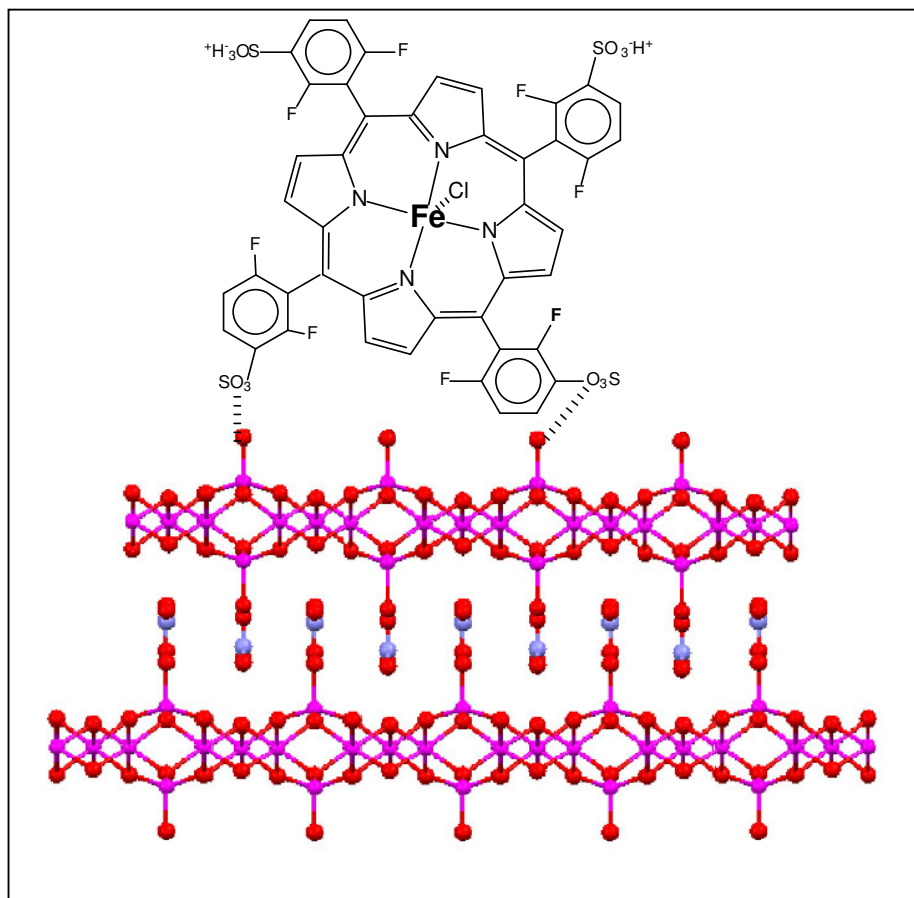


Figura 9 – Representação esquemática da imobilização da ferroporfirina [Fe(TDFSP)] no suporte inorgânico **HNZ**. Esquema elaborado utilizando o programa *Mercury*® [56].

Como a distância entre cada topo dos tetraedros criados pelos átomos de zinco na estrutura do **HNZ** é de aproximadamente 6 Å [53] e o tamanho médio de uma metaloporfirina contendo grupamentos sulfonato é de aproximadamente 15 Å [57], pode-se supor que as ferroporfirinas não estão interagindo com o suporte através dos quatro pontos possíveis de coordenação, ou seja, pelos quatro grupamentos sulfonato presentes nos quatro anéis benzênicos dos substituintes. Se este tipo de interação ocorresse, o centro da metaloporfirina estaria contendo o íon Fe III posicionado muito próximo à um topo de tetraedro, que apresenta carga positiva [31]. O centro metálico da ferroporfirina e a estrutura do suporte não estariam em uma condição estável, pois estariam sujeitos a forças de repulsão. Deste modo, é razoável supor que as metaloporfirinas podem estar posicionadas sobre as lamelas de tal forma a minimizar as forças de repulsão e

maximizar as forças de atração. Sendo assim a interação de dois grupos sulfonato do anel porfirínico parece ser, segundo a representação da Figura 9, o arranjo mais adequado visto que desta forma o anel se posicionaria sobre a lamela em posição vertical levemente inclinado para que houvesse maior interação entre dois grupamentos aniônicos que podem interagir coincidentemente com os topos de dois tetraedros da superfície do **HNZ** (Fig. 9) sendo o centro metálico o mais afastado possível da superfície da lamela.

4.1.3. Caracterização dos sólidos por espectroscopia vibracional no infravermelho

A técnica de espectroscopia vibracional no infravermelho (IV), assim como o DRX, auxiliou na caracterização do suporte sintetizado [31]. A Figura 10 apresenta os espectros obtidos em pastilhas de KBr dos compostos obtidos pela imobilização de diferentes ferroporfirinas no suporte **HNZ**. A Fig. 10a apresenta o espectro do **HNZ** puro sintetizado pelo método da co-precipitação e as Fig 10b, 10c e 10d, os espectros dos sólidos **HNZ-FeDF**, **HNZ-FeCF** e **HNZ-FeDC**, respectivamente. As tentativas de atribuições das bandas apresentadas no espectro do **HNZ** estão colocadas na Tabela 2 [31, 33, 54, 58].

Para comparação é apresentado na Fig. 10e o espectro do sólido [Fe(TDFSPP)] imobilizada no **HNZ** por agitação e refluxo, fase esta que foi transformada em ZnO. Na análise deste sólido, apenas uma intensa banda na região do 500 cm^{-1} é observada, sendo atribuída à vibração da ligação Zn-O [54].

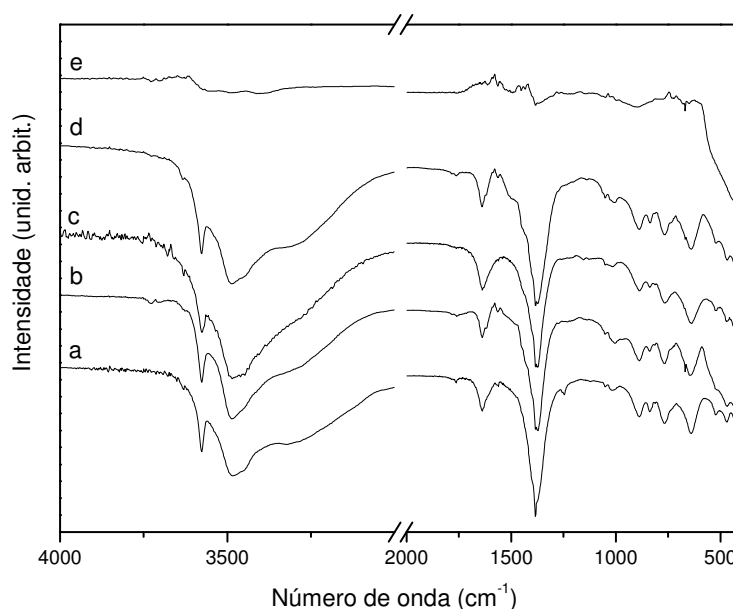


Figura 10 – Espectros de infravermelho em pastilha de KBr dos sólidos, a) **HNZ**, b) **HNZ-FeDF**, c) **HNZ-FeCF**, d) **HNZ-FeDC** e e) [Fe(TDFSPP)]/ZnO.

Tabela 4 – Atribuições tentativas das principais bandas obtidas no espectro de infravermelho do suporte **HNZ** sintetizado.

Banda / cm^{-1}	Atribuição
3576	Estiramento do grupamento OH ligado à lamela
3481	Estiramento do grupamento OH da água
3313	Estiramento do grupamento OH ligado ao nitrato
1639	Vibração angular de moléculas de água interlamelares
1384	Estiramento assimétrico do íon nitrato (ν_3) – vibração característica da simetria D_{3h} do íon nitrato – nitrato livre interlamelar [59]
1016	Estiramento simétrico do íon nitrato (ν_1)
835	Deformação assimétrica do íon nitrato (ν_2)
767	Deformação simétrica do íon nitrato (ν_4)
640, 522, 470	Conjunto de bandas da vibração Zn-O

Na Figura 11, são apresentados os espectros de infravermelho das ferroporfirinas [Fe(TDFSPP)] (Fig. 11a.), [Fe(TCFSP)] (Fig. 11b) e [Fe(TDCSPP)] (Fig. 11c), onde se observa o perfil espectral característico para esta classe de compostos [24, 26], com bandas relativas à vibração da ligação do grupamento SO_3 em 1100 cm^{-1} , estiramentos de ligações de compostos aromáticos e duplas ligações próximos à 1600 cm^{-1} e uma banda de intensa próxima à 3500 cm^{-1} atribuída a presença de contra-íons do tipo H^+ , gerando uma ligação do tipo OH como o grupamento SO_3^- .

Comparando as Figuras 10 e 11 conclui-se que não é possível observar nenhuma banda característica das ferroporfirinas nos espectros dos sólidos obtidos nos processos de imobilização. Tal fato se relaciona à baixa concentração de cada ferroporfirina no sólido **HNZ**, embora seja conhecido que as ferroporfirinas estão imobilizadas nos sólidos, visto serem estes intensamente coloridos após o processo de imobilização, além das evidências observadas nas demais técnicas de análise que serão discutidas a seguir.

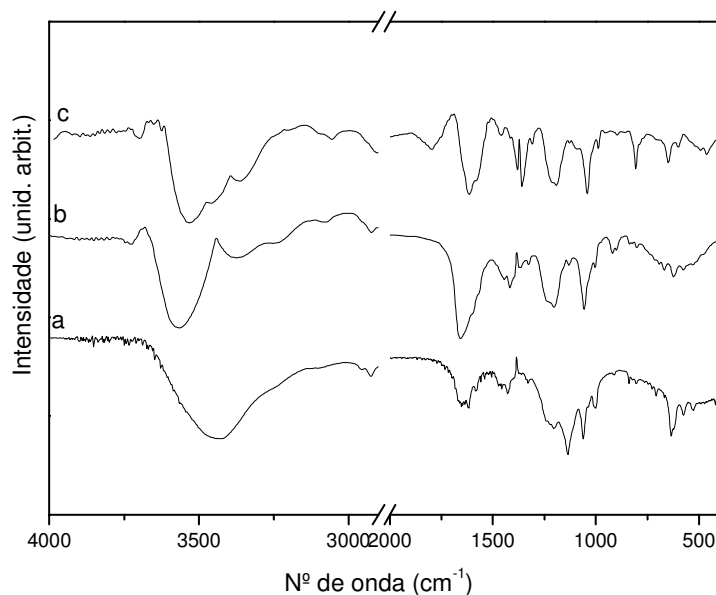


Figura 11 – Espectros de infravermelho em pastilha de KBr dos sólidos, a) [Fe(TDFSPP)], b) [Fe(TCFSP)] e c) [Fe(TDCSP)].

4.1.4. Análise dos sólidos por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis

Através da análise dos sólidos obtidos nos processos de imobilização utilizando a espectroscopia eletrônica na região do de UV-Vis (emulsão em óleo nujol) foi possível comprovar a presença das ferroporfirinas imobilizadas no suporte **HNZ**.

Nas Figuras 12b, 12c e 12d são apresentados, respectivamente, os espectros dos compostos **HNZ-FeDF**, **HNZ-FeCF** e **HNZ-FeDC**, onde podem ser observadas as bandas Soret de cada ferroporfirina. Quando estes espectros são comparados com os espectros registrados também em emulsão de óleo nujol das ferroporfirinas não imobilizadas, observa-se que as bandas Soret das ferroporfirinas [Fe(TDFSPP)] e [(Fe(TCFSP)] sofreram deslocamentos para a região de menor energia no espectro de UV-Vis ([Fe(TDFSPP)] 414 nm, [Fe(TCFSP)] 422 nm e [Fe(TDCSP)] 416 nm) [27]. Tal comportamento já foi observado em outros trabalhos de imobilização de metaloporfirinas [24, 26] e pode ser atribuído a uma interação entre o complexo e a superfície do suporte, que pode ocasionar limitações estéricas a metaloporfirina imobilizada [60]. O processo de imobilização causa uma maior distorção do anel porfirínico e o orbital a_{2u} da porfirina (orbital HOMO, *highest occupied molecular orbital* – orbital molecular ocupado de maior energia), aproxima-se do orbital eg (orbital LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital* – orbital molecular desocupado de menor energia) [61]. Esta distorção, e conseqüente aproximação entre os orbitais, acarreta o deslocando da banda Soret para a região do

vermelho no espectro [62, 63]. Para a ferroporfirina [Fe(TDCSPP)], que apresenta maiores substituintes que podem evitar grandes distorções do anel macrocíclico, observa-se que a banda Soret não sofre deslocamento considerável quando se comparam os máximos das bandas da ferroporfirina e da ferroporfirina imobilizada.

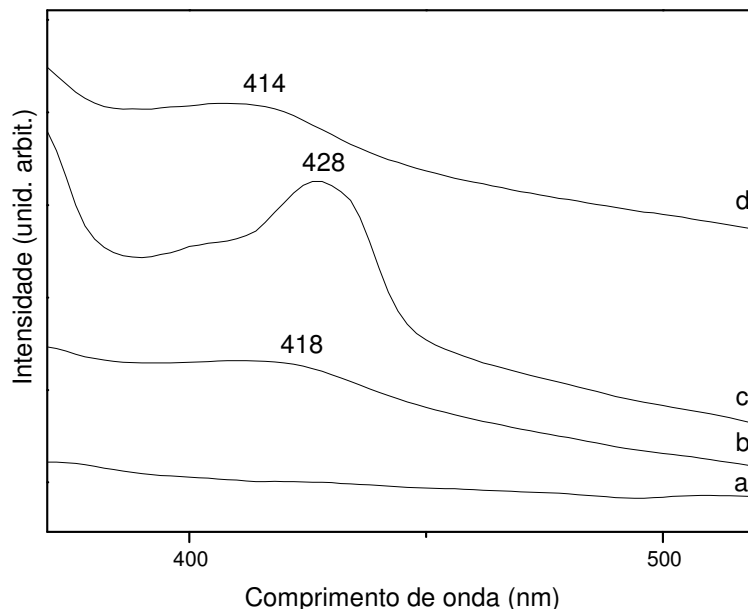


Figura 12 – Espectros de UV-Vis de sólido em óleo nujol, a) **HNZ**, b) **HNZ-FeDF**, c) **HNZ-FeCF** e d) **HNZ-FeDC**.

Visto que a técnica de DRX indica que a imobilização da ferroporfirina não ocorre por processo de intercalação, pode-se concluir que a imobilização ocorre preferencialmente na superfície das lamelas do **HNZ**, o que pode representar uma grande vantagem quando estes sólidos são utilizados como catalisadores visto que a acessibilidade do substrato ao sítio catalítico pode ser favorecida.

Na Fig. 12a é apresentado o espectro do sólido **HNZ**, onde nenhuma banda é observada na região de interesse confirmando que as bandas observadas correspondem aos complexos imobilizados.

4.1.5. Análise dos sólidos por ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Outra técnica de caracterização (e também para comprovação da presença das ferroporfirinas no suporte) utilizada foi a de RPE (Figura 13).

Na Fig. 13a é apresentado o espectro de RPE do suporte **HNZ**. Não é observado nenhum sinal no espectro (silencioso), indicando que o sólido preparado está livre de contaminação por espécies paramagnéticas. Tais espécies poderiam ser provenientes

dos reagentes de partida ou poderiam ter sido adicionadas como contaminantes ao sólido durante o processo de síntese.

Para os sólidos **HNZ-FeDF** (Fig. 13b), **HNZ-FeCF** (Fig. 13c) e **HNZ-FeDC** (Fig. 13d), observa-se o aparecimento do sinal referente a espécie de Fe(III) spin alto em simetria axial em $g = 5,8$ característico de Fe(III) em porfirinas [27, 64]. Além desse, observa-se também um sinal em $g = 4,3$ referente a Fe(III) spin alto em simetria rômica [26, 65].

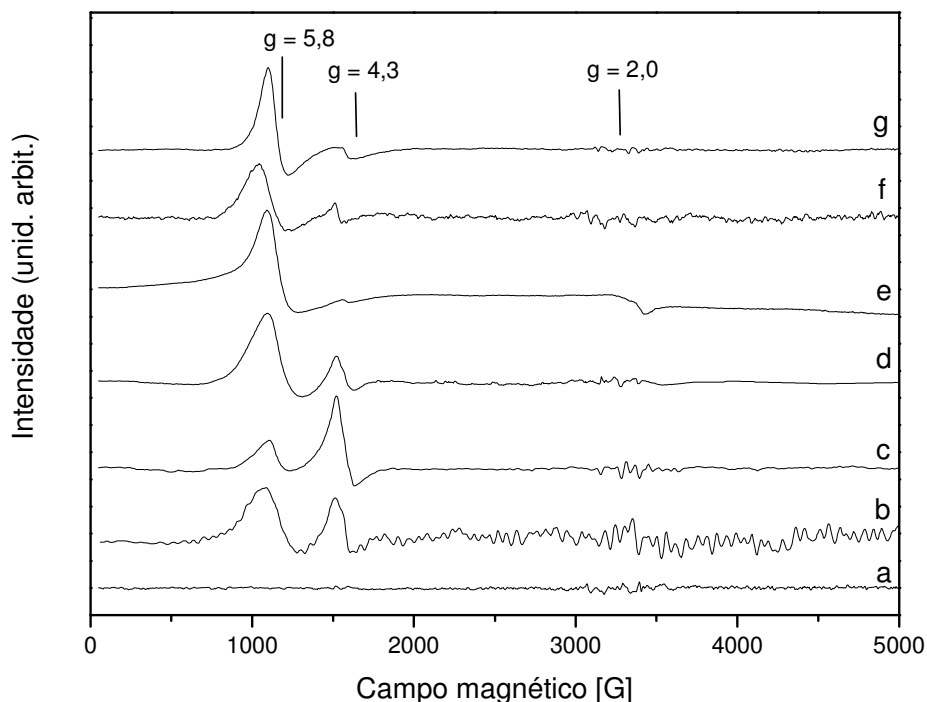


Figura 13 – Espectros de RPE à 77 K dos sólidos, a) **HNZ**, b) **HNZ-FeDF**, c) **HNZ-FeCF**, d) **HNZ-FeDC**, e) [Fe(TDFSPP)], f) [Fe(TCFSPP)] e g) [Fe(TDCSPP)].

Nas Figuras 13e, 13f e 13g, são apresentados, respectivamente, os espectros de RPE das ferroporfirinas puras sólidas: [Fe(TDFSPP)], [Fe(TCFSPP)] e [Fe(TDCSPP)]. Nestes espectros é observado um sinal intenso em $g_{\perp} = 5,8$ e em $g_{\parallel} = 2,0$ característico de Fe(III), spin alto ($S = 5/2$) em simetria axial, freqüentemente observado para ferroporfirinas [64]. Também é observado um pequeno sinal em $g = 4,3$ [27] referente a Fe(III) spin alto em simetria rômica ($g = 4,3$). Observa-se que este sinal sofre um grande aumento de intensidade nos sólidos em que a ferroporfirina está imobilizada, se comparado com a ferroporfirina livre. Este comportamento, já observado em trabalhos anteriores [27, 66], sugere que a interação que ocorre entre a ferroporfirina e o suporte ocasiona uma distorção na conformação total da molécula, fazendo com que o centro metálico perca a simetria axial e origine uma parcela de simetria rômica. Para os sólidos

HNZ-FeDF e **HNZ-FeCF**, o aparecimento de Fe(III) rômico foi mais acentuado se comparado ao sólido **HNZ-FeDC**, provavelmente, porque esta última, uma molécula relativamente maior que as outras duas, devido a presença dos substituintes cloro nos anéis fenila, deve apresentar uma menor distorção da metaloporfirina [Fe(TDCSPP)] quando imobilizada, mantendo uma maior quantidade de Fe(III) em simetria axial, tal comportamento foi também observado por espectroscopia UV-Vis de sólido, onde apenas esta ferroporfirina não sofreu deslocamento em sua banda Soret após a imobilização.

4.1.6. Análise térmica (TGA) dos sólidos obtidos

Na Figura 14-I é apresentada a curva de análise térmica (TGA) (curva a) do sólido **HNZ** sintetizado e sua respectiva derivada (DTG) (curva b). Observa-se uma perda total de massa de 35,6 %, próxima do valor teórico para a matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, que é de 34,7 % [54]. Até a temperatura de 200 °C ocorre a perda de moléculas de água sorvidas e das moléculas de água de hidratação, acarretando uma perda de aproximadamente 11,6 % o que deve levar a formação da espécie $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ [49]. Em seguida, até a temperatura de aproximadamente 300 °C, observa-se a perda de massa referente a decomposição da espécie $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$, levando à espécie $Zn(NO_3)_2$ que é finalmente transformada em ZnO quando aquecida em temperaturas superiores à 300 °C [53, 54]. A massa deste sólido resultante se mantém praticamente constante até o final da análise (1000 °C).

A curva de DTG comprova que existem três processos de decomposição principais da amostra, com máximos dos picos em 150, 187 e 297 °C.

A Figura 14-II mostra a curva de análise térmica (TGA) do sólido **HNZ-FeDF**. Observa-se uma perda de massa de aproximadamente 34,3 %, tal perda de massa não é coerente com a quantidade de matéria orgânica referente à imobilização da ferroporfirina no suporte, visto que a quantidade de complexo deveria ocasionar uma perda de massa de 2 % em relação a massa total do sólido. No entanto, como a imobilização ocorreu na superfície do sólido, as moléculas da ferroporfirina devem estar ocupando posições de íons nitrato e moléculas de água superficiais, o que ocasionou a ligeira mudança na quantidade de perda de massa na análise em relação ao **HNZ** puro.

Outro aspecto que diferencia a análise do sólido **HNZ-FeDF** frente ao sólido **HNZ** é o perfil da curva da derivada da massa (DTG) (Fig. 14-II b), onde são observados mais eventos de perda de massa na região anterior à 200 °C, relativo aos grupamentos orgânicos da ferroporfirina [14]. Pode-se observar que na região próxima a 500 °C na Figura 14-II a, existe uma pequena perda de massa, que se torna mais evidente se

observada na Figura 14-III, relativo a análise termogravimétrica do sólido **HNZ-FeCF**, onde inclusive a curva de DTG (Fig. 14-III b) apresenta um pico na mesma região. Esta perda de massa é atribuída à perda de material orgânico ainda remanescente na amostra [14]. Para os sólidos **HNZ-FeCF** (Fig. 14-III) e **HNZ-FeDC** (Fig. 14-IV), o perfil da análise térmica é semelhante ao do sólido **HNZ-FeDF**, e estes sólidos apresentaram perdas de massa de 34,3 % e 34,1 %, respectivamente.

De modo geral observa-se um perfil de decomposição térmica mais complexo nos materiais com as porfirinas imobilizadas, fato que certamente está relacionado à presença das ferroporfirinas.

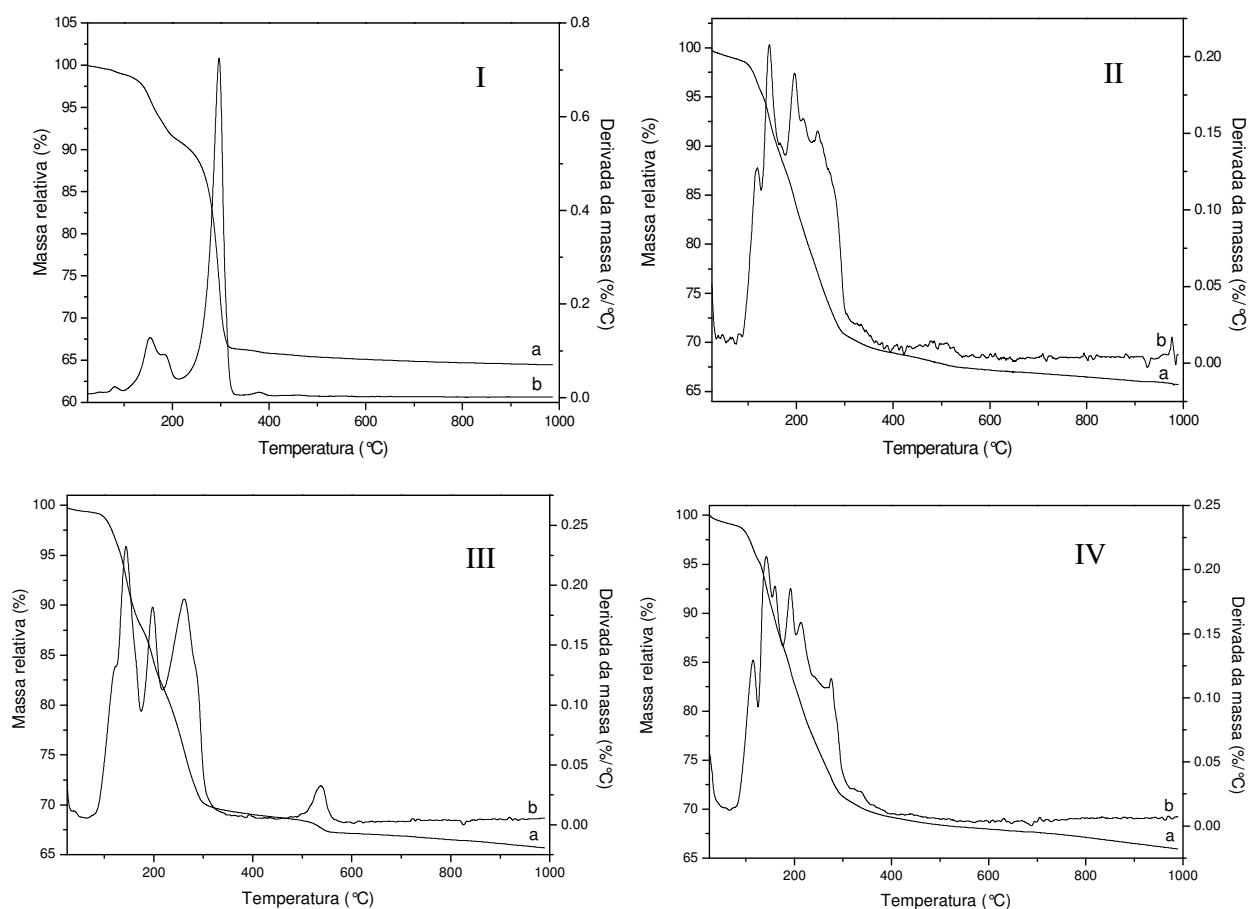


Figura 14 – Análise térmica dos sólidos (I) **HNZ**, (II) **HNZ-FeDF**, (III) **HNZ-FeCF** e (IV) **HNZ-FeDC**; curva a) massa relativa (TGA), curva b) derivada da massa (DTG). Amostras analisadas ao ar.

4.1.7. Análise dos sólidos por microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A morfologia dos sólidos obtidos foi estudada pela microscopia eletrônica de transmissão. Para este tipo de sólido, espera-se um crescimento dos cristais seguindo uma orientação do tipo ortorrômbica (Figura 15) [31], ou seja, possui três eixos a, b e c diferentes, com ângulos de 90° entre eles, originando uma morfologia similar a um paralelepípedo ou um retângulo.

Na Figura 16 é apresentada a micrografia do suporte sintetizado **HNZ**. Observam-se cristais tabulares, que são comparáveis com morfologias de outros hidroxissais já publicados [33], e que mostram um crescimento orientado na formação de retângulos, com alguns cantos com ângulos perfeitos de 90° . Os cristais do **HNZ** apresentam largura entre $0,5 \mu\text{m}$ e $1 \mu\text{m}$, e comprimento de aproximadamente $2 \mu\text{m}$. Pode-se notar que o sólido possui uma relativa uniformidade, o que está relacionado com a grande intensidade dos picos obtida na análise por difratometria de raios X.

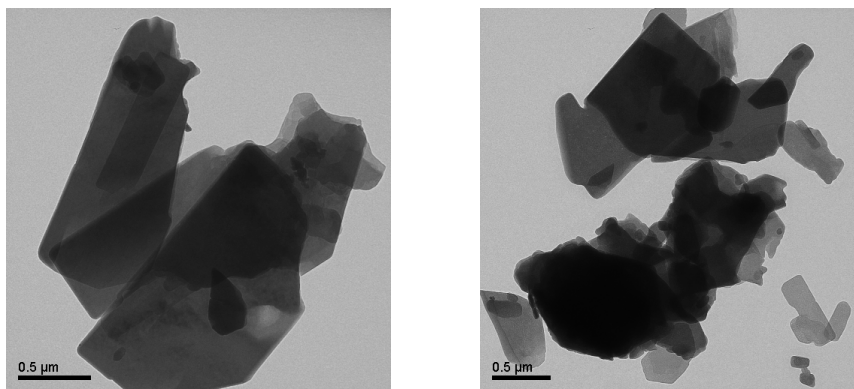
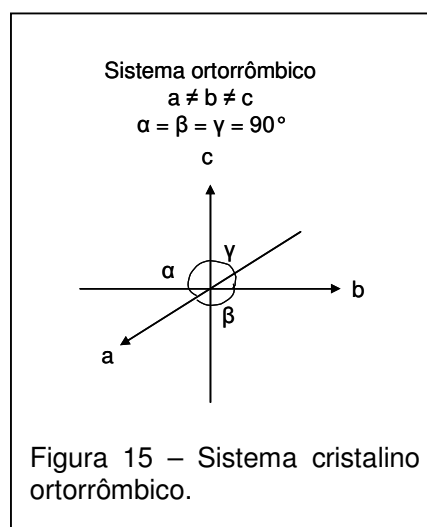


Figura 16 – Microscopias eletrônicas de transmissão do sólido **HNZ**. Ampliação de 50.000 vezes.

Nas Figuras 17, 18 e 19, são apresentadas, respectivamente, as micrografias dos sólidos **HNZ-FeDF**, **HNZ-FeCF** e **HNZ-FeDC**, pode-se observar em todos os casos que os cristais de **HNZ-FePor** apresentam-se em tamanhos relativamente menores se comparado ao **HNZ**, indicando que provavelmente sofreram quebras pelo processo de

imobilização, causado pela utilização da agitação magnética. Nota-se a perda da uniformidade dos cristais, podendo ser observados pequenos fragmentos junto a cristais maiores que não chegaram a sofrer ação do processo de imobilização. Esta quebra provavelmente deve ter ocasionado a perda na intensidade dos picos de difração de raios X, mas, do ponto de vista da imobilização das ferroporfirinas, tal perda de cristalinidade é interessante, pois tende a aumentar a área superficial do suporte destinada a interagir com as metaloporfirinas.

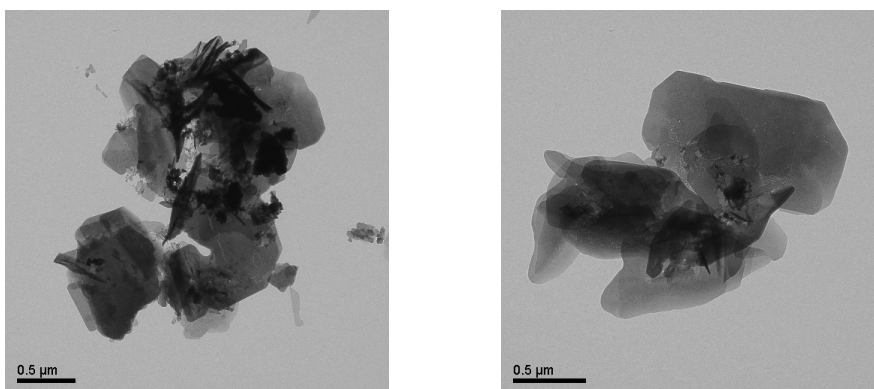


Figura 17 – Microscopias eletrônicas de transmissão do sólido **HNZ-FeDF**. Ampliação de 50.000 vezes.

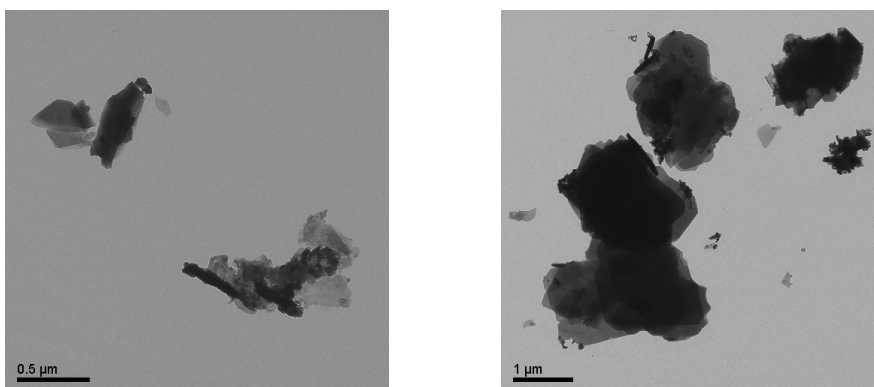


Figura 18 – Microscopias eletrônicas de transmissão do sólido **HNZ-FeCF**. Ampliação de 50.000 vezes.

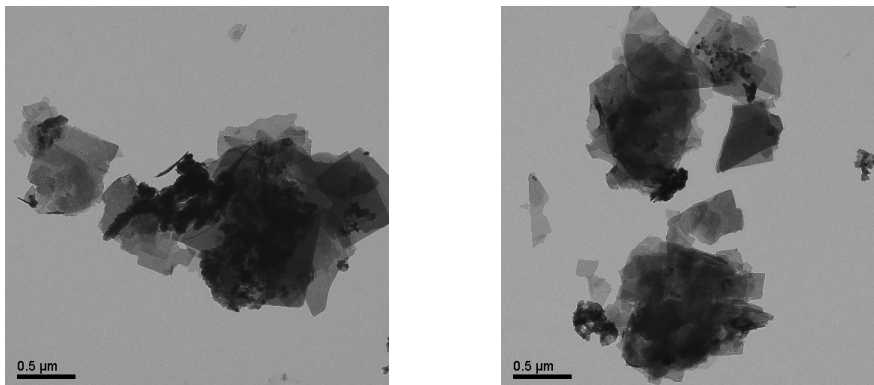


Figura 19 –Microscopias eletrônicas de transmissão do sólido **HNZ-FeDC**. Ampliação de 50.000 vezes.

4.1.8. Investigação da atividade catalítica dos sólidos obtidos pela imobilização de ferroporfirinas em hidroxissais

4.1.8.1. Oxidação do cicloocteno

A atividade catalítica dos sólidos preparados neste trabalho foi primeiramente testada com um substrato de fácil oxidação, denominado muitas vezes de diagnóstico de atividade catalítica [26]. O cicloocteno é um alceno reativo utilizado em vários estudos já relatados na literatura [21, 24, 66] tanto em catálise homogênea como heterogênea. Utilizando metaloporfirinas somente ciclooctenóxido é obtido como produto final (Figura 20), o que é atribuído à maior estabilidade do radical intermediário formado na reação durante a oxidação [3].

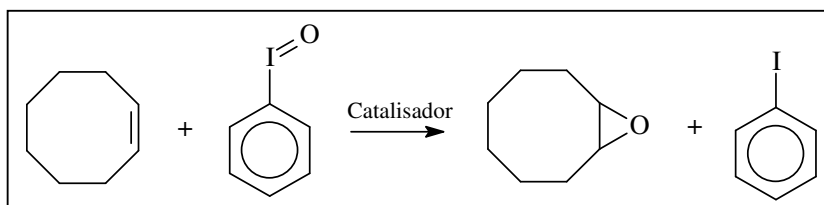
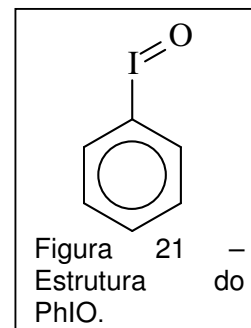


Figura 20 – Reação de oxidação do cicloocteno por PhIO na presença de um catalisador.

Como o cicloocteno é facilmente oxidado, em geral observa-se grande eficiência catalítica nas reações em que metaloporfirinas são utilizadas como catalisadores, visto que a provável espécie catalítica ativa ferril porfirina π -cation radical $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^{\bullet+}$ apresenta grande reatividade frente a dupla ligação de alcenos cíclicos [4, 67].

O iodosilbenzeno (PhIO), como agente oxidante em reações de oxidação de substratos orgânicos, utilizando como catalisadores metaloporfirinas, foi empregado pela primeira vez em 1979 [68], e substituiu o uso de alquil peróxidos (R-O-O-H), que apresentavam muitos e variados modos de coordenação ao metal, proporcionando reações radiculares em cadeia [4, 68]. Para suprimir estas reações, um agente oxidante que não propagasse facilmente estas reações era necessário, neste sentido, o PhIO (Figura 21) foi escolhido por se tratar de um sólido mais robusto e não conter uma ligação fraca do tipo O-H que pudesse propagar as reações radiculares. Além disso, este oxidante apresenta bons rendimentos nas reações de oxidação, é relativamente inerte na ausência de metaloporfirinas e, na presença de ferroporfirinas, forma a espécie ferril porfirina π -cation radical, que é considerada a espécie catalítica ativa nas reações de catálise de oxidação [15]. Além destas vantagens, no final da reação o PhIO é transformado em iodobenzeno (PhI), um produto facilmente detectável e quantificado [4, 66], sendo um sub produto de difícil degradação. Finalmente este oxidante é muito interessante para os estudos de investigações catalíticas, visto ser um oxidante de apenas um oxigênio [4], diferentemente do peróxido de hidrogênio. Isto minimiza a ocorrência na catálise de outras reações secundárias, oriundas do aparecimento de espécies com potencial atividade catalítica, resultantes da quebra heterolítica ou homolítica das ligações oxigênio-oxigênio, quando o oxidante apresenta dois átomos de oxigênio. Tais reações secundárias em geral levam a baixa eficiência e seletividade das reações catalíticas [4].



Na Tabela 5 são apresentados os resultados obtidos na oxidação do cicloocteno utilizando os sólidos obtidos pela imobilização das ferroporfirinas no **HNZ**.

Tabela 5 – Oxidação do cicloocteno utilizando PhIO como oxidante para 1 hora de reação¹.

Catalisador	Reação	Ciclooctenóxido / %
HNZ-FeDF	1	90
1 ^a reutilização	2	81
HNZ-FeCF	3	88
1 ^a reutilização	4	77
HNZ-FeDC	5	98
1 ^a reutilização	6	89
[Fe(TDFSP)]	7	65
[Fe(TCFSP)]	8	60
[Fe(TDCSP)]	9	73
Controle: oxidante	10	10
HNZ	11	16

¹ Condições de reação: relação molar 1:20:2000 (ferroporfirina:PhIO:substrato), T.A.. Rendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de oxidante.

Os melhores rendimentos catalíticos de oxidação de cicloocteno ao epóxido foram observados nas reações utilizando os catalisadores suportados (Reações 1, 3 e 5) se comparados aos catalisadores utilizados em solução (catálise homogênea, Reações 7-9).

O catalisador **HNZ-FeDC** apresentou o melhor rendimento, próximo de 100 %. Tal fato pode estar relacionado a forma com que esta ferroporfirina [Fe(TDCSP)] encontra-se imobilizada no suporte. A caracterização deste sólido sugere uma interação mais superficial no sólido **HNZ** visto que pouca distorção rômica foi observada no RPE. Este fato também pode sugerir que o complexo encontra-se mais acessível (menos impedido) para a interação com os reagentes, resultando em um melhor desempenho catalítico se comparado aos outros sólidos. Maiores interações e, portanto, maiores distorções dos metalocomplexos foram observadas para as outras duas ferroporfirinas. No entanto, frente a este substrato, ambas também apresentaram um ótimo resultado para a oxidação do cicloocteno.

A grande vantagem do uso dos catalisadores suportados é a possibilidade de reutilização [17, 24, 26]. Estes sólidos, após primeira utilização foram recuperados por filtração, lavados e novamente utilizados na oxidação do cicloocteno. Observou-se nesta primeira reutilização dos catalisadores (Reações 2, 4 e 6) pequenas diminuições nos rendimentos catalíticos. Como não foi observada nenhuma lixiviação perceptível do catalisador dos sólidos durante a lavagem, tal diminuição não pode ser atribuída à perda da espécie catalítica dos sólidos. A melhor investigação deste fato deve ocorrer com mais reutilizações dos sólidos catalíticos. Apesar disso, os rendimentos da catálise

heterogênea de reutilização ainda mantiveram-se superiores aos da catálise homogênea, comprovando a vantagem dos catalisadores heterogêneos.

Finalmente, as reações controle, utilizando apenas o oxidante (iodosilbenzeno – Reação 10) e o suporte **HNZ** puro (Reação 11) mostraram rendimentos muito baixos, comprovando a eficiência catalítica dos sólidos obtidos pela imobilização das ferroporfirinas.

4.1.8.2. Oxidação do cicloexano

Os sólidos preparados também foram estudados como catalisadores na reação de oxidação de hidrocarbonetos saturados que são menos reativos que os insaturados [14, 17, 69]. O cicloexano foi escolhido como substrato saturado, pois é relativamente inerte e apresenta muitos exemplos de sucesso de catalisadores já discutidos na literatura [4, 66, 69] que apresentaram resultados positivos de catálise, possibilitando o estudo comparativo.

Este substrato possibilita, além da investigação da eficiência catalítica frente a um substrato inerte, também a possibilidade de estudar a seletividade do catalisador para um determinado produto, visto que na oxidação de cicloexano majoritariamente podem ser produzidos cicloexanol e cicloexanona (Figura 22). Outra razão para o estudo da oxidação do cicloexano é sua grande importância industrial. A procura por catalisadores baratos e eficientes em condições brandas é um grande desafio nesta área [1].

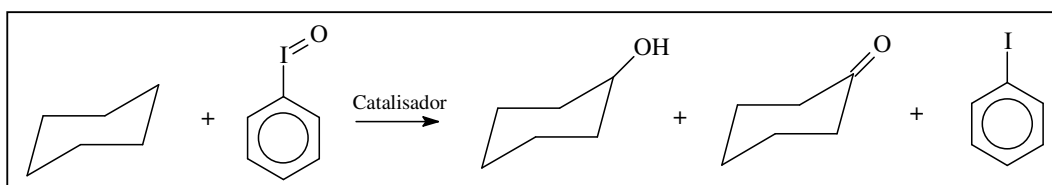


Figura 22 – Reação de oxidação do cicloexano por PhIO na presença de um catalisador.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos na a oxidação do cicloexano com os catalisadores preparados neste trabalho.

Tabela 6 – Resultados da catálise de oxidação do cicloexano utilizando PhIO como oxidante para 1 hora de reação¹.

Catalisador	Reação	C-ol ² / %	C-ona ³ / %	Rendimento	
				total / %	Razão cetona/álcool ⁴
HNZ-FeDF	12	< 1	35	36	35
1 ^a reutilização	13	3	25	28	
HNZ-FeCF	14	< 1	23	24	23
1 ^a reutilização	15	2	15	17	
HNZ-FeDC	16	2	70	72	35
1 ^a reutilização	17	5	55	60	
[Fe(TDFSP)]	18	19	7	26	0,37
[Fe(TCFSP)]	19	29	4	33	0,14
[Fe(TDCSP)]	20	31	5	36	0,16
Controle: oxidante	21	< 1	< 1	1	1
HNZ	22	1	1	1	1

¹ Condições de reação: relação molar 1:20:2000 (ferroporfirina:PhIO:substrato), T.A.. Rendimentos calculados em relação à quantidade molar inicial de oxidante; ² cicloexanol; ³ cicloexanona; ⁴ seletividade da cicloexanona em relação ao cicloexanol.

Os resultados obtidos para a oxidação do cicloexano, utilizando como catalisadores as ferroporfirinas imobilizadas no suporte **HNZ** (Reações 12, 14 e 16), mostraram eficiência catalítica (rendimento total) comparável ou superior a catálise efetuada pelas ferroporfirinas em solução (Reações 18-20). Semelhantemente à oxidação de cicloocteno, a ferroporfirina [Fe(TDCSP)] quando imobilizada (Reação 16) apresenta maior eficiência catalítica do que as duas outras ferroporfirinas utilizadas neste estudo, sugerindo a influência do modo de imobilização ao suporte na atividade catalítica destes complexos, visto que em solução as três apresentam resultados muito semelhantes de eficiência catalítica.

No entanto, quando imobilizadas, as três ferroporfirinas apresentaram uma incomum seletividade para o produto cicloexanona, sendo que os sistemas catalíticos porfirínicos em geral apresentam seletividade para a produção de cicloexanol [21, 23, 27] como observado nos resultados da catálise homogênea.

Muitos estudos catalíticos de investigação de espécies intermediárias têm mostrado que a espécie catalítica ativa na reação de oxidação utilizando sistemas porfirínicos que contém centros de ferro, consiste de uma espécie denominada ferril porfirina π -cátion, também denominada de oxo-ferro-IV porfirina radical ($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$)^{•+} [4, 67]. Os estudos mecanísticos envolvendo as ferroporfirinas em geral sugerem que, após a formação da

espécie catalítica ativa, pela interação da ferroporfirina e o iodosilbenzeno, ocorre a abstração de um hidrogênio da ligação C-H presente no substrato, formando-se uma nova espécie intermediária $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-OH} + \text{R}^\bullet]$ (onde R se refere ao substrato) [66], a produção de cicloexanol e/ou cicloexanona depende diretamente da formação desta nova espécie. Se a recombinação do fragmento de OH ligado ao ferro encontra o radical formado pelo substrato (espécie R^\bullet), o cicloexanol é formado. Mas, se esta recombinação não ocorre rapidamente, pode ocorrer o escape de espécies radiculares R^\bullet da vizinhança da espécie intermediária (denominado de “gaiola de solvente”) levando à formação de outros produtos como a cicloexanona [66, 70] (Figura 23). De fato, alguns trabalhos [71-74] já identificaram radicais formados no substrato, com mecanismos radiculares que levam à formação de outros produtos que não os esperados para a catálise convencional utilizando o modelo ferroporfirínico do Citocromo P-450, como por exemplo, quando a reação ocorre na presença de solventes clorados, produtos contendo cloro foram obtidos.

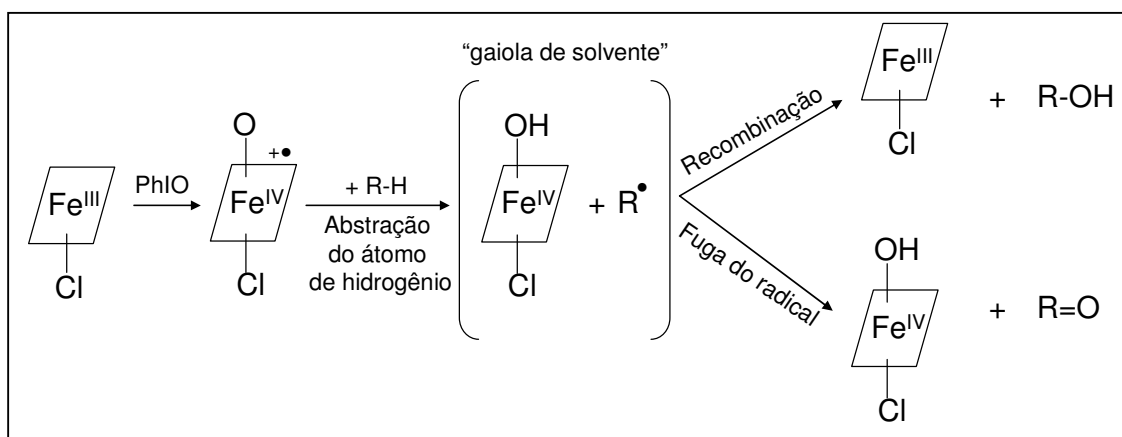


Figura 23 – Mecanismo para a catálise de oxidação do cicloexano utilizando as ferroporfirinas [61].

Em geral, a utilização de ferroporfirinas imobilizadas tem mostrado que mecanismos semelhantes de reação ocorrem, e, freqüentemente, a seletividade para o álcool é observada em reações de oxidação de cicloexano em catálise heterogênea semelhante ao observado com a mesma ferroporfirina em catálise homogênea [1, 17, 19-29, 75].

No caso do trabalho aqui discutido, utilizando as ferroporfirinas imobilizadas no **HNZ**, os resultados catalíticos obtidos parecem sugerir que os sólidos catalíticos resultantes da interação das ferroporfirinas com este suporte em particular pode dificultar o controle da espécie $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-OH} + \text{R}^\bullet]$ e a velocidade relativa das reações (recombinação ou fuga de radical) [66], visto que a catálise homogênea nas mesmas condições mostrou

seletividade diferente (Tabela 6 – Reações 18-20). Tal influência do suporte na seletividade da reação ainda não está clara. No entanto, a superfície do suporte **HNZ** apresenta irregularidades associadas à presença do zinco em ambiente tetraédrico [31]. Como as análises dos sólidos obtidos sugerem que a imobilização das ferroporfirinas acontece predominantemente na superfície do sólido, o ambiente complexo-suporte criado pode dificultar a transferência do OH ao substrato, possibilitando a fuga de radicais e gerando uma via de oxidação radicalar à ciclohexanona. Tal comportamento não é observado em outros sistemas onde as mesmas ferroporfirinas foram imobilizadas, como por exemplo, em argilominerais naturais [24, 26], hidróxidos duplos lamelares [21] ou sílica [27]. Nestes sistemas, a superfície dos suportes tende a ser mais uniforme do que a do **HNZ**.

Na Figura 24 é apresentado o mecanismo de formação da ciclohexanona por via radicalar [66, 71], a formação da cetona pode ocorrer em paralelo à formação do álcool (Rota 1) ou ocorrer diretamente pela reação radicalar gerando grandes quantidades de cetona (Rota 2). Nos dois casos, a espécie $(\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O})^{\bullet+}$ (ou como representada na Fig. 24 $(\text{Cl}-\text{Fe}^{\text{IV}}-\text{O})^{\bullet+}$) é responsável pela formação dos produtos de oxidação [71]. Neste trabalho sugere-se que a Rota 2 é a que está ocorrendo mais efetivamente, devido à baixíssima produção de ciclohexanol.

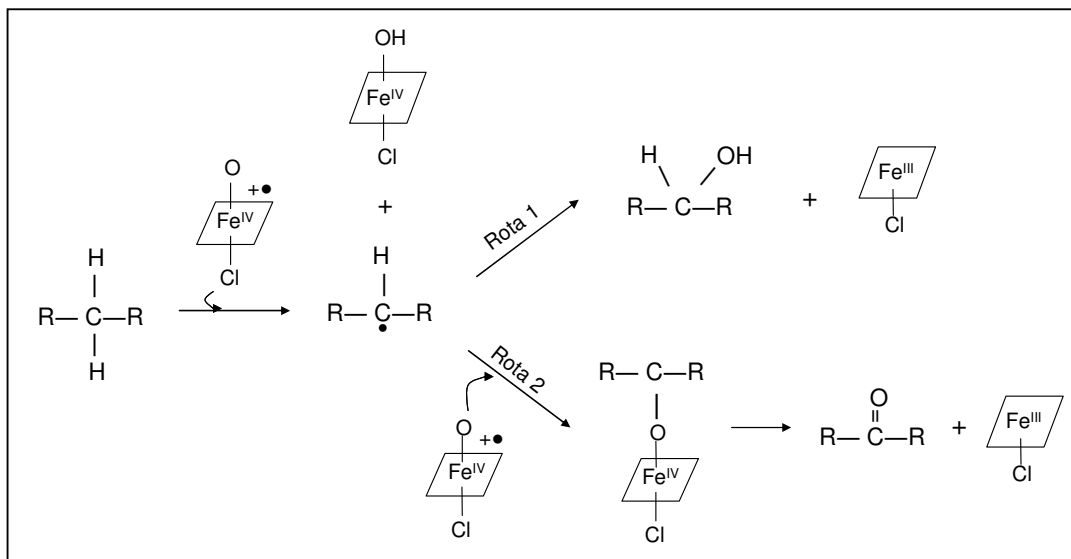


Figura 24 – Mecanismo de formação do álcool por via convencional (Rota 1) e de cetona por via radicalar (Rota 2) [66].

Além da produção de cetona via escape de radical, muitas vezes este produto pode ser formado pela re-oxidação do próprio produto álcool presente nas vizinhanças da espécie catalítica ativada num segundo ciclo de oxidação [4]. Quando catalisadores

heterogêneos são utilizados muitas vezes o escape do produto álcool inicialmente formado numa reação catalítica seletiva é dificultado pela estrutura do catalisador. Nestes casos, a concentração de álcool aumenta na vizinhança de novas espécies catalíticas que vão sendo formadas no decorrer da reação, e este produto passa a ser um novo substrato da reação [76]. A fim de investigar se a formação de cicloexanona observada neste trabalho era oriunda de uma posterior oxidação do álcool [1, 4], a atividade catalítica do sólido **HNZ-FeDF** foi investigada em diferentes tempos de reação. Os resultados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados da catálise de oxidação do cicloexano, com tempo variável, utilizando o catalisador **HNZ-FeDF**¹.

Reação	Tempo	Cicloexanol / %	Cicloexanona / %
23	15 minutos	< 1	30
24	30 minutos	< 1	33
25	45 minutos	< 1	34
26	1 hora	< 1	35
27	24 horas	1	43
28	48 horas	2	48

¹ Condições de reação: relação molar 1:20:2000 (ferroporfirina:PhIO:substrato), T.A.. Rendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de oxidante.

Os dados apresentados na Tabela 7 mostram que a grande totalidade no rendimento de cicloexanona já é produzida nos primeiros 15 minutos de reação (Reação 23), sendo que são observados poucos traços de cicloexanol. Com o aumento no tempo de reação (Reações 27 e 28), percebe-se um acréscimo na produção de cicloexanona, sendo que o aumento no rendimento de cicloexanol é ínfimo. Tais fatos reforçam que a produção de cetona independe da produção de álcool e sugerem que um mecanismo de reação seguindo uma via radicalar pode estar ocorrendo para a produção de cetona.

Na tentativa de investigar quais fatores poderiam interferir na catálise utilizando como substrato o cicloexano e os catalisadores heterogêneos, foi efetuada uma reação utilizando como catalisador a ferroporfirina [Fe(TDFSPP)] imobilizada no óxido de zinco através da decomposição térmica em solução do hidroxinitrato de zinco. Para esta catálise, o resultado obtido foi de 40 % de cicloexanol e apenas 2 % de cicloexanona. Este óxido derivado do hidroxissal não apresenta mais a estrutura lamelar [31], e, portanto, perdeu a estrutura que continha os tetraedros formados pelo zinco em superfície. Este resultado vem reforçar a hipótese de que o ambiente formado pela imobilização das ferroporfirinas no **HNZ** (que apresenta a sua superfície irregular devido

aos tetraedros em superfície) influencia a rota catalítica da oxidação do cicloexano, levando majoritariamente à produção de cicloexanona.

Em seguida, um novo estudo foi efetuado para verificar a influência do sistema solvente no meio de reação (resultados expressos na Tabela 8), visto que a “gaiola de solvente” pode sofrer grande interferência do solvente [77] e também os resultados de reação podem sofrer influência do sistema solvente utilizado na reação [17, 77, 78].

Tabela 8 – Resultados da catálise de oxidação do cicloexano utilizando PhIO como oxidante para 1 hora de reação com sistemas solvente distintos¹.

Catalisador	Reação	Solvente	Cicloexanol / %	Cicloexanona / %
HNZ-FeDF	29	CH ₃ CN:CH ₂ Cl ₂ ²	< 1	35
	30	CH ₃ CN:C ₂ H ₄ Cl ₂ ³	4	23
	31	C ₂ H ₄ Cl ₂ ⁴	5	19
HNZ-FeCF	32	CH ₃ CN:CH ₂ Cl ₂	< 1	23
	33	CH ₃ CN:C ₂ H ₄ Cl ₂	3	16
	34	C ₂ H ₄ Cl ₂	4	14
HNZ-FeDC	35	CH ₃ CN:CH ₂ Cl ₂	2	70
	36	CH ₃ CN:C ₂ H ₄ Cl ₂	5	49
	37	C ₂ H ₄ Cl ₂	7	43

¹ Condições de reação: relação molar 1:20:2000 (ferroporfirina:PhIO:substrato), T.A.. Rendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de oxidante; ² sistema solvente (acetonitrila:diclorometano, 1:1, vol:vol); ³ sistema solvente (acetonitrila:dicloroetano, 1:1, vol:vol); ⁴ sistema solvente (dicloroetano).

Utilizando-se como sistema solvente acetonitrila:dicloroetano (CH₃CN:C₂H₄Cl₂, reações 30, 33 e 36), os resultados de reação para os três catalisadores heterogêneos sofrem um pequeno decréscimo se comparados aos obtidos para as reações realizadas com o sistema solvente acetonitrila:diclorometano (CH₃CN:CH₂Cl₂, reações 29, 32 e 35). Esta perda no rendimento pode ser atribuída à viscosidade e a diferença de solubilidade dos reagentes da reação neste novo sistema solvente [77]. De um modo geral, quanto mais viscoso for um solvente maior o tempo de vida das espécies intermediárias da reação dentro da gaiola de solvente. Observando as viscosidades dos solventes utilizados [79] (Figura 25), pode-se perceber que o dicloroetano é o solvente mais viscoso de todos os utilizados, sendo assim, o decréscimo na produção de cicloexanona quando ele é utilizado no meio de reação, embora ainda com seletividade para este produto, pode ser atribuído a esta diferença de viscosidade levando a um pequeno aumento na produção de álcool [77]. Este fato também foi observado nas reações 30, 33 e 36 quando

comparados às reações 29, 32 e 35. Pode-se verificar que quando é utilizado dicloroetano puro como solvente (Reações 31, 34 e 37), a tendência de menor produção de cicloexanona e maior produção de cicloexanol é mantida para os três catalisadores utilizados. Entretanto, a seletividade para cetona em relação ao álcool é mantida em todos os sistemas solventes utilizados, sugerindo que apesar da influência exercida pelo solvente nos rendimentos e na seletividade da reação, a estrutura do suporte é a maior responsável pela seletividade tão elevada para formação de cicloexanona nos sistemas investigados.

Dicloroetano:	0,779 mPa s	↑ Viscosidade
Diclorometano:	0,413 mPa s	
Acetonitrila:	0,343 mPa s	

Figura 25 – Viscosidade dos solventes utilizados nas reações.

Ainda acerca dos resultados expressos na Tabela 6, as reações de reutilização dos catalisadores heterogêneos (Reações 13, 15 e 17) apresentaram um decréscimo no rendimento da reação quando comparados ao seu primeiro uso, além do aparecimento de uma maior quantidade de cicloexanol, fazendo com que a seletividade para cicloexanona para todas as reações fosse diminuída, mas, ainda assim, existe a manutenção e também produção de grandes rendimentos de cicloexanona para os catalisadores obtidos. A queda nos rendimentos utilizando os catalisadores em sua primeira reutilização (que também foram observados para o cicloocteno) pode ser atribuída à destruição de algumas moléculas de ferroporfirina na superfície do sólido, mesmo com a diminuição na inativação do catalisador ocasionada pelo processo de imobilização, sendo esta uma vantagem da catálise heterogênea [17], esta destruição pode ter ocorrido pela ação do oxidante no meio de reação, mas, tal inativação é muito pequena, e não se compara à destruição do catalisador em catálise homogênea.

Nas reações controle, com apenas oxidante (Reação 21) e o suporte **HNZ** (Reação 22), rendimentos muito baixos de cicloexanol e cicloexanona foram obtidos, comprovando também para este substrato que a atividade catalítica dos sólidos sintetizados está relacionada à presença da espécie catalítica ferroporfirínica.

Finalmente, foi observado que a atividade catalítica do sólido **HNZ-FeDC** (Reação 16 – Tabela 6) apresentou um rendimento superior com relação a produção de cicloexanona se comparado à dos outros catalisadores heterogêneos (**HNZ-FeDF** – Reação 12 e **HNZ-FeCF** – Reação 14, Tabela 6). Tal comportamento pode ser atribuído à estrutura da ferroporfirina e no modo como está imobilizada no suporte **HNZ**, o complexo da [Fe(TDCSPP)] apresenta dois substituintes cloro nos anéis benzênicos da posição meso do anel porfirínico, estes substituintes são mais volumosos que os grupamentos flúor presentes na [Fe(TDFSPP)] e na [Fe(TCFSP)], e por isso, pode não estar interagindo tão fortemente com a superfície do suporte, estando menos impedida para interagir com o substrato e o oxidante no meio de reação, fazendo com que o rendimento total para a produção de cicloexanona seja maior. Já para as outras ferroporfirinas, uma maior aproximação com o suporte pode estar dificultado o acesso entre o centro das ferroporfirinas com o oxidante e o substrato, fazendo com que o rendimento da reação seja menor quando comparado com o catalisador **HNZ-FeDC**.

4.1.8.3. Oxidação do heptano

O heptano, um alcano linear, também foi objeto de estudo deste trabalho. Alcanos lineares apresentam maior resistência à oxidação [14, 26], sendo raros os sistemas que conseguem resultados de oxidação apreciáveis para este tipo de substrato [17]. Além disso, a oxofuncionalização de posições terminais é um grande desafio [26], poucos relatos são encontrados na literatura onde alcanos lineares foram oxidados seletivamente na posição 1 [42, 43] ou mesmo 2.

A energia de dissociação das ligações C-H de alcanos lineares diminui de 104, 95,3 e 91 Kcal mol⁻¹ para carbonos primário, secundário e terciário respectivamente, o que em parte justifica a maioria dos trabalhos catalíticos de oxidação de alcanos lineares apresentarem resultados de oxidação na posição 2 e 3 da cadeia carbônica [17, 26, 73]. Deste modo, o desenvolvimento de um método eficaz para oxidar ligações não ativadas C-H de alcanos é de grande importância.

Na oxidação do heptano (Figura 26), os produtos esperados são os álcoois nas posições 1, 2, 3 e 4, as cetonas nas posições 2, 3 e 4, e, quando a dupla ligação com o oxigênio está na posição 1, forma-se o aldeído.

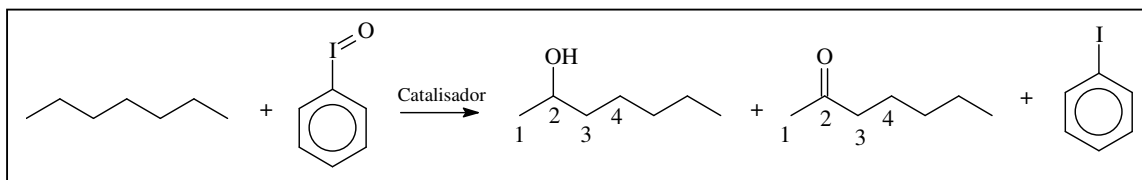


Figura 26 – Reação de oxidação do heptano por PhIO na presença de um catalisador.

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos para a oxidação do heptano utilizando os catalisadores obtidos com iodosilbenzeno como oxidante.

Tabela 9 - Resultados da catálise de oxidação do heptano utilizando PhIO como oxidante para 1 hora de reação.

Catalisador	Reação	Heptano / %									
		1-	2-	3-	4-	ol	2-	3-	4-	ona	ol/ona ⁴
		ol ²	ol ²	ol ²	ol ²	total	ona ³	ona ³	ona ³	total	
HNZ-FeDF	38	3	5	12	2	22	-	1	1	2	11
1 ^a reutilização	39	3	4	10	1	18	-	2	-	2	9
HNZ-FeCF	40	1	2	9	1	13	1	1	1	3	4,3
1 ^a reutilização	41	1	1	5	-	8	-	-	-	-	8
HNZ-FeDC	42	2	5	15	3	25	-	2	1	3	8,3
1 ^a reutilização	43	2	-	12	2	16	-	-	2	2	8
[Fe(TDFSP)]	44	-	30	-	-	30	-	12	-	12	2,5
[Fe(TCFSP)]	45	-	17	-	-	17	-	5	-	5	3,4
[Fe(TDCSP)]	46	-	39	-	-	39	-	15	-	15	2,6
Controle: oxidante	47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HNZ	48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

¹ Condições de reação: relação molar 1:20:2000 (ferroporfirina:PhIO:substrato), T.A.. Rendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de oxidante, ² heptanol; ³ heptanona; ⁴ seletividade do heptanol total em relação à heptanona total.

Na Tabela 9 observa-se que para as Reações 38, 40 e 42, utilizando-se os catalisadores suportados, a seletividade das reações de oxidação do heptano está direcionada para o álcool. Assim como observado para alcanos cíclicos, a utilização de

catalisadores ferroporfíricos como catalisadores de oxidação de alcanos lineares majoritariamente leva a produção de álcoois [17, 26].

Tem sido observado na literatura que a oxidação de alcanos cíclicos ou lineares catalisada por metaloporfirinas ocorre pelos mecanismos já discutidos [4]. Sendo assim, como foi observado anteriormente na oxidação do cicloexano grande seletividade para a cetona, poderia ser esperada também uma seletividade para cetona na catálise do heptano. Uma possível explicação para este resultado pode estar relacionada as diferentes estruturas dos dois substratos. O cicloexano, além de apresentar uma estrutura cíclica pode apresentar diferentes conformações, nas formas de “barco” e “cadeira” [17]. Tais fatores somados poderiam influenciar as velocidades de reação de recombinação ou fuga de radical com relação a espécie $[Fe^{IV}-OH + R^*]$ [4]. Já para o heptano, por apresentar uma estrutura linear [14] tais rearranjos estruturais não ocorrem durante a formação de espécies intermediárias, mesmo na presença de irregularidades ocasionadas pelo suporte, que parece levar preferencialmente ao álcool num mecanismo clássico de oxidação envolvendo ferroporfirinas.

As reações de reutilização dos catalisadores (Reações 39, 41 e 43) apresentaram pouca perda na eficiência catalítica, mostrando que os catalisadores heterogêneos podem ser reutilizados, uma vantagem frente a reação homogênea [17].

Os rendimentos para as reações heterogêneas foram inferiores, para os três catalisadores, aos obtidos na catálise homogênea (Reações 44-46). Na catálise homogênea observa-se também a seletividade da reação para a oxidação do carbono na posição 2 na formação do álcool e na posição 3 para a formação da cetona. Se comparados os resultados da catálise homogênea em relação a catálise heterogênea, observa-se uma perda de seletividade em relação aos carbonos que sofreram oxidação, um fator que freqüentemente influencia esta mudança de seletividade é o fator estérico, com relação a estrutura do próprio complexo, na catálise homogênea [43] ou do conjunto complexo-suporte na catálise heterogênea [75]. Fatores estéricos podem mudar o acesso físico do substrato às espécies catalíticas ativas formadas no centro metálico, mudando a seletividade das reações.

Finalmente observou-se também para este substrato, nas reações de controle (Reações 47 e 48) que, sem a presença do catalisador, nenhuma formação de produto significativa é observada. Não foi observada a formação de heptaldeído em nenhuma das reações realizadas.

4.1.8.4. Oxidações dos substratos orgânicos na presença de uma armadilha para radicais

Para confirmar se o mecanismo de reação segue uma via radicalar, foram realizadas reações utilizando-se um agente conhecido como “armadilha para radicais” (“*radical scavenger*” ou “*radical trap*” [80]), neste trabalho, foi utilizado o *tert*-butanol como armadilha para radicais. Este álcool é bastante empregado em vários trabalhos para verificar o envolvimento de mecanismos radicalares [81, 82, 83] nas etapas intermediárias das reações em estudo.

Outros compostos também podem atuar como armadilhas para radicais, como a hidroquinona [84] e o 2-metil-2-nitropropano [85]. Estes compostos competem com o substrato em reações que seguem mecanismos radicalares, sendo preferencialmente oxidados, evitando formações de produtos do substrato principal pela via radicalar [80, 83]. Se os rendimentos de reação sofrerem redução, este tipo de análise fornece uma forte evidência de que o mecanismo da reação segue uma via radicalar [81, 82].

O *tert*-butanol é oxidado por uma via radicalar majoritariamente à 2-propanona [86] (Figura 27).

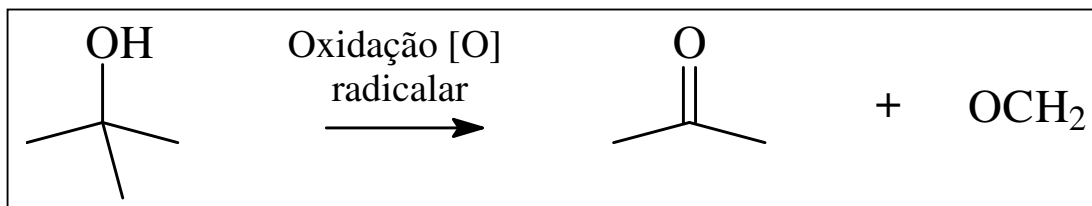


Figura 27 – Reação de oxidação radicalar do *tert*-butanol.

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos para a oxidação do substrato cicloocteno na presença e na ausência do *tert*-butanol, observa-se que os rendimentos das reações na ausência da armadilha para radicais (reações 49 à 51) apresentam resultados muito similares aos obtidos na presença do *tert*-butanol (reações 52 à 54), inclusive com um leve acréscimo no rendimento da produção do epóxido nas reações 52 e 53.

Estes resultados sugerem que para o substrato cicloocteno a reação não segue um mecanismo radicalar, e os produtos de oxidação são obtidos majoritariamente pela ação da espécie oxo-ferro-IV porfirina radical ($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}^{\bullet+}$) [4].

Tabela 10 – Oxidação do cicloocteno utilizando PhIO como oxidante para 1 hora de reação e influência de uma armadilha para radicais na reação¹.

Catalisador	Reação	Condição	Ciclooctenóxido / %
HNZ-FeDF	49		90
HNZ-FeCF	50	Ausência de <i>terc</i> -butanol	88
HNZ-FeDC	51		98
HNZ-FeDF	52		94
HNZ-FeCF	53	Presença de <i>terc</i> -butanol	90
HNZ-FeDC	54		98

¹ Condições de reação: relação molar 1:20:2000 (ferroporfirina:PhIO:substrato), foi adicionado ≈ 50 µL de *terc*-butanol, T.A.. Rendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de oxidante.

Na Tabela 11 são apresentados os resultados obtidos para a oxidação do cicloexano na ausência e na presença do *terc*-butanol. Para este substrato, os rendimentos de reação na presença da armadilha de radicais (reações 58 à 60) caíram drasticamente se comparados aos rendimentos das reações sem o *terc*-butanol (reações 55 a 57).

A produção de cicloexanona foi bastante afetada pela presença do álcool, que apresenta uma maior afinidade pelos radicais presentes em solução do que as demais moléculas de substrato. A diminuição expressiva no rendimento total da reação sugere que o mecanismo da reação pode seguir uma via radicalar [66, 81, 82].

Tabela 11 – Resultados da catálise de oxidação do cicloexano utilizando PhIO como oxidante para 1 hora de reação e influência de uma armadilha para radicais na reação¹.

Catalisador	Reação	Condição	Cicloexanol / %	Cicloexanona / %
HNZ-FeDF	55		< 1	35
HNZ-FeCF	56	Ausência de <i>terc</i> -butanol	< 1	23
HNZ-FeDC	57		2	70
HNZ-FeDF	58		2	2
HNZ-FeCF	59	Presença de <i>terc</i> -butanol	2	3
HNZ-FeDC	60		2	4

¹ Condições de reação: relação molar 1:20:2000 (ferroporfirina:PhIO:substrato), foi adicionado ≈ 50 µL de *terc*-butanol, T.A.. Rendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de oxidante.

Finalmente, a Tabela 12 apresenta os resultados obtidos para a reação de oxidação do heptano na presença e na ausência do *tert*-butanol.

Os rendimentos das reações na presença da armadilha para radicais (reações 64 à 66) apresentaram resultados muito similares às reações na ausência do *tert*-butanol (reações 61 à 62), inclusive com um leve aumento no rendimento total para os três catalisadores, semelhante à catálise com cicloocteno.

Tais resultados indicam que para a reação de oxidação do heptano uma oxidação onde o mecanismo segue a rota clássica de formação da espécie oxo-ferro-IV porfirina radical ($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}^{\bullet+}$) [67] deve estar ocorrendo levando preferencialmente ao álcool.

Tabela 12 – Resultados da catálise de oxidação do heptano utilizando PhIO como oxidante para 1 hora de reação e influência de uma armadilha para radicais na reação¹.

Catalisador	Reação	Condição	Heptano /%						
			1- ol ²	2- ol ²	3- ol ²	4- ol ²	2- ona ³	3- ona ³	4- ona ³
HNZ-FeDF	61	Ausência de <i>tert</i> -butanol	3	5	12	2	-	1	1
HNZ-FeCF	62		1	2	9	1	1	1	1
HNZ-FeDC	63		2	5	15	3	-	2	1
HNZ-FeDF	64	Presença de <i>tert</i> -butanol	2	8	15	2	-	2	2
HNZ-FeCF	65		1	3	10	3	-	-	1
HNZ-FeDC	66		2	7	16	3	-	2	1

¹ Condições de reação: relação molar 1:20:2000 (ferroporfirina:PhIO:substrato), foi adicionado \approx 50 μL de *tert*-butanol, T.A.. Rendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de oxidante; ² heptanol; ³ heptanona.

Os resultados obtidos levam a supor que efetivamente a estrutura irregular do suporte **HNZ**, aliada à imobilização superficial das ferroporfirinas, cria um ambiente que proporciona o aparecimento de uma seletividade inusitada para sistemas porfirínicos na catálise utilizando como substrato o cicloexano, sendo que o mecanismo para esta reação segue muito provavelmente uma via radicalar.

4.2. Obtenção e caracterização de alumínio-silicato amorfo e imobilização de ferroporfirina

Além dos estudos da imobilização de ferroporfirinas em hidroxissais lamelares, foi realizado o estudo da imobilização da ferroporfirina [Fe(TDFSP)] (uma ferroporfirina com boa eficiência catalítica tanto em sistemas homogêneos quanto heterogêneos e bem

conhecida em nosso grupo [17, 21, 23, 24, 26, 29]) no suporte inorgânico alumino-silicato amorfo.

O alumino-silicato amorfo foi sintetizado pelo procedimento conhecido como co-precipitação [40], onde um sólido é obtido pela condensação da rede formada pelo silício proveniente do TEOS, através do processo sol-gel hidrolítico, utilizando base como catalisador [41] (Figura 28). Se no meio de reação apenas estivesse presente somente o TEOS, a rede formada seria predominantemente de ligações do tipo O-Si-O-Si-O (Figura 28a), como freqüentemente usado para obtenção de sílica. Porém, como existe a presença de alumínio (Figura 28b – apenas para simplificação, os átomos de alumínio são representados fazendo três ligações, mas os átomos estão hexacoordenados em um arranjo octaédrico tanto com as hidroxilas na solução contendo base, como aos átomos de oxigênio na estrutura do alumino-silicato), a rede passa a exibir um comportamento de coordenação diferente, onde átomos de alumínio são incorporados formando redes do tipo O-Si-O-Al-O. O átomo de alumínio atua como um modificador da rede, conferindo ao sólido uma maior porosidade e maior área superficial [40] devido ao fato de fazer três ligações, ao invés de quatro, como é o caso do silício.

Os sólidos obtidos nesta parte do trabalho foram o **Al-Si-H₂O**, o suporte calcinado **Al-Si** e o catalisador imobilizado **Al-Si-FePor**. Todos estes sólidos serão vistos com mais detalhes a seguir.

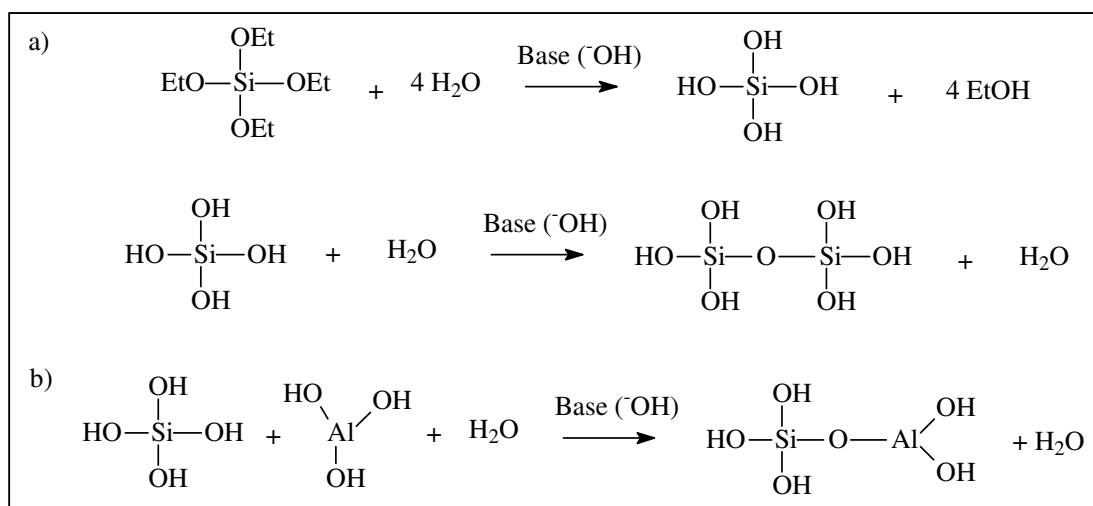


Figura 28 – Reações esquemáticas para obtenção de sílica ou alumino-silicatos pelo processo sol-gel hidrolítico catalisado por base: a) apenas da presença de átomos de silício e b) na presença de átomos de silício e alumínio.

4.2.1. Análise dos sólidos por área superficial

Os resultados de área superficial obtidos para os sólidos **Al-Si** e **Al-Si-FePor** são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Resultados de área superficial para os sólidos obtidos

Análise	Al-Si	Al-Si-FePor
Área superficial (BET) ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	289,93	224,39
Área superficial (Langmuir) ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	454,34	354,50
Volume de poro (único ponto – adsorção) ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,56	0,43
Volume de poro (único ponto – desorção) ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,56	0,43
Tamanho de poro (adsorção – BET) (Å)	77,03	76,49
Tamanho de poro (desorção – BET) (Å)	77,00	76,61

O valor obtido para a área superficial do sólido **Al-Si** utilizando-se o método BET foi de $289,93 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, próximo ao obtido por Okada [40] para esta composição de alumínio e silício do sólido (cerca de $310 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$), sugerindo que o sólido sintetizado apresenta características similares as do sólido obtido por este autor. Após a imobilização da ferroporfirina, a área superficial diminuiu sugerindo que a maior parte da imobilização ocorreu na superfície do sólido, sendo que a presença dos grupamentos orgânicos pode bloquear a adsorção das moléculas de nitrogênio na superfície, resultando na diminuição da área superficial [87].

O volume de poro também sofre uma pequena redução após a imobilização, sugerindo que algumas moléculas da ferroporfirina podem também ter sido adsorvidas em alguns dos poros do sólido. O tamanho do poro, entretanto, não sofre grande influência com a presença do catalisador porfirínico, ou seja, a ferroporfirina adsorvida preenche parcialmente o volume do poro, mas não interfere no tamanho (diâmetro total) do poro.

4.2.2. Imobilização da ferroporfirina no sólido Al-Si

A absorvidade molar da banda Soret (412 nm) da ferroporfirina aniônica em acetoneitrila foi previamente determinada ($77 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) para posterior determinação da quantidade de ferroporfirina imobilizada no alumino-silicato.

A análise do sobrenadante (Figura 29a) e dos extratos de lavagem do sólido obtido após o processo de imobilização, pela espectroscopia eletrônica, mostrou que 88 % da ferroporfirina usada no processo ficou imobilizada no suporte resultando em uma concentração de $1,40 \times 10^{-5}$ mol de ferroporfirina por grama de suporte.

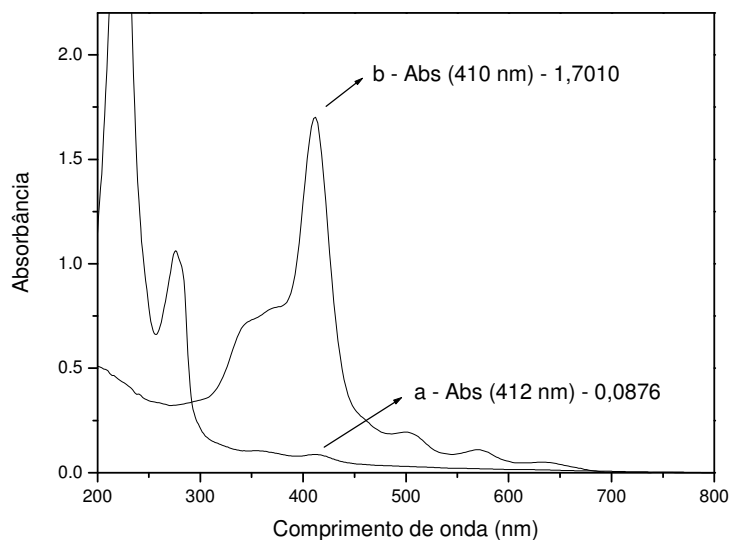


Figura 29 – Espectros de absorção de UV-Vis dos sobrenadantes das reações de imobilização, a) [Fe(TDFSPP)] (acetonitrila) e b) [Fe(TDFPP)] (clorofórmio).

Para a ferroporfirina neutra [Fe(TDFPP)], que apresenta uma absorvidade molar de $64 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para a banda Soret localizada em 410 nm utilizando como solvente clorofórmio, a análise do sobrenadante (Figura 29b), bem como dos extratos de lavagem, por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis, mostra que todo o sólido porfirínico que foi colocado para imobilização permanece em solução, ou seja, não ocorreu imobilização da ferroporfirina neutra no suporte inorgânico. Este resultado sugere que não deve haver nenhuma forte interação entre o centro metálico das ferroporfirinas neutras com a superfície do alumino-silicato que justificasse sua imobilização neste sólido.

Como a ferroporfirina aniônica [Fe(TDFSPP)] apresenta grupamentos SO_3^- , e a superfície do alumino-silicato obtido apresenta grupamentos Si-OH e Al-OH, um possível caminho para a imobilização do complexo no suporte pode ocorrer através de interação por ligação de hidrogênio entre os grupos sulfonato e a superfície de hidroxilas do suporte. Em alguns casos, como para os argilominerais naturais [26], observa-se a protonação ou desprotonação do grupamento hidroxila dependendo do pH do meio de reação de imobilização, o que ocasiona a formação de cargas positivas na superfície do suporte e uma forte ligação eletrostática entre o suporte e a ferroporfirina. De modo geral,

os grupamento Si-OH presentes nas bordas de um argilomineral apresentam-se completamente desprotonados (Si-O^-) em pH superior à 3 (ponto isoelétrico da borda para o grupamento Si-OH) ou completamente protonado (Si-OH_2^+) em pH inferior à 3 [26].

O pH de trabalho no experimento de imobilização da ferroporfirina no alumino-silicato descrito aqui foi de aproximadamente 5-6 (esta aproximação de pH será utilizada para o solvente acetonitrila, possibilitando a discussão sobre o processo de imobilização). Se o valor de pH fosse responsável pela desprotonação dos grupos Si-OH, provavelmente não ocorreria nenhuma interação efetiva entre o catalisador e o suporte, resultando em nenhuma imobilização, o que não foi observado.

Quando o grupamento Al-OH esta presente nas bordas de um argilomineral, no pH utilizado no experimento, ele apresenta-se na forma Al-OH_2^+ [26], o que poderia ser um local para interação entre a ferroporfirina aniônica e o suporte. Mas como no caso do alumino-silicato amorfo, aparentemente o pH do meio de reação não interfere na protonação ou desprotonação das hidroxilas superficiais, sugere-se que a ferroporfirina aniônica interaja por ligação de hidrogênio com os grupamentos hidroxilados da superfície dos sólidos.

4.2.3. Análise dos sólidos por espectroscopia vibracional no infravermelho

Os sólidos **Al-Si-H₂O**, **Al-Si** e **Al-Si-FePor** foram analisados por espectroscopia vibracional no infravermelho (Figura 30). No sólido **Al-Si-H₂O** (Fig. 30a) as bandas típicas esperadas para o composto alumino-silicato preparado aparecem na região de 1050 - 900 cm^{-1} e são referentes aos estiramentos das ligações Si-O. O estiramento da ligação Al-O aparece em 470 cm^{-1} [88]. Em 3500 cm^{-1} observa-se a presença da banda relativa à vibração da ligação O-H [16]. No sólido **Al-Si-H₂O** ainda observam-se bandas referentes a vibrações típicas do composto NH_4Cl (1400 e 3200 cm^{-1} referentes aos estiramentos da ligação N-H) [89], este sal é proveniente da reação entre o NH_4OH e o $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e permanece mesmo após a lavagem do sólido com água destilada. As bandas referentes ao NH_4Cl desaparecem após a calcinação do sólido a 300 °C (Fig. 30b) devido a fácil decomposição térmica deste sal [90].

As análises dos sólidos **Al-Si** (Fig. 30b) e **Al-Si-FePor** (Fig. 30c) apresentam as bandas relativas aos estiramentos do alumino-silicato. No sólido obtido pela imobilização da FePor não são observadas as bandas características do composto ferroporfirínico [Fe(TDFSP)] (espectro na região de infravermelho mostrado na Fig. 30d) devido às fortes intensidades das bandas do suporte inorgânico.

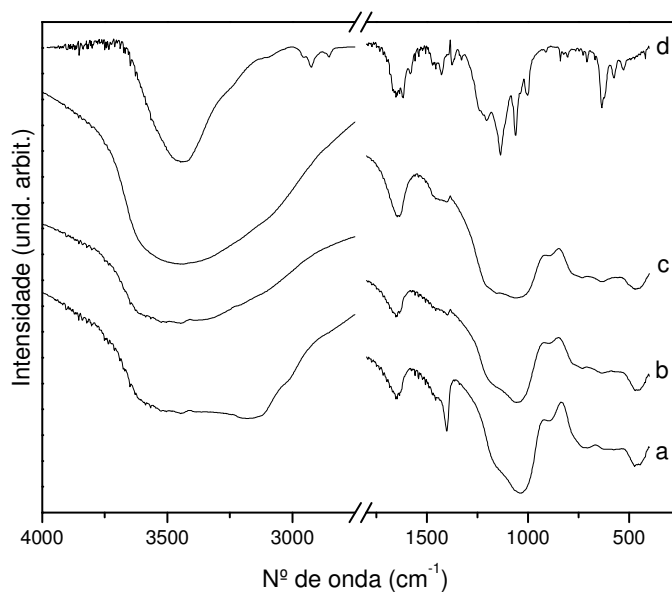


Figura 30 – Infravermelho realizado em pastilha de KBr dos sólidos, a) **Al-Si-H₂O**, b) **Al-Si** e c) **Al-Si-FePor** e d) **[Fe(TDFSPP)]**.

4.2.4. Análise dos sólidos por difração de raios X

Os difratogramas de raios X (Figura 31) dos sólidos **Al-Si-H₂O** (Fig. 31a), **Al-Si** (Fig. 31b) e **Al-Si-FePor** (Fig. 31c) apresentam um perfil característico de um sólido amorfo [41].

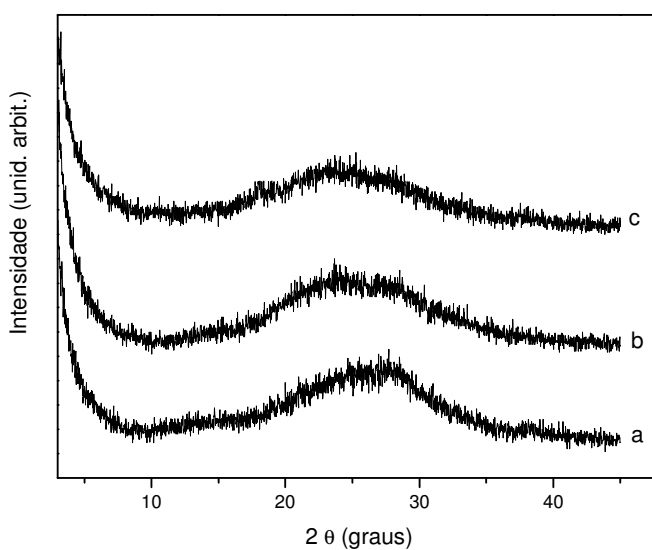


Figura 31 – Difração de raios X, a) **Al-Si-H₂O**, b) **Al-Si** e c) **Al-Si-FePor**.

Os difratogramas da Figura 31 exibem um halo amorfo presente na região de 20 a 30° (2θ), que é resultado da dispersão nos ângulos e distâncias de ligação entre as unidades básicas estruturais (silicatos e aluminatos) que destroem a periodicidade da estrutura e resultam em um material não cristalino. Não ocorre mudança no perfil da difração quanto se realiza a imobilização da ferroporfirina (Fig. 31c).

Espera-se que a imobilização do complexo ocorra na superfície do sólido.

4.2.5. Análise dos sólidos por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis

Através da análise de UV-Vis de sólido (Figura 32), pode-se comprovar a presença da ferroporfirina no sólido **Al-Si-FePor** (Fig. 32b) quando comparado ao espectro do sólido **Al-Si** (Fig. 32a).

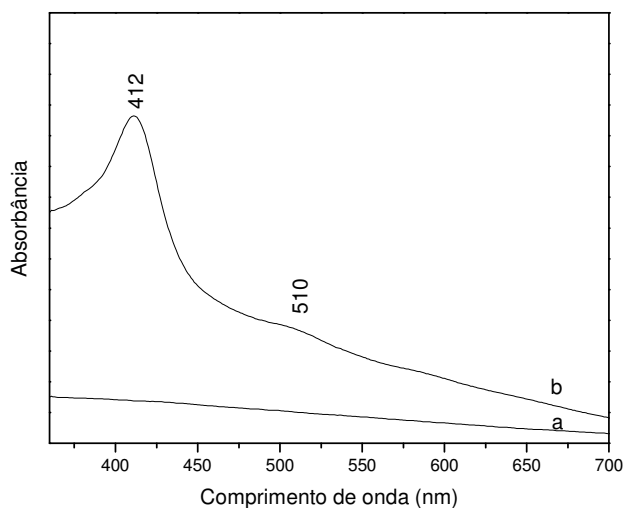


Figura 32 – Análise por UV-Vis de sólido (emulsão em Nujol), a) **Al-Si** e b) **Al-Si-FePor**.

No espectro do sólido **Al-Si-FePor** (Fig. 32b) observa-se a presença da banda Soret típica da metaloporfirina em 412 nm além da banda em 510 nm (bandas Q da ferroporfirina). A banda Soret da ferroporfirina em óleo mineral Nujol foi observada em 414 nm. Esta semelhança de posicionamento da banda Soret sugere que o anel porfirínico sofre pouca distorção ou outra modificação significativa quando imobilizada indicando que o processo de imobilização provavelmente ocorre na superfície do sólido, como já esperado [24, 26, 75].

Nos sólidos resultantes da imobilização de metaloporfirinas em diferentes compostos inorgânicos [24, 27] tem sido observado, freqüentemente, deslocamentos da banda Soret da metaloporfirina em solução para a região do infravermelho. Tais

deslocamentos têm sido atribuídos às interações do catalisador com o suporte, geralmente por processo de confinamento ou interações por forças atrativas fortes (como a eletrostática), que pode ocasionar distorções no anel do ligante [27]. No caso do sólido **Al-Si-FePor**, o suporte **Al-Si** parece ter natureza diferente, resultando em pouca distorção do macrocíclico imobilizado.

4.2.6. Análise dos sólidos por ressonância paramagnética eletrônica

Os sólidos obtidos foram caracterizados por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) (Figura 33). O alumino-silicato sintetizado **Al-Si-H₂O** (Fig. 33a) e seu composto calcinado **Al-Si** (Fig. 33b), não apresentaram sinal nos espectros de RPE (espectros silenciosos). Esta ausência de sinais confirma que o sólido está livre de espécies paramagnéticas oriundas dos reagentes de partida ou inseridas durante o processo de síntese. Frequentemente observa-se que, dependendo da pureza dos reagentes e rigor dos processos experimentais, algumas espécies paramagnéticas são observadas nos espectros dos produtos obtidos devido a grande sensibilidade da técnica de RPE.

Após a imobilização da ferroporfirina, o espectro de RPE do sólido resultante **Al-Si-FePor** (Fig. 33c), mostra o sinal em $g = 6,0$ característico de Fe(III) ($S = 5/2$), em simetria axial [14, 27], além do sinal em $g = 4,3$ referente à presença Fe(III) spin alto em simetria rômica [65]. Também é possível observar na região de $g = 2$ um pequeno sinal, apesar dele ser da ordem de intensidade do ruído [17]. Na Fig. 33d é apresentado o espectro de RPE típico da ferroporfirina [Fe(TDFSP)] pura no estado sólido. Observa-se a presença dos sinais característicos [24] de Fe(III), $S = 5/2$, em simetria axial em $g_{\perp} = 5,8$, e $g_{\parallel} = 2,0$.

Além disso, observa-se um sinal de pequena intensidade característico de Fe(III) rômico em $g = 4,3$, sugerindo que a ferroporfirina apresenta alguma presença de espécie contendo Fe(III) em simetria rômica [27]. A intensidade do sinal de Fe(III) rômico no sólido **Al-Si-FePor**, se comparado à intensidade observada para o mesmo sinal na ferroporfirina livre, sugere que no processo de imobilização parte da quantidade de ferroporfirina imobilizada apresenta-se distorcida no sólido, resultando no aparecimento do sinal em $g = 4,3$. No entanto, boa parte da ferroporfirina utilizada apresenta simetria axial, visto que o sinal em $g = 5,8$ continua com grande intensidade, comparativamente.

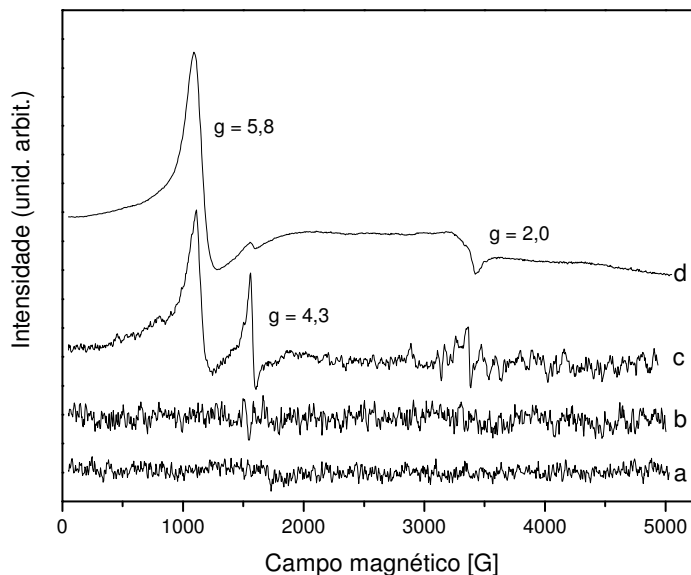


Figura 33 – Análise por ressonância paramagnética eletrônica, a) **Al-Si-H₂O**, b) **Al-Si** e c) **Al-Si-FePor**, d) **[Fe(TDFSPP)]**.

4.2.7. Análise dos sólidos por análise térmica

O comportamento térmico dos sólidos obtidos foi também investigado por análise térmica (TGA) e por sua respectiva derivada (DTG). O sólido **Al-Si-H₂O** (Figura 34) apresentou uma grande perda de massa (Curva a, Fig. 34-I) de cerca de 28,5 % referente à perda de espécies voláteis na faixa de temperatura analisada tais como solvente e água adsorvida. Tal comportamento era esperado devido ao fato do sólido **Al-Si-H₂O** ter sido tratado somente por secagem em estufa.

O sólido **Al-Si** (Figura 34-II), já previamente calcinado, apresentou uma perda de massa menor (18,4 % - Curva a, Fig. 34-II) se comparado ao sólido **Al-Si-H₂O**, devido a menor quantidade de solventes e água adsorvida, relativo ao prévio processo de calcinação. O pico em 425 °C na curva b (derivada da massa – Fig. 34-II) pode ser atribuída à perda de massa relacionada a desidroxilação de O-H terminais [41] (desidroxilação do suporte) que ocorrem na superfície do alumínio-silicato [39].

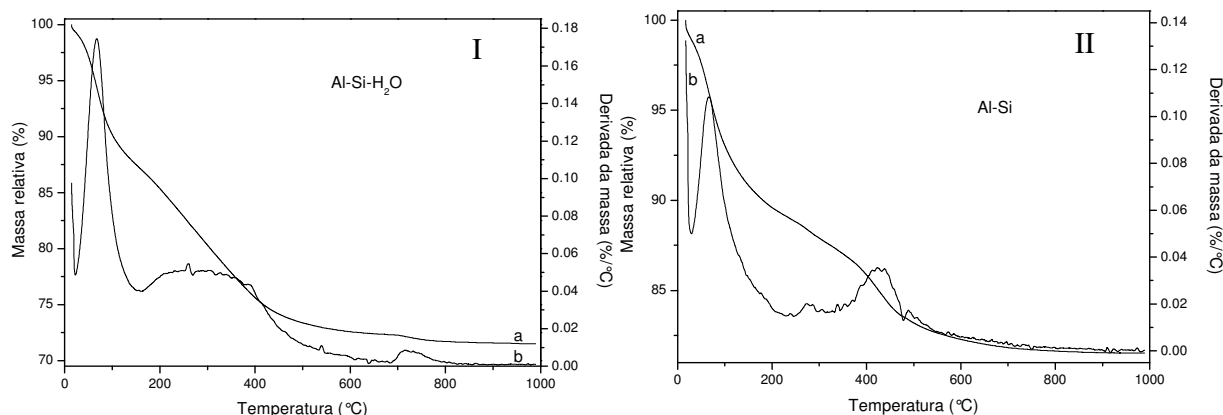


Figura 34 – Análise térmica dos sólidos (I) **Al-Si-H₂O** e (II) **Al-Si**; curva a) massa relativa (TGA), curva b) derivada da massa (DTG). Amostras analisadas ao ar.

A curva de TGA/DTG do sólido **Al-Si-FePor** (Figura 35) apresenta um comportamento semelhante ao do sólido **Al-Si**, mas neste caso, a perda de massa foi ligeiramente maior (Curva a, Fig. 35) (22,3 %). Tal aumento de perda de massa pode ser atribuído à perda de massa associada a ferroporfirina imobilizada neste sólido. A quantidade de ferroporfirina imobilizada no sólido e determinada através da análise do sobrenadante resultante das lavagens do sólido, é de aproximadamente 2 %. Sendo assim, além da perda da massa orgânica de ferroporfirina presente no sólido, provavelmente pode ocorrer a perda de solventes voláteis e água, que podem ter aderido no suporte durante o processo de imobilização, visto que o acréscimo de perda de massa foi superior a 2 %.

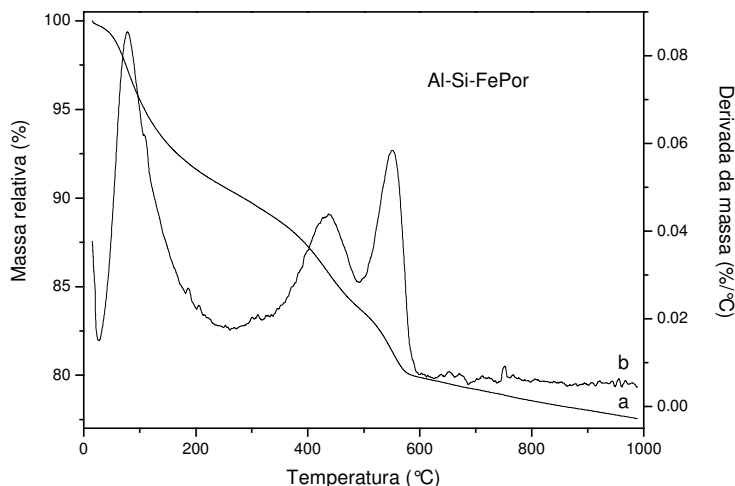


Figura 35 – Análise térmica do sólido **Al-Si-FePor**, curva a) massa relativa (TGA), curva b) derivada da massa (DTG). Amostra analisada ao ar.

A maior parte da matéria orgânica presente no sólido é eliminada até aproximadamente 250 °C. A curva b (Fig. 35) apresenta dois picos na região de 400 - 600 °C, o primeiro deles, em 435 °C é referente à perda dos grupamentos O-H terminais do suporte. O segundo pico em 550 °C é atribuído à oxidação de material orgânico ainda remanescente na amostra [14].

4.2.8. Investigação da atividade catalítica do sólido obtido pela imobilização de ferroporfirina em alumino-silicato

4.2.8.1. Oxidação do cicloocteno

A atividade catalítica do sólido **Al-Si-FePor**, foi investigada na reação de oxidação de cicloocteno ao epóxido (ciclooctenóxido) utilizando iodosilbenzeno como oxidante. Este substrato, um alceno cíclico de fácil oxidação, foi utilizado como substrato diagnóstico de atividade catalítica [26, 27] assim como já foi discutido anteriormente. Os resultados de catálise, para o tempo de 1 hora de reação, estão expressos na Tabela 14.

Tabela 14 – Resultados da catálise de epoxidação do cicloocteno por PhIO no tempo de 1 hora de reação¹.

Catalisador	Reação	Ciclooctenóxido / %
Al-Si-FePor	67	90
1ª reutilização	68	77
[Fe(TDFSPP)]	69	65
Controle: oxidante	70	10
Al-Si	71	15

¹ Condições de reação: relação molar 1:20:2000 (ferroporfirina:PhIO:substrato), T.A.. Rendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de oxidante.

A atividade catalítica do sólido **Al-Si-FePor** na oxidação do cicloocteno apresentou rendimento superior (Reação 67) a catálise homogênea utilizando a ferroporfirina em solução (Reação 69). O rendimento inferior da catálise homogênea em relação à heterogênea pode ser atribuído à baixa solubilidade da ferroporfirina aniônica no solvente de reação na catálise homogênea. No caso da catálise heterogênea, a solubilidade não interfere, visto estar o complexo imobilizado e o rendimento passa a refletir a real capacidade desta ferroporfirina de segunda geração, em ser um eficiente catalisador de oxidação, como é conhecido e relatado na literatura [5, 13, 17].

Na reutilização do sólido catalítico (Reação 68) observa-se também um bom rendimento, demonstrando que o catalisador preparado tem capacidade de reciclagem, o que não pode ser efetuado no caso da catálise homogênea. Não foi observada lixiviação do catalisador do suporte durante o processo de recuperação.

As reações controle (Reações 70 e 71) apresentaram baixos rendimentos, demonstrando que a atividade catalítica pode ser atribuída ao complexo imobilizado.

4.2.8.2. Oxidação do cicloexano

O sólido catalítico preparado também foi testado na reação de oxidação do cicloexano. Os resultados estão expressos na Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados da catálise de oxidação do cicloexano por PhIO para 1 hora de reação¹.

Catalisador	Reação	Cicloexanol / %	Cicloexanona / %
Al-Si-FePor	72	25	-
1ª reutilização	73	23	-
[Fe(TDFSPP)]	74	19	7
Controle: oxidante	75	< 1	< 1
Al-Si	76	< 1	< 1

¹ Condições de reação: relação molar 1:20:2000 (ferroporfirina:PhIO:substrato), T.A.. Rendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de oxidante.

Observa-se que utilizando o composto **Al-Si-FePor** (Reação 72) como catalisador na reação de oxidação do cicloexano, as reações apresentaram maior eficiência se comparado à catálise homogênea (Reações 74) e, diferentemente do que foi observado para o catalisador com o **HNZ**, seletividade para o álcool em lugar da cetona.

Os resultados catalíticos observados com esta ferroporfirina imobilizada no alumino-silicato amorfo sugerem um envolvimento de mecanismo clássico da formação da espécie catalítica ativa ($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$)^{•+} [4], sendo que a imobilização na superfície do alumino-silicato amorfo deve proporcionar uma interação mais efetiva entre catalisador, oxidante e substrato, não favorecendo a fuga de radicais no meio de reação. A superfície do alumino-silicato tende a ser mais uniforme e com menos irregularidades do que o esperado pra o **HNZ**. O conjunto de fatores reunidos no alumino-silicato favorece a seletividade para o cicloexanol.

Os rendimentos obtidos com o catalisador imobilizado na oxidação do cicloexano mostraram resultados que são ligeiramente inferiores a outros resultados já publicados na

literatura [17, 26], onde rendimentos de 55 % ou até 70 % para a produção do cicloexanol foram obtidos, entretanto, para estes catalisadores, ocorria também a formação de cicloexanona, diminuindo a seletividade dos sistemas. No caso do **Al-Si-FePor**, a seletividade para cicloexanol é excelente, sendo uma grande vantagem deste sólido. E, se comparado com a catálise industrial, onde apenas 4 % de rendimento é obtido na oxidação do cicloexano, o catalisador proposto aqui mostra-se muito mais eficiente.

Na reação de reutilização (Reação 73), o catalisador heterogêneo também apresentou resultados semelhantes à primeira utilização com formação de cicloexanol e nenhuma formação de cicloexanona. Finalmente, os resultados observados para as reações controle (Reações 75 e 76) novamente confirmam que a atividade catalítica observada para o sólido **Al-Si-FePor** pode ser atribuída à ferroporfirina imobilizada.

Foi realizado também um estudo da influência do tempo de reação sobre os rendimentos da catálise de oxidação do cicloexano (Figura 36).

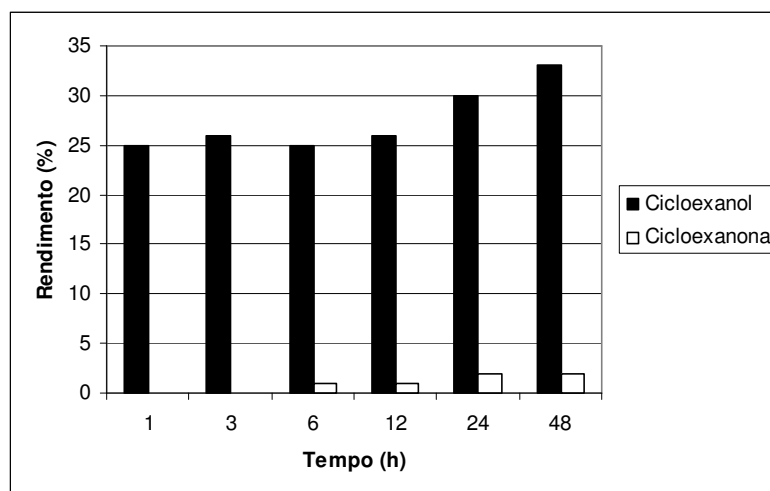


Figura 36 – Rendimento da catálise de oxidação do cicloexano com variação do tempo de reação.

Observou-se que a maioria da quantidade de produto formado é produzida na primeira hora de reação. Com o aumento do tempo de reação, o rendimento de catálise para cicloexanol sofre um leve aumento, sendo o maior rendimento obtido com 48 horas de reação (33 % de cicloexanol). Mesmo com este aumento de rendimento quando se passa de uma para 48 horas de reação, o ganho de rendimento não justifica o aumento de 48 vezes no tempo, sugerindo que perto de uma hora de reação o catalisador já apresenta sua máxima eficiência.

Tem sido observado muitas vezes que o aumento do tempo de reação em sistemas heterogêneos [24, 27] contribui significativamente para um aumento no rendimento da

reação. Em geral isso ocorre quando o sólido catalítico se organiza em camadas, ou é um sólido poroso, onde uma maior difusão de reagentes e produtos é favorecida pelo tempo [27].

Por outro lado, no caso da catálise homogênea, a maior parte do produto é formada nos primeiros minutos de reação [78], sendo que o aumento do tempo de reação resulta em pouca melhora de rendimento. O comportamento catalítico do sólido **Al-Si-FePor** une a vantagem de apresentar uma catálise rápida e eficiente, comparado aos sistemas catalíticos homogêneos, com a possibilidade da reutilização (característica dos catalisadores heterogêneos [20]), além de apresentar boa seletividade para o produto álcool. Ainda acerca do estudo sobre o efeito do tempo de reação, nota-se que a partir de 6 horas existe o aparecimento de pequena quantidade de ciclohexanona, sugerindo que pode existir uma oxidação do ciclohexanol formado.

4.2.8.3. Oxidação do heptano

Na Tabela 16 são apresentados os resultados obtidos para a oxidação do heptano. Este substrato (alcano linear) apresenta maior resistência à oxidação se comparado ao cicloexano [17].

Tabela 16 – Resultados da catálise de oxidação do heptano por PhIO para 1 hora de reação¹.

Sólido	Reação	Heptano /%									
		1- ol ²	2- ol ²	3- ol ²	4- ol ²	ol total	2- ona ³	3- ona ³	4- ona ³	ona total	ol/ona ⁴
Al-Si-FePor	77	-	10	11	2	23	-	11	-	11	1,9
1ª reutilização	78	-	7	7	1	15	-	8	-	8	1,9
[Fe(TDFSPP)]	79	-	25	-	-	25	-	12	-	12	2,1
Controle: oxidante	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al-Si	81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

¹ Condições de reação: relação molar 1:20:2000 (ferroporfirina:PhIO:substrato), T.A.. Rendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de oxidante. ² heptanol; ³ heptanona; ⁴ seletividade do heptanol total em relação à heptanona total.

Utilizando como catalisador o sólido **Al-Si-FePor** (Reação 77), a totalidade de álcool formado chegou à 23 %, o que se assemelha à quantidade de álcool formado na

reação homogênea (Reação 79). No entanto na reação homogênea observa-se somente a formação de 2-heptanol, já na catálise heterogênea observa-se uma maior distribuição de produtos sendo observada a formação de álcoois nas posições 2, 3 e 4. A produção de 3-heptanona manteve-se praticamente constantes nos dois sistemas catalíticos (heterogêneo e homogêneo).

Na tentativa de entender esta maior distribuição de produtos, pode-se inferir que a ferroporfirina imobilizada no alumino-silicato pode apresentar uma menor restrição para o acesso do substrato apolar nas vizinhanças da ferroporfirina e da espécie catalítica ativa [75], visto que, ao ser imobilizada, o efeito das cargas negativas do anel porfirínico pode ficar minimizado e o substrato (menos polar) pode se aproximar de espécie catalítica de uma forma menos seletiva. Já na catálise homogênea, a regio-seletividade para oxidação do heptano na posição C-2 pode refletir um acesso restrito do substrato às espécies catalíticas ativas formadas no centro metálico, devido aos substituintes SO_3^- volumosos e carregados presentes na ferroporfirina [75]. Como a imobilização ocorreu preferencialmente na superfície do suporte, os resultados de catálise sugerem que a formação de um ambiente favorável à oxidação seletiva do alceno linear não ocorreu.

Diferentes resultados na oxidação do heptano já foram anteriormente obtidos em nosso grupo com a utilização de outros suportes, como, por exemplo, nanotubos de caulinita [17], onde foi possível observar uma seletividade para heptanol (71 % de heptanol (posições 2 e 3) e nenhuma formação de heptanona) com altos rendimentos de catálise. Embora os resultados relatados aqui de rendimentos catalíticos para a oxidação do heptano sejam inferiores ao de outros sistemas porfirínicos homogêneos e heterogêneos [17, 26], este catalisador ainda apresenta a vantagem da reutilização (Reação 78).

As reações controle (Reações 80 e 81) também efetuadas para este substrato também confirmam que a atividade catalítica observada pode ser atribuída a ferroporfirina.

Para o heptano, assim como realizado para o cicloexano, foi também investigada a influência do tempo na ação catalítica de oxidação do **Al-Si-FePor** (Figura 37).

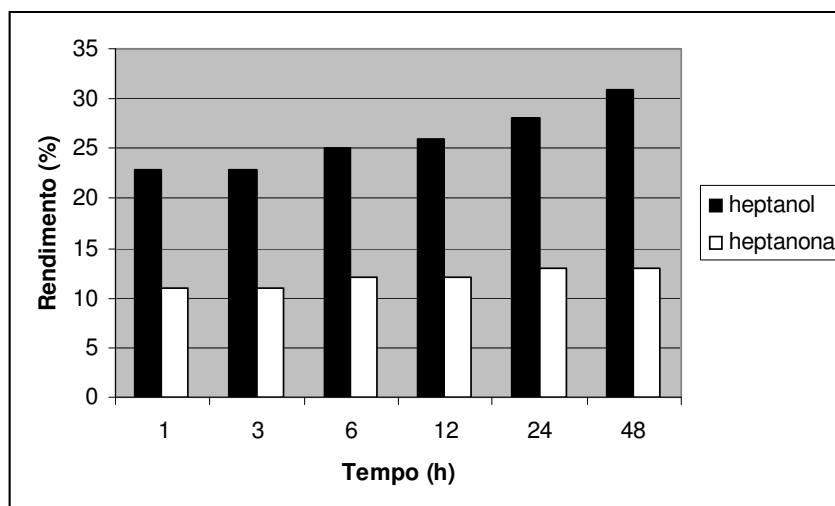


Figura 37 – Rendimento da catálise de oxidação do heptano com variação do tempo de reação.

Pelos valores totais de heptanol e heptanona formados observa-se um gradual, mas lento, aumento nos rendimentos da reação em função do tempo. Para o maior tempo de reação (48 horas) o rendimento máximo obtido foi de 31 % de heptanol (2, 3 e 4 heptanol) e 13 % de heptanona (3-heptanona). Para este substrato, foi observado um comportamento similar ao observado para o cicloexano: a maioria do produto parece ser formada na primeira hora de reação.

Os resultados catalíticos observados com o composto resultante da imobilização desta ferroporfirina no alumino-silicato amorfo sugere um envolvimento de mecanismo clássico da formação da espécie catalítica ativa ($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$)^{•+} [4], com subsequente abstração de um hidrogênio da ligação C-H presente no substrato e formação da nova espécie [$\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-OH} + \text{R}^{\bullet}$] [66], com a transferência do grupamento OH ao radical formado pelo substrato. Tal comportamento contrasta com o comportamento catalítico observado para o composto resultante da imobilização de ferroporfirinas no **HNZ**. Diferentemente do alumino-silicato amorfo, os resultados catalíticos com os hidroxissais sugeriram o envolvimento de uma o mecanismo radicalar como já discutido.

5. Conclusão

O suporte hidroxinitrato de zinco (**HNZ**) foi preparado através do método de co-precipitação em pH controlado e caracterizado por várias técnicas que confirmaram a estrutura e composição esperada para o sólido.

O processo de imobilização de ferroporfirinas aniônicas sob agitação magnética de uma solução etanólica em temperatura ambiente mostrou-se favorável, obtendo-se boas taxas de imobilização dos complexos no suporte **HNZ**.

A metodologia de imobilização das ferroporfirinas utilizando um sistema sob refluxo não mostrou resultados satisfatórios, visto que a temperatura contribuiu para a transformação do suporte em óxido de zinco.

Os catalisadores suportados obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas que sugerem que a imobilização do complexo ocorreu na superfície do suporte. Apesar de se trabalhar com o composto lamelar como suporte, nenhuma evidência foi obtida da intercalação dos complexos entre as lamelas do **HNZ**.

Os sólidos sintetizados mostraram atividade catalítica frente à oxidação de diferentes substratos orgânicos por iodossilbenzeno como, por exemplo, a que foi observada para o cicloocteno. Uma interessante seletividade para cicloexanona foi observada na catálise de oxidação do cicloexano. Quanto ao substrato heptano, foi observada nas reações de oxidação uma seletividade para heptanol, com maior rendimento para 3-heptanol.

Os resultados catalíticos apresentados sugerem o envolvimento de um mecanismo de reação que segue uma via radicalar para a catálise com cicloexano, onde o controle da espécie catalítica ativa pode ser dificultado pela superfície irregular do suporte e pela estrutura cíclica do substrato, fato que não ocorre para o heptano, um alceno linear. Tais fatos foram reforçados pelos estudos envolvendo a ferroporfirina [Fe(TDFSP)] imobilizada em óxido de zinco, onde os resultados da oxidação do cicloexano apresentaram uma seletividade para cicloexanol, comprovando a influência da estrutura do suporte na seletividade da catálise.

O meio solvente da reação, quando se utilizam os catalisadores imobilizados no **HNZ**, também contribui para que ocorra uma maior seletividade para cicloexanona, ao se utilizar 1,2-dicloroetano a seletividade para cicloexanona diminui, se comparada ao sistema inicial com acetonitrila e diclorometano.

Reações efetuadas na presença de uma armadilha para radicais (*tert*-butanol) sugerem que o mecanismo para a oxidação do cicloexano segue uma rota radicalar.

Os catalisadores suportados apresentaram também boa eficiência catalítica quando reutilizados nas reações de oxidação para os três substratos estudados.

Segundo nosso conhecimento, trata-se da primeira vez que este sólido é pesquisado como suporte de catalisadores de reações de oxidação, principalmente envolvendo metaloporfirinas. Esta proposta de obtenção de catalisadores suportados pode ser interessante, visto que este sólido é barato, de fácil obtenção e dependendo de sua composição química mostrar interessantes seletividades.

Os resultados catalíticos obtidos com este suporte mostram como o suporte pode modificar o comportamento catalítico de uma determinada espécie levando então ao planejamento racional de diferentes catalisadores imobilizados em diferentes suportes inorgânicos adequados e diversificados, para futura utilização na obtenção de produtos diferenciados.

Além dos hidroxissais, neste trabalho um alumino-silicato amorfo também foi explorado como suporte inorgânico para a imobilização de ferroporfirinas. O sólido foi sintetizado pelo método da co-precipitação e caracterizado pelas técnicas disponíveis. Este composto, assim como o hidroxissal, apresenta-se também adequado à imobilização de metaloporfirinas. Foi obtida uma boa taxa de imobilização da ferroporfirina aniônica no suporte sintetizado através do processo de imobilização utilizando um sistema de agitação e refluxo. Por se tratar de um sólido robusto do ponto de vista da sua obtenção, inércia e resistência a ataques oxidativos, é um sólido suporte sempre a ser considerado para diferentes famílias de catalisadores.

O sólido obtido na imobilização de uma ferroporfirina aniônica foi caracterizado por diversas técnicas que sugeriram que o complexo apresenta-se imobilizado na superfície do grão do alumino-silicato.

O sólido obtido mostrou-se eficiente nas reações de oxidação dos substratos orgânicos cicloocteno, cicloexano e heptano, com bons rendimentos de catálise para a epoxidação do cicloocteno e para a oxidação do cicloexano, além de rendimentos satisfatórios para a oxidação do heptano.

Observou-se boa seletividade para álcool na catálise utilizando-se como substrato o cicloexano. Comportamento este semelhante ao observado em catálise homogênea utilizando ferroporfirinas, mas, no entanto, diferente do observado para a catálise heterogênea utilizando hidroxissais.

Observou-se que o aumento do tempo de reação na catálise de oxidação do cicloexano e do heptano, de uma hora para 48 horas, por exemplo, não provoca um significativo aumento do rendimento da reação para o sólido catalítico estudado aqui. O catalisador parece apresentar sua máxima eficiência por volta da primeira hora de reação, sendo isto uma grande vantagem, pois uma maior quantidade de reações, com bons rendimentos, podem ser realizadas em um menor tempo.

Os resultados de reutilização do catalisador mostraram ser este sólido viável em processos de recuperação e reuso do catalisador heterogêneo. Pouca perda de eficiência catalítica para os três substratos utilizados foi observada.

De um modo geral, os processos de reutilização dos catalisadores, tanto com a utilização dos suportes **HNZ** ou do alumino-silicato amorfo, tende a baratear os custos de produção e utilização destes sólidos, além de ser uma alternativa promissora para uma futura utilização comercial. Outro ponto importante que surge como uma perspectiva a ser alcançada é a da questão ambiental e sustentável na utilização da catálise, onde um direcionamento para uma visão envolvendo a *química verde* deve ser levado em consideração, para fundamentar e iniciar estudos nesta perspectiva, a utilização de oxidantes mais ambientalmente corretos, como o caso do peróxido de hidrogênio, ou reações envolvendo fluxo contínuo (diminuição na utilização de solventes), são vertentes que devem nortear os trabalhos envolvendo metaloporfirinas e seus sistemas catalíticos, contribuindo para uma maior economia de recursos e melhorias ambientais e sociais.

6. Referências bibliográficas

- 1- D. Mansuy, C. R. Chimie 10 (2007) 392.
- 2- K. S. Suslick, The Porphyrin Handbook, K. Kadish, K. Smith, R. Guillard, Eds., Academic Press, New York (1999).
- 3- A. J. Appleton, S. Evans, J. R. L. Smith, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 281 (1995).
- 4- J. T. Groves, J. Inorg. Biochem. 100 (2006) 434.
- 5- F. Bedioui, Coord. Chem. Rev. 144 (1995) 39.
- 6- J. R. L. Smith, P. R. Sleath, J. Chem. Soc., Perkin Trans 2 1009 (1982).
- 7- B. Meunier, E. Guilmet, M. E. Carvalho, R. Poilblanc, J. Am. Chem. Soc. 106 (1984) 668.
- 8- P. Battioni, J. P. Renaud, F. Bartoli, M. R. Artiles, M. Fort, D. Mansuy, J. Am. Chem. Soc. 110 (1998) 8462.
- 9- B. Meunier, A. Sorokin, Acc. Chem. Res. 30 (1997) 470.
- 10- J. S. Lindsey, J. Org. Chem. 54 (1987) 827.
- 11- P. Rothmund, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 2010.
- 12- A. Adler, F. R. Longo, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 3145.
- 13- D. Dolphin, T. G. Traylor, L. Y. Xie, Acc. Chem. Res. 30 (1997) 251.
- 14- S. Nakagaki, F. L. Benedito, F. Wypych, J. Mol. Catal. A: Chem. 217 (2004) 121.
- 15- R. Song, A. Robert, J. Bernadou, B. Meunier, Inorg. Chim. Acta 272 (1998) 228.
- 16- K. S. Suslick, P. Bhyrappa, J. H. Chou, M. E. Kosal, S. Nakagaki, D. W. Smithenry, S. R. Wilson, Acc. Chem. Res. 38 (2005) 285.
- 17- S. Nakagaki, G. S. Machado, M. Halma, A. A. S. Marangon, K. A. D. F. Castro, N. Mattoso, F. Wypych, J. Catal. 242 (2006) 110.
- 18- S. Nakagaki, F. Wypych, J. Coll. Interf. Sci. 315 (2007) 142.
- 19- S. Nakagaki, A. R. Ramos, F. L. Benedito, P. G. Peralta-Zamora, A. J. G. Zarbin, J. Mol. Catal. A :Chem. 185 (2002) 203.
- 20- A. M. Machado, F. Wypych, S. M. Drechsel, S. Nakagaki, J. Coll. Interf. Sci. 254 (2002) 158.
- 21- M. Halma, F. Wypych, S. M. Drechsel, S. Nakagaki, J. Porp. Phthal. 6 (2002) 502.
- 22- F. Wypych, G. A. Budniak, M. Halma, S. Nakagaki, J. Coll. Int. Sci. 264 (2003) 203.
- 23- S. Nakagaki, M. Halma, A. Bail, G. G. C. Arízaga, F. Wypych, J. Coll. Interf. Sci. 281 (2004) 417.
- 24- S. Nakagaki, K. A. D. F. Castro, G. S. Machado, M. Halma, S. M. Drechsel, F. Wypych, J. Braz. Chem. Soc. 17 (2006) 1672.
- 25- S. Nakagaki, A. S. Mangrich, F. Wypych, Inorg. Chim. Acta 254 (1997) 213.

- 26- G. S. Machado, K. A. D. F. Castro, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 283 (2008) 99.
- 27- M. Halma, A. Bail, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 243 (2006) 44.
- 28- Y. Iamamoto, Y. M. Idemori, Y.M., S. Nakagaki, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 99 (1995) 187.
- 29- S. Nakagaki, F. Wypych, M. Halma, F. L. Benedito, G. R. Friedermann, A. Bail, G. S. Machado, S. M. Drechsel, *Met. Mat. Proc.* 17 (2005) 363.
- 30- F. L. Benedito, S. Nakagaki, A. A. Saczk, P. G. Peralta-Zamora, M. C. M. Costa, *Appl. Catal. A Gen.* 250 (2003) 1.
- 31- G. G. C. Arízaga, K. G. Satyanarayana, F. Wypych, *Sol. State Ion.* 178 (2007) 1143.
- 32- G. G. C. Arízaga, *Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, (2004).*
- 33- M. Xue, R. Chitrakar, K. Sakane, K. Ooi, S. Kobayashi, M. Ohnishi, A. Doi, *J. Sol. State Chem.* 177 (2004) 1624.
- 34- C. Henrist, K. Traina, C. Hubert, G. Toussaint, A. Rulmont, R. Cloots, *J. Crys. Grow.* 254 (2003) 176.
- 35- E. L. Crepaldi, J. B. Valim, *Quim. Nova* 21 (1998) 300.
- 36- M. Rajamathi, P. V. Kamath, *Inter. J. Inorg. Mat.* 3 (2001) 901.
- 37- M. Meyn, K. Beneke, C. Lagaly, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 1209.
- 38- S. Carlino, *Sol. State Ion.* 98 (1997) 73.
- 39- L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33.
- 40- K. Okada, T. Tomita, Y. Kameshima, Y. Atsuo, K. J. D. Mackenzie, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1307.
- 41- K. J. Ciuffi, E. J. Nassar, L. A. Rocha, Z. N. Rocha, S. Nakagaki, G. Mata, R. Tujillano, M. A. Vicente, S. A. Korili, A. Gil, *App. Catal. A: Gen.* 319 (2007) 153.
- 42- M. J. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R. G. Bell, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 191.
- 43- B. R. Cook, T. J. Reinert, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7281.
- 44- B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, Editora John Wiley e Sons Inc., NY, (1992).
- 45- S. Nakagaki, C. R. Xavier, A. J. Wosniak, A. S. Mangrich, F. Wypych, M. P. Cantão, I. Denicoló, L. T. Kubota, *Coll. Surf. A*, 168 (2000) 261.
- 46- D. R. Leanord, J. R. Lindsay-Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* (1991) 25.
- 47- J. M. Thomas, R. Haja, G. Sankar, R. G. Bell, *Nature* 398 (1999) 227.
- 48- R. M. Hanson, *Chem. Rev.* 91 (1991) 437.
- 49- B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* 103 (2003) 2457.
- 50- T. G. Traylor, F. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6201.
- 51- T. G. Traylor, S. Tsuchiya, Y. S. Byrn, C. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 2775.
- 52- D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Ed. Pergamon Press, New York (1988).

- 53- W. Stählin, H. R. Oswald, *Acta Cryst.* B26 (1970) 860.
- 54- T. Biswick, W. Jones, A. Pacula, E. Serwicka, J. Podobinski, *J. Sol. Sta. Chem.* 180 (2007) 1171.
- 55- S. P. Newman, W. Jones, *J. Sol. Sta. Chem.* 148 (1999) 26.
- 56- Mercury, Ver. 1.4.1, Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge CB2 1EZ, United Kingdom.
- 57- M. Halma, K. A. D. F. Castro, C. Taviot-Gueho, V. Prévot, C. Forano, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Catal.* 257 (2008) 233.
- 58- S. Music, D. Dragcevic, S. Popovic, *J. Alloys Comp.* 429 (2007) 242.
- 59- G. G. C. Arizaga, A. S. Mangrich, F. Wypych, *J. Coll. Inter. Sci.* 320 (2008) 238.
- 60- H. Kameyama, H. Suzuki, A. Amano, *Chem. Let.* (1988) 1117.
- 61- L. R. Milgrom, *The Colours of Life*, Ed. Oxford University Press, New York, p. 93 (1997).
- 62- M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* 6 (1961) 138.
- 63- W. W. Kalisch, M. O. Senge, *Tetra. Let.* 37 (1996) 1183.
- 64- V. Schünemann, A. X. Trautwein, I. M. C. M. Rietjens, M. G. Boersma, C. Veeger, D. Mandon, R. Weiss, K. Bahl, C. Colapeitro, M. Piech, R. N. Austin, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 4901.
- 65- C. Piovezan, K. A. D. F. Castro, S. M. Drechsel, S. Nakagaki, *App. Cat. A: Gen.* 28 (2005) 293.
- 66- 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, *Coll. Surf. A*, 275 (2006) 27.
- 67- W. Nam, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 522.
- 68- J. T. Groves, T. E. Nemo, R. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1032.
- 69- J. P. Collman, H. Tanaka, R. T. Hembre, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3689.
- 70- M. Fontecave, D. Mansuy, *Tetra.* 40 (1984) 4297.
- 71- P. Inchley, J. R. Lindsay-Smith, R. J. Lower, *New J. Chem.* 13 (1989) 669.
- 72- R. Davydov, T. M. Makris, V. Kofman, D. E. Werst, S. G. Sligar, B. M. Hoffamn, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 1403.
- 73- K. Auclair, Z. Hu, D. M. Little, P. R. Ortiz de Montellano, J. T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 6020.
- 74- M. Newcomb, R. N. Shen, Y. Lu, M. J. Coon, P. F. Hollenberg, D. A. Kopp, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 6879.
- 75- M. A. Martinez-Lorente, P. Battioni, W. Klemis, J. F. Bartoli, D. Mansuy, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 113 (1996) 343.
- 76- S. Nakagaki, C. R. Xavier, A. J. Wosniak, A. S. Mangrich, F. Wypych, M. P. Cantão, I.

- Denicolo, L. T. Kubota, *Coll. Surf. A: Phys. Eng. Asp.* 168 (2000) 261.
- 77- J. R. L. Smith, Y. Iamamoto, F. S. Vinhado, *J. Mol. Catal. A: Chem* 252 (2006) 23.
- 78- Y. Iamamoto, M. D. Assis, K. J. Ciuffi, H. C. Sacco, L. Iwamoto, A. J. B. Melo, O. R. Nascimento, C. M. C. Prado, *J. Mol. Catal A: Chem.* 109 (1996) 189.
- 79- CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th ed. 2009.
- 80- T. M. El-Morsi, M. M. Emara, H. M. H. Abd El Bary, A. Abd-El-Aziz, K. J. Friesen, *Chemos.* 47 (2002) 343.
- 81- L. N. Andrade, N. Bizaia, B. L. Caetano, M. L. A. Silva, W. R. Cunha, A. A. S. Filho, P. S. Calefi, E. J. Nassar, J. K. Bastos, K. J. Ciuffi, *Catal. Commun.* 10 (2009) 669.
- 82- R. Trujillano, M. A. Vicente, V. Rives, S. A. Korili, A. Gil, K. J. Ciuffi, E. J. Nassar, *Microp. Mesop. Mat.* 117 (2009) 309.
- 83- K. A. Hislop, J. R. Bolton, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 3119.
- 84- S. Lee, R. Raja, K. D. M. Harris, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, G. Sankar, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 1520.
- 85- L. B. Luo, D. Y. Han, Y. Wu, X. Y. Song, H. L. Chen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1998) 1709.
- 86- M. N. Schuchmann, C. Sonntag, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 780.
- 87- A. G. S. Prado, A. A. Sales, R. M. Carvalho, J. C. Rubim, C. Airoidi, *J. Non-Crys. Sol.* 333 (2004) 61.
- 88- L. Bi, J. Y. Feng, *J. Lum.* 121 (2006) 95.
- 89- K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compouds, Part. A*, Ed. Wiley Inter Science, New York, p. 192 (1997).
- 90- D. F. Shriver, P. W. Atkins, *Química Inorgânica*, Ed. Bookman, p. 65 (2003).