GUILHERME SIPPEL MACHADO

DESENVOLVIMENTO DE SÓLIDOS DESTINADOS À CATÁLISE HETEROGÊNEA A PARTIR DA INTERAÇÃO DE METALOPORFIRINAS E SUPORTES INORGÂNICOS PARA REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE ALCENOS, ALCANOS E CORANTES ORGÂNICOS

CURITIBA

2013

GUILHERME SIPPEL MACHADO

DESENVOLVIMENTO DE SÓLIDOS DESTINADOS À CATÁLISE HETEROGÊNEA A PARTIR DA INTERAÇÃO DE METALOPORFIRINAS E SUPORTES INORGÂNICOS PARA REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE ALCENOS, ALCANOS E CORANTES ORGÂNICOS

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor 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
2013

TERMO DE APROVAÇÃO

DESENVOLVIMENTO DE SÓLIDOS DESTINADOS À CATÁLISE HETEROGÊNEA A PARTIR DA INTERAÇÃO DE METALOPORFIRINAS E SUPORTES INORGÂNICOS PARA REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE ALCENOS, ALCANOS E CORANTES ORGÂNICOS

por

GUILHERME SIPPEL MACHADO

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

Orientadora: Prof.ª Dr.ª Shirley Nakagaki
Dep. de Química – UFPR

Prof.ª Dr.ª Marilda das Dores Assis
Dep. de Química - USP/RP

Prof. Dr. Sérgio de Paula Machado
Inst. de Química - UFRJ

Prof. Dr. Fabio Souza Nunes
Dep. de Química – UFPR

Prof.ª Dr.ª Giovana Gioppo Nunes
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 28 de junho de 2013.

“Quem, pois, Me confessar diante dos homens, Eu também o confessarei diante do Meu Pai que está nos céus”.

Mateus 10. 32

"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 permitir ter um relacionamento com Ele através da obra redentora de Jesus Cristo na cruz, 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 Profª. Drª. Sueli Maria Drechsel (*in memoriam*) pela agradável convivência, por todo apoio no laboratório durante quase nove anos e pelas valiosas sugestões e contribuições ao trabalho, com a correção dos relatórios parciais.

Ao Prof. Dr. Fabio Souza Nunes pela convivência e apoio durante também quase nove anos, e por ter aceitado participar das minhas bancas de qualificação e de tese.

À Profª. Drª. Giovana Gioppo Nunes por ter aceitado participar de minhas bancas de qualificação e de tese e pela agradável convivência durante vários anos.

Ao Prof. Dr. Márcio Perez de Araújo por ter aceitado participar de minha banca de qualificação, contribuindo de forma significativa para a conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora por ter aceitado participar de minha banca de qualificação e contribuído grandemente com o trabalho envolvendo as reações de degradação/descoramento de corantes orgânicos.

À Profª. Drª. Marilda das Dores Assis e ao Prof. Dr. Sergio de Paula Machado por terem aceitado participar da banca de defesa desta tese.

Ao Prof. Dr. Flavio Massao Matsumoto por ter aceitado participar como suplente da defesa desta Tese e por todo apoio e convivência durante vários anos.

À doutoranda e amiga Kelly Aparecida Dias de Freitas Castro pela convivência e anos de trabalho, por toda ajuda, colaboração e disposição para ajudar.

À minha amiga Matilte Halma por toda ajuda no laboratório durante a iniciação científica e o mestrado, pela agradável companhia (inclusive na França) e pelas conversas agora via e-mail ou sms.

Ao meu amigo Clovis Piovesan pela convivência e por todo o ensinamento passado durante os primeiros anos de minha iniciação científica.

À amiga e doutoranda Geani Maria Ucoski Alberti pela ajuda e ensinamentos transmitidos acerca da porfirina metalada com manganês, e pela convivência.

Aos meus amigos Ana Cristina Trindade Cursino, Angela Cristina Raimondi, Dayane Mey Reis, Erika Cristina Zago, Fabiana Hitomi Ono Ishiruji, Fabio da Silva Lisboa, Fernanda Fernandes Moreira, Julio Cesar da Rocha, Maria da Graça Moraes Braga Martin, Kátia Cristina Molgero Westrup, Silvana Teresinha Castaman, Vannia Cristina dos Santos e Vitor Hugo Cardoso Verzenhassi pela convivência dentro e fora do laboratório.

À amiga e técnica do laboratório de Química Inorgânica Paula Zangaro dos Santos por toda ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho, pela agradável convivência e amizade.

Ao Gregório Guadalupe Carbajal Arizaga pelas contribuições fundamentais ao desenvolvimento da linha de pesquisa sobre hidroxissais lamelares.

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 Omar José de Lima, ambos da Universidade de Franca, pela realização das análises térmicas e de área superficial.

Ao Deonir Agustini, à Rosângela Borges Freitas e à Vera Regina Fontana Piontike 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: Ana Carolina Cons Bacilla, Angela Silva, Ariana Rodrigues Antonangelo, Camila Anchau Wegermann, Fernando Coffaci, Gabriel Kaetan Baio Ferreira, João Felipe Stival, Karen Mary Mantovani e Talita Malewschik.

Aos colegas do Laboratório de Química do Estado Sólido da Universidade Federal do Paraná pela inestimável colaboração para desenvolvimento deste trabalho e pela convivência.

A todos os professores, funcionários e colegas do departamento de química da Universidade Federal do Paraná.

Ao Ralf Denis Peters e à Patrícia Raquel Heirichs Peters pela amizade, interesse no meu trabalho acadêmico, convivência e exemplo de pessoas, de caráter, de missionários e de fé.

Ao Matheus Negri e à Juliana Armstrong Machado Negri pela amizade, companheirismo, convivência e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho e nos demais momentos da vida.

Aos “amigos-irmãos”: Anderson Nikkel, André Nikkel, Daniel Rogalski, Douglas Berg, Douglas Laubenstein, Francis Raldi Storck, Gabriel Reikdal Vargas, Heide Koop,

Jhonas Campos, Johann Wiens, Luciano Rafael Fröese, Marília Nikkel, Matheus Ernani Twardowski, Silvia Lais Hamm, Yury Benedetti, aos Boldt (Lis, Paola, Renato e Thiago), aos Buhr (Cecília, João, Rebeca e Tania), aos Klassen de Oliveira (Irene, Victor, Viviane e William), aos Nunes (Flavio, Lucas e Pedro) e aos Winter (Helga e João).

Zu meine Deutschlehrerin Renate Heirichs für die Freundschaft und Koexistenz.

Aos amigos de “ontem, hoje e sempre”: André Barros de Luna, Danielle Martins de Lima, Elaine de Lima Shintcovsk, 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 meus afilhados David S. Harder e Eliel D. Corrêa.

A todos meus alunos da Escola Bíblica Dominical e do acampamento do Bethel, pela oportunidade de poder conhecê-los e de aprender (muito mais do que ensinar) sempre com cada um.

A toda a galera do basquete de quarta-feira à noite (e agora de sexta-feira também) pela convivência e parceria.

A todos os adolescentes do ATOS (Adolescentes Tementes e Obedientes ao Senhor) pelos momentos de comunhão, descontração, aprendizagem e crescimento, e em especial à piazada do meu PG (Daniel Baida, Luciano Rocha, Ricardo Junior, Tiago Strafit, Thiago Pires).

A todos meus amigos que estão em Imbituva-PR, Palmeira-PR e Piçarras-SC pelos momentos de descontração e de comunhão.

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..... viii
RESUMO..... xi
ABSTRACT..... xii
Informações para leitura da Tese..... xiii

Introdução geral..... 1
1. Modelagem sintética de sistemas biológicos..... 1
1.1. Síntese e estrutura de porfirinas..... 3
1.2. Catálise e suportes inorgânicos..... 8
1.3. Catálise e Química Verde..... 9
2. Aplicações de catalisadores obtidos pela imobilização de metaloporfirinas em sólidos inorgânicos..... 11
2.1. Epoxidação de alcenos..... 11
2.2. Oxidação de alcanos..... 12
2.3. Oxidações de interesse ambiental..... 13

Objetivos..... 16
1. Objetivos gerais..... 16
2. Objetivos específicos..... 16

Materiais e métodos..... 18
1. Reagentes, solventes e equipamentos..... 18
2. Métodos de caracterização..... 20
2.1. Difratometria de raios X (DRX) de pó..... 20
2.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), com transformada de Fourier..... 20
2.3. Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis (amostras sólidas e em solucão)..... 20
2.4. Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)..... 21
2.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)..... 21
2.6. Análise térmica (TGA)..... 22
2.7. Propriedades texturais..... 22
3. Estudo da atividade catalítica de oxidação..... 22

4. Estudo da atividade catalítica de degradação de corantes orgânicos..... 24
5. Síntese, sulfonação e metalação de porfirinas..... 25
5.1. Síntese das porfirinas base livre [H_2(TDFPP)], [H_2(TCFPP)] e [H_2(TDCPP)..... 25
5.2. Sulfonação das porfirinas base livre [H_2(TDFPP)], [H_2(TCFPP)] e [H_2(TDCPP)]. 26
5.3. Metalação das porfirinas base livre aniônicas [H_2(TDFSPP)], [H_2(TCFSPP)] e [H_2(TDCSPP)] com íons Fe (III)..... 27
5.4. Metalação da porfirina base livre catiônica [H_2(TMPyP)] com íons Mn (III)..... 28
6. Demais procedimentos utilizados..... 29
6.1. Determinação da absortividade molar (ε) dos sólidos metaloporfirínicos..... 29
6.2. Síntese do oxidante iodosilbenzeno (PhIO)..... 30
6.3. Determinação da concentração das soluções de peróxido 30 % (padronização)..... 30

Referências bibliográficas – Introdução Geral e Materiais e Métodos..... 31

Capítulo 1: Hidroxissais lamelares..... 36

Introdução geral..... 37
1. Compostos lamelares..... 37
1.1. Hidroxissais..... 37
1.2. Óxidos de alta pureza derivados de hidroxissais lamelares..... 40

Capítulo 1: Parte 1 - Ferroporfirinas imobilizadas em hidroxicloreto de zinco e investigação da atividade catalítica na oxidação de substratos orgânicos..... 41
1. Experimental..... 41
1.1. Síntese do suporte hidroxicloreto de zinco..... 41
1.2. Imobilização de ferroporfirinas no **HCZ**..... 41
2. Resultados e discussão..... 42
2.1. Imobilização de ferroporfirinas em **HCZ**..... 42
2.1.1. Determinação da quantidade de ferroporfirinas imobilizadas no **HCZ**..... 42

2.1.2. Difratometria de raios X..... 44
2.1.3. Espectroscopia vibracional de infravermelho..... 46
2.1.4. Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis em amostra sólida..... 47
2.1.5. Ressonância paramagnética eletrônica..... 49
2.2. Investigação da atividade catalítica de oxidação dos sólidos obtidos pela imobilização de ferroporfirinas em **HCZ**..... 51
2.2.1. Cicloocteno..... 51
2.2.2. Cicloexano..... 55
2.2.3. *n*-Heptano..... 60
3. Considerações finais: Capítulo 1 – Parte 1..... 65

Capítulo 1: Parte 2 - Imobilização de ferroporfirinas em óxido de zinco obtido pela decomposição hidrotérmica do hidroxinitrato de zinco: catalisadores para reações heterogêneas de oxidação de substratos e corantes orgânicos..... 67
1. Experimental..... 67
1.1. Metaloporfirinas imobilizadas em óxidos de alta pureza derivados de hidroxissais lamelares..... 67
2. Resultados e discussão..... 67
2.1. Caracterização dos sólidos obtidos pela imobilização de ferroporfirinas em **ZnO** preparado *in situ* pela decomposição hidrotérmica do **HNZ**..... 67
2.1.1. Determinação da quantidade de ferroporfirinas imobilizadas em **ZnO**..... 67
2.1.2. Microscopia eletrônica de transmissão..... 69
2.1.3. Difratometria de raios X..... 72
2.1.4. Espectroscopia vibracional de infravermelho..... 73
2.1.5. Ressonância paramagnética eletrônica..... 76
2.1.6. Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis em amostra sólida..... 77
2.2. Investigação da atividade catalítica de oxidação dos sólidos obtidos pela imobilização de ferroporfirinas em **ZnO**..... 79
2.2.1. Cicloocteno..... 79
2.2.2. Cicloexano..... 81
2.2.3. *n*-Heptano..... 83

2.3. Investigação da atividade catalítica dos sólidos obtidos pela imobilização de ferroporfirinas em óxido de zinco (**ZnO**) frente a degradação de um corante orgânico..... 86

3. Considerações finais: Capítulo 1 – Parte 2..... 98

Referências bibliográficas – Capítulo 1..... 100

Capítulo 2: Argilomineral Haloisita..... 106

Introdução geral..... 107

1. Argilominerais..... 107

1.1. Grupo da caulinita e o argilomineral haloisita..... 107

1.1.1. Tratamento térmico dos argilominerais caulinita e haloisita..... 110

Capítulo 2: Parte 1 - Investigação da imobilização de ferroporfirina aniônica em meta-caulinita e meta-haloisita e estudo da atividade catalítica de oxidação de substratos orgânicos..... 111

1. Experimental..... 111

1.1. Obtenção de meta-caulinita e meta-haloisita a partir dos respectivos argilominerais naturais..... 111

1.2. Imobilização de ferroporfirina aniônica em meta-caulinita e meta-haloisita..... 111

2. Resultados e discussão..... 112

2.1. Caracterização dos sólidos obtidos pela tentativa de imobilização de ferroporfirina aniônica em meta-caulinita e meta-haloisita..... 112

2.1.1. Determinação da quantidade de imobilização de ferroporfirina em meta-caulinita e meta-haloisita..... 112

2.1.2. Difratometria de raios X..... 114

2.1.3. Espectroscopia vibracional de infravermelho..... 115

2.1.4. Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis em amostra sólida..... 117

2.1.5. Propriedades texturais..... 118

2.1.6. Análise térmica..... 120

2.1.7. Microscopia eletrônica de transmissão..... 121
2.2. Investigação da atividade catalítica heterogênea de oxidação do sólido **FeMhalo**..... 123
2.2.1. Cicloocteno..... 123
2.2.2. Cicloexano..... 125
2.2.3. *n*-Heptano..... 127
2.2.4. Estudo da seletividade do catalisador **FeMhalo** frente à dois substratos..... 130
3. Considerações finais: Capítulo 1 – Parte 1..... 131

Capítulo 2: Parte 2 - Imobilização de duas metaloporfirinas distintas em um mesmo suporte, e investigação da atividade catalítica de oxidação de substratos orgânicos..... 133
1. Experimental..... 133
1.1. Imobilização de duas metaloporfirinas em haloisita natural..... 133
2. Resultados e discussão..... 134
2.1. Caracterização do argilomineral por microscopia eletrônica de transmissão..... 134
2.2. Imobilização de duas metaloporfirinas em haloisita natural..... 134
2.3. Difratometria de raios X..... 138
2.4. Espectroscopia vibracional de infravermelho..... 139
2.5. Propriedades texturais..... 140
2.6. Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis em amostra sólida..... 141
2.7. Investigação da atividade catalítica dos sólidos preparados pela imobilização de metaloporfirinas em haloisita natural..... 143
2.7.1. Cicloocteno..... 143
2.7.2. Cicloexano..... 145
2.7.3. *n*-Heptano..... 149
2.7.4. Investigação da possibilidade de formação de dímeros da ferroporfirina [Fe(TDFSPP)]..... 151
2.8. Investigação da atividade catalítica do sólido **Mn-Halo** frente à degradação do corante orgânico Verde Brilhante..... 156
3. Considerações finais: Capítulo 2 – Parte 2..... 160

Referências bibliográficas – Capítulo 2..... 162

Conclusões finais..... 167

Anexos..... 174

Anexo 1: Tratamento cinético de reações catalíticas..... 175

1. Cinética química..... 175

1.1. Lei de velocidade de primeira ordem..... 176

1.2. Lei de velocidade de segunda ordem..... 178

1.3. Reações de pseudo-primeira ordem..... 180

2. Exemplo de tratamento cinético das reações expressas no trabalho de tese..... 180

3. Referências bibliográficas do Anexo 1..... 183

Anexo 2: Outros trabalhos desenvolvidos durante o doutorado..... 184

Parte 1: Síntese de hidroxinitrato de cobalto e investigação do sólido como catalisador no descoramento de corante orgânico..... 184

1. Introdução: Hidróxido de cobalto (Parte 1)..... 184

2. Materiais e métodos (Parte 1)..... 184

2.1. Síntese do hidroxinitrato de cobalto..... 185

2.2. Investigação da atividade catalítica do hidroxissal lamelar de cobalto na reação de descoramento do corante orgânico Verde Brilhante (VB)..... 185

3. Resultados e discussão (Parte 1)..... 186

3.1. Análise do sólido..... 186

3.1.1. Difratometria de raios X..... 186

3.1.2. Espectroscopia vibracional de infravermelho..... 188

3.1.3. Análise térmica..... 188

3.2. Investigação do hidroxissal lamelar de cobalto como catalisador na reação de descoramento do corante orgânico Verde Brilhante (VB)..... 190

3.2.1. Recuperação do catalisador após o uso..... 195

4. Considerações finais (Parte 1)..... 196

Parte 2: Síntese de hidroxinitrato de cobre e óxido de cobre: tentativa de utilização como catalisadores para reações diversas..... 197

5. Materiais e métodos (Parte 2)..... 196
5.1. Preparação de hidroxinitrato de cobre e de óxido de cobre..... 196
6. Resultados e discussão (Parte 2)..... 197
6.1. Preparação de hidroxinitrato de cobre e de óxido de cobre..... 197
7. Considerações finais do Anexo 2 (Parte 2)..... 201

Parte 3: Intercalação de dodecilsulfato de sódio em hidroxissais lamelares e tentativas de reações de esfoliação..... 203
8. Introdução (Parte 3)..... 203
9. Materiais e métodos (Parte 3)..... 204
9.1. Esfoliação de hidroxissais lamelares..... 204
10. Resultados e discussão (Parte 3)..... 205
10.1. Esfoliação de hidroxissais lamelares..... 205
11. Considerações finais do Anexo 2 (Parte 3)..... 207
12. Referências bibliográficas do Anexo 2..... 208

ABREVIATURAS UTILIZADAS

DRX: Difração de raios X de pó

DTG: Análise térmica derivada

[Fe(TDFSPP)] = $[Fe(TDFSPP)]^{3-}$: ânion [5,10,15,20 - tetrakis - (2,6-difluor-3-sulfonatofenil) - 21H, 23H - porfirinato ferro III]

[Fe(TCFSPP)] = $[Fe(TCFSPP)]^{3-}$: ânion [5,10,15,20 - tetrakis - (2-cloro-6-flúor-3-sulfonatofenil) - 21H, 23H - porfirinato ferro III]

[Fe(TDCSPP)] = $[Fe(TDCSPP)]^{3-}$: ânion [5,10,15,20 - tetrakis - (2,6-dicloro-3-sulfonatofenil) - 21H, 23H - porfirinato ferro III]

Halo: Argilomineral haloisita

HNCo: Hidroxinitrato de cobalto

HNC: Hidroxinitrato de cobre

HCZ: Hidroxicloreto de zinco

HNZ: Hidroxinitrato de zinco

IV: Infravermelho

MET: Microscopia eletrônica de transmissão

Mhalo: Meta-haloisita

[Mn(TMPyP)] = $[Mn(TMPy)]^{5+}$: cátion [5,10,15,20 - tetrakis – (1-metil-4-piridilporfirinato) manganês (III)]

PhIO: Iodosilbenzeno

RPE: Ressonância paramagnética eletrônica

TGA: Análise termogravimétrica

Unid. Arbit.: Unidades arbitrárias

UV-Vis: Ultravioleta–Visível

VB: Corante orgânico Verde Brilhante

Observações:

1) Para simplificação, nas porfirinas e metaloporfirinas carregadas, os contra-íons e cargas serão omitidos no texto deste trabalho.

2) Número de *turnover*: Razão entre a quantidade molar do produto formado em uma reação pela quantidade molar de catalisador utilizada.

3) Å = 10^{-10} nm.

ÍNDICE DE FIGURAS

Introdução geral. Objetivos. Materiais e Métodos.

Figura 1: Esquema representativo do centro ativo do Citrocromo P-450 (Ferroprotoporfirina IX)..... 2

Figura 2: 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..... 3

Figura 3: Estrutura representativa básica de um anel porfirínico com dois átomos de hidrogênio no centro (porfirina base livre)..... 3

Figura 4: Esquema representativo das estruturas porfirínicas: 1ª, 2ª e 3ª gerações [18]. X = grupamento eletronegativo ou volumoso..... 5

Figura 5: Representações esquemáticas de: a) espécies catalíticas ativas de reações de oxidação envolvendo metaloporfirinas com centros de ferro ou manganês; b) desativação de metaloporfirinas via dimerização por pontes μ-oxo e b) destruição de metaloporfirinas pelo ataque (representado pela seta) de uma espécie catalítica ativa à um complexo não ativado..... 7

Figura 6: Estrutura de um epóxido simples: o óxido de etileno..... 11

Figura 7: Estrutura dos metalomacrocíclicos porfirínicos utilizados: meso – tetra difluorsulfonatofenil porfirina (H_2(TDFSPP)), meso – tetra diclorosulfonatofenil porfirina (H_2(TDCSPP)), meso – tetra clorofluorsulfonatofenil porfirina (H_2(TCFSPP)) e meso – tetra metil-piridil porfirina (H_2(TMPyP))..... 16

Figura 8: Estrutura representativa do corante VB..... 24

Figura 9: Representação esquemática das etapas de síntese das porfirinas base livre [H_2(TDFPP)], [H_2(TCFPP)] e [H_2(TDCPP)]..... 26

Figura 10: Sulfonação das porfirinas base livre [H_2(TDFPP)], [H_2(TCFPP)] e [H_2(TDCPP)] gerando as porfirinas aniônicas [H_2(TDFSPP)], [H_2(TCFSPP)] e [H_2(TDCSPP)]..... 27

Figura 11: Esquema representativo do processo de metalação das porfirinas base livre aniônicas [H_2(TDFSPP)], [H_2(TCFSPP)] e [H_2(TDCSPP)] com íons Fe (III)..... 28

Figura 12: Esquema representativo do processo de metalação da porfirina base livre catiônica [H_2(TMPyP)] com íons Mn (III)..... 29

Capítulo 1: Hidroxissais lamelares

Figura 1: Estrutura do hidroxinitrato de zinco [1,7]: a) vista lateral e b) vista superior da lamela..... 38
Figura 2: Estrutura do hidroxicloreto de zinco (**HCZ**) [3,10]: a) vista lateral e b) vista superior da lamela. 39
Figura 3: Representação esquemática da imobilização das ferroporfirinas aniônicas no suporte inorgânico **HCZ**. Esquema elaborado utilizando o programa *Mercury®* [36]..... 44
Figura 4: Difratogramas de raios X dos sólidos a) **HCZ**, b) **FeDF-HCZ**, c) **FeCF-HCZ** e d) **FeDC-HCZ**..... 45
Figura 5: Espectros de infravermelho obtidos em pastilha de KBr dos sólidos a) **HCZ**, b) **FeDF-HCZ**, c) **FeCF-HCZ**, d) **FeDC-HCZ** e e) [Fe(TDCSPP)]..... 47
Figura 6: Medidas de espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis de sólido (amostras diretamente inseridas no compartimento para UV-Vis de sólido do equipamento) para os compostos: a) **HCZ**, b) **FeDF-HCZ**, c) **FeCF-HCZ** e d) **FeDC-HCZ**..... 48
Figura 7: Espectros de ressonância paramagnética eletrônica dos compostos: a) **HCZ**, b) **FeDF-HCZ**, c) **FeCF-HCZ**, d) **FeDC-HCZ**, e) [Fe(TDFSPP)], f) [Fe(TCFSPP)] e g) [Fe(TDCSPP)]..... 50
Figura 8: Representação esquemática de um possível tipo de distorção rômbica..... 51
Figura 9: Reação de oxidação do cicloocteno por iodosilbenzeno (PhIO) na presença de um catalisador..... 52
Figura 10: Estrutura do PhIO..... 52
Figura 11: Reação de oxidação do cicloexano por PhIO na presença de um catalisador..... 55
Figura 12: Mecanismo para a reação de catálise de oxidação do cicloexano utilizando ferroporfirinas [48,49]..... 58
Figura 13: Reação de oxidação do heptano por PhIO na presença de um catalisador..... 61
Figura 14: Representação esquemática da imobilização de ferroporfirinas em **ZnO** obtido *in situ* pela decomposição hidrotérmica do **HNZ**..... 69

Figura 15: Microscopia eletrônica de transmissão dos sólidos: a) **HNZ** e b) **ZnO** puro (sem a presença de ferroporfirinas) obtido pela decomposição térmica em solução aquosa do **HNZ**..... 70
Figura 16: Sistema cristalino ortorrômbico..... 70
Figura 17: Microscopia eletrônica de transmissão dos sólidos: a) **FeDF-ZnO**, b) **FeCF-ZnO** e c) **FeDC-ZnO**..... 71
Figura 18: Difratometria de raios X dos sólidos: a) **HNZ**, b) **FeDF-ZnO**, c) **FeCF-ZnO**, d) **FeDC-ZnO** e e) **ZnO**..... 72
Figura 19: Espectros de infravermelho obtidos em pastilha de KBr dos sólidos: a) **FeDF-ZnO**, b) **FeCF-ZnO**, c) **FeDC-ZnO**, d) **ZnO** e e) **HNZ**..... 74
Figura 20: Espectros de infravermelho em pastilha de KBr dos sólidos: a) [Fe(TDFSPP)], b) [Fe(TCFSPP)] e c) [Fe(TDCSPP)]..... 75
Figura 21: Espectros de ressonância paramagnética eletrônica dos sólidos: a) **ZnO**, b) **FeDF-ZnO**, c) **FeCF-ZnO** e d) **FeDC-ZnO**. (Obs. Espectro c possui ampliação de 10 vezes na região indicada pelo retângulo. O espectro a, com a mesma ampliação (dado não mostrado), permanece com perfil de sistema silencioso (ausência de sinais))..... 77
Figura 22: Medidas de espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis de sólido (amostras diretamente inseridas no compartimento para UV-Vis de sólido do equipamento) para os compostos: a) **ZnO**, b) **FeDF-ZnO**, c) **FeCF-ZnO** e d) **FeDC-ZnO**..... 78
Figura 23: Esquema representativo da ação fotocatalítica de um semicondutor. 90
Figura 24: Acompanhamento por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis da reação de descoramento do corante VB na condição 1:5000:100 (catalisador:oxidante:corante), utilizando H_2O_2 como oxidante e o catalisador **FeDF-ZnO**..... 93
Figura 25: Esquema representativo de alguns subprodutos da reação de degradação oxidativa/descoramento do corante orgânico Verde Brilhante [96] na presença de um catalisador, utilizando H_2O_2 como agente oxidante..... 93
Figura 26: Reação de oxidação radicalar do *terc*-butanol..... 94
Figura 27: Comparação entre o total de descoramento das soluções de VB na condição de relação de quantidade de matéria catalisador:oxidante:corante de 1:5000:10 no tempo de 30 minutos..... 97
Figura 28: Comparação entre o total de descoramento das soluções de VB na condição de relação de quantidade de matéria catalisador:oxidante:corante de 1:5000:50 no tempo de 1 hora..... 97

Figura 29: Comparação entre o total de descoramento das soluções de VB na condição de relação de quantidade de matéria catalisador:oxidante:corante de 1:5000:100 no tempo de 3 horas..... 98

Capítulo 2: Argilomineral Haloisita

Figura 1: Exemplos (micrografias) de uma estrutura tabular típica de cristais de caulinita e um tubo de haloisita..... 108
Figura 2: Localização geográfica da Baía Matauri (ao norte), na Nova Zelândia... 109
Figura 3: Representação esquemática da obtenção de meta-haloisita e da imobilização da ferroporfirina aniônica no suporte..... 114
Figura 4: Difratogramas de raios X dos sólidos: a) caulinita natural, b) haloisita natural, c) meta-caulinita, d) meta-haloisita e e) **FeMhalo**.(onde * = cristobalita e ° = quartzo)..... 115
Figura 5: Espectros de infravermelho em pastilha de KBr dos sólidos: a) caulinita natural, b) haloisita natural, c) meta-caulinita, d) meta-haloisita e e) **FeMhalo**..... 116
Figura 6: Medidas de espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis de sólido (em emulsão de óleo Nujol®) dos compostos a) meta-haloisita e b) **FeMhalo**..... 118
Figura 7: Análise térmica da haloisita natural; curva a) massa relativa (TGA), curva b) derivada da massa (DTG). Amostra analisada em fluxo de N_2 (g)..... 120
Figura 8: Análise térmica da meta-haloisita: curva a) massa relativa (TGA), curva b) derivada da massa (DTG). Amostra analisada em fluxo de N_2 (g)..... 121
Figura 9: Resultados da análise por microscopia eletrônica de transmissão dos sólidos: a) haloisita natural, b) meta-haloisita e c) **FeMhalo**..... 122
Figura 10: Esquema representativo da catálise de oxidação do *n*-heptano por a) uma metaloporfirina aniônica em reação homogênea, favorecimento da oxidação da posição 2 da cadeia carbônica e b) metaloporfirina aniônica imobilizada em um suporte sólido, com minimização dos efeitos dos substituintes aniônicos devido à interação com o sólido e exposição do sítio catalítico ativo, com condução de oxidação menos seletiva das posições da cadeia carbônica [57]..... 129
Figura 11: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da haloisita natural (a e b)..... 134

Figura 12: Esquema representativo da imobilização de duas diferentes metaloporfirinas na mesma haloisita juntamente com imagens obtidas na análise de microscopia eletrônica de transmissão da haloisita natural (à esquerda) e do sólido **FeMn-Halo** (à direita)..... 136

Figura 13: Difratogramas de raios X dos sólidos: a) haloisita natural, b) **Fe-Halo**, c) **Mn-Halo** e d) **FeMn-Halo**..... 138

Figura 14: Espectros de infravermelho em pastilha de KBr dos sólidos: a) haloisita natural, b) **Fe-Halo**, c) **Mn-Halo**, d) **FeMn-Halo**, e) [Fe(TDFSPP)] e f) [Mn(TMPyP)]..... 139

Figura 15: Medidas de espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis de sólido (em emulsão de óleo Nujol®) dos compostos a) haloisita natural, b) **Fe-Halo**, c) **Mn-Halo** e d) **FeMn-Halo**..... 142

Figura 16: Acompanhamento cinético da reação de oxidação do cicloexano catalisada pelo composto **FeMn-Halo**..... 147

Figura 17: Espectros de ressonância paramagnética eletrônica da ferroporfirina [Fe(TDFSPP)H_4]Cl: a) amostra sólida e b) após a parcial solubilização em uma solução acidificada de acetonitrila:diclorometano. Espectros registrados à 77 K.. 153

Figura 18: Espectroscopia UV-Vis em etanol da ferroporfirina **FePor-H:** a) antes da adição de ácido e b) com a adição de gotas de uma solução diluída de ácido clorídrico..... 155

Figura 19: Espectroscopia UV-Vis na mistura de solventes acetonitrila:diclorometano (1:1, vol:vol) da ferroporfirina **FePor-H:** a) antes da adição de ácido e b) com a adição de gotas de uma solução diluída de ácido clorídrico..... 155

Figura 20: Reação de descoramento do corante VB utilizando H_2O_2 como oxidante e o catalisador **Mn-Halo** na proporção em quantidade de matéria 1:5000:50 (catalisador:H_2O_2:VB)..... 159

Figura 21: Comparação entre o total de descoramento das soluções de VB nas condições investigadas após 24 horas de reação..... 160

Anexo 1

Figura 1: Comportamento do consumo do reagente A durante o processamento de uma reação de primeira ordem, com o aparecimento do produto..... 177

Figura 2: Gráfico ln [A] em função do tempo para uma reação de primeira ordem..... 177

Figura 3: Comportamento do consumo do reagente A durante o processamento 179

de uma reação de segunda ordem, com o aparecimento do produto.....

Figura 4: Gráfico 1/[A] em função do tempo para uma reação de segunda ordem..... 179

Figura 5: Gráfico de regressão linear com os valores expressos na Tabela 1, Reação 1..... 182

Figura 6: Gráfico de regressão linear com os valores expressos na Tabela 1, Duplicata da Reação 1..... 182

Anexo 2

Figura 1: Síntese de hidroxinitrato de cobalto (**HNCo**) pelo contato de uma solução aquosa de nitrato de cobalto com uma atmosfera básica de amônia..... 186

Figura 2: Difratograma de raios X do sólido sintetizado contendo a fase α (hidroxinitrato de cobalto) e a fase β (hidróxido de cobalto (*))..... 187

Figura 3: Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do hidroxissal de cobalto sintetizado..... 188

Figura 4: Análise térmica do hidroxinitrato de cobalto (**HNCo** – fase α); curva a) massa relativa (TGA), curva b) derivada da massa (DTG). Amostra analisada ao ar (presença de O_2 (g))..... 189

Figura 5: Comparação entre o total de descoramento das soluções de VB nas condições empregadas nesta etapa do trabalho em tempos determinados..... 192

Figura 6: Acompanhamento por espectroscopia eletrônica no UV-Vis da reação de descoramento do corante VB utilizando H_2O_2 como oxidante e o catalisador hidroxinitrato de cobalto (**HNCo**)..... 193

Figura 7: Difratometria de raios X do hidroxinitrato de cobalto: a) antes da reação catalítica de descoramento e b) recuperado após a reação. * Fase β..... 195

Figura 8: Difratogramas de raios X dos sólidos a) **HNC** e b) **CuO**..... 198

Figura 9: Espectros de infravermelho em pastilha de KBr dos sólidos a) **HNC** e b) **CuO**..... 199

Figura 10: Espectros de ressonância paramagnética eletrônica dos sólidos a) **HNC** e b) **CuO**..... 200

Figura 11: Análise térmica dos sólidos (I) **HNC** e (II) **CuO**; curva a) massa relativa (TGA), curva b) derivada da massa (DTG). Amostras analisadas ao ar..... 201

Figura 12: Difratogramas de raios X dos sólidos a) **ZnDDS**. Para as letras b), c) e d), respectivamente, **ZnDDS** aquecido à 50 °C, 100 °C e 150°C..... 205

Figura 13: Difratogramas de raios X dos sólidos a) **DDS** puro, b) hidroxicloreto de zinco, c) **ZnDDS** e d) **ZnDDS** esfoliado em água..... 207

ÍNDICE DE TABELAS

Introdução geral

Tabela 1: Reagentes e solventes utilizados..... 18
Tabela 2: Pequenos equipamentos e acessórios utilizados..... 19

Capítulo 1: Hidroxissais lamelares

Tabela 1: Percentagem de imobilização de ferroporfirinas no suporte **HCZ**..... 43
Tabela 2: Oxidação do cicloocteno catalisada por ferroporfirinas e **FePor-HCZ** utilizando PhIO como oxidante em 1 hora de reação..... 53
Tabela 3: Oxidação do cicloexano catalisada por ferroporfirinas e **FePor-HCZ** utilizando PhIO como oxidante em 1 hora de reação..... 56
Tabela 4: Oxidação do *n*-heptano catalisada por ferroporfirinas e **FePor-HCZ**, utilizando PhIO como oxidante em 1 hora de reação..... 62
Tabela 5: Resultados comparativos para a oxidação do *n*-heptano com as ferroporfirinas aniônicas imobilizadas nos suporte **HCZ** e **HNZ** [9] na primeira utilização dos catalisadores..... 63
Tabela 6: Percentagem de imobilização de ferroporfirinas em **ZnO**..... 68
Tabela 7: Oxidação do cicloocteno catalisada por ferroporfirinas e **FePor-ZnO**, utilizando PhIO como oxidante em 1 hora de reação..... 79
Tabela 8: Oxidação do cicloexano catalisada por ferroporfirinas e **FePor-ZnO**, utilizando PhIO como oxidante em 1 hora de reação..... 82
Tabela 9: Oxidação do *n*-heptano catalisada por ferroporfirinas e **FePor-ZnO**, utilizando PhIO como oxidante em 1 hora de reação..... 84
Tabela 10: Resultados da reação de oxidação do corante VB por H_2O_2 utilizando os catalisadores suportados em **ZnO** na presença de luz ambiente... 87
Tabela 11: Resultados da reação de oxidação do corante VB por H_2O_2 utilizando os catalisadores suportados em **ZnO** na ausência de luz ambiente... 89
Tabela 12: Resultados da reação de oxidação do corante VB por H_2O_2 na presença de uma armadilha para radicais (*terc*-butanol), na ausência de luz ambiente, na proporção em quantidade de matéria de 1:5000:10 (catalisador:H_2O_2:VB)..... 95

Capítulo 1: Argilomineral Haloisita

Tabela 1: Percentagem de imobilização da ferroporfirina [Fe(TDFSPP)] em suporte meta-haloisita e meta-caulinita..... 112

Tabela 2: Análises texturais dos sólidos haloisita natural, meta-haloisita e **FeMhalo**..... 119

Tabela 3: Oxidação do cicloocteno catalisada por ferroporfirina e **FeMHalo**, utilizando PhIO como oxidante em 1 hora de reação..... 123

Tabela 4: Oxidação do cicloexano catalisada por ferroporfirina e **FeMhalo**, utilizando PhIO como oxidante em 1 hora de reação..... 125

Tabela 5: Oxidação do *n*-heptano catalisada por ferroporfirina e **FeMhalo**, utilizando PhIO como oxidante em 1 hora de reação..... 128

Tabela 6: Estudo da oxidação simultânea de cicloexano e *n*-heptano utilizando o catalisador **FeMhalo** em uma mesma reação..... 130

Tabela 7: Percentagem de imobilização de metaloporfirinas na haloisita natural..... 135

Tabela 8: Análises texturais dos sólidos obtidos..... 141

Tabela 9: Oxidação do cicloocteno catalisada por **M-Halo**, utilizando PhIO como oxidante em 1 hora de reação..... 143

Tabela 10: Oxidação do cicloexano catalisada por **M-Halo**, utilizando PhIO como oxidante em 1 hora de reação..... 145

Tabela 11: Oxidação do *n*-heptano catalisada por **M-Halo**, utilizando PhIO como oxidante em 1 hora de reação..... 149

Tabela 12: Resultados da reação de oxidação do corante VB por H_2O_2 utilizando o catalisador **Mn-Halo** na ausência de luz ambiente..... 157

Conclusões finais

Tabela 1: Comparação dos resultados obtidos com os catalisadores preparados na presente Tese e utilizados na reação de epoxidação do cicloocteno..... 170

Tabela 2: Comparação dos resultados obtidos com os catalisadores preparados na presente Tese e utilizados na reação de oxidação do cicloexano..... 171

Tabela 3: Comparação dos resultados obtidos com os catalisadores preparados na presente Tese e utilizados na reação de oxidação do cicloexano..... 172

Tabela 4: Comparação dos resultados obtidos com os catalisadores preparados na presente Tese e utilizados na reação de descoramento do corante Verde Brilhante..... 172

Anexo 1

Tabela 1: Resultados da reação de descoramento do corante Verde Brilhante (VB) utilizando o catalisador **FeDC-ZnO**, na condição 1:5000:50 (cataliador:H_2O_2:VB), na ausência de luz ambiente..... 181

Anexo 2

Tabela 1: Reagentes e solventes utilizados (Parte 1)..... 185
Tabela 2: Resultados da reação de oxidação do corante VB por H_2O_2 utilizando o catalisador **HNCo**..... 190
Tabela 3: Reagentes e solventes utilizados (Parte 2)..... 197
Tabela 4: Reagentes e solventes utilizados (Parte 3)..... 204

RESUMO

Neste trabalho foram utilizados diferentes suportes inorgânicos para a imobilização de metaloporfirinas, com posterior estudo da atividade catalítica frente à oxidação de diferentes substratos orgânicos (cicloocteno, cicloexano e *n*-heptano) e à degradação oxidativa (descoramento) do corante orgânico Verde Brilhante (VB). Primeiramente, com relação aos suportes envolvendo hidroxissais lamelares, uma família de ferroporfirinas aniônicas foi imobilizada no hidroxicloreto de zinco (**HCZ**), e também em óxido de zinco (**ZnO**) de alta pureza obtido pela decomposição hidrotérmica do hidroxinitrato de zinco (**HNZ**), os compostos obtidos foram caracterizados por diversas técnicas que confirmaram a obtenção dos sólidos e a imobilização das ferroporfirinas. Os sólidos foram empregados na reação de oxidação dos diferentes substratos orgânicos, gerando bons rendimentos de catálise e seletividade para álcool no caso dos alcanos. Os materiais sintetizados utilizando o **ZnO** como suporte também foram empregados na reação de oxidação do corante VB com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), sendo que as reações catalisadas apresentaram valores de constante de velocidade (k') maiores do que as reações controle em todas as condições investigadas, além de uma melhor eficiência nas reações de descoramento. Também foram reportados os resultados das tentativas de imobilização de uma ferroporfirina aniônica nos suportes meta-caulinita e meta-haloisita, e apenas para a meta-haloisita foi observada a imobilização. O sólido obtido foi caracterizado e investigado como catalisador na reação de oxidação dos substratos orgânicos, com bons rendimentos e números de *turnover*, e, adicionalmente, com manutenção da eficiência catalítica nas reações de reutilização quando o cicloocteno foi empregado como substrato. Outra etapa do trabalho diz respeito à imobilização simultânea de duas diferentes metaloporfirinas, uma ferroporfirina aniônica e uma manganesporfirina catiônica, em um mesmo suporte inorgânico, o argilomineral haloisita natural, este sólido foi caracterizado por diversas técnicas que comprovaram a imobilização dos dois complexos no suporte, sendo aplicado em sequência na catálise de oxidação dos substratos orgânicos, apresentando bons resultados catalíticos e um possível efeito co-catalítico entre as duas metaloporfirinas na oxidação do cicloexano. Finalmente, a manganesporfirina catiônica [Mn(TMPyP)] foi imobilizada em haloisita e o sólido obtido empregado na reação de descoramento do corante VB, três condições de reação foram investigadas e em todas as reações catalisadas foram observados aumentos nos valores de k' das reações catalisadas em relação às reações controle.

ABSTRACT

In this work different inorganic supports for metalloporphyrins immobilization were prepared, with posterior study of the catalytic activity in oxidation reactions of organic substrates (cyclooctene, cyclohexane and *n*-heptane) and in the oxidative degradation (bleaching) of the Brilliant Green (BG) dye. Firstly, with relation to the supports involving the layered hydroxide salts, an anionic iron (III) porphyrin family was immobilized on zinc hydroxide nitrate (**ZHC**) and also on zinc oxide (**ZnO**) of high purity obtained "*in situ*" by the hydrothermal decomposition of zinc hydroxide nitrate (**ZHN**), the supports and the immobilized solids were characterized by several techniques and the supported catalyst used in the organic substrates oxidation, with good catalytic yields, showing catalytic efficiency and selectivity for alcohol production in the case of the alkanes. The synthesized materials using **ZnO** as supports were being employed in the BG dye oxidation reaction with hydrogen peroxide (H_2O_2), and the catalyzed reactions showed a velocity constant (k') higher than the control reactions in all investigated conditions, and also a better efficiency in the bleaching reactions. The results of the immobilization of an anionic iron (III) porphyrin in the metakaolinite and metahalloysite were also reported and the porphyrinic complex immobilization was only observed for meta-halloysite. The obtained solid was characterized and investigated as catalyst in the organic substrates oxidation, with good yields and turnover numbers, and, additionally, with maintenance of the catalytic efficiency in the reuse reaction when the cyclooctene was employed as substrate. Other step of this work is the simultaneous immobilization of two distinct metalloporphyrins, an anionic iron (III) porphyrin and the cationic manganese (III) porphyrin, on the same support, raw halloysite. This solid was characterized by several techniques that confirm the two complexes immobilization on the support. The solid was employed in the organic substrates oxidation catalysis, showing good catalytic results and a possible co-catalytic effect between the two metalloporphyrins in the cyclohexane oxidation, with superior yields in comparison to the obtained by the same metalloporphyrins separately immobilized on the halloysite. Finally, the cationic manganese (III) porphyrin [Mn(TMPyP)] was immobilized on the raw halloysite and the obtained solid employed in the BG dye bleaching reaction. Three reaction conditions were investigated and in all catalyzed reactions increases in the k' values in comparison to the corresponding control reactions were observed.

Informações para leitura da Tese

Este trabalho de Tese foi dividido em dois capítulos principais para facilitar a leitura e compreensão do texto:

Capítulo 1: Hidroxissais lamelares e derivados.
Capitulo 2: Argilomineral haloisita e derivados.

Cada capítulo ainda foi subdividido em duas partes devido a natureza diferente dos compostos preparados.

Uma introdução geral, acerca de metaloporfirinas e catálise heterogênea, foi apresentada inicialmente, sendo que introduções específicas relativas a cada tema abordado nos capítulos foram adicionadas a cada capítulo.

Uma descrição geral da metodologia (Materiais e Métodos) foi colocada antes da divisão por capítulos, bem como a descrição das aparelhagens, técnicas de análise e outros procedimentos gerais, visto serem partes comuns a todos os trabalhos aqui apresentados.

Com o objetivo de facilitar a leitura, ao final de cada capítulo, bem como no final da parte inicial comum aos dois capítulos, foram apresentadas as referências bibliográficas relativas a cada capítulo. Sendo assim, este manuscrito não conta com uma listagem única de referências consultadas e a numeração das referências diz respeito a cada capítulo ou parte inicial comum.

A numeração das Tabelas, Ilustrações e Reações também é própria de cada capítulo, como realizado para as referências bibliográficas.

Cada capítulo foi subdividido em partes que compreendem:

a) metodologia referente à síntese dos compostos específicos de cada capítulo,
b) resultados e discussão,
c) considerações finais, e
d) referências bibliográficas

Após a apresentação dos dois capítulos foi adicionada uma conclusão geral deste trabalho de Tese.

Finalmente, 2 anexos foram adicionados para complementação deste trabalho.

Introdução geral

1. Modelagem sintética de sistemas biológicos

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 (produto final ou precursor de sínteses) ou farmacêutico, onde a seletividade catalítica para determinados produtos pode atingir um grau elevado de sofisticação no que diz respeito à modelagem de catalisadores específicos [1,2].

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 [3].

A utilização dos compostos macrocíclicos em reações de catálise de oxidação tem gerado grande interesse na química bioinorgânica [4], 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, rica e sofisticada, consegue ser modulada com sucesso por metaloporfirinas sintéticas com estruturas das mais simples às mais elaboradas [5,6]. Particularmente, o citocromo P-450 é estudado a mais de 45 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. Basicamente, na catálise de oxidação de uma molécula de substrato pela ação do Citocromo P-450, um dos átomos de oxigênio da molécula de O_2 é transferido para o substrato e o outro átomo sofre duas reduções, originando uma molécula de água [7-10]. O Citocromo P-450 é uma molécula chave no metabolismo oxidativo nos organismos vivos [1,8,9], ocorrendo desde grandes animais até pequenos microrganismos, sendo um dos papéis fundamentais do Citocromo transformar moléculas lipofílicas em hidrofílicas, facilitando a posterior eliminação do composto [7]. Além disso, o Citocromo P-450 é responsável por uma vasta

quantidade de reações de oxidação de diversos substratos orgânicos, como alcenos, alcanos cíclicos e lineares, compostos aromáticos, compostos contendo átomos de enxofre e/ou nitrogênio, dentre outros [7,11].

O centro ativo do citocromo P-450 é constituído por uma estrutura conhecida como ferro (III) protoporfirina-IX (Figura 1), que contém um centro de ferro coordenado por átomos de nitrogênio em quatro posições, tendo um quinto ligante axial de cisteína coordenada pelo átomo de enxofre, sendo que o sexto ponto de coordenação possível fica livre para que ocorra uma forma hexa-coordenada do centro de ferro com o átomo de oxigênio [2], responsável pela oxidação dos substratos.

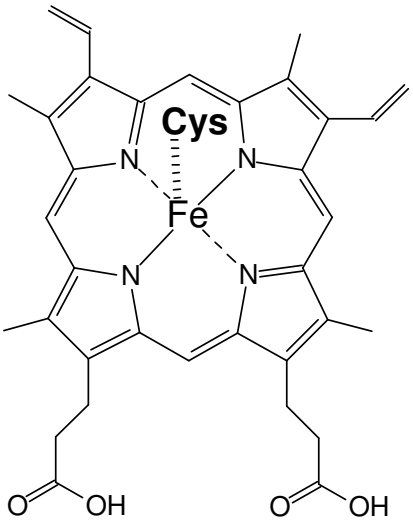

Figura 1: Esquema representativo do centro ativo do Citrocromo P-450 (Ferroprotoporfirina IX).

A simplicidade de um modelo sintético em comparação com o sistema biológico modelado permite muitas vezes, o uso de uma maior variedade de técnicas de análise, aumentando o volume de informações sobre um dado sistema, o que representa uma das vantagens deste tipo de abordagem. Com este intuito, metaloporfirinas têm sido preparadas e estudadas como compostos modelo estrutural e funcional de heme compostos.

As metaloporfirinas sintéticas são compostos macrocíclicos amplamente utilizadas como modelos químicos de sistemas bioinorgânicos naturais [1-6] tais como citocromos, enzimas e outros inúmeros sistemas vivos contendo macrocíclicos porfirínicos (heme) ou análogos a porfirinas (tetraazamacrocíclos, clorinas, fator 430, clorofila, etc.) (Figura 2). Muitos destes compostos sintéticos são catalisadores altamente eficientes na oxidação de substratos orgânicos promovendo reações de epoxidacão de alcenos e hidroxilação de alcanos, utilizando diferentes doadores de oxigênio tais como iodosoarenos [12], ClO^- [13] ou H_2O_2 [14].

A partir do planejamento, síntese e caracterização de compostos macrocíclicos análogos à sistemas biológicos, têm-se obtido diferentes compostos com atividade catalítica similar à dos sistemas naturais [1-3,6,15,16].

Algumas das atividades catalíticas investigadas para os compostos modelo preparados têm interesse imediato na síntese de novos produtos químicos como álcoois 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 do melhoramento das já existentes, visando obter compostos puros e bem caracterizados que apresentem potencial atividade catalítica.

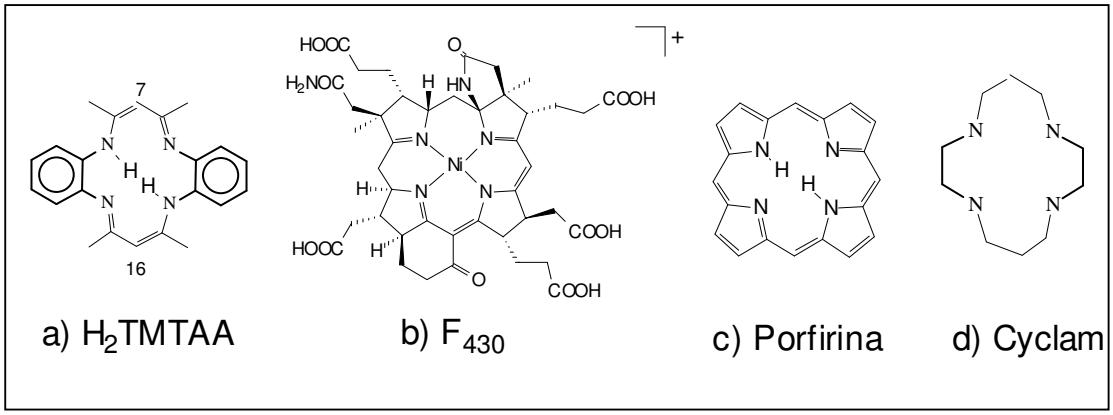

Figura 2: Representação da estrutura de alguns compostos macrocíclicos: a) ligante livre da família dos compostos dibenzotetraazaanulenos, b) grupo prostético do fator 430, c) porfirina base livre sem substituintes periféricos, cerne básico de porfirinas encontradas em sistemas biológico a exemplo do heme e d) ligante cyclam.

1.1. Síntese e estrutura de porfirinas

Porfirinas são compostos macrocíclicos altamente conjugados formadas basicamente por quatro anéis pirrólicos que estão conectados por átomos de carbono (posições meso do anel) [17], sendo que diferentes porfirinas podem ser obtidas tanto pela inserção de substituintes diversos nas posições *meso* do anel porfirínico como nas posições β-pirrólicas (Figura 3).

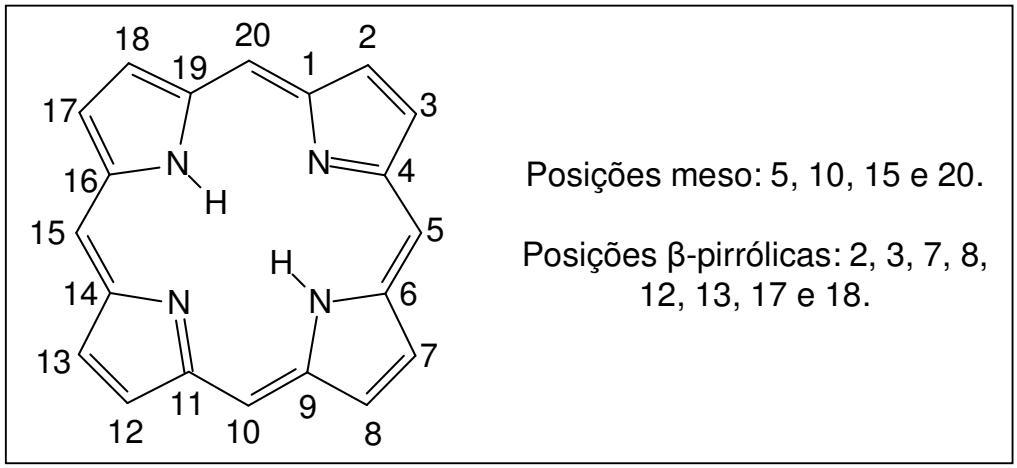

Figura 3: Estrutura representativa básica de um anel porfirínico com dois átomos de hidrogênio no centro (porfirina base livre).

As porfirinas naturais estão presentes em diversas proteínas, desempenhando papéis biológicos fundamentais, tais como o transporte e armazenamento de oxigênio por ação da hemoglobina e mioglobina e oxidação de substratos orgânicos em sistemas biológicos catalisados por monooxigenases dependentes do Citocromo P-450, gerando metabólitos facilmente excretáveis devido a mudanças significativas na polaridade desses substratos [3], como já comentado anteriormente.

As porfirinas naturais 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 Rothemund [18], que observou a formação de porfirinas através da reação entre pirrol e acetaldeído ou formaldeído em metanol, sendo a solução final deixada em repouso por algumas semanas, ou colocada em refluxo por um período entre 15 e 25 horas, ou também aquecida em tubo selado por um período de 20 horas em um banho de água [18]. Todavia, os rendimentos utilizando estas rotas sintéticas são muito baixos, próximos a 5 % [19].

Muitos esforços foram efetuados na tentativa de melhorar e aprimorar as condições de síntese de porfirinas, uma vez que fatores como a alta pressão e temperatura levam a rendimentos muito baixos [20,21]. Podemos destacar dentre esses esforços os trabalhos feitos por Adler e Longo que propuseram modificações interessantes no método desenvolvido por Rothemund, como a utilização de ácido acético como solvente para a condensação do pirrol com o benzaldeído, bem como um melhor desenvolvimento das técnicas de síntese e purificação [19]. Para a produção da tetrafenil porfirina (TPP) (Figura 4, primeira estrutura), a metodologia desenvolvida por Adler conseguiu atingir rendimentos de até 50 % [19].

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 % [16].

Dolphin e colaboradores [11] discutiram a classificação de macrociclos de porfirinas preparados até o ano de 1997 segundo o seu desempenho em reações de catálise de oxidação em meio homogêneo, tentanto fazer uma correlação entre desempenho catalítico e estrutura de anéis porfirínicos até então preparados e utilizados em reações de oxidação. Por exemplo, a porfirina substituída nas posições 5, 10, 15 e 20 (posições *meso*) por grupos fenila (Figura 4, tetrafenilporfirina - TPP) representa a classe de porfirinas de primeira geração e é denominada de meso substituída. Os derivados metalados deste ligante ao serem utilizadas como catalisadores em reações de oxidação

apresentaram baixo rendimento catalítico devido ao fraco efeito ativador eletrônico ou estéreo causado pelos grupos fenílicos no anel.

A investigação das metaloporfirinas como catalisadores de oxidação de substratos orgânicos, aliada a estudos de mecanismos de reação, levou a proposição das espécies catalíticas de alta valência ativas (Figura 5a), tanto para metaloporfirinas contendo centros de ferro quanto manganês, sendo tais espécies a ferril porfirina π-cation radical $Fe^{IV}(O)P^{\bullet+}$ [1,4,5,10,22-25], e, no caso das metaloporfirinas de manganês, dois intermediários são discutidos na literatura como a espécie catalítica ativa: a manganil porfirina π-cation radical $Mn^{IV}(O)P^{\bullet+}$, que tende a estar mais estável na reação catalítica, e a manganês V oxo-porfirina $Mn^{V}(O)P^{+}$ [8,14,26-29].

Após a formação da espécie catalítica ativa, a reação prossegue para a etapa de abstração de um átomo de hidrogênio da ligação C-H que está presente no substrato utilizado para oxidação, tal reação gera a produção de um radical no substrato, que irá receber a hidroxila que estava anteriormente coordenada ao centro metálico da metaloporfirina, sendo que, em sequência, o centro metálico retorna ao estado inicial, tornando-se adequado novamente para reagir com uma nova molécula de oxidante [6,23].

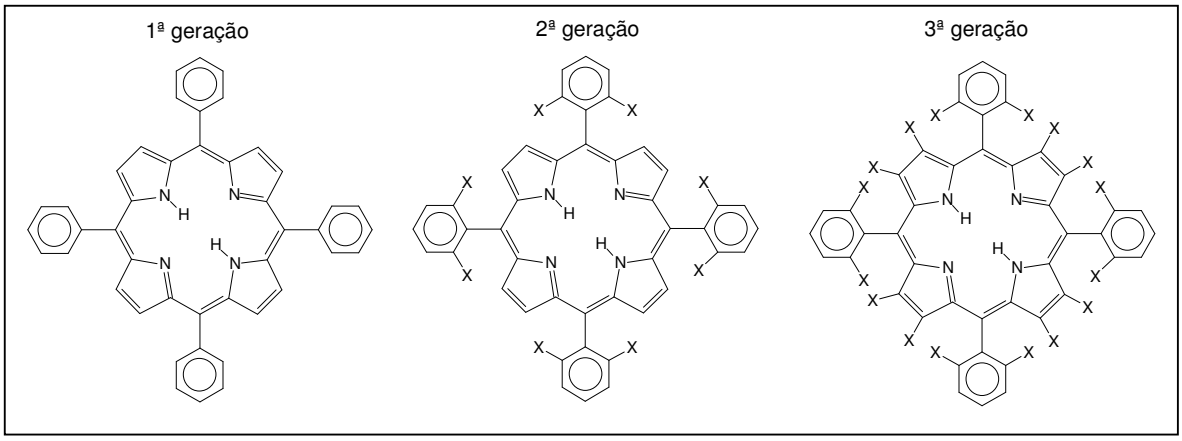

Figura 4: Esquema representativo das estruturas porfirínicas: 1ª, 2ª e 3ª gerações [18]. X = grupamento eletronegativo ou volumoso.

Retornando para a discussão acerca das gerações de metaloporfirinas (Figura 4), quando os grupos fenílicos nas posições *meso* possuem grupamentos eletronegativos (como por exemplo, halogênios) e/ou volumosos (como, por exemplo, grupamentos sulfonato ou nitrato, ou mesmo halogênios de maior raio), as porfirinas são denominadas porfirinas de segunda geração (Figura 4b). A presença destes grupamentos

(principalmente os eletronegativos) na estrutura do substituinte favorece uma melhor ativação do anel porfirínico devido ao efeito retirador eletrônico dos substituintes *meso*-fenilas, que podem causar uma estabilização adicional da espécie catalítica ativa (Figura 5a), aumentando significativamente os rendimentos catalíticos apresentados por estes compostos em reações de oxidação [11]. Além disso, o impedimento estérico criado pela presença dos grupamentos volumosos, ou até mesmo dos próprios halogênios, como o cloro e o bromo, tende a evitar a formação de espécies que podem desativar ou destruir o anel do macrocíclico, como os observados pela dimerização de metaloporfirinas por pontes μ-oxo (Figura 5b) e pela auto-oxidação destrutiva do catalisador (Figura 5c), onde uma molécula ativada de metaloporfirina oxida outra não ativada ao invés de oxidar o substrato da reação, levando à destruição do complexo [5,22,30].

Quando porfirinas apresentam grupamentos eletronegativos ou volumosos nas posições β-pirrólicas elas são classificadas como protoporfirinas ou porfirinas de terceira geração (Figura 4c), e, segundo estes autores [11] deveriam 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 grande quantidade de grupos retiradores eletrônicos nas posições β-pirrólicas. No entanto, poucos relatos são observados na literatura mostrando o sucesso desta geração de porfirinas como catalisadores de reações de oxidação. O uso destas metaloporfirinas, em geral, conduzem a destruição rápida do catalisador e se discute que tal destruição pode estar associada à distorção do anel macrocíclico causada pela presença dos substituintes volumosos ou eletronegativos [31-34].

Dentre as várias gerações de porfirinas, em especial as de segunda geração são obtidas com sucesso e com altos rendimentos pela metodologia de Lindsey. Sendo que elas tem apresentado os melhores desemplenhos catalíticos em reações homogêneas e heterogêneas [4,25,30,35-39].

Nosso grupo de pesquisa inclusive já comunicou a síntese de novos compostos porifirinicos baseados na aplicação e melhoramento da metodologia colocada por Lindsay [40].

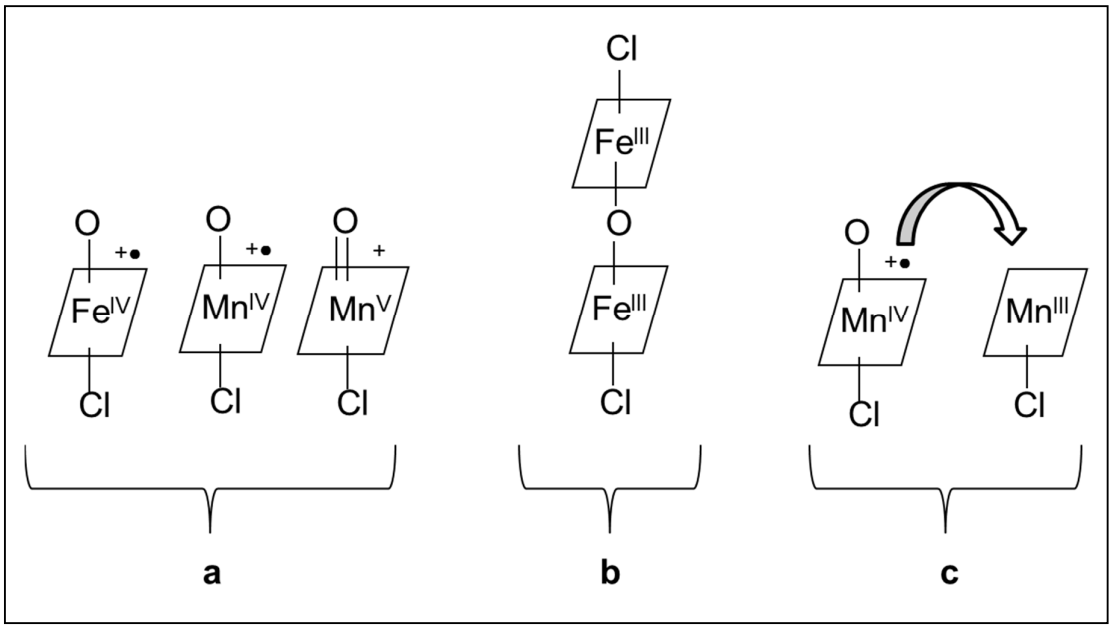

Figura 5: Representações esquemáticas de: a) espécies catalíticas ativas de reações de oxidação envolvendo metaloporfirinas com centros de ferro ou manganês; b) desativação de metaloporfirinas via dimerização por pontes μ-oxo e b) destruição de metaloporfirinas pelo ataque (representado pela seta) de uma espécie catalítica ativa à um complexo não ativado.

Um dos grandes desafios da pesquisa química na área de catálise 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 [41], principalmente quando imobilizados em diferentes suportes para favorecer os processos de recuperação e reciclagem [42-45].

Em nosso grupo temos investigado a imobilização de diferentes metaloporfirinas de manganês e ferro em suportes inorgânicos, tais como vidros porosos [45], argilas naturais catiônicas, como é o caso da montmorilonita [46], compostos lamelares aniônicos sintéticos, como é o caso dos hidróxidos duplos lamelares e os hidroxissais lamelares [30,47-49], dentre outros [50-52]. 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 processos catalíticos: homogêneo e heterogêneo.

No começo das pesquisas utilizando metaloporfirinas sintéticas como catalisadores em reações de oxidação, inspirado nos sistemas biológicos [1,3,5,6], 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, $NaIO_4$, dentre outros. Os resultados catalíticos mostraram alguns problemas apresentados pelo uso destes compostos como, por exemplo, as interações bimoleculares, como a dimerização de metaloporfirinas 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 (Figuras 5b e 5c) [6,42].

Muitas tentativas foram feitas para contornar os problemas apresentados pela catálise homogênea, como por exemplo, a idealização e preparação de porfirinas de segunda e terceira geração discutidas anteriormente. Além disso, uma das mais significativas tentativas para contornar estes problemas foi o estudo da imobilização dos compostos porfirínicos em diferentes suportes inorgânicos e orgânicos, visando estabilizar o catalisador em uma fase sólida, evitando as interações bimoleculares observadas em solução [6]. Neste sentido, a primeira publicação envolvendo a imobilização de uma metaloporfirina em uma matriz polimérica foi efetuada por van der Made e colaboradores em 1983 [26].

Nos estudos de imobilização observa-se grande ênfase na utilização de diferentes sólidos inorgânicos como suportes para a imobilização de espécies catalíticas como por exemplo argilas [43,52,53], sílicas [54], hidróxidos duplos lamelares [48], dentre outros [55]. Além disso, matrizes poliméricas, como a isocianida [26], polivinil álcool [56], e o poliestireno [57] também foram empregados na obtenção de catalisadores eficientes para reações de oxidação baseados na imobilização de diferentes metaloporfirinas.

Observa-se nos principais relatos adotando a utilização de sólidos para a imobilização de catalisadores metaloporfirínicos os seguintes objetivos:

- mimetizar a cavidade proteica das enzimas naturais modeladas pelos sistemas catalíticos utilizando sólidos rígidos, altamente organizados, facilitando os processos de caracterização;
- evitar aproximações indesejáveis entre as espécies catalíticas ativadas e não ativadas, que podem levar à destruição oxidativa do catalisador;
- criar possibilidades de reutilização do catalisador após cada reação;
- produzir materiais híbridos que promovam uma seletividade específica em reações de catálise e
- possibilitar o estudo comparativo da atividade catalítica em reações de catálise homogênea e heterogênea.

Com relação às metaloporfirinas observa-se mais recentemente que estes compostos tem sido imobilizados em suportes orgânicos e inorgânicos 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 ou outras técnicas de separação, e também porque, dependendo do ambiente metalocomplexo-suporte criado, pode haver favorecimento de uma maior seletividade e eficiência nos processos catalíticos [58].

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.

Dentre os compostos que podem ser utilizados como suportes inorgânicos, neste trabalho serão abordados compostos lamelares (hidroxissais lamelares), óxidos de alta pureza derivados da decomposição hidrotérmica de hidroxissais lamelares, o argilomineral haloisita e seu derivado calcinado (meta-haloisita).

1.3. Catálise e Química Verde

A catálise, principalmente a heterogênea, tem sido muito explorada recentemente na tentativa de se atender as demandas colocadas pela Química Verde [59,60].

A Química Verde busca a obtenção de produtos ou processos químicos que venham reduzir ou até eliminar o uso e a produção de substâncias nocivas ao homem e ao ambiente, com uma geração cada vez menor de resíduos e efluentes tóxicos [59].

Neste contexto foram elaborados Doze Princípios para nortear o trabalho envolvendo a Química Verde [59-62]:

1º: Prevenir a formação de resíduos é melhor do que tratá-los depois de formados.
2º: Metodos sintéticos devem ser escolhidos visando maximizar a incorporação de todos os reagentes utilizados durante o processo no produto final (economia atômica).
3º: Quando possível, metodologias sintéticas devem ser escolhidas visando usar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade para a saúde humana ou ao meio ambiente.
4º: Produtos químicos devem ser projetados visando a preservação de sua eficácia, mas com redução da toxicidade.
5º: O uso de substâncias auxiliares (como solventes, agentes de separação, entre outros) deve ser evitado o máximo possível e, caso seja necessária sua utilização, estes devem ser inócuos.
6°: O uso da energia deve ter seu impacto ambiental e econômico reconhecido e deve ser minimizado. Métodos de síntese devem ser conduzidos a temperatura e pressão ambientes quando possível.
7º: O uso de matérias primas renováveis deve ser priorizado no desenvolvimento de novas tecnologias e processos.
8º: Reações que envolvem grupos bloqueadores, protetores, processos de modificação química ou física temporária, devem ser evitadas quando possível.
9º: Reagentes catalíticos, e de preferência seletivos, são superiores aos reagentes estequiométricos.
10º: Produtos químicos devem ser desenvolvidos de modo que, depois de terminado seu uso, eles não devem persistir no ambiente e devem degradar em sub-produtos não tóxicos.
11º: Metodologias analíticas devem permitir a análise em tempo real, facilitando os processos de monitoração e controle da formação de substâncias tóxicas.
12º: Substâncias, e seu uso nas reações, devem ser escolhidas de forma a minimizar a chance de acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios.

Dentre os Doze Princípios, a catálise (princípio nove) é apontada como um dos pilares fundamentais para o desenvolvimento de um processo químico mais saudável para o meio ambiente e o homem, sendo que o desenvolvimento de novos catalisadores e/ou novos sistemas catalíticos cria grandes perspectivas no que concerne à obtenção de produtos e/ou de processos químicos que apresentem uma formação cada vez menor de subprodutos e outras substâncias nocivas [60,63]. Neste contexto, a obtenção de

catalisadores através da imobilização de metaloporfirinas em diferentes suportes inorgânicos, gerando sólidos robustos e reutilizáveis, cria um vínculo muito importante com a Química Verde e os novos desafios atuais de sustentabilidade.

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

2.1. Epoxidação de alcenos

A epoxidação de alcenos atrai muita atenção porque muitos epóxidos (como por exemplo, o óxido de etileno, Figura 6) são amplamente utilizados na síntese de diferentes compostos orgânicos [64], como o etileno glicol, e também com grande ênfase na obtenção de matrizes poliméricas aplicadas na produção de diversos produtos, como resinas epóxi (utilizada em colas e cimentos) e o poliéster, que é produzido através do etileno glicol.

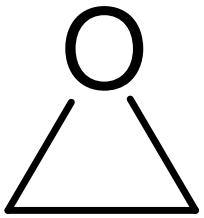

Figura 6: Estrutura de um epóxido simples: o óxido de etileno.

A utilização de perácidos como oxidantes na obtenção de epóxidos a partir de alcenos é muito difundida na síntese orgânica, mas seu uso é limitado à obtenção de peróxidos pouco sensíveis ao meio ácido.

A epoxidação catalisada por metais de transição utilizando hidroperóxidos de alquila é muito difundida em escala industrial como, por exemplo, no processo conhecido como Halcon, onde a epoxidação do propileno pelo *terc*-butil-hidroperóxido (*t*-BuOOH) é catalisada por um composto de molibdênio [65] ou ainda nos processos de química fina como é o caso da reação de Sharpless [66].

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. e
c) diferentes estruturas do macrocíclico porfirínico permitem sofisticados resultados de seletividade e eficiência catalítica, bem como epoxidações assimétricas de alcenos simples.

As porfirinas de manganês e ferro são as mais importantes representantes da classe das metaloporfirinas com atividade catalítica na epoxidação de alcenos [67,68].

2.2. 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 oxofuncionalizar a álcoois, cetonas, aldeídos e ácidos em temperaturas brandas [69].

Alcanos lineares (como o *n*-hexano ou o *n*-heptano, por exemplo) 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 [70].

A oxofuncionalização de posições terminais é também um grande desafio na pesquisa química de catalisadores, poucos relatos são encontrados na literatura onde alcanos lineares foram oxidados seletivamente na posição 1 [69,71] 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 [69,72,73], 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 [35,74]. Deste modo, 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.

No caso dos alcanos cíclicos, pode ser citado o interesse na obtenção dos produtos de oxidação do cicloexano, em sua mistura de produtos de cicloexanol e cicloexanona (denominada muitas vezes de mistura A+C – álcool + cetona), haja vista sua grande aplicabilidade na indústria, pois o álcool e a cetona correspondentes são utilizados na produção das fibras têxteis Nylon-6 e Nylon-6,6 [75].

O processo usual de oxidação efetuado na indústria requer condições que não são

brandas (pressão de 15 bar e temperatura de aproximadamento 150 °C) e sal de cobalto como catalisador. Essas condições levam à conversão de apenas 8 % de álcool e cetona com 80 % de seletividade para a mistura para álcool + cetona, sendo os outros 20 % são referentes a subprodutos formados tais como o ácido *n*-butírico, o ácido *n*-valérico e o ácido adípico, que são provenientes da oxidação do álcool e da cetona formados no processo [70,73,76].

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 (pressão e temperatura ambientes) [6,30,77], sendo esta uma grande vantagem dos sistemas metaloporfirínicos em comparação aos sistemas utilizados pela indústria, o que tende a gerar uma grande economia de energia, em concordância com a Química Verde [59]. Nesta reação não são formados os subprodutos observados na catálise industrial com sais de cobalto [78].

A partir do planejamento, síntese e caracterização de compostos metaloporfirínicos, nosso grupo de trabalho tem obtido diferentes compostos com relevantes atividades catalíticas [30,43-53,55,58,79], sendo que 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 importância a busca de novas rotas sintéticas e também de aprimoramento das já existentes, visando obter compostos puros e bem caracterizados que apresentem potencial atividade catalítica [6,11,80,81]. Além disso, a busca por catalisadores que atuem em reações cada vez mais seletivas é um objetivo que deve ser buscado constantemente para o desenvolvimento de processos sustentáveis e ambientalmente amigáveis [59-62], sendo que a imobilização de metaloporfirinas em suportes inorgânicos pode contribuir para atingir este objetivo [6,30,43].

2.3. Oxidações de interesse ambiental

O número de produtos químicos produzidos pela indústria cresce a cada ano e com o aumento da produção, cresce também a quantidade de subprodutos indesejáveis e de efluentes tóxicos, que não colaboram para o desenvolvimento sustentável dos processos industriais [59].

Como a produção destes efluentes ainda não pode ser completamente evitada, faz-se necessária a eliminação/degradação desses resíduos para o desenvolvimento da chamada “indústria química limpa” e o desenvolvimento de métodos que facilitem esta

degradação são de fundamental importância [15].

Dentre as indústrias químicas que geram maior quantidade de efluentes está a indústria de papel, pois em seus resíduos há grandes quantidades de lignina. A lignina é o segundo biopolímero mais abundante na Terra (perdendo apenas para a celulose), bilhões de toneladas de lignina são produzidas anualmente. Uma das formas de utilizar esse recurso valioso é quebrar o polímero em moléculas menores que podem ser usadas como matéria prima para processos posteriores [82,83]. A oxidação da lignina é atualmente conduzida em escala industrial com cloro ou dióxido de cloro, os quais são responsáveis pela produção de um efluente poluente e não facilmente biodegradável.

Microrganismos, especialmente aqueles encontrados em um fungo de raízes brancas, são capazes de degradar a lignina. Duas enzimas foram isoladas de culturas de um desses fungos (*Phanerochaete chrysosporium*): a lignina peroxidase (LiP) e a peroxidase dependente de manganês (MnP) [84]. Essas enzimas são capazes de destruir a lignina sem alterar a celulose.

Pesquisas têm sugerido que o sítio ativo da enzima lignina peroxidase é constituído de um sítio heme, que, na presença de H_2O_2, provoca a oxidação das porções aromáticas da lignina com a transferência de um elétron. O ciclo catalítico consiste de uma oxidação de dois elétrons da Fe(III) protoporfirina IX (o grupo heme) formando o radical protoporfirina (IX) ferro-oxo (IV) ou ferril (IV) porfirina π-cátion, o qual é reduzido à forma catalítica inicial através de duas etapas sucessivas de transferência de um elétron para o substrato [85-87]. As semelhanças espectroscópicas da espécie catalítica intermediária ativa bem como as etapas do ciclo catalítico já conhecidas desta enzima e outras heme enzimas, tais como o citocromo P-450, em parte são responsáveis também pela intensa pesquisa no uso de metaloporfirinas sintéticas como compostos modelo de lignina peroxidade assim como são para o citocromo P-450 [15].

Além do interesse de novos catalisadores para a degradação de lignina, diferentes processos catalíticos baseados em metaloporfirinas têm sido investigados, com interesse ambiental, para a degradação de herbicidas e na oxidação de corantes utilizados na indústria de tecelagem.

No caso de herbicidas, destacam-se nestes esforços os processos catalíticos de degradação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (conhecido como 2,4D) [85], um agente moderadamente tóxico e solúvel em água, utilizado no controle de ervas daninhas. Considerando o fato de que este contaminante só pode ser degradado eficientemente por processos biológicos quando em concentrações inferiores a 1 ppm, existe uma necessidade urgente no desenvolvimento de processos oxidativos catalíticos e eficientes que levem a degradação deste composto.

Os corantes, por sua vez, possuem um uso bastante difundido em várias áreas da indústria, como a alimentícia, a de papel, a de cosméticos e principalmente a têxtil, sendo que esta última possui uma alta demanda de corantes, sendo a produção estimada para uso pela indústria têxtil de 800.000 toneladas anuais [88,89]. Este consumo mundial de corantes resulta na geração de grandes quantidades de poluentes, que muitas vezes são descartados sem qualquer tratamento adequado nos rios e lagoas. O descarte direto em rios, além de representar um potencial veneno para toda a vida a ele relacionada, provoca uma má iluminação de plantas aquáticas, prejudicando sua fotossíntese e consequentemente, prejudicando todo o resto do ecossistema [90]. Como estes problemas afetam a qualidade das águas em que são despejados, aumenta a necessidade de tratar estes corantes até sua total mineralização (transformação da matéria orgânica em dióxido de carbono e água).

Existem muitos métodos utilizados para o tratamento dos efluentes oriundos da indústria têxtil, entre eles estão: o tratamento por lodos ativados, lagoas anaeróbias, processos oxidativos avançados (Fenton, Foto-Fenton, Ozonização, entre outros) e uso de catalisadores imobilizados e reutilizáveis. Tratamentos por lodos ativados e lagoas anaeróbias [91] não são eficientes, pois muitos corantes não são degradados pelas bactérias utilizadas.

Os processos oxidativos avançados (POA's) têm se mostrado bastante vantajosos, por serem mais baratos e apresentarem melhores resultados em relação aos lodos ativados e lagoas anaeróbias.

Os sistemas Fenton e Foto-Fenton [92] utilizam Fe^{2+} e H_2O_2 como principais reagentes. O Fe^{2+} passa para Fe^{3+}, oxidando as duplas ligações existentes nos corantes, fazendo com que haja a mineralização do composto. Alguns estudos mostram também a utilização de Fe^{2+} imobilizado associado ao uso de luz ultravioleta (UV), o Fe^{2+} é oxidado à Fe^{3+} e reduzido à Fe^{2+} depois de ser exposto à irradiação com luz UV. A vantagem do processo é que o ferro pode ser recuperado e reutilizado.

Apesar de todos os avanços nas pesquisas de sistemas catalíticos para a reação de degradação de corantes observa-se ainda uma grande necessidade de processos viáveis e eficientes para esta reação. Neste sentido, a pesquisa da utilização de metaloporfirinas imobilizadas pode ser inserida visto que estes compostos apresentam reconhecida atividade catalítica de oxidação [93]. No entanto, faz-se necessário o desenvolvimento de sistemas catalíticos heterogêneos estáveis e reutilizáveis, que possam atuar na oxidação eficiente e seletiva de corantes sem que haja lixiviação da espécie catalítica do catalisador sólido, bem como nenhuma adsorção dos corantes ao suporte, efeito esse que muitas vezes colabora para a inativação de sólidos catalíticos.

Objetivos

1. Objetivos gerais

O objetivo geral deste trabalho é planejar, sintetizar e caracterizar sólidos que possam ser utilizados na catálise heterogênea de reações de oxidação. Para este fim pretende-se trabalhar com ligantes macrocíclicos porfirínicos para a obtenção de metaloporfirinas de metais de transição (ferro (FePor) e manganês (MnPor)) (Figura 7) imobilizados em diferentes suportes sólidos.

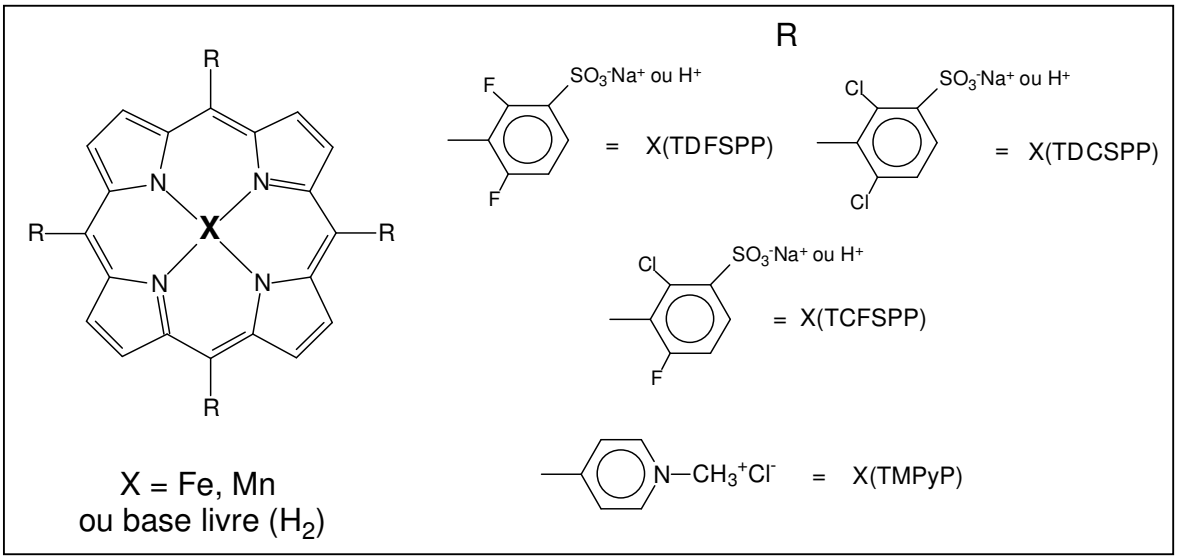

Figura 7: Estrutura dos metalomacrocíclicos porfirínicos utilizados: meso – tetra difluorsulfonatofenil porfirina (H_2(TDFSPP)), meso – tetra diclorosulfonatofenil porfirina (H_2(TDCSPP)), meso – tetra clorofluorsulfonatofenil porfirina (H_2(TCFSPP)) e meso – tetra metil-piridil porfirina (H_2(TMPyP)).

2. Objetivos específicos

1) Síntese e caracterização de suportes inorgânicos baseados em hidroxissais lamelares contendo zinco, cobre ou cobalto.

2) Imobilização de metaloporfirinas em óxidos de alta pureza obtidos através da decomposição hidrotérmica de hidroxissais lamelares.

3) Síntese e caracterização de suportes inorgânicos baseados na calcinação e tratamento dos argilominerais caulinita e haloisita.

4) Desenvolvimento de estratégias de imobilização de metaloporfirinas nos suportes inorgânicos preparados.

5) Desenvolvimento de sistemas de reação utilizando iodosilbenzeno e, se possível, peróxido de hidrogênio como oxidante, em substituição ao uso do próprio iodosilbenzeno, que é um oxidante tradicionalmente utilizado na modelagem de heme proteínas com boa atividade catalítica em reações de oxidação, mas que não possui um bom apelo ambiental.

6) Desenvolvimento de condições para a utilização de metaloporfirinas imobilizadas, como oxidantes de corantes, frequentemente empregados na indústria têxtil.

Materiais e métodos

Esta sessão detalha os materiais e as metodologias gerais e comuns aos dois capítulos desta Tese.

1. Reagentes, solventes e equipamentos

Os reagentes e solventes utilizados para o desenvolvimento do trabalho de Tese apresentavam grau comercial ou analítico, sendo empregados sem tratamento prévio ou tratados quando necessário [94].

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
Cloreto de zinco ($ZnCl_2$)	Merck, 99 % puro
Nitrato de zinco hexahidratado ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$)	Synth (96 % - 103 % - teor com água)
Hidróxido de amônio (NH_4OH)	Synth, solução 28 %
Água destilada	-
Etanol	Synth, P.A.-A.C.S., 99,5 % puro
[Fe(TDFSPP)], [Fe(TCFSPP)], [Fe(TDCSPP)]	Sintetizadas no grupo de pesquisa, conforme já descrito na literatura [16]
$[H_2(TMPyP)]$	Aldrich, 97 % pura
$MnCl_2.4H_2O$	Merck, 99 % puro
Argilomineral caulinita	Procedência: Rio Capim, Pará, Brasil.
Argilomineral haloisita	Procedência: Baía Matauri (Matauri Bay), Nova Zelândia.

Continuação da Tabela 1.

Composto	Observação
Cicloocteno	Aldrich, 95 % puro
Cicloexano	Carlo Erba, A.C.S., 99,5 % puro
n-Heptano	Aldrich, 99.8 % 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
Metanol	Nuclear, P.A. -A.C.S, 99,8 % puro
n-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
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	Vetec, solução 30 %
Corante Verde Brilhante	Vetec

Tabela 2: Pequenos equipamentos e acessórios utilizados.

Equipamento	Observação
Agitador magnético com aquecimento	Fisatom/Quimis
Balança analítica digital	Ohaus, carga máxima 202,0121g
Banho de ultrassom	Ultrassonic cleaner – 1450 USC – 150 watts – capacidade: 2 L
Célula espectrofotométrica	Quartzo, caminho óptico de 1,0 cm
Centrífuga (4000 rpm)	Químis
Estufa (0-150 ºC)	Neuoni
Evaporador rotatório	Fisatom
Mufla (0-1100 ºC)	EDG-CON3P
Porta amostras de Teflon® para UV-Vis de sólido	Varian

2. Métodos de caracterização

As seguintes técnicas foram utilizadas para a caracterização dos sólidos catalíticos preparados e/ou das reações catalíticas.

2.1. Difratometria de raios X (DRX) de pó

Para realização das medidas de difração de raios X, as amostras foram trituradas em almofariz e pistilo e depositadas sobre porta-amostras de vidro neutro, através da suspensão em solventes apropriados para cada amostra. A suspensão foi lentamente gotejada sobre a placa de vidro para obtenção de um filme compacto e homogêneo. Após evaporação do solvente e secagem do filme, as amostras foram analisadas em um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000, utilizando-se um alvo de cobre operando com uma tensão de 40 KV e corrente de 30 mA (radiação Cu-Kα, λ = 1,5418 Å). As medidas foram realizadas na geometria Bragg-Brentano, utilizando-se uma velocidade de varredura de 1° ou 2° min^{-1}, sendo os difratogramas registrados entre 3° e 45° ou 3° e 70° (em 2 θ).

2.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), com transformada de Fourier

Os espectros qualitativos de infravermelho foram registrados com o auxílio do espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier BIO-RAD, 3500 GX. Para a análise, pastilhas de KBr sólido e seco contendo pequena quantidade em massa (cerca de 1 %, m/m) das amostras dos sólidos foram preparadas. As pastilhas na forma de discos de cerca de 1 cm^2 de área foram obtidas após prensagem por 1 minuto à 7 toneladas. Os espectros foram coletados com uma resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 32 varreduras, à temperatura e atmosfera ambientes.

2.3. Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis (amostras sólidas e em solucão)

Os espectros qualitativos de UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro Varian Cary 100 Bio. Os materiais no estado sólido foram adicionados em porta amostras de Teflon® com 4 cm de diâmetro externo e 1 cm de diâmetro interno, com capacidade para

aproximadamente 10 mg de amostra.

Para algumas amostras, principalmente as que envolvem imobilização no argilomineral haloisita ou derivados, 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.

As amostras em solução foram acondicionadas em células espectrofotoméricas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm e capacidade volumétrica de 3 mL, sendo analisadas no espectrofotômetro utilizando o solvente puro de cada reação como referência.

2.4. Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Medidas de ressonância paramagnética eletrônica foram efetuadas com amostras sólidas trituradas em almofariz e pistilo. Cerca de 10 mg de cada sólido foram acondicionados em tubos de quartzo de 20 cm de altura e 0,3 mm de diâmetro interno, próprios para este tipo de medida, e analisadas em um espectrômetro Bruker EMX-PLUS. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e a 77 K usando N_2 (líquido), na banda-X (aproximadamente 9,5 GHz).

Amostras em solução foram registradas seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente, sendo a solução inserida no tubo de quartzo até atingir aproximadamente 2 cm de altura da amostra.

2.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Nas análises de MET, cerca de 5 mg das amostras sólidas foram dispersos em etanol com auxílio de um banho de ultrassom. O processo de deposição ocorreu, mergulhando-se a grade de cobre (Copper Grids, 300 Mesh) na suspensão de modo que as partículas do sólido ficassem retidas no pequeno disco. Após secagem, a grade contendo a amostra depositada foi colocado em um porta-amostras e as medidas realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão Jeol – Jem – 1200, com uma tensão de 100 KV ou 120 KV.

2.6. Análise térmica (TGA)

As medidas de TGA foram realizadas em um equipamento TA Instruments SDT Q600. Cerca de 5 mg de cada amostra foram alocados em cadinhos de alumina e submetidos à análise em fluxo contínuo de nitrogênio (100.0 mL min^{-1}), com uma taxa de aquecimento de 20 °C min^{-1} na faixa de temperatura de 25 a 1000 °C. Esta análise foi realizada na Universidade de Franca – São Paulo.

2.7. Propriedades texturais

Para as medidas de área superficial, volume e diâmetro médio de poros, utilizou-se um analisador de área superficial ASAP 2020, Micrometrics. No procedimento, cerca de 200 mg de cada amostra foram pesados e aquecidos por 1 hora à 90 °C e por 13 horas à 350 °C ou por 13 horas à 180 °C (dependendo da estabilidade térmica de cada amostra). As análises foram efetuadas em atmosfera de nitrogênio como gás adsorvente e os dados de área superficial foram obtidos através do método BET (Brunnauer-Emmett-Teller) e de Langmuir. Esta análise foi realizada na Universidade de Franca – São Paulo.

3. Estudo da atividade catalítica de oxidação

Os sólidos obtidos após a imobilização de ferroporfirinas e/ou manganesporfirina em diferentes suportes inorgânicos (hidroxicloreto de zinco, óxido de zinco derivado da decomposição hidrotérmica do hidroxinitrato de zinco, meta-haloisita e haloisita natural) foram investigados como catalisadores nas reações de oxidação do cicloocteno, do cicloexano e do *n*-heptano, na proporção em quantidade de matéria de 1:20:2000 (catalisador:oxidante:substrato). O oxidante utilizado foi o iodosilbenzeno (PhIO). Em um exemplo típico de reação os sólidos (catalisador e oxidante) foram pesados em frascos de reação apropriados e acrescidos do substrato (cicloocteno, cicloexano ou *n*-heptano; para o cicloocteno, por se tratar de um alceno, sempre antes de cada reação o substrato foi sempre purificado em coluna de alumina), e de solvente (CH_3CN) ou de mistura de solventes (CH_3CN:CH_2Cl_2, 1:1, vol:vol). 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 Na_2SO_3 em CH_3CN, sendo adicionados na sequência 200 µL de metanol para solubilização total do iodosilbenzeno

que por ventura não tivesse reagido. A suspensão foi centrifugada, o sobrenadante transferido para um balão de 2 mL e o sólido lavado quatro vezes com 200 µL de CH_3CN. Todo o solvente de lavagem foi adicionado ao mesmo balão volumétrico. A solução de reação foi analisada por cromatografia a gás (Cromatógrafo à gas Agilent, 6850, equipado com uma coluna capilar DB-WAX (J&W Scientific) com comprimento de 30 metros e diâmetro interno de 0,25 mm, utilizando nitrogênio como gás de arraste). 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 *n*-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 investigados foram efetuadas as reações de reutilização dos catalisadores. Após cada reação, os catalisadores foram separados e lavados, em sequência, com água destilada, acetonitrila e metanol. Todos os solventes de lavagem foram analisados por espectroscopia UV-Vis para observar eventual lixiviação do complexo porfirínico do suporte durante o processo de lavagem. Os catalisadores foram secos em estufa e reutilizados em uma nova reação.

Para o sistema catalítico utilizando a ferroporfirina imobilizada em meta-haloisita, ainda foi investigada a competitividade/seletividade do catalisador frentre à dois substratos, o cicloexano e o *n*-heptano. A reação foi realizada conforme descrito anteriormente, mas com a diferença de que os dois substratos foram inseridos ao mesmo tempo no frasco de reação.

Reações de catálise homogênea foram realizadas com as mesmas proporções em quantidade de matéria utilizadas para os estudos de catálise heterogênea, seguindo-se o mesmo procedimento descrito anteriormente para realização da investigação catalítica. Por se tratar de uma reação em meio homogêneo, não foi necessário submeter a amostra aos procedimentos de centrifugação e lavagem do sólido, podendo ser extraída diretamente do frasco de reação após inibição e adição do metanol, seguindo-se o processo de diluição e análise por cromatografia em fase gasosa.

4. Estudo da atividade catalítica de degradação de corantes orgânicos

Para o estudo da atividade catalítica de degradação de corantes orgânicos foram utilizados os sólidos preparados a partir da imobilização das ferroporfirinas em **ZnO** obtido pela decomposição hidrotérmica do **HNZ** e da manganesporfirina em haloisita natural.

O corante orgânico investigado para degradação foi o corante catiônico Verde Brilhante (VB) (Verde Malaquita G) (Figura 1).

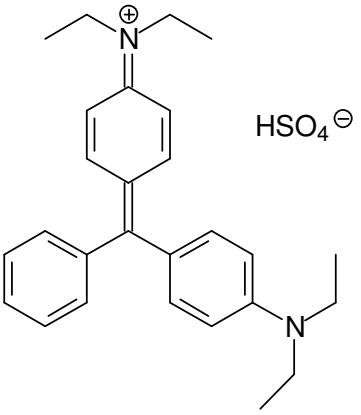

Figura 8: Estrutura do corante VB.

Para os ensaios de degradação/descoramento foi utilizado como agente oxidante uma solução 30 % de H_2O_2. Três proporções de quantidade de matéria para as reações foram investigadas: 1:5000:10, 1:5000:50 e 1:5000:100 (catalisador:oxidante:corante). Em um balão volumétrico de 250 mL foi preparada uma solução do corante orgânico com uma concentração aproximada de 5 x 10^{-5} mol L^{-1}. Volumes necessários para a realização de cada reação foram retirados e acondicionados em frascos de vidro com capacidade total de 125 mL, apropriados para a investigação catalítica, às soluções foram adicionados os sólidos catalisadores e a solução do oxidante. Os sistemas foram deixados sob agitação magnética e uma alíquota da suspensão total foi analisada por espectroscopia na região do UV-Vis nos tempos de 0 (zero), 10, 20 e 30 minutos, e 1, 2, 3, 4 e 24 horas. Para confirmação dos resultados de algumas reações, outros pontos foram coletados nos tempos de 5, 15 e 25 minutos.

As reações controle foram realizadas com os mesmos volumes de solução de corante e oxidante, mas sem a presença do catalisador. Este procedimento de investigação da atividade catalítica de degradação de corantes já foi utilizado em nosso grupo de pesquisa [95-98], mostrando-se adequado.

Na análise cinética dos dados das reações foi empregado o tratamento cinético de pseudo-primeira ordem: $\ln[VB] = \ln[VB]_0 + -k't$ [88,99], pois se assume um excesso do oxidante que tende a ficar inalterado durante o decorrer da reação, deste modo, o único reagente que irá interferir na velocidade será o corante VB. Através da correlação direta entre os valores de ln da concentração do corante por um determinado tempo (em segundos), plotados em um gráfico, pode-se extrair o valor da constante de velocidade

de pseudo-primeira ordem da reação (k') pelo coeficiente angular da reta obtida no gráfico.

Mais informações sobre tratamento cinético de reações catalíticas podem ser encontradas no Anexo 1.

5. Síntese, sulfonação e metalação de porfirinas

5.1. Síntese das porfirinas base livre [H_2(TDFPP)], [H_2(TCFPP)] e [H_2(TDCPP)].

As porfirinas base livre foram sintetizadas pela metodologia descrita por Lindsey e colaboradores [16] (Figura 9) (condensação catalisada por ácido de pirrol e aldeído, resultando no anel tetrapirrólico após a adição de um oxidante), sendo tal metodologia já implantada e utilizada com sucesso em nosso grupo para a obtenção de porfirinas [40,58].

Massas conhecidas dos aldeídos difluorbenzaldeído, cloroflúorbenzaldeído e diclorobenzaldeído, separadamente, foram acondicionadas em balões de três bocas, sendo adicionado em sequência o pirrol previamente destilado, na proporção em quantidade de matéria 1:1 (aldeído:pirrol), e o solvente da reação, clorofórmio, em volume que variou conforme a massa inicial de aldeído utilizada, sendo que uma concentração na ordem de 10^{-2} mol L^{-1} de aldeído deve ser obtida ao final. Todo o sistema foi deixado sob agitação magnética, em atmosfera de argônio. Na sequência foi adicionado o catalisador ácido dietil-trifluoreto-eterato de boro (na concentração de 10^{-3} mol L^{-1} na solução final) e a reação permaneceu sob agitação, atmosfera inerte e abrigo da luz por aproximadamente 24 horas. O acompanhamento da reação foi realizado pela análise por espectroscopia de UV-Vis, onde foi monitorada a intensidade da banda da espécie inicialmente formada pela ciclização dos reagentes (porfirinogêneo - forma reduzida do anel porfirínico) em torno de 246 nm. Após a estabilização da banda do porfirinogêneo, foram adicionadas aos sistemas massas conhecidas do oxidante *p*-cloroanil (2,3,5,6-tetraclorobenzoquinona) (na proporção 0,75:1 *p*-cloroanil:pirrol inicial utilizado), e após 1 hora de reação sob refluxo pode ser observada a presença da banda Soret característica das porfirinas próxima a 400 nm.

Os sólidos obtidos foram purificados por cromatografia em coluna utilizando sílica gel como fase estacionária e diclorometano como solvente (fase móvel). Os rendimentos de síntese das porfirinas por este método encontram-se em torno de 40 %.

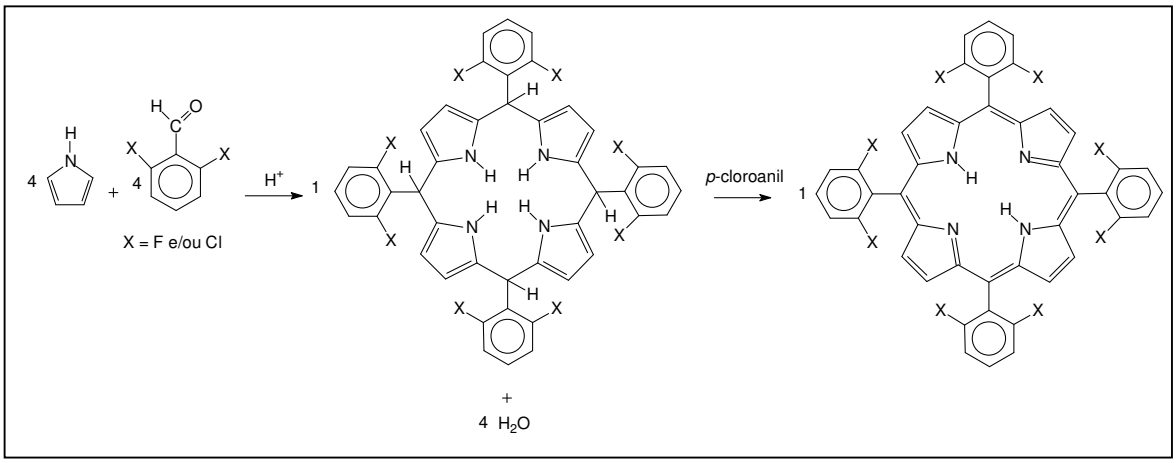

Figura 9: Representação esquemática das etapas de síntese das porfirinas base livre [H_2(TDFPP)], [H_2(TCFPP)] e [H_2(TDCPP)].

5.2. Sulfonação das porfirinas base livre [H_2(TDFPP)], [H_2(TCFPP)] e [H_2(TDCPP)].

A sulfonação (inserção de grupamento sulfonato nos substituintes do anel porfirínico (Figura 10)) das porfirinas base livre [H_2(TDFPP)], [H_2(TCFPP)] e [H_2(TDCPP)] foi realizada através da metodologia descrita por Turk e Ford [100], com algumas pequenas adaptações. Tal metodologia já está consolidada em nosso grupo de pesquisa e tem gerado resultados bastante satisfatórios de sulfonação.

Cerca de 300 mg de cada porfirina base livre foram acondicionadas em balões de fundo redondo e haste longa de 50 mL, em seguida, aproximadamente 10 mL de ácido sulfúrico concentrado foram adicionados aos sistemas, e as soluções finais de cor verde foram deixadas sob agitação magnética e refluxo a 190 °C por 8 horas. Findo o tempo de reação, o aquecimento foi desligado e as soluções deixadas sob agitação magnética até atingir a temperatura ambiente. Dois métodos distintos podem ser utilizados para a precipitação das porfirinas contendo o grupamento sulfonato [40,101]: 1) adição lenta de uma solução diluída (0,1 mol L^{-1}) de hidróxido de sódio; e 2) adição lenta de água deionizada. Tais metodologias geram contra íons distintos para os grupamentos sulfonato, respectivamente, Na^+ ou H^+. Os sólidos obtidos pela precipitação, independente de qual técnica foi utilizada, foram separados por centrifugação e lavados exaustivamente com água deionizada e acetona, para remoção dos resíduos ácidos presentes nos sólidos. O rendimento médio obtido para as reações de sulfonação foi de 75 %.

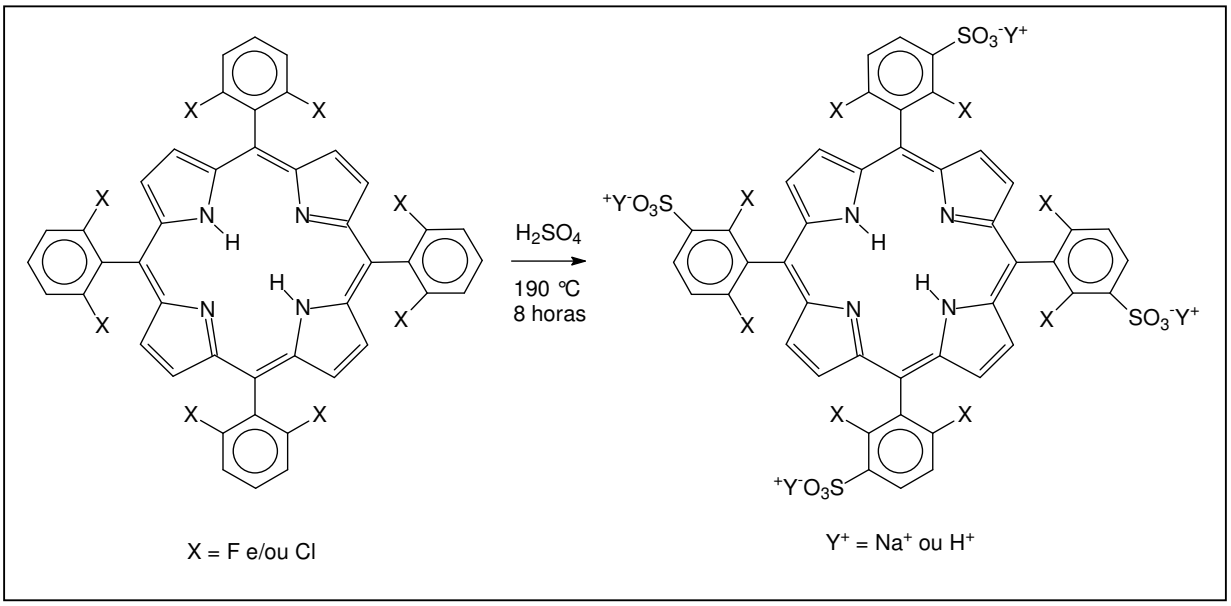

Figura 10: Sulfonação das porfirinas base livre [H_2(TDFPP)], [H_2(TCFPP)] e [H_2(TDCPP)] gerando as porfirinas aniônicas [H_2(TDFSPP)], [H_2(TCFSPP)] e [H_2(TDCSPP)].

5.3. Metalação das porfirinas base livre aniônicas [H_2(TDFSPP)], [H_2(TCFSPP)] e [H_2(TDCSPP)] com íons Fe (III).

Para o processo de obtenção das ferroporfirinas [Fe(TDFSPP)], [Fe(TCFSPP)] e [Fe(TDCSPP)] (Figura 11) foi utilizado um procedimento já estabelecido em nosso laboratório. Aproximadamente 100 mg de cada porfirina base livre (≈ 10^{-5} mol) foram inseridos em balões de fundo redondo de 3 bocas e com capacidade volumétrica de 100 mL. Os balões volumétricos foram acomodados em banhos de silicone acondicionados sobre agitadores magnéticos com aquecimento, sendo aos balões acoplados um condensador de refluxo e uma entrada de argônio.

Aos sistemas foram adicionados 30 mL de dimetilformamida previamente destilada e mantidos os fluxos constantes do gás inerte, e após 2 horas de agitação magnética e aquecimento a 60 °C, foram inseridos nas soluções cerca de 150 mg de cloreto de ferro II tri-hidratado ($FeCl_2.3H_2O$) (excesso molar de 10 vezes em relação à porfirina base livre) dissolvidos em 5 mL de dimetilformamida. Os sistemas foram colocados em aquecimento a 120 °C por cerca de 20 horas, sendo a reação acompanhada pela retirada de alíquotas analisadas pela espectroscopia UV-Vis (diminuição das bandas Q (região de 500-600 nm de quatro para duas bandas [102]) e por cromatografia em camada delgada, onde as placas foram analisadas sob luz ultravioleta (a porfirina base livre apresenta fluorescência, ao passo que a maioria das metaloporfirinas, como o caso das metaladas

com ferro ou manganês, não apresenta fluorescência). É importante ressaltar que o ferro está no estado de oxidação 2+ no momento da inserção ao centro do anel porfirínico, e após exposto ao ar, o centro metálico é oxidado para 3+.

As soluções finais contento as metaloporfirinas foram secas em evaporador rotatório e os sólidos pretos escuros obtidos dissolvidos em água destilada e purificado em coluna utilizando como fase estacionária a resina trocadora de íons Sephadex. Aproximadamente 1,5 g da resina foram suspensos em água e acomodados na coluna. As soluções contendo as ferroporfirinas metaladas foram adicionadas em colunas separadas e a primeira fração retirada continha os complexos porfirínicos puros, que apresentaram cor roxa escura após secagem.

Os rendimentos de metalação encontram-se próximos a 90 %.

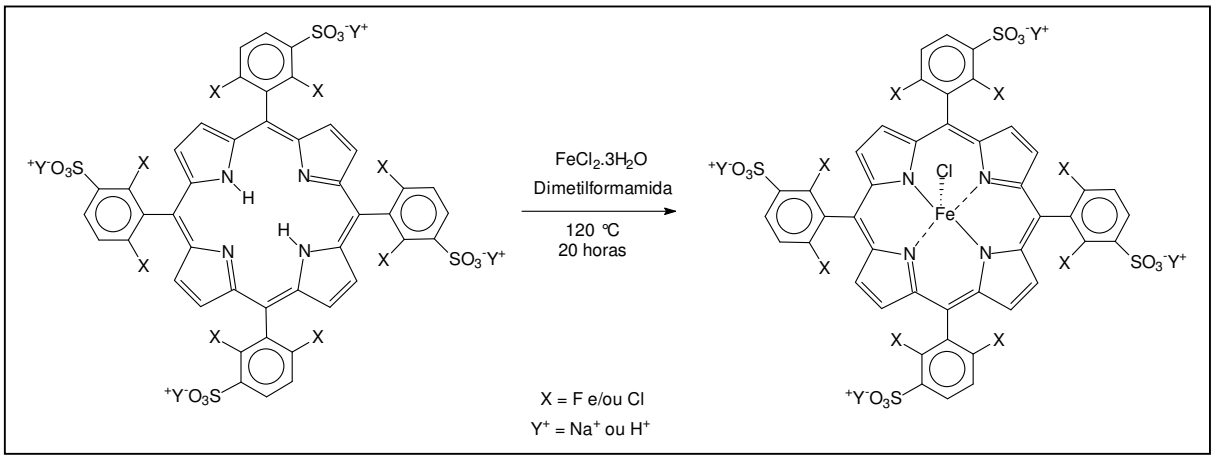

Figura 11: Esquema representativo do processo de metalação das porfirinas base livre aniônicas [H_2(TDFSPP)], [H_2(TCFSPP)] e [H_2(TDCSPP)] com íons Fe (III).

Como um comentário geral, na Figura 11 pode ser observada a representação de um cloreto como ligante axial da ferroporfirina, tal ligante, em catálise homogênea, proporciona uma pequena estabilização da espécie catalítica ativa da reação, tornando o catalisador mais eficaz durante a reação de oxidação.

5.4. Metalação da porfirina base livre catiônica [H_2(TMPyP)] com íons Mn (III).

A porfirina base livre $[H_2(TMPyP)]^{4+}$ (contendo ânions *p*-tosilato como contra íons) comercial (Aldrich, 97 % pura) passou por processo de metalação (Figura 12) bastante similar ao descrito para a obtenção das ferroporfirinas aniônicas. Algumas modificações

foram efetuadas, como a utilização do sal de $MnCl_2.4H_2O$ como fonte do metal, e o tempo de reação foi consideravelmente menor, cerca de 5 horas. Alíquotas da reação foram retiradas e analisadas pela espectroscopia UV-Vis para acompanhamento da reação, além da diminuição das bandas Q, para o caso da metalação com manganês pode ser observado claramente o deslocamento da banda Soret do composto porfirínico de 410 nm para aproximadamente 460 nm [29]. A reação também foi acompanhada por cromatografia em camada delgada como descrito para a metalação das ferroporfirinas.

Depois de terminado o tempo de reação, o solvente da reação (dimetilformamida) foi retirado com auxílio do evaporador rotatório. O sólido preto escuro obtido foi dissolvido em metanol e purificado em coluna utilizando como fase estacionária cerca de 5 g de alumina neutra. A solução contendo a manganesporfirina metalada foi adicionada à coluna e a primeira fração retirada continha o complexo porfirínico puro, que apresentou cor preta escura após secagem.

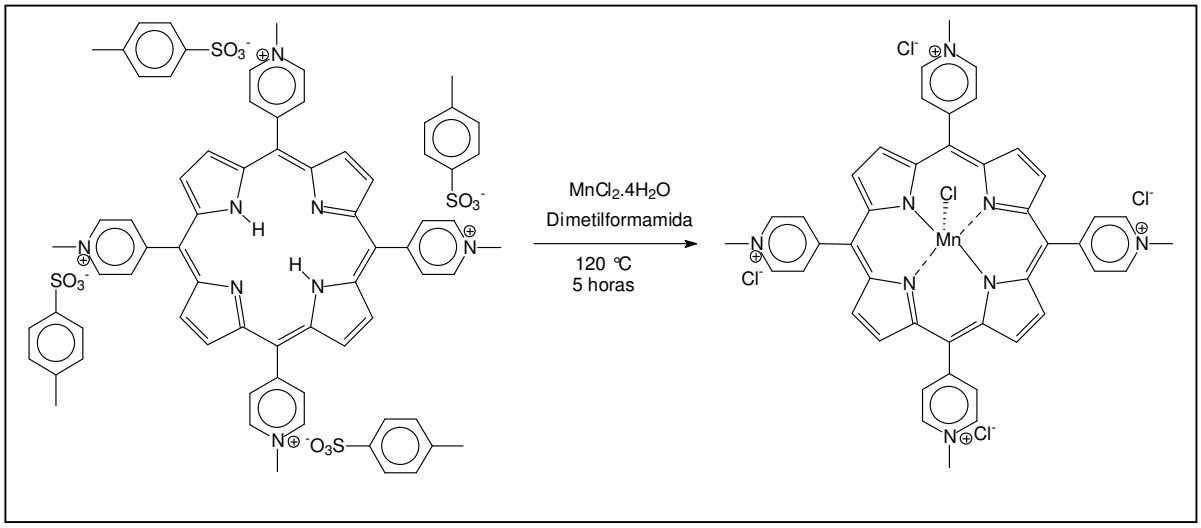

Figura 12: Esquema representativo do processo de metalação da porfirina base livre catiônica [H_2(TMPyP)] com íons Mn (III).

6. Demais procedimentos utilizados

6.1. Determinação da absortividade molar (ε) dos sólidos metaloporfirínicos

Para a determinação da absortividade molar das metaloporfirinas foram preparadas soluções de concentração conhecida das ferroporfirinas aniônicas ([Fe(TDFSPP)], [Fe(TCFSPP)] e [Fe(TDCSPP)]), e da manganesporfirina catiônica ([Mn(TMPyP)]) em balões volumétricos de 10 mL previamente calibrados, utilizando como solvente etanol ou

água. Uma alíquota de volume conhecido das soluções foi analisada por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis, analisando-se a absorbância máxima da banda Soret de cada metaloporfirina (390 nm para [Fe(TDFSPP)], 412 nm para [Fe(TCFSPP)], 410 nm para [Fe(TDCSPP)] e 460 nm para [Mn(TMPyP)]), foram realizadas diluições sucessivas de cada solução e estas também foram analisadas. Utilizando a Lei de Lambert-Beer foi possível determinar o coeficiente de absortividade molar (ε) de cada solução de composto porfirínico no solvente em estudo.

6.2. Síntese do oxidante iodosilbenzeno (PhIO)

O PhIO foi sintetizado a partir do iodobenzeno diacetato [103], em um procedimento amplamente utilizado por nosso grupo de pesquisa. Em um béquer de 250 mL foram adicionados 3,5 g de iodobenzeno diacetato e 17 mL de uma solução de hidróxido de sódio 3,0 $mol \cdot L^{-1}$ e o sistema final foi agitado até a total dissolução do sólido, sendo o béquer na sequência envolvido com papel alumínio e deixado em repouso por aproximadamente 45 minutos. Decorrido o tempo de descanso, foram adicionados 100 mL de água destilada à mistura, seguido de filtração, sendo o sólido amarelo formado lavado com porções de água destilada e transferido para um dessecador ao abrigo da luz e deixado em repouso por 48 horas. A pureza do PhIO foi determinada por titulação iodométrica [104]. Os rendimentos de síntese do PhIO encontram-se próximos à 95 % e a pureza do sólido próxima à 99 %.

6.3. Determinação da concentração das soluções de peróxido 30 % (padronização).

Para a determinação da concentração das soluções de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) empregadas neste trabalho foi utilizado um procedimento padrão de química analítica [105]. Para o experimento, uma solução 0,1 mol L^{-1} de permanganato de potássio ($KMnO_4$) foi preparada através da dissolução de 3,9 g do sal inorgânico em 250 mL de água destilada dentro de um béquer de 500 mL, esta solução foi aquecida até a ebulição e filtrada ainda quente com auxílio de um funil de vidro contendo um papel de filtro. Depois de resfriada, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL, tendo o volume completado com água destilada. Todo o conteúdo líquido foi então armazenado em um frasco âmbar fechado.

A solução de $KMnO_4$ foi padronizada utilizando oxalato de potássio ($K_2C_2O_4$). Uma massa conhecida de $K_2C_2O_4$ (cerca de 100 mg) foi dissolvida em 100 mL de água

destilada em um erlenmeyer de 250 mL, à esta solução foram adicionados 5 mL de ácido sulfúrico diluído (1:4, H_2SO_4:H_2O, vol:vol), a solução final foi titulada com a solução de $KMnO_4$, com auxílio de uma bureta de 50 mL. A concentração da solução final foi obtida através da relação da reação entre 5 mols de oxalato com 2 mols de permanganato ($5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$). A solução de permanganato padronizada apresentou concentração de 0,0876 mol L^{-1}.

A solução de concentração conhecida de $KMnO_4$ foi utilizada na padronização das soluções de H_2O_2, sendo a solução de permanganato o agente titulante, e o titulado uma solução contendo 200 µL de H_2O_2, 100 mL de água destilada e 5 mL de ácido sulfúrico diluído (1:4, H_2SO_4:H_2O, vol:vol) em um erlenmeyer de 250 mL, após a titulação utilizando uma bureta de 50 mL, a concentração da solução 30 % de H_2O_2 foi obtida através da relação em quantidade de matéria de 5 mols de H_2O_2 para 2 mols de MnO_4^-, obtendo-se uma concentração final próxima à 11,9 mol L^{-1} para o H_2O_2.

Todas as titulações foram realizadas no mínimo em triplicata.

Referências bibliográficas – Introdução Geral e Materiais e Métodos

[1] D. Mansuy, C. R. Chimie 10 (2007) 392-413.

[2] M. Costas, Coord. Chem. Rev. 255 (2011) 2912-2932.

[3] K.S. Suslick, The Porphyrin Handbook, K. Kadish, K. Smith, R. Guillard, Eds., Academic Press, New York (1999).

[4] A.J. Appleton, S. Evans, J.R.L. Smith, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1995) 281-284.

[5] J.T. Groves, J. Inorg. Biochem. 100 (2006) 434-447.

[6] F. Bedioui, Coord. Chem. Rev. 144 (1995) 39-68.

[7] R.E. White, M.J. Coon, Ann. Rev. Biochem. 49 (1980) 315-356.

[8] B. Meunier, Chem. Rev. 92 (1992) 1411-1456.

[9] C. Jung, Biochim. Biophys. Acta, Proteins Proteomics 1814 (2011) 46-57.

[10] T.M. Makris, K. von Koenig, I. Schlichting, S.G. Sligar, J. Inorg. Biochem. 100 (2006) 507-518.

[11] D. Dolphin, T.G. Traylor, L.Y. Xie, Acc. Chem. Res. 30 (1997) 251-259.

[12] J.R.L. Smith, P.R. Sleath, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1982) 1009-1915.

[13] B. Meunier, E. Guilmet, M.E. Carvalho, R. Poilblanc, J. Am. Chem. Soc. 106 (1984) 6668-6676.

[14] P. Battioni, J.P. Renaud, F. Bartoli, M.R. Artiles, M. Fort, D. Mansuy, J. Am. Chem. Soc. 110 (1998) 8462-8470.

[15] B. Meunier, A. Sorokin, Acc. Chem. Res. 30 (1997) 470-476.

[16] J.S. Lindsey, I.C. Schreiman, H.C. Hsu, P.C. Kearney, A.M. Marguerettaz, J. Org. Chem. 52 (1987) 827-836.

[17] L.M. Moreira, P.C.G. Moraes, J.P.R.F. Mendonça, L. Guimarães, J.P. Lyon, F. Aimbire, A.L. Poli, H. Imasato, Quim. Nova. 34 (2011) 119-130.

[18] P. Rothemund, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 2010-2011.

[19] A. Adler, F.R. Longo, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 3145-3149.

[20] P. Rothemund, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 2912-2915.

[21] P. Rothemund, A.R. Menotti, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 267-270.

[22] W. Nam, Acc. Chem. Res. 40 (2007) 522-531.

[23] J.T. Groves, T.E. Nemo, R.S. Myers, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 1032-1033.

[24] J.T. Groves, T.E. Nemo, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 5786-5791.

[25] W. Nam, H.J. Lee, S.Y. Oh, C. Kim, H.G. Jang, J. Inorg. Biochem, 80 (2000)219-225.

[26] A.W. van der Made, J.W.H. Smeets, R.J.M. Nolte, W. Drenth, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1983) 1204-1206.

[27] J.T. Groves, J. Lee, S.S. Marla, J. Am. Chem. Soc., 119 (1997) 6269-6273.

[28] J.R.L. Smith, Y. Iamamoto, F.S. Vinhado, J. Mol. Catal. A., Chem. 252 (2006) 23-30.

[29] G.M. Ucoski, K.A.AD.F. Castro, K.J. Ciuffi, G.P. Ricci, J.A. Marques, F.S. Nunes, S. Nakagaki, Appl. Catal., A 404 (2011) 120-128.

[30] G.S. Machado, G.G.C. Arízaga, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Catal. 274 (2010) 130-141.

[31] J. Połtowicz, K. Pamin, J. Haber, J.Mol. Catal. A, Chem. 257 (2006) 154-157.

[32] G.R. Friedermann, M. Halma, K.A.D.F. Castro, F.L. Benedito, F.G. Doro, S.M. Drechsel, A.S. Mangrich, M.D. Assis, S. Nakagaki, Appl. Catal., A 308 (2006) 172-181.

[33] I. Spasojević, I.Batinić-Haberle, J.S. Rebouças, Y.M. Idemori, I. Fridovich, J. Biolog. Chem. 278 (2003) 6831-6837.

[34] G.F. Silva, J.S. Rebouças, I. Spasojevic, L. Benov, Y. M. Idemori, I.Batinić-Haberle, Arch. Biochem. Biophys. 477 (2008) 105-112.

[35] M.A. Martinez-Lorente, P. Battioni, W. Klemiss, J.F. Bartoli, D. Mansuy, J. Mol. Catal. A: Chem. 113 (1996) 343-353.

[36] F.G. Doro, J.R. Lindsay Smith, A.G. Ferreira, M.D. Assis, J. Mol. Catal., A 164 (2000) 97-108.

[37] F.S. Vinhado, P.R. Martins, A.P. Masson, D.G. Abreu, E.A. Vidoto, O.R. Nascimento, Y. Iamamoto, J. Mol. Catal., A 188 (2002) 141-151.

[38] J.P. Collman, H. Tanaka, R.T. Hembre, J.I. Brauman, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 3689-3690.

[39] J.S. dos Santos, A.L. Faria, P.M.S. Amorin, F.M. La Luna, K.L. Caiado, D.O.C. Silva, P.P.C. Sartoratto, M.D. Assis, J. Braz. Chem Soc. 23 (2012) 1411-1420.

[40] S. Nakagaki, F.L. Benedito, F. Wypych, J. Mol. Catal. A: Chem. 217 (2004) 121-131.

[41] R. Song, A. Robert, J. Bernadou, B. Meunier, Inorg. Chim. Acta 272 (1998) 228-234.

[42] K.S. Suslick, P. Bhyrappa, J.H. Chou, M.E. Kosal, S. Nakagaki, D.W. Smithenry, S.R. Wilson, Acc. Chem. Res. 38 (2005) 283-291.

[43] S. Nakagaki, G.S. Machado, M. Halma, A.A.S. Marangon, K A.D.F. Castro, N. Mattoso, F. Wypych, J. Catal. 242 (2006) 110-117.

[44] S. Nakagaki, F. Wypych, J. Colloid Interface Sci. 315 (2007) 142-157.

[45] S. Nakagaki, A.R. Ramos, F.L. Benedito, P.G. Peralta-Zamora, A.J.G. Zarbin, J. Mol. Catal. A: Chem. 185 (2002) 203-210.

[46] A.M. Machado, F. Wypych, S.M. Drechsel, S. Nakagaki, J. Colloid Interface Sci. 254 (2002) 158-164.

[47] M. Halma, F. Wypych, S.M. Drechsel, S. Nakagaki, J. Por. Phthal. 6 (2002) 502-513.

[48] F. Wypych, G.A. Budniak, M. Halma, S. Nakagaki J. Colloid Interface Sci. 264 (2003) 203-207.

[49] S. Nakagaki, M. Halma, A. Bail, G.G.C. Arízaga, F. Wypych, J. Colloid Interface Sci. 281 (2004) 417-423.

[50] S. Nakagaki, K.A.D.F. Castro, G.S. Machado, M. Halma, S. M. Drechsel, F. Wypych, J. Braz. Chem. Soc. 17 (2006) 1672-1678.

[51] S. Nakagaki, A.S. Mangrich, F. Wypych, Inorg. Chim. Acta 254 (1997) 213-217.

[52] G.S. Machado, K.A.D.F. Castro, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Mol. Catal. A: Chem. 283 (2008) 99-107.

[53] M. Halma, A. Bail, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Mol. Catal. A: Chem. 243 (2006) 44-51.

[54] Y. Iamamoto, Y.M. Idemori, S. Nakagaki, J. Mol. Catal. A: Chem. 99 (1995) 187-193.

[55] G.S. Machado, K.A.D.F. Castro, O.J. Lima, E.J. Nassar, K.J. Ciuffi, S. Nakagaki, Colloids Surf., A 349 (2009) 162-169.

[56] P. Zucca, F. Sollai, A. Garau, A. Rescigno, E. Sanjust, J. Mol. Catal A., Chem. 306 (2009) 89-96.

[57] R. Naik, P. Joshi, S. Umbarkar, R.K. Deshpande, Catal. Commun. 6 (2005) 125-129.

[58] F.L. Benedito, S. Nakagaki, A.A. Saczk, P.G. Peralta-Zamora, M.C.M. Costa, Appl. Catal. A: Gen. 250 (2003) 1-11.

[59] P.T. Anastas, L.B. Bartlett, M.M. Kirchhoff, T.C. Williamson, Catal. Today 55 (2000) 11-22.

[60] P.T. Anastas, M.M. Kirchhoff, Acc. Chem. Res. 35 (2002) 686-694.

[61] P.T. Anastas, M.M. Kirchhoff, T.C. Williamson, Appl. Catal., A 221 (2001) 3-13.

[62] A.G.S. Prado, Quim. Nova 26 (2003) 738-744.

[63] R.A. Sheldon, J. Chem. Tech. Biotechnol. 68 (1997) 381-388.

[64] R.M. Hanson, Chem. Rev. 91 (1991) 437-475.

[65] R. Sheldon, Bull. Soc. Chim. Belg. 94 (1985) 651-659.

[66] K.A. Jorgensen, Chem. Rev. 89 (1989) 431-458.

[67] B.S. Lane, K. Burgess, Chem. Rev. 103 (2003) 2457-2473.

[68] W. Nam, I. Kim, M.H. Lim, H.J. Choi, J.S. Lee, H.G. Jang, Chem. Eur. J. 8 (2002) 2067-2071.

[69] J.M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell, Acc. Chem. Res. 34 (2001) 191-200.

[70] R.A. Sheldon, J.K. Kochi, Metal-Catalysed Oxidation of Organic Compounds, Academic Press, New York, 1981.

[71] B.R. Cook, T.J. Reinert, K.S. Suslick, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 7281-7286.

[72] J. Berkowitz, G.B. Ellison, D. Gutman, J. Phys. Chem. 98 (1994) 2744-2765.

[73] F. Wypych, S. Nakagaki, G.S. Machado. In Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Second Edition. Taylor and Francis: New York (2012) 1-17.

[74] G.S. Machado, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Colloid Interface Sci. 377 (2012) 379-386.

[75] F.A. Chavez, J.M. Rowland, M.M. Olmstead, P. K. Mascharak, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 9015-9027.

[76] C.C. Guo, M.F. Chu, Q.Liu, Y. Liu, D.C. Guo, X.Q. Liu, Appl. Catal., A 246 (2003) 303-309.

[77] G.S. Machado, F. Wypych, S. Nakagaki, Appl. Catal. A: Chem. 413-414 (2012) 94-102.

[78] B.C. Gates, Catalytic Chemistry, Editora John Wiley e Sons Inc., NY, (1992).

[79] S. Nakagaki, C.R. Xavier, A.J. Wosniak, A.S. Mangrich, F. Wypych, M.P. Cantão, I. Denicoló, L.T. Kubota, Colloids Surf., A 168 (2000) 261-276.

[80] D.R. Leanord, J.R. Lindsay-Smith, J. Chem. Soc. Perkin Trans 2 (1991) 25-30.

[81] J.M. Thomas, R. Haja, G. Sankar, R.G. Bell, Nature 398 (1999) 227-230.

[82] F. Cui, D. Dolphin, Bioorg. Med. Chem. 3 (1995) 471-477.

[83] F. Cui, T. Wijesekera, D. Dolphin, J. Biotechnol. 30 (1993) 15-26.

[84] R.T. Have, P.J.M. Teunissen, Chem. Rev. 101 (2001) 3397-3413.

[85] L. Sanchez, J. Peral, X. Domenech, Electrochim. Acta 41 (1996) 1981-1985.

[86] T. Tzedakis, Electrochim. Acta 46 (2000) 99-109.

[87] C. Crestini, R. Saladino, P. Tagliatesta, T. Boschi, Bioorg. Med. Chem. 7 (1999) 1897-1905.

[88] M. Catanho, G.R.P. Malpass, A.J. Motheo, Quim. Nova 29 (2006) 983-989.

[89] A. Kunz, P.G. Peralta-Zamora, S.G. Moraes, N. Durán, N., Quim. Nova 25 (2002) 78-82.

[90] C.C.L. Guaratini, M.V.B. Zanoni, Quim. Nova 23 (2000) 71-78.

[91] E. Forgacs, T. Cserháti, G. Oros, Environ. Inter. 30 (2004) 953-971.

[92] C.R.L. Souza, P.G. Peralta-Zamora, Quim. Nova 28 (2005) 226-228.

[93] M. Nango, T. Iwasaki, Y. Takeuchi, Y. Kurono, J. Tokuda, R. Oura, Langmuir 14 (1998) 3272-3278.

[94] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, Purification of Laboratory Chemicals, Ed. Pergamon Press, New York (1988).

[95] S. Nakagaki, G.S. Machado, G.M. Ucoski, C.C. Cedran, P.G. Peralta-Zamora, F.S. Nunes, J.A. Marques , F. Wypych, 15º Congresso Brasileiro de Catálise e 5º Congresso de Catálise do Mercosul, Armação de Búzios, RJ, Setembro de 2009.

[96] G.S. Machado, P.G. Peralta-Zamora, F. Wypych, S. Nakagaki, Organic dye bleaching by heterogeneous catalysis using solids based on immobilized iron(III) porphyrins. 4th International IUPAC Conference on Green Chemistry, Foz do Iguaçu - PR, (2012).

[97] G.S. Machado, F. Wypych, S. Nakagaki, Cobalt Layered Hydroxide Salt as Catalyst for Organic Dye Bleaching. IV International Workshop on Layered Materials, Campinas – SP, (2012).

[98] G.S. Machado, P.G. Peralta-Zamora, F. Wypych, S. Nakagaki, manuscrito em preparação, (2013).

[99] J. Gao, J. Yu, Y. Li, X. He, L. Bo, L. Pu, W. Yang, Q. Lu, Z. Yang, J. Hazardous Mat. B137 (2006) 431-436.

[100] H. Turk, W.T. Ford, J. Org. Chem. 56 (1991) 1253-1260.

[101] G.S. Machado, G.M. Ucoski, O.J. de Lima, K.J. Ciuffi, F. Wypych, S. Nakagaki, Appl. Catal., A 460-461 (2013) 124-131.

[102] M. Gouterman, J. Mol. Spectrosc. 6 (1961) 138-163.

[103] J.G. Sharefkin, H. Saltzmann, Org. Synth. 43 (1963) 60-61.

[104] J. Lucas, E.R. Kennedy, M.W. Forno, Org. Synth. 22 (1942) 70-71.

[105] D.C. Harris, Análise Química Quantitativa. Ed. LTC, Rio de Janeiro, 7ª edição, (2008).

Capítulo 1: Hidroxissais lamelares

Parte 1: Ferroporfirinas imobilizadas em hidroxicloreto de zinco e investigação da atividade catalítica na oxidação de substratos orgânicos

Parte 2: Imobilização de ferroporfirinas em óxido de zinco obtido pela decomposição hidrotérmica do hidroxinitrato de zinco: catalisadores para reações heterogêneas de oxidação de substratos e corantes orgânicos

Capítulo 1: Hidroxissais lamelares

Introdução geral

1. Compostos lamelares

Compostos lamelares são constituídos de estruturas formadas pelo empilhamento de unidades bidimensionais (lamelas) conectadas a outras unidades por forças fracas de ligação [1-3], um exemplo clássico de um composto lamelar é a grafita.

A maioria dos sólidos lamelares apresenta a habilidade de reter moléculas com cargas elétricas compatíveis com as das lamelas do sólido, o que pode ocasionar expansão ou contração do espaço interlamelar [1,2,4]. Deste modo, compostos lamelares ou duplo-lamelares despertam a atenção por seu promissor uso industrial, o grande atrativo envolvido na utilização destes compostos é a possibilidade de modificação do espaçamento interlamelar, sendo que esta modificação pode ser controlada a fim de obter materiais com a composição desejada [1-4]. Além disso, os compostos lamelares podem ser utilizados em reações de esfoliação [5-7], reações de intercalação de moléculas e de troca iônica [8-12] e funcionalização de superfície [4,13-16].

De um modo geral, os compostos lamelares podem ser classificados de acordo com a presença (ou não) e tipos de cargas elétricas residuais presentes nas suas lamelas [1,2]: compostos lamelares catiônicos – carregados negativamente (trocadores de cátions) como, por exemplo, o argilomineral montmorilonita; compostos lamelares aniônicos - carregados positivamente (trocadores de ânions) como, por exemplo, os hidróxidos duplos lamelares; compostos neutros - como é o caso da grafita.

Dentre os compostos cujas lamelas são carregadas positivamente, os hidroxissais representam uma classe de compostos que vem sendo estudada com maior ênfase nos últimos anos [3,4,8,17], sendo promissores compostos lamelares para utilização como suportes inorgânicos [9,10].

1.1. Hidroxissais

A estrutura básica de um hidroxissal consiste em um empacotamento de lamelas de brucita modificada. A brucita ($Mg(OH)_2$) é formada por um empacotamento hexagonal

muito próximo de íons hidroxila, onde os sítios octaédricos das lamelas estão ocupados por um centro metálico de Mg^{2+} rodeado por grupamentos hidroxila [18,4]. O empilhamento destas lamelas gera o composto $Mg(OH)_2$ com uma distância basal de 4,8 Å, formando uma estrutura lamelar neutra [18,19].

A estrutura da brucita pode sofrer mudanças na sua composição que acarretam ligeiras modificações estruturais, como, por exemplo, a substituição isomórfica do íon Mg^{2+} por íons de um cátion trivalente (M^{3+}, como por exemplo, Al^{3+}) criando um excesso de cargas positivas nas lamelas que precisa ser neutralizado por ânions interlamelares, esta modificação origina os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) [19,20]. Se a estrutura da brucita sofrer outro tipo de modificação, como a substituição do íon Mg^{2+} por outros íons metálicos divalentes (Zn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}) [3,17] ou a substituição de grupamentos OH^- por outras espécies, como, por exemplo, a água [3] ou o NO_3^- [21], irá originar a classe de compostos conhecidos por hidroxissais lamelares, que são considerados como uma sequência alternada de lamelas de hidróxidos do tipo de brucita modificada e ânions interlamelares [3,4,21].

Os hidroxissais lamelares de metais divalentes (HSL) possuem lamelas de composição $[M^{2+}(OH)_{2-x}]^{x+}$ [3], onde ânions são incorporados entre as lamelas para neutralizar o excesso de carga. A formulação geral de um hidroxissal lamelar é dada por $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n}.mH_2O$ com exemplos de metais: M = Mg, Ni, Zn, Cu, Co [8,22,23] e de ânions: A = NO_3^-, SO_4^-, Cl^- [3,8]. Se um hidroxissal apresentar dois metais divalentes diferentes (M e Me), ele será denominado um hidroxissal duplo (HSD), de formulação $M^{2+}_{1-y}Me^{2+}_{y}(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n}.mH_2O$.

Observando a classe dos hidroxinitratos, esta pode adotar duas estruturas distintas [3], a primeira pode ser exemplificada pela estrutura do hidroxinitrato de cobre (**HNC**), 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 pode ser representada pelo hidroxinitrato de zinco (**HNZ**) (Figura 1), neste caso, a lamela do sólido é composta por octaedros

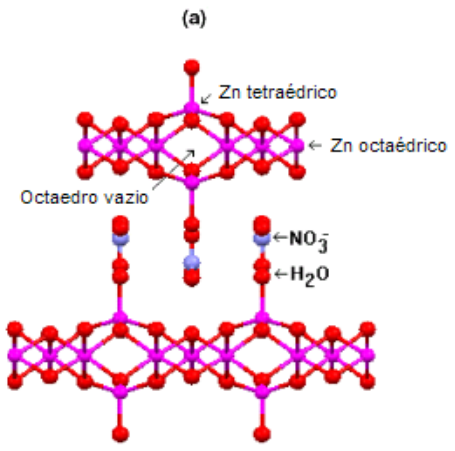

Figura 1: Estrutura do hidroxinitrato de zinco [1,7]: a) vista lateral e b) vista superior da lamela.

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. Neste tetraedro, três dos vértices são ocupados por íons hidroxila, pertencentes à folha de octaedros e o quarto por uma molécula de água. No **HNZ**, os íons nitrato estão localizados entre as lamelas, e não coordenados ao metal, como no caso do **HNC**. Como os íons nitrato estão localizados entre as lamelas, o espaçamento basal do sólido aumenta, assumindo uma distância de aproximadamente 9,9 Å [3,9,21].

Especificamente, o hidroxicloreto de zinco (**HCZ**) (que foi utilizado como suporte inorgânico neste trabalho e será discutido no Capítulo 1, Parte 1) é representado pela fórmula $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$ [24,25], as lamelas deste sólido são formadas por átomos de zinco que estão coordenados de forma octaédrica à grupamentos hidroxila [10] (Figura 2), sendo que um quarto dos sítios octaédricos está vazio, assim como observado para a estrutura lamelar do **HNZ**, criando uma vacância de átomos na lamela. Nas partes superior e inferior destas vacâncias estão alocados átomos de zinco em sítios tetraédricos, e isto origina a carga positiva da lamela [3]. No átomo de zinco tetraédrico, três vértices estão ocupados por grupos hidroxila e a quarta posição do metal está ligada diretamente com o átomo de cloro, assemelhando-se à estrutura do **HNC** comentada anteriormente. Na estrutura do **HCZ** ainda estão presentes moléculas de água interlamelares [9], gerando um sólido com distância basal de aproximadamente 7,9 Å [24].

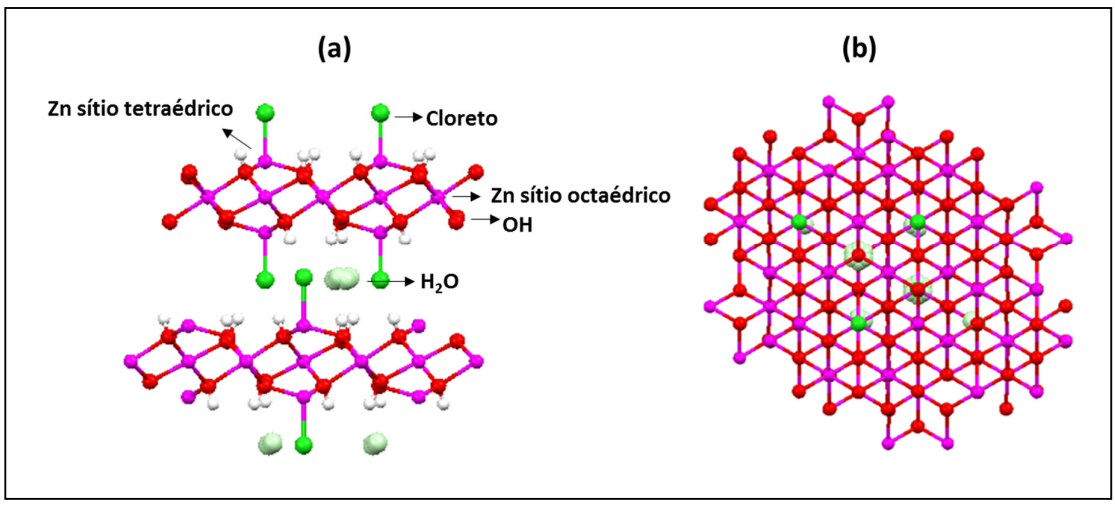

Figura 2: Estrutura do hidroxicloreto de zinco (**HCZ**) [3,10]: a) vista lateral e b) vista superior da lamela.

1.2. Óxidos de alta pureza derivados de hidroxissais lamelares

Óxidos metálicos são usados em diversos campos da ciência e tecnologia, como por exemplo, a utilização do óxido de zinco (ZnO) com aplicações em células solares, sensores para gases, foto catálise, pigmentos, dentre outros [26,27]. Óxidos de cobre (II) e cobalto (II) são utilizados em catálises de oxidação e hidrogenação [3].

Um método fácil para obtenção de óxidos metálicos de alta pureza é através da decomposição térmica de hidroxissais lamelares [3]. Além da alta pureza, outra vantagem na obtenção destes óxidos por este método é a dependência da morfologia dos hidroxissais de partida no arranjo cristalino do óxido obtido por calcinação (crescimento topotático), ou seja, o óxido obtido por calcinação tende a manter morfologia similar ao do hidroxissal original [3]. Tais óxidos podem ser obtidos facilmente através da calcinação de hidroxissais de interesse, ou pela decomposição hidrotérmica de suspensões dos hidroxissais [28,29].

Estudos preliminares em nosso grupo de pesquisa mostraram que metaloporfirinas podem ser imobilizadas em óxidos derivados de hidroxissais, sendo uma área completamente nova e promissora para pesquisas de diferentes suportes para imobilização destas espécies catalíticas [9].

Capítulo 1: Parte 1

Ferroporfirinas imobilizadas em hidroxicloreto de zinco e investigação da atividade catalítica na oxidação de substratos orgânicos

1. Experimental

1.1. Síntese do suporte hidroxicloreto de zinco

Em um erlenmeyer de 125 mL foram dissolvidos 5,0 g de $ZnCl_2$ em 50 mL de água destilada, obtendo-se uma solução de concentração 0,73 mol L^{-1}. A solução foi deixada sob agitação magnética e aquecida a 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 $ZnCl_2$, indicando a formação do sólido de hidroxicloreto de zinco [3] ($Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$ - que foi denominado **HCZ**). No total, foram adicionados 3 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 compostos de zinco insolúveis [9].

Depois de concluída a reação, a suspensão contendo o **HCZ** foi centrifugada e o sobrenadante retirado. O sólido foi lavado com 5 porções de água destilada e seco em estufa na temperatura de 50 °C por 48 horas. Obteve-se uma massa final de 1,5 g, o que representou um rendimento de aproximadamente 38 % em relação à quantidade de zinco inicial.

1.2. Imobilização de ferroporfirinas no HCZ

Para a imobilização das ferroporfirinas no suporte sintetizado (**HCZ**), foram escolhidos os complexos [Fe(TDFSPP)], [Fe(TCFSPP)] e [Fe(TDCSPP)], pois são moléculas aniônicas que podem potencialmente interagir com a superfície lamelar carregada positivamente do **HCZ** e, também, estas mesmas ferroporfirinas já foram utilizadas por nosso grupo de pesquisa para a imobilização na matriz de hidroxinitrato de zinco (**HNZ**) [9], um composto com uma estrutura similar à do **HCZ**, possibilitando a comparação entre os dois sistemas.

O sistema escolhido para a imobilização foi o de agitação magnética em temperatura ambiente em etanol, onde foi observado que não existe a destruição da estrutura dos hidroxissais, como observado nos sistemas utilizando agitação magnética e refluxo [9] ou aquecimento [28]. Para a reação de imobilização, 10 mg de cada sólido porfirínico foram dissolvidos em 50 mL de etanol e deixados sob agitação (em erlenmeyer de 125 mL). Em seguida, 500 mg do suporte **HCZ** 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.

Cada sólido foi lavado por pelo menos 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. Os sobrenadantes e extratos de lavagem foram analisados por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis a fim de se determinar a quantidade de complexo que não ficou aderida no suporte e, indiretamente, determinar a quantidade de complexo imobilizada (*loading*).

2. Resultados e discussão

2.1. Imobilização de ferroporfirinas em HCZ

2.1.1. Determinação da quantidade de ferroporfirinas imobilizadas no HCZ

Utilizou-se a espectroscopia eletrônica no UV-Vis para calcular as quantidades de cada ferroporfirina imobilizada no suporte (*loading*), através do conhecimento prévio da absortividade molar (ε) da banda Soret de cada ferroporfirina em solução de etanol ([Fe(TDFSPP), 390 nm, $\varepsilon = 28 \times 10^3$ L mol^{-1} cm^{-1}; [Fe(TCFSPP)], 412 nm, $\varepsilon = 73 \times 10^3$ L mol^{-1} cm^{-1}; [Fe(TDCSPP)], 410 nm, 74×10^3 L mol^{-1} cm^{-1}) e da análise por espectroscopia de UV-Vis dos sobrenadantes e extratos de lavagens dos sólidos obtidos nos procedimentos de imobilização. As percentagens de imobilização obtidas e os códigos para os sólidos catalisadores preparados estão listados na Tabela 1.

Tabela 1: Percentagem de imobilização de ferroporfirinas no suporte **HCZ**.

Ferroporfirina	Código	Percentagem de imobilização[1] / %	Concentração[2] / mol g^{-1} (*loading*)
[Fe(TDFSPP)]	**FeDF-HCZ**	23	$5,1 \times 10^{-6}$
[Fe(TCFSPP)]	**FeCF-HCZ**	35	$5,3 \times 10^{-6}$
[Fe(TDCSPP)]	**FeDC-HCZ**	30	$4,3 \times 10^{-6}$

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

Espera-se que o processo de imobilização das ferroporfirinas no suporte **HCZ** ocorra provavelmente devido a atração eletrostática entre as cargas negativas dos complexos ferroporfirínicos e a superfície do suporte carregada positivamente. Tais cargas positivas, semelhantemente à estrutura do hidroxinitrato de zinco (**HNZ**) [3], ocorrem devido à vacância de cargas negativas ocasionadas pela presença dos sítios tetraédricos do zinco na estrutura do sólido [24]. Entretanto, em comparação ao **HNZ**, o cloreto presente na estrutura lamelar do sólido não é trocável como o nitrato, deste modo, as percentagens de imobilização (Tabela 1) são relativamente menores às das mesmas ferroporfirinas imobilizadas em condições similares no **HNZ** [9], que são de aproximadamente 100 %. Este fato mostra a diferença entre os dois tipos de suporte, que apesar de apresentarem uma estrutura parecida, geram resultados totalmente distintos de imobilização de ferroporfirinas.

Uma representação esquemática da lamela de **HCZ** mostrando um possível local de imobilização das ferroporfirinas no suporte está representada na Figura 3.

A distância basal do **HCZ** é de aproximadamente 7,8 Å [24] e o tamanho médio de uma metaloporfirina, que contém grupamentos sulfonato é de aproximadamente 15 Å [9]. Como o cloreto está interagindo diretamente com o átomo de zinco de lamela [3], não é esperada a remoção do ânion para que este ceda lugar às ferroporfirinas aniônicas. No caso do **HNZ**, diferentemente do **HCZ**, o nitrato está presente entre as lamelas com a função de balancear as cargas positivas da estrutura do sólido, sem efetivamente se ligar ao metal, podendo ser trocado pela metaloporfirina aniônica [3,10].

A partir da discussão acima, pode-se inferir que a possível localização da imobilização dos complexos porfirínicos no suporte **HCZ** ocorra nas bordas das lamelas, ou seja, nos locais onde possivelmente existem cargas residuais positivas não neutralizadas pelos ânions cloreto. Estas possíveis cargas presentes nas bordas permitem justificar as interações iônicas entre as ferroporfirinas aniônicas e o hidroxissal lamelar. Além disso, isto também explica o porquê da baixa percentagem de imobilização nesta matriz em comparação ao **HNZ**, visto que este hidroxissal possui um ânion

trocável, e, por conseguinte, maiores possibilidades de interação da metaloporfirina aniônica com toda a superfície do sólido, e não apenas com as bordas dos cristais [9,10].

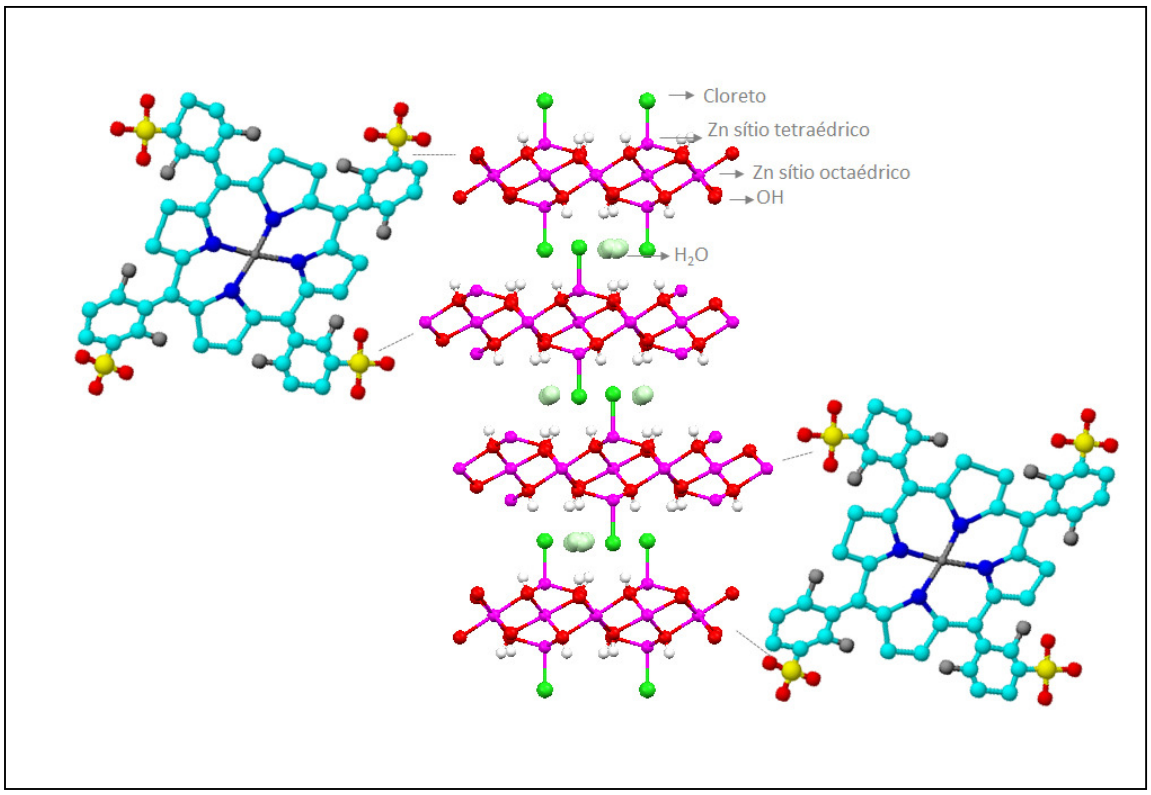

Figura 3: Representação esquemática da imobilização das ferroporfirinas aniônicas no suporte inorgânico **HCZ**. Esquema elaborado utilizando o programa *Mercury®* [36].

Na Figura 3 sugere-se que a metaloporfirina está interagindo com o suporte apenas por dois grupamentos sulfonato, devido ao fato de que se os quatro pontos de interação (ou seja, os quatro grupamentos sulfonato) do complexo porfirínico estivessem em contato com as bordas do hdiroxissal, o centro metálico da ferroporfirina estaria próximo à lamela (a metaloporfirina estaria "deitada" sobre a lateral do cristal) e como as bordas contém cargas positivas, isto geraria uma conformação instável para o sólido sintetizado devido à repulsão eletrostática entre o centro metálico positivo e as cargas das bordas [9], sendo mais plausível imaginar apenas a interação por dois grupamentos aniônicos.

2.1.2. Difratometria de raios X

A técnica de difratometria de raios X de pó foi utilizada para análise dos materiais preparados (Figura 4).

Na Figura 4a é apresentado o difratograma do sólido **HCZ**. Observa-se que o difratograma apresenta um perfil característico para este tipo de composto [24], com o pico de maior inentsidade posicionado em 11,36° (valores de 2 θ), referente a uma distância basal de 7,78 Å, bastante próxima do valor esperado de 7,8 Å, observado para o hidroxissal contendo cloreto como íon interlamelar. Tal observação confirma a preparação do hidroxissal esperado.

As Figuras 4b, 4c e 4d apresentam, respectivamente, os difratogramas de raios X para os sólidos **FeDF-HCZ**, **FeCF-HCZ** e **FeDC-HCZ**. Não são observadas modificações nos perfis destes difratogramas em relação às posições dos picos quando comparados ao observado para o difratograma do sólido **HCZ** puro. Esta observação sugere que a presença das ferroporfirinas imobilizadas no sólido não altera a distância basal apresentada pelo **HCZ**, indicando que não houve intercalação dos complexos porfirínicos entre as lamelas do hidroxissal. Caso houvesse ocorrido intercalação dos complexos aniônicos entre as lamelas do composto, seria esperado que a distância basal do suporte fosse alterada [8,9], visto que o tamanho apresentado pelas metaloporfirinas (de aproximadamente 15 Å [31]) causaria uma expansão dos espaçamentos interlamelares, o que geraria picos de difração entre 4-5° (valores de 2 θ) [12], Além disso, a não intercalação das metaloporfirinas no suporte já era esperada devido a presença dos íons cloreto que estão efetivamente coordenados a lamela.

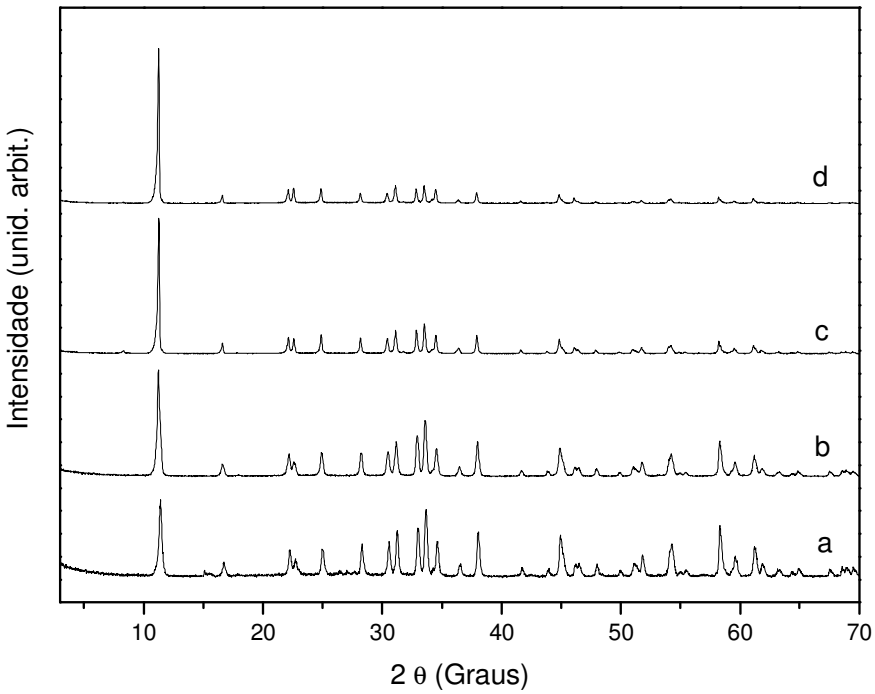

Figura 4: Difratogramas de raios X dos sólidos a) **HCZ**, b) **FeDF-HCZ**, c) **FeCF-HCZ** e d) **FeDC-HCZ**.

Os resultados da análise dos sólidos por difração de raios X embasam a hipótese levantada anteriormente de que a imobilização das ferroporfirinas aniônicas ocorre nas bordas das lamelas deste sólido.

Observa-se ainda que a intensidade do pico principal (posicionado em 11,36° (valores de 2 θ) nas análises dos sólidos imobilizados é maior do que para o sólido **HCZ**, isto provavelmente ocorre devido à desagregação dos cristais lamelares durante o processo de imobilização e melhor orientação no porta-amostras do equipamento [32].

2.1.3. Espectroscopia vibracional de infravermelho

A Figura 5 apresenta os resultados das análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho dos sólidos obtidos nesta etapa do trabalho.

Na Figura 5a observa-se o espectro do sólido **HCZ** puro, com um perfil característico para este tipo de composto [25,33]. Observa-se a banda alargada na região de 3400-3600 cm^{-1} que é atribuída às vibrações O-H das moléculas de água que estão presentes na estrutura do sólido ($Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$) [3], e as bandas com máximos definidos em 3500 e 3454 cm^{-1} referentes ao estiramento dos grupamentos OH das lamela [33]. A banda presente em 1622 cm^{-1} é atribuída a vibração angular de água interlamelar [9]. O conjunto de bandas em 1045, 906 e 725 cm^{-1} referem-se à deformação da ligação do grupamento OH que compõe a lamela [33], bem como as bandas em 576, 532 e 466 cm^{-1} são atribuídas aos modos de vibração da ligação Zn-O [9]. Não foram observadas as bandas referentes à vibração da ligação Zn-Cl, pois tais vibrações são visualizadas apenas em valores abaixo de 400 cm^{-1} [25]. As bandas em 3200, 1394 e 1250 cm^{-1} são atribuídas à presença de NH_4Cl [34] proveniente da reação entre o NH_4OH e o $ZnCl_2$, e mesmo após o intenso processo de lavagem, este sólido permanece contaminado os cristais de **HCZ**.

As Figuras 5b, 5c e 5d apresentam, respectivamente, as análises de infravermelho para os sólidos **FeDF-HCZ**, **FeCF-HCZ** e **FeDC-HCZ**. Observam-se pequenas alterações nestes espectros se comparado ao espectro do suporte puro (Figura 5a), entretanto tais alterações referem-se ao desaparecimento ou diminuição da intensidade das bandas relativas ao NH_4Cl, possivelmente devido ao processo de imobilização e lavagem dos materiais. As bandas relativas ao suporte **HCZ** permanecem praticamente inalteradas nos sólidos imobilizados.

Para comparação é apresentado também, na Figura 5e, o espectro da ferroporfirina pura [Fe(TDCSPP)]. O espectro é característico de porfirina contendo grupamentos sulfonato, com bandas relativas à vibração do grupamento SO_3 em 1100 cm^{-1} e da

ligação C=C do anel aromático em 1600 cm^{-1} [35]. Os espectros para as outras ferroporfirinas ([Fe(TDFSPP)] e [Fe(TCFSPP)]) apresentam um perfil bastante similar ao reportado na Figura 5e. Não são observadas bandas relativas às ferroporfirinas nos sólidos imobilizados (Figuras 5b a 5d), provavelmente devido a grande intensidade das bandas do suporte e a baixa concentração das moléculas de ferroporfirina imobilizadas [32,36].

Finalmente, para os sólidos imobilizados, observa-se a presença de uma banda em 1510 cm^{-1}, de pequena intensidade, principalmente nos sólidos **FeCF-HCZ** e **FeDC-HCZ**, que pode ser atribuída à presença de íons carbonato adsorvidos no sólido durante o processo de imobilização, provavelmente provenientes do contanto das soluções de imobilização com o gás carbônico do ambiente [3].

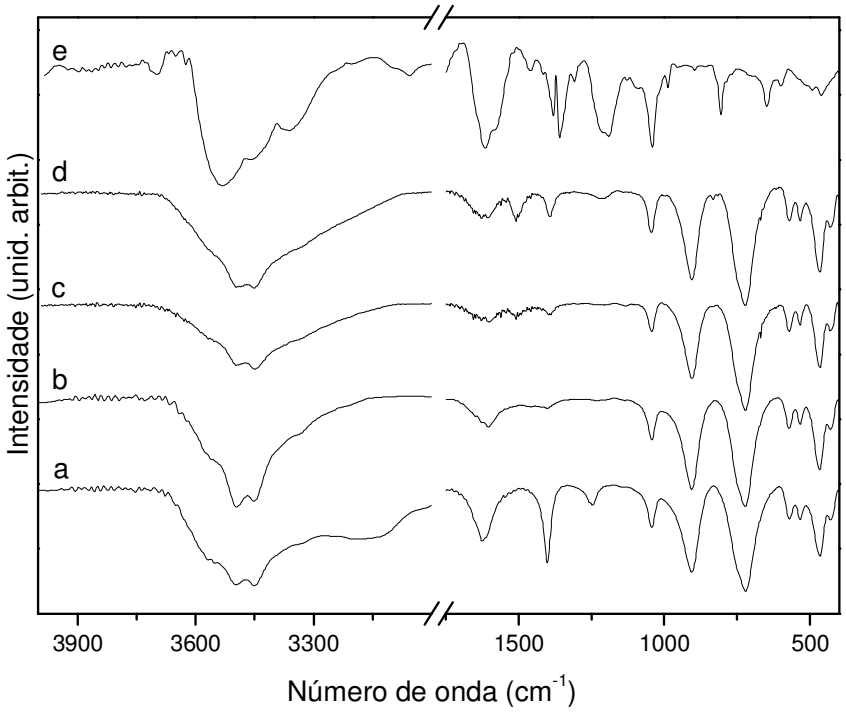

Figura 5: Espectros de infravermelho obtidos em pastilha de KBr dos sólidos a) **HCZ**, b) **FeDF-HCZ**, c) **FeCF-HCZ**, d) **FeDC-HCZ** e e) [Fe(TDCSPP)].

2.1.4. Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis em amostra sólida

Para comprovação da presença das ferroporfirinas aniônicas no suporte **HCZ** foram efetuadas análises de espectroscopia eletrônica no UV-Vis de amostra sólida para os materiais resultantes dos processos de imobilização (Figura 6, respectivamente, Figura

6b, 6c e 6d, **FeDF-HCZ**, **FeCF-HCZ** e **FeDC-HCZ**). Nos espectros registrados podem ser observadas tanto as bandas Soret de cada ferroporfirina quanto as bandas Q na região de 500 e 600 nm.

Analisando especificamente a região da banda Soret nos sólidos resultantes da imobilização, quando esta é comparada com a banda Soret de cada ferroporfirina pura, analisada também no estado sólido, pode ser observado um deslocamento desta banda para a região de menor energia do espectro [36] ([Fe(TDFSPP)] – 409 para 416 nm, [Fe(TCFSPP)] – 414 para 416 nm e [Fe(TDCSPP)] 421 para 430 nm). Comportamento semelhante a este já foi reportado em outros trabalhos que descrevem a imobilização de metaloporfirinas [9,32]. Tal comportamento pode ser atribuído a uma interação entre o complexo e a superfície do suporte, que pode ocasionar limitações estéricas a metaloporfirina imobilizada [12]. O processo de imobilização pode causar uma maior distorção do anel porfirínico e o orbital HOMO (*highest occupied molecular orbital* – orbital molecular ocupado de maior energia) da porfirina, aproxima-se do orbital LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital* – orbital molecular desocupado de menor energia) [37]. Esta distorção, e consequente aproximação entre os orbitais, acarreta o deslocando da banda Soret para a região do vermelho no espectro [9,38,39].

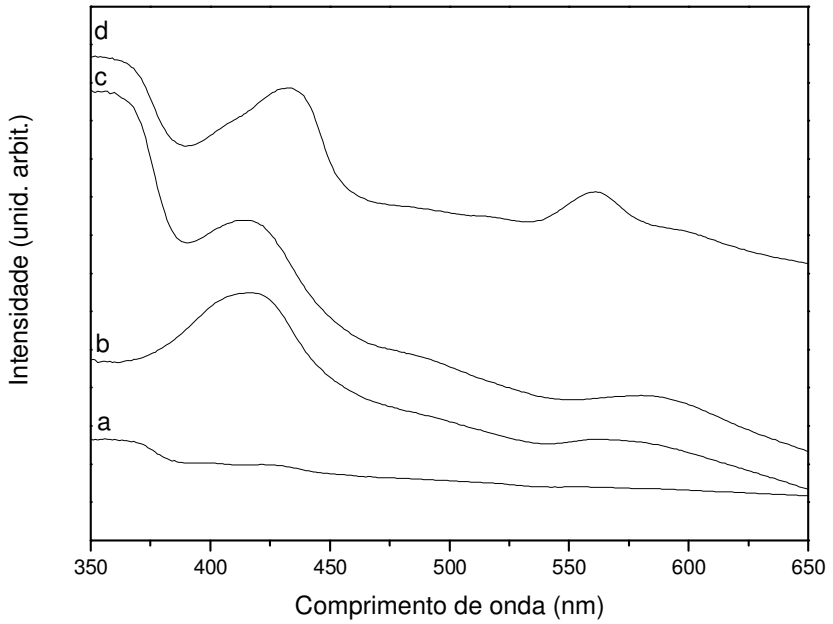

Figura 6: Medidas de espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis de sólido (amostras diretamente inseridas no compartimento para UV-Vis de sólido do equipamento) para os compostos: a) **HCZ**, b) **FeDF-HCZ**, c) **FeCF-HCZ** e d) **FeDC-HCZ**.

Na Figura 6a é apresentado o espectro de UV-Vis de amostra sólido da matriz pura **HCZ**, onde não se observa qualquer banda nas regiões de interesse, comprovando que as bandas observadas nas demais análises podem ser atribuídas às ferroporfirinas imobilizadas e não a qualquer outro tipo de contaminação no sólido.

2.1.5. Ressonância paramagnética eletrônica

A técnica de ressonância paramagnética eletrônica (Figura 7) foi utilizada tanto para a caracterização dos sólidos obtidos quanto para a comprovação da presença das ferroporfirinas nos catalisadores sintetizados.

Na Figura 7a é apresentada a análise para o sólido **HCZ** puro. Observa-se um sinal intenso em g = 1,95, atribuído a uma espécie radicalar visto ser este sinal muito fino (largura menor que 5 Gauss), causado possivelmente por vacâncias de átomos de oxigênio na rede cristalina do sólido. Tal fato é comum em materiais como o óxido de zinco (ZnO) [40,41], onde a vacância de átomos de oxigênio na rede cristalina leva ao aparecimento de espécies radicalares (elétrons livres) que são detectadas pela técnica de ressonância paramagnética eletrônica. No caso do ZnO, também são observados pequenos sinais próximos da região entre 2800-3300 G quando este é irradiado por elétrons, sendo alguns sinais nesta região observados e atribuídos até à vacâncias de átomos de zinco na estrutura, devido à irradiação de elétrons [40].

No caso de sólidos como os hidroxissais de zinco não existem relatos na literatura de fatos semelhantes baseados em análise por ressonância paramagnética eletrônica. No entanto, o sinal de radical foi frequentemente observado neste tipo de sólido. Para o **HCZ**, supõe-se que durante a síntese do sólido ocorram defeitos na formação da rede cristalina, originando tanto vacâncias de átomos de oxigênio quanto de átomos de zinco. Além disso, na análise por ressonância paramagnética eletrônica do composto **HNZ** [9] observam-se também sinais de menor intensidade na mesma região de campo onde é observado o sinal de radical. Este conjunto de dados pode indicar que tal comportamento é típico para a classe dos hidroxissais, principalemente os de zinco.

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica dos sólidos resultantes do processo de imobilização (Figuras 7b, 7c e 7d, respectivamente, **FeDF-HCZ**, **FeCF-HCZ**, e **FeDC-HCZ**) apresentaram sinais característicos de Fe(III) (S = 5/2) spin alto em simetria axial com um valor de g = 5,8 [34,42] e em simetria rômbica com um valor de g = 4,3 [9]. Tais sinais são frequentemente encontrados em sistemas ferroporfirínicos indicando a presença das metaloporfirinas nos sólidos preparados.

Nas Figuras 7e, 7f e 7g são apresentadas, respectivamente, as análises de ressonância paramagnética eletrônica das ferroporfirinas puras [Fe(TDFSPP)], [Fe(TCFSPP)] e [Fe(TDCSPP)]. Para estes complexos não imobilizados são observados os sinais de Fe(III) em simetria axial em $g_{\perp}$= 5,8, e $g_{/\!/}$ = 2,0, típico desta classe de complexos [34,43]. Mesmo nas ferroporfirinas não imobilizadas ainda pode ser observado um sinal de pequena intensidade em g = 4,3 atribuído a espécies de Fe (III) em simetria rômbica [9].

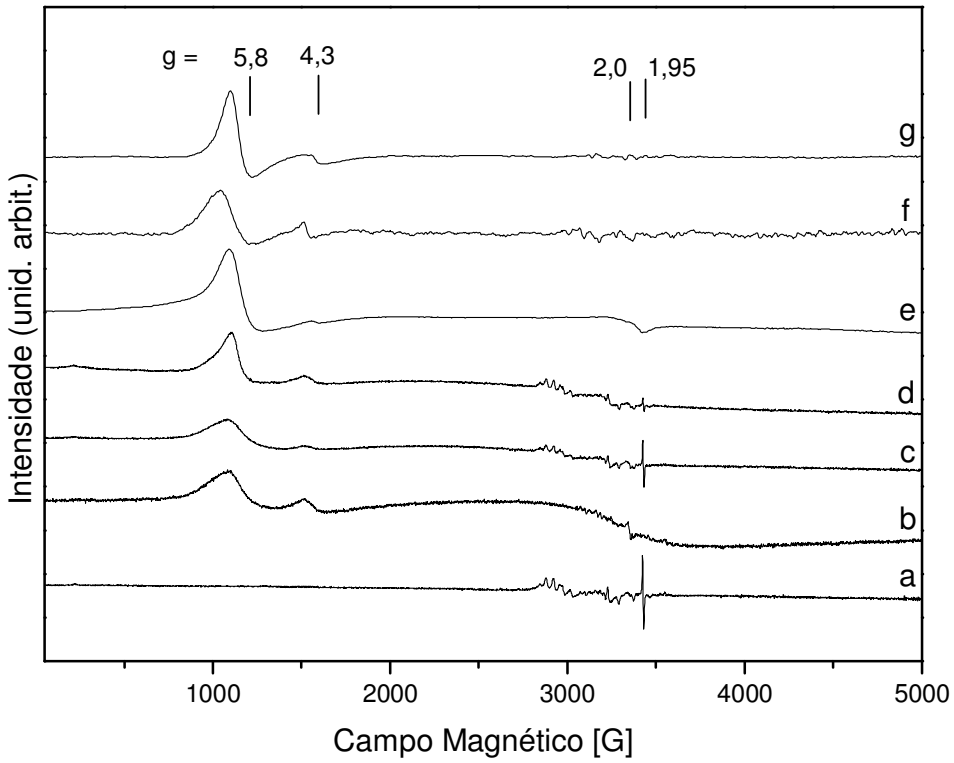

Figura 7: Espectros de ressonância paramagnética eletrônica dos compostos: a) **HCZ**, b) **FeDF-HCZ**, c) **FeCF-HCZ**, d) **FeDC-HCZ**, e) [Fe(TDFSPP)], f) [Fe(TCFSPP)] e g) [Fe(TDCSPP)].

Comparando as intensidades relativas dos sinais referentes ao Fe(III) nos ambientes axial (g = 5,8) e rômbico (g = 4,3) para os sólidos aqui reportados, observa-se que poucas modificações ocorreram após a imobilização das ferroporfirinas no hidroxissal. Em muitos casos, após a imobilização de ferroporfirinas em matrizes inorgânicas, observa-se um aumento do sinal de g = 4,3 em comparação ao sinal de g = 5,8 [9,36]. Este aumento da rombicidade do Fe(III) do complexo pode ser atribuído a

interação que ocorre entre a ferroporfirina e o suporte, que pode gerar uma distorção na conformação total da molécula, fazendo com que o centro metálico perca a simetria axial e origine uma parcela de simetria rômbica [36,44].

Entretanto, também se observa na literatura que, quando a imobilização acontece em uma superfície e esta é relativamente uniforme e plana, frequentemente nenhum sinal referente a espécies com distorção da ferroporfirina é observado, com a manutenção do sinal axial observado no complexo puro em solução ou sólido [34]. Por outro lado, quando o processo de imobilização ocorre em sólidos cuja superfície é irregular [9,36], como no caso do **HNZ**, o caráter rômbico dos complexos ferroporfirínicos aumenta consideravelmente.

Os resultados observados nas análises de RPE sugerem que a imobilização das ferroporfirinas provavelmente ocorre nas bordas da estrutura lamelar do **HCZ**, como a técnica de difração de raios X parece também sugerir, pois não existem evidências da intercalação das ferroporfirinas entre as lamelas do hidroxissal. Este modo de imobilização parece não conduzir à distorções significativas da estrutura do complexo, visto que seria esperada maior distorção do anel macrocíclico caso o complexo estivesse imobilizado nas proximidades dos tetraedros da superfície da lamela, como foi observado no caso do trabalho envolvendo a imobilização das ferroporfirinas no **HNZ** [9]. Uma possível representação esquemática de um modo de distorção do anel porfirínico quando imobilizado (que tende a aumentar o caráter rômbico do Fe(III)) pode ser visualizada na Figura 8.

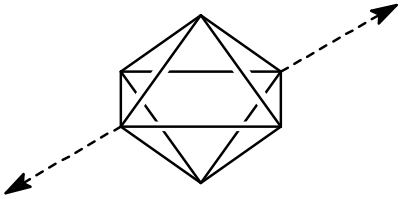

Figura 8: Representação esquemática de um possível tipo de distorção rômbica.

Finalmente, para os sólidos imobilizados, ainda foi observado que o sinal de radical livre sofre modificações após o processo de imobilização, diminuindo consideravelmente de intensidade. Possivelmente, a interação paramagnética das espécies causadoras do sinal de radical e as ferroporfirinas promoveu pequenas alterações no material resultante, diminuindo a intensidade do radical livre.

2.2. Investigação da atividade catalítica de oxidação dos sólidos obtidos pela imobilização de ferroporfirinas em HCZ

2.2.1. Cicloocteno

Para a investigação inicial da atividade catalítica dos sólidos sintetizados nesta etapa do trabalho, foi utilizado um substrato de fácil oxidação, o cicloocteno, que é muitas

vezes empregado para diagnóstico de atividade catalítica [7,36] e frequentemente utilizado em vários estudos já relatados na literatura [32,44-46], tanto em catálise homogênea como heterogênea. Em reações onde se utilizam metaloporfirinas como catalisadores somente o ciclooctenóxido é obtido como produto final (Figura 9). Atribui-se este comportamento à maior estabilidade do radical intermediário formado na reação durante a oxidação [47], sendo que a provável espécie catalítica ativa ferril porfirina π-cation radical $Fe^{IV}(O)P^{\bullet+}$ apresenta grande reatividade frente a dupla ligação de alcenos cíclicos, conduzindo normalmente à elevados resultados catalíticos [48,49].

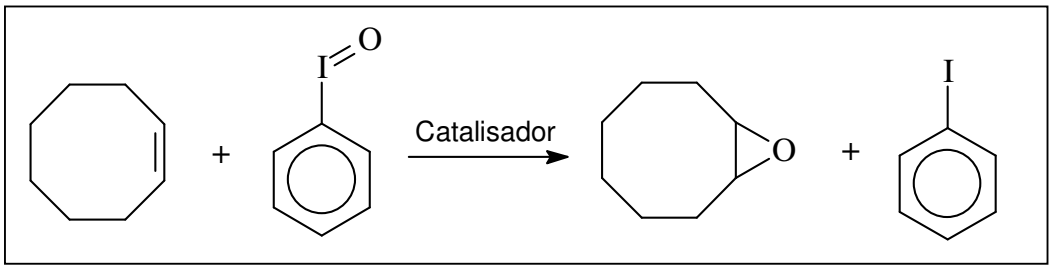

Figura 9: Reação de oxidação do cicloocteno por iodosilbenzeno (PhIO) na presença de um catalisador.

O iodosilbenzeno (PhIO), como agente oxidante em reações de oxidação de substratos orgânicos, utilizando como catalisadores metaloporfirinas, foi empregado pela primeira vez em 1979 [49], e substituiu o uso de alquil peróxidos (R-O-O-H) [48], que apresentavam muitos e variados modos de coordenação ao metal, proporcionando reações radicalares em cadeia [48]. Para evitar a formação de tais reações, um agente oxidante que não propagasse facilmente estas reações era necessário, neste sentido, o PhIO (Figura 10) foi escolhido por se tratar de um sólido menos instável que os peróxidos orgânicos e o próprio peróxido de hidrogênio. Desta forma, o iodosilbenzeno tende a evitar a propagação de reações radicalares, que podem levar a geração de subprodutos indesejáveis de reação [50]. Além disso, este oxidante apresenta bons rendimentos nas reações catalíticas de oxidação, é relativamente inerte na ausência de metaloporfirinas e, na presença de ferroporfirinas, forma a espécie ferril porfirina π-cation radical [48,49]. Além destas vantagens, no final da reação o PhIO é transformado em iodobenzeno (PhI), um produto facilmente detectável e quantificado [49], sendo um subproduto de difícil degradação. Finalmente este oxidante é muito interessante para os estudos de investigações catalíticas, visto ser um oxidante de apenas um oxigênio [44,48], diferentemente do peróxido de hidrogênio. Isto minimiza a ocorrência na catálise de

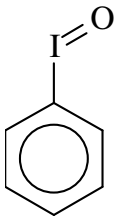

Figura 10: Estrutura do PhIO.

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 [51,52]. Tais reações secundárias em geral levam à baixa eficiência e seletividade das reações catalíticas [48].

Na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos na oxidação do cicloocteno utilizando os sólidos obtidos pela imobilização das ferroporfirinas no **HCZ**.

Tabela 2: Oxidação do cicloocteno catalisada por ferroporfirinas e **FePor-HCZ**, utilizando PhIO como oxidante em 1 hora de reação[1].

Catalisador	Reação	Ciclooctenóxido[2] / %
FeDF-HCZ	1	98
1 ° reuso	2	92
FeCF-HCZ	3	91
1 ° reuso	4	87
FeDC-HCZ	5	95
1 ° reuso	6	93
[Fe(TDFSPP)]	7	85
[Fe(TCFSPP)]	8	70
[Fe(TDCSPP)]	9	78
Somente PhIO[3]	10	10
HCZ[3,4]	11	11

[1] Condições de reação: relação em quantidade de matéria 1:20:2000 (ferroporfirina:PhIO:substrato), T.A.. Catálise homogênea realizada em condições idênticas à da catálise heterogênea. [2] Rendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de oxidante. Os resultados de porcentagem de rendimento apresentam um erro aproximado de cerca de ± 4 %. Os resultados de rendimento são relativos à reações realizadas em no mínimo duplicata. [3] Reações controle. [4] **HCZ** puro sem ferroporfirina imobilizada. Solvente das reações: acetonitrila pura.

Na Tabela 2 pode ser observado que, utilizando os sólidos resultantes da imobilização de ferroporfirinas (Reações 1, 3 e 5), são obtidos rendimentos superiores à 90 % para a produção do ciclooctenóxido para todos os sólidos preparado. Quando são comparados os resultados catalíticos das reações usando ferroporfirinas não imobilizadas (Reações 7-9) e as suportadas, uma melhora no rendimento é sempre observado no sistema onde o complexo porfirínico está imobilizado. Embora todas as porfirinas utilizadas neste trabalho sejam exemplos de porfirinas de segunda geração, sendo

portanto esperado um bom desempenho catalítico, a presença de cargas nas suas estruturas dificultam a total solubilização no meio de reação. Sendo assim, os resultados catalíticos na faixa de 70 a 80 % são inferiores aos esperados quando metaloporfirinas semelhantes, sem o grupamento sulfonato (neutras), são utilizadas, onde se observam rendimentos na faixa de 90 a 100 % na oxidação do ciclooctено [45,53,54]. Quando a metaloporfirina é imobilizada, os problemas inerentes à insolubilidade desaparecem e o complexo porfirínico passa a apresentar um melhor potencial como porfirina de segunda geração, agora em fase heterogênea de catálise [6,34]. A reação heterôgenea envolvendo metaloporfirinas imobilizadas tende a evitar, de forma mais incisiva, se comparado com a catálise homogênea, as aproximações entre as espécies catalíticas ativas que podem levar à desativação do catalisador [53,55]. Além disso, a heterogenização do catalisador propicia a sua recuperação e reutilização [6,9,44,55].

Nas reações de reutilização dos sólidos recuperados após o primeiro uso (Reações 2, 4 e 6) é observada a manutenção da atividade catalítica para os três sólidos estudados. Todavia, após o primeiro uso de cada sólido, constatou-se (através de análises por espectroscopia UV-Vis das soluções de reação e dos extratos de lavagem do catalisador para o reuso), uma pequena lixiviação das ferroporfirinas imobilizadas, cerca de 10 % do complexo imobilizado foi lixiviado do suporte. Esta perda do complexo porfirínico do suporte sólido pode justificar a pequena diminuição observada na primeira reação de reuso do catalisador sólido [9]. Nas reações seguintes de reutilização de cada sólido não foram observadas novas lixiviações das metaloporfirinas do suporte para a solução. No entanto, foram observadas pequenas diminuições nos rendimentos, como pode ser exemplificado nas 2ª e 3ª reações de reutilização do catalisador **FeDF-HCZ** (dado não expresso na Tabela 2) onde foram obtidos rendimentos de 86 % e 77 % para a produção de ciclooctenóxido, respectivamente. Este resultado sugere que as análises de UV-Vis não foram capazes de detectar pequenas quantidades de ferroporfirinas lixiviadas (devido ao limite de detecção da técnica), o que justificaria a diminuição no rendimento, ou ainda que alguma das espécies imobilizadas possa ter sofrido degradação oxidativa, sendo inativada para a catálise.

As reações controle, utilizando apenas o oxidante iodosilbenzeno (Reação 10) e o suporte **HCZ** puro (Reação 11), apresentaram rendimentos muito baixos de oxidação, evidenciando que a atividade catalítica observada refere-se às ferroporfirinas imobilizadas.

2.2.2. Cicloexano

Além do cicloocteno, o cicloexano foi utilizado também como substrato na investigação da atividade catalítica dos catalisadores preparados. Este substrato é um hidrocarboneto cíclico saturado, sendo que tais compostos saturados apresentam uma menor reatividade frente às reações de oxidação do que substratos insaturados, como o caso do cicloocteno [26,32,56].

O cicloexano é utilizado com bastante frequência por diversos grupos de pesquisa como substrato em reações de oxidação, utilizando diferentes metaloporfirinas como catalisadores [32,44,48,56]. Além de propiciar a investigação da eficiência de novas espécies catalíticas frente à oxidação de substratos mais inertes como são os alcanos, este substrato também abre a oportunidade de investigar se as espécies catalíticas também apresentam seletividade para um determinado produto, visto que na oxidação de cicloexano, majoritariamente, podem ser produzidos cicloexanol e cicloexanona (Figura 11) [6,57,58].

O estudo da oxidação do cicloexano é também de grande importância industrial visto que os seus produtos de oxidação (como, por exemplo, o di-ácido resultante da quebra do anel e oxidação dos carbonos terminais) são percursores de síntese de diferentes polímeros, fibras de poliamidas, nylon 6 e nylon 6,6 [59]. A procura por catalisadores baratos e eficientes para a oxidação do cicloexano, que operem em condições brandas de reação, continua sendo um grande desafio para os pesquisadores químicos ao redor do mundo [60].

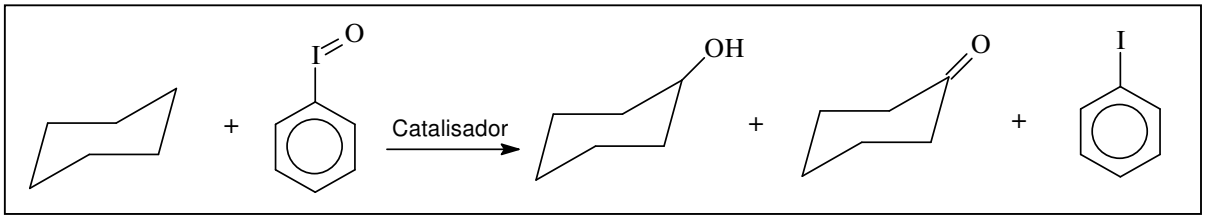

Figura 11: Reação de oxidação do cicloexano por PhIO na presença de um catalisador.

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos na oxidação do cicloexano com os sólidos catalíticos preparados nesta etapa do trabalho.

Tabela 3: Oxidação do cicloexano catalisada por ferroporfirinas e **FePor-HCZ**, utilizando PhIO como oxidante em 1 hora de reação[1].

Catalisador	Reação	Álcool[2] / %	Cetona[2] / %	Rendimento total / %	Álcool / Cetona[3]
FeDF-HCZ	12	18	2	20	9,0
1 ° reuso	13	8	1	9	8,0
FeCF-HCZ	14	22	3	25	7,3
1 ° reuso	15	11	2	13	5,5
FeDC-HCZ	16	23	2	25	11
1 ° reuso	17	15	2	17	7,5
[Fe(TDFSPP)]	18	16	6	21	2,7
[Fe(TCFSPP)]	19	14	5	17	2,8
[Fe(TDCSPP)]	20	18	4	20	4,5
Somente PhIO[4]	21	< 1	< 1	1,0	1,0
HCZ[4,5]	22	2	1	3,0	2,0

[1] Condições de reação: relação em quantidade de matéria 1:20:2000 (ferroporfirina:PhIO:substrato), T.A.. Catálise homogênea realizada em condições idênticas à da catálise heterogênea. [2] Rendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de oxidante. Os resultados de porcentagem de rendimento apresentam um erro aproximado de cerca de ± 1 %. Os resultados de rendimento são relativos à reações realizadas em no mínimo duplicata. [3] Seletividade para formação do cicloexanol em relação à formação de cicloexanona. [4] Reações controle. [5] **HCZ** puro sem ferroporfirina imobilizada. Solvente das reações: acetonitrila pura.

As reações de oxidação do cicloexano em catálise heterogênea utilizando os sólidos sintetizados (Reações 12, 14 e 16) apresentaram rendimentos para a produção de álcool semelhantes para as três ferroporfirinas imobilizadas (entre 18 e 23 %). Estes resultados foram melhores que os observados quando as ferroporfirinas não imobilizadas foram utilizadas como catalisadores (Reações 18-20). Além disso, observa-se que todas as ferroporfirinas quando imobilizadas apresentam reações mais seletivas para o álcool em relação à cetona, com relações de rendimento de álcool/cetona variando de 7 a 9, diferentemente dos catalisadores em solução (não imobilizados) que apresentaram esta relação variando de 2 a 5.

Em geral, quando são utilizadas ferroporfirinas como catalisadores de reações de oxidação para o cicloexano, tanto em reações em fase homogênea como heterogênea, observa-se seletividade para a produção do cicloexanol [6,48,53,60,61]. Este comportamento é semelhante ao apresentado pela enzima citocromo P-450 [60]. Este fato foi observado para os catalisadores aqui estudados, tanto imobilizados quanto não imobilizados no suporte **HCZ**. No entanto, os sistemas suportados apresentaram maior

selividade, e este fato pode ser atribuído ao conjunto complexo-suporte obtido com a imobilização.

Em geral, utilizando metaloporfirinas como catalisadores, espera-se que, se houver a formação de cetona, isto ocorrerá devido à reoxidação do álcool inicialmente produzido [60,62]. Este álcool ao ficar nas vizinhanças do centro ativo (visto ser sua natureza mais polar) pode sofrer a re-oxidacão. Para que isso ocorra o álcool (polar) deve competir com moléculas do substrato (apolar), que em maior número sempre serão preferencialmente oxidadas. Isto explica a seletividade em catalise homogênea para o álcool [48].

Os conjuntos complexo-suporte constituídos pelas ferroporfirinas imobilizadas no **HCZ** aqui analisados provavelmente devem ter uma natureza menos polar visto que não são capazes de reter moléculas de álcool recém formadas nas vizinhanças da espécie catalítica ativa, dando lugar a moléculas de substrato cicloexano. Este fato provavelmente evita a permanência e posterior reoxidação do álcool, levando a seletividade maior das reações catalisadas pelos complexos imobilizados [34].

Recentemente observamos que quando as mesmas ferroporfirinas foram imobilizadas no suporte hidroxinitrato de zinco (**HNZ)** observou-se uma seletividade inusitada para cicloexanona [9]. Este fato foi relacionado a interação preferencial dos complexos com as estruturas de zinco tetraédricas apresentadas pelas lamelas do suporte. Este modo de interação e imobilização do complexo no suporte foi capaz de modificar o mecanismo de ação da espécie catalítica levando a uma maior produção de cetona em detrimento da produção de álcool. Além disso, foi observado por ressonância paramagnética eletrônica que este modo diferenciado de imobilização parece ter causado um aumento no caráter rômbico das ferroporfirinas imobilizadas e pode também ter contribuído para alteração do mecanismo catalítico de ação das metaloporfirinas.

Nos estudos catalíticos que abordam a investigação sobre espécies intermediárias de reação, têm-se mostrado que a espécie catalítica ativa na reação de oxidação utilizando ferroporfirinas, consiste da espécie já citada, ferril porfirina π-cátion, também denominada de oxo-ferro-IV porfirina radical $(Fe^{IV}=O)^{\bullet+}$ [9,46,48].

A Figura 12 apresenta a proposta de mecanismo de ação da espécie catalítica ativa formada pela reação da ferroporfirina com o PhIO. Após formação da espécie catalítica ativa a reação prossegue para a etapa de abstração de um átomo de hidrogênio da ligação C-H presente no substrato utilizado, originando uma nova espécie intermediária $[Fe^{IV}\text{-}OH + R^{\bullet}]$ (onde R se refere ao substrato) [44,48], que é conhecida como “gaiola de solvente”. A produção de cicloexanol e/ou cicloexanona depende diretamente da estabilidade da “gaiola”: se a recombinação do fragmento de OH que está ligado ao ferro é rapidamente direcionado para o radical formado pelo substrato (espécie $R^{\bullet}$), gera-se a produção de cicloexanol; entretanto, se a recombinação entre o fragmento e o radical não

ocorre de forma rápida o suficiente, pode-se ocasionar o escape de espécies radicalares R• da "gaiola", originando a produção de outros produtos de oxidação como a cicloexanona [9,44,63]. De fato, alguns trabalhos [64-66] já identificaram radicais formados no substrato, com mecanismos radicalares 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, cloro-produtos foram obtidos [56].

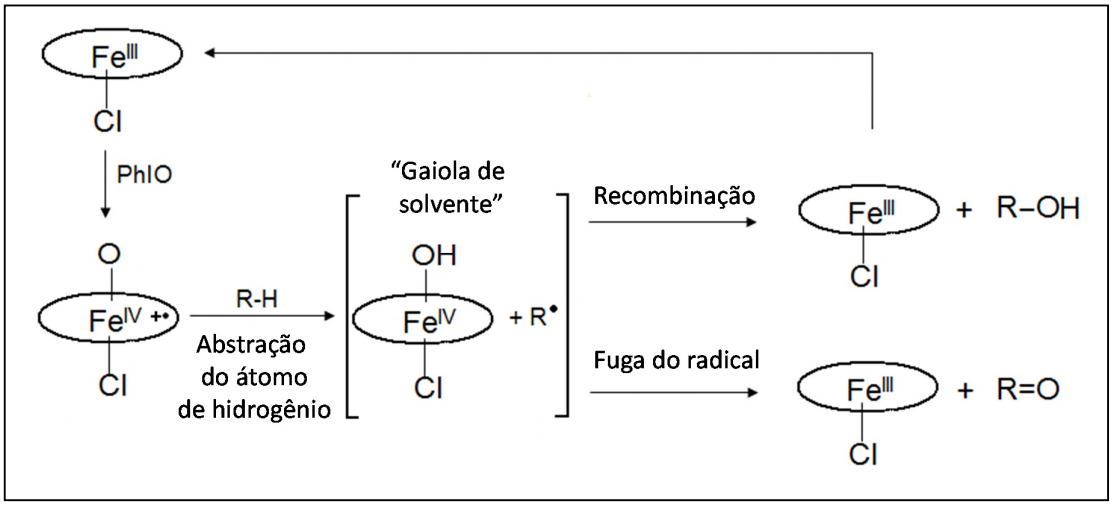

Figura 12: Mecanismo para a reação de catálise de oxidação do cicloexano utilizando ferroporfirinas [48,49].

No caso das ferroporfirinas imobilizadas no **HNZ**, possivelmente o local de imobilização dos complexos, juntamente com a estrutura cíclica do substrato, dificultou a manutenção da espécie [Fe^{IV}-OH + R•] e o processo de recombinação, gerando fuga de radicais que conduziam à uma seletividade inusitada para a produção de cicloexanona [9]. A estrutura do **HCZ** apresenta as mesmas estruturas tetraédricas de zinco na superfície das lamelas do hidroxissal se comparado ao **HNZ** [3]. Sendo assim, poderia se imaginar que as metaloporfirinas imobilizadas neste suporte também levariam a seletividade da reação para a produção de cetona. Entretanto, isto não foi observado e a seletividade foi direcionada ao álcool. Tal diferença de resultado sugere que no caso do do suporte **HCZ**, a imobilização provavelmente não está ocorrendo nos topos dos tetraedros e sim nas bordas dos cristais, e isto deve contribuir decisivamente para o controle da "gaiola de solvente", levando preferencialmente ao produto álcool.

A produção preferencial para o produto álcool é bastante comum em sistemas onde a superfície do suporte tende a ser mais uniforme, como no caso dos argilominerais

naturais [32,61], dos hidróxidos duplos lamelares [67] ou da sílica [36]. Com as mesmas ferroporfirinas aniônicas utilizadas neste trabalho imobilizadas nestes suportes foi observada a mesma seletividade para o cicloexanol, como já esperado para sistemas porfirínicos [60]. A pequena quantidade de cicloexanona obtida nas reações utilizando os catalisadores preparados com estes suportes que apresentam uma superfície mais plana, diferentemente do **HNZ**, possivelmente é fruto de uma nova oxidação do álcool previamente formado [34,62].

Ainda acerca da Tabela 3, as reações heterogêneas foram investigadas também no sistema solvente acetonitrila:diclorometano (1:1, volume:volume), e nestas reações observou-se a manutenção da seletividade para cicloexanol, entretanto, com uma queda no rendimento do álcool para os três sólidos contendo as ferroporfirinas imobilizadas (cicloexanol: 15, 20 e 17 %, respectivamente para **FeDF-HCZ**, **FeCF-HCZ** e **FeDC-HCZ**), sendo que o rendimento para cetona permaneceu praticamente estável. Deste modo, o sistema solvente utilizando apenas acetonitrila, um solvente mais ambientalmente aceito, mostrou-se mais eficaz para a utilização dos catalisadores aqui preparados e utilizados.

Assim como realizado no estudo envolvendo o substrato cicloocteno, os catalisadores contendo as ferroporfirinas suportadas foram investigados na reação de reutilização (Reações 13, 15 e 17, Tabela 3). A possibilidade de recuperação e reutilização é uma vantagem sempre desejada quando são preparados novos catalisadores para serem utilizados em processos heterogêneos [6,9,68].

Diferentemente do observado para a reação de reutilização utilizando o alceno cíclico, quando os catalisadores foram empregados no primeiro reuso com o alcano cíclico cicloexano notou-se uma queda considerável no rendimento de reação para os três catalisadores, principalmente no rendimento do álcool. Como observado também para o substrato cicloocteno, tal fato pode ser atribuído à pequena lixiviação dos complexos porfirínicos do suporte (cerca de 10 %) durante o primeiro uso dos sólidos, bem como pela desativação de moléculas do catalisador ocasionada na oxidação deste alcano, um substrato mais inerte e de difícil oxidação [6,32,69].

Todavia, nas reações de reciclagem também é observado que a seletividade para a produção de cicloexanol é mantida, apesar de ocorrer também uma queda neste valor.

Com a 2ª e 3ª reutilizações do catalisador **FeDF-HCZ** (dados não expressos na Tabela 3) observou-se a manutenção da produção de cicloexanol em 6 % e 7 %, respectivamente, sem produção de cicloexanona, sugerindo que os processos de lixiviação da espécie catalítica cessaram após o primeiro uso.

Ainda acerca da catálise de oxidação do cicloexano, foi realizado também um estudo sugerido por Sheldon e colaboradores [70] para verificar o real caráter

heterogêneo da reação catalítica empregando as ferroporfirinas imobilizadas no **HCZ**, sendo os três catalisadores investigados por este estudo.

O estudo consistiu na remoção do catalisador do meio de reação, através de centrifugação, depois de decorrida uma hora de reação [71]. Em seguida, o sobrenadante da reação permaneceu sob agitação magnética por mais um período de 2 horas, e, após este período adicional, o sobrenadante foi então finalmente extraído e analisado por cromatografia em fase gasosa. Não foram observados aumentos significativos nos rendimentos após este novo período de reação em comparação com os valores obtidos para o tempo de 1 hora de reação na presença do catalisador sólido. Este resultado sugere que o mecanismo da reação segue uma rota preferencialmente heterogênea, com pouca contribuição da catálise homogênea [10,70,71], que poderia ocorrer devido a lixiviação das espécies catalíticas do suporte (lembrando que cerca 10 % do complexo ferroporfirínico lixiviou do sólido **HCZ** durante o primeiro uso do calisador, independente do catalisador utilizado), sugerindo que as moléculas de ferroporfirina lixiviados do suporte já se encontram desativadas e não favorecem processos homogêneos de oxidação do substrato.

As reações controle para a oxidação do cicloexano, utilizando apenas o oxidante PhIO (Reação 21) e o suporte puro **HCZ** (Reação 22) apresentaram resultados muito baixos, mais uma vez confirmando que a atividade catalítica observada é referente às ferroporfirinas imobilizadas.

2.2.3. *n*-Heptano

Além dos substratos cicloexano, utilizou-se também um alcano linear, o *n*-heptano, como substrato para investigar o potencial catalítico dos sólidos aqui estudados.

Os alcanos lineares apresentam uma maior resistência aos processos de oxidação se comparados aos alcanos cíclicos [59,69], e dentre os alcanos lineares, o *n*-heptano apresenta uma cadeia carbônica adequada para ser empregado como substrato para oxidação em fase líquida, não muito curta (que poderia evaporar mais facilmente) e não muito longa (que poderia gerar problemas de aumento de viscosidade do meio de reação, inclusive com precipitação do substrato em temperatura ambiente). Outro alcano linear que também pode ser adequado a este tipo de investigação é o *n*-hexano, todavia, por motivos de disponibilidade em nosso laboratório, o *n*-heptano foi empregado neste trabalho.

A hidroxilação de ligações não ativadas de alcanos lineares é realizada com sucesso na natureza pela ação do Citocromo P-450 [72], e tal ação é bastante

surpreendente, devido à complexidade do sistema termodinâmico associado à reação de oxidação destes compostos, pois a energia de dissociação das ligações C-H em alcanos lineares é da ordem de 104, 95,3 e 91 Kcal mol^{-1}, para carbonos primário, secundário e terciário, respectivamente [59,73]. De fato, para ser efetuada a oxo-funcionalização de alcanos lineares na indústria, é necessária a utilização de alta temperatura e pressão [59], bem como a utilização de oxidantes inorgânicos muito fortes, como o ácido sulfúrico, o ácido crômico e o permanganato de potássio, que, além de não apresentarem rendimentos muito elevados de oxidação, são oxidantes pouco aceitos do ponto de vista ambiental [69]. Todavia, as metaloporfirinas foram utilizadas com sucesso na oxidação de alcanos lineares [32,53], inclusive, em alguns casos, com rendimentos bastante apreciáveis e, em alguns casos com regioseletividade para o carbono 1 [74].

Quando esta classe de substrato é utilizada, cria-se grande expectativa quanto a possível oxo-funcionalização seletiva e eficiente de posições terminais [32], gerando moléculas com grande interesse para a indústria de química fina [59,73]. Não existem muitos relatos na literatura de catalisadores eficientes na oxidação seletiva da posição 1 ou mesmo a posição 2 em alcanos lineares [59,74]. Este fato, em parte, pode ser explicado pelos valores mais altos das energias de dissociação das ligações C-H dos alcanos lineares associadas a estas posições [32,34,53], todavia, o que se observa, em geral, quando ocorre reação de oxidação de alcanos lineares é uma soma de resultados, onde fatores estatísticos possuem também um papel importante, além dos fatores mecanísticos e termodinâmicos [6,53]. Os resultados observados apresentam baixos rendimentos de oxidação (tanto para álcool quanto para cetona) nas posições terminais (2 posições na cadeia carbônica, mas de difícil oxidação), resultados semelhantes nas posições 2 e 3 (duas de cada) quando se utiliza o alcano *n*-hexano. Por exemplo, um resultado estatístico típico pode ser observado na oxidação do *n*-heptano, cerca de 1 a 2 % de rendimento são observados para a oxidação nas posições terminais e cerca de 6 % nas posições 2 e 3 (correspondente a cerca de 3 % em cada uma das posições) e finalmente cerca de 3 % na posição 4 (uma única posição na cadeia deste alcano) [53].

Os produtos esperados na oxidação do *n*-heptano (Figura 13), 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.

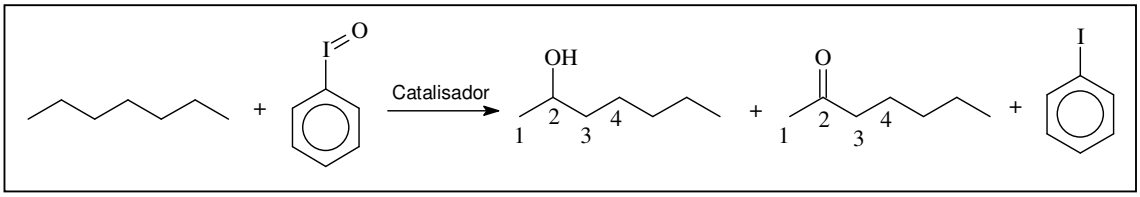

Figura 13: Reação de oxidação do heptano por PhIO na presença de um catalisador.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos para a oxidação do *n*-heptano utilizando os catalisadores obtidos com iodosilbenzeno como oxidante.

Tabela 4: Oxidação do *n*-heptano catalisada por ferroporfirinas e **FePor-HCZ**, utilizando PhIO como oxidante em 1 hora de reação[1].

Catalisador	Reação	***n*-Heptano[2] / %**									
		1-ol[3]	**2-ol[3]**	**3-ol[3]**	**4-ol[3]**	**ol total**	**2-ona[4]**	**3-ona[4]**	**4-ona[4]**	**ona total**	**ol/ona[5]**
FeDF-HCZ	23	4	10	11	4	29	-	-	-	-	29
1° reuso	24	1	7	8	2	18	-	-	-	-	18
FeCF-HCZ	25	2	6	7	3	18	-	-	-	-	18
1° reuso	26	-	4	6	2	12	-	-	-	-	12
FeDC-HCZ	27	2	6	8	3	19	-	-	-	-	19
1° reuso	28	-	3	5	2	10	-	-	-	-	10
[Fe(TDFSPP)]	29	-	17	-	-	17	-	3	-	3	5,7
[Fe(TCFSPP)]	30	-	13	-	-	13	-	3	-	3	4,3
[Fe(TDCSPP)]	31	-	15	-	-	15	-	2	-	2	7,5
Somente PhIO[6]	32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCZ[6,7]	33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[1] Condições de reação: relação relação em quantidade de matéria 1:20:2000 (ferroporfirina:PhIO:substrato), T.A.. Catálise homogênea realizada em condições idênticas à da catálise heterogênea. [2] Rendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de oxidante. Os resultados de porcentagem de rendimento apresentam um erro aproximado de cerca de ± 2 **%**. Os resultados de rendimento são relativos à reações realizadas em no mínimo duplicata. [3] Heptanol. [4] Heptanona. [5] Seletividade para formação do álcool em relação à formação de cetona. [6] Reações controle. [7] **HCZ** puro sem ferroporfirina imobilizada. Solvente das reações: acetonitrila pura.

Nas reações de oxidação do *n*-heptano, utilizando os sólidos resultantes da imobilização das ferroporfirinas no suporte **HCZ** (Tabela 4, Reações 23, 25 e 27), bons rendimentos foram obtidos, com seletividade para a produção do álcool, sendo observados rendimentos da soma total de álcool produzido nas diferentes posições da cadeia carbônica em uma faixa que varia de 19 a 29 %. Tal resultado é muito promissor, visto a grande dificuldade encontrada na oxidação de alcanos lineares de maneira eficiente e seletiva [53,59,74].

Quando se comparam estes resultados com aqueles obtidos utilizando as mesmas ferroporfirinas imobilizadas no suporte **HNZ** [9] em lugar do **HCZ**, a mesma seletividade para o produto álcool foi observada.

Como foi discutido anteriormente, os catalisadores resultantes da imobilização de ferrroporfirinas no hidroxissal **HNZ**, quando envolvidos na oxidação do cicloexano, um alcano cíclico, apresentaram seletividade para cetona. Sendo assim, esperava-se também que, utilizando um alcano linear, a seletividade também fosse direcionada para a produção de cetona. No entanto, tanto imobilizada em **HNZ** quanto em **HCZ**, as ferroporfirinas foram seletivas para o álcool como é esperado para esta classe de moléculas [6,48,53]. Este comportamente foi parcialmente explicado pela estrutura linear do substrato *n*-heptano [9] que, diferentemente do cicloexano, não apresenta conformações estruturais nas formas de "barco" e "cadeira" [6]. A diferença de conformação do substrato *n*-heptano pode ter contribuído para a manutenção da "gaiola de solvente", diferentemente do substrato cíclico, que pode adquirir diferentes conformações, causando instabilidade na "gaiola de solvente", levando consequentemente ao mecanismo de rota radicalar, que conduz a formação de cetona [9].

Em relação à atividade catalítica, os sólidos resultantes da imobilização de ferroporfirinas nos dois hidroxissais (**HNZ** [9] e **HCZ**) apresentaram resultados similares para os rendimentos totais de reação, entretanto, as ferroporfirinas imobilizadas no **HCZ** apresentaram maior seletividade para o álcool se comparado ao suporte **HNZ** (Tabela 5).

Tabela 5: Resultados comparativos para a oxidação do *n*-heptano com as ferroporfirinas aniônicas imobilizadas nos suporte **HCZ** e **HNZ** [9] na primeira utilização dos catalisadores.

Ferroporfirina	**HCZ**			**HNZ**		
	ol[1] total	**ona[2] total**	**ol/ona[3]**	**ol[1] total**	**ona[2] total**	**ol/ona[3]**
[Fe(TDFSPP)]	29	-	29	22	2	11
[Fe(TCFSPP)]	18	-	18	13	3	4,3
[Fe(TDCSPP)]	19	-	19	25	3	8,3

[1] Heptanol. [2] Heptanona. [3] Seletividade para formação do álcool em relação à formação de cetona.

O catalisador **FeDF-HCZ** apresentou o melhor resultado catalítico na oxidação do *n*-heptano, entretanto, para a reação de oxidação do cicloexano (Tabela 3), ele apresentou resultados ligeiramente inferiores aos demais. Tal fato pode estar relacionado ao modo

como a ferroporfirina está imobilizada no sólido [6]. Os átomos de flúor (substituintes da posição *orto* nos grupamentos meso-fenilas da porfirina) presentes na ferroporfirina [Fe(TDFSPP)] imobilizada no sólido **FeDF-HCZ**, são menores do que os átomos de cloro presentes nas outras duas ferroporfirinas da série aqui estudada ([Fe(TDCSPP)] e [Fe(TCFSPP)]). Esta diferença de tamanho dos substituintes *meso*-fenila de cada porfirina pode ter permitido uma interação diferente entre os complexos e o suporte. No caso do flúor, mais efetiva entre o metalocomplexo e a superfície do sólido, Sendo que esta maior aproximação do complexo com o suporte pode ainda levar a uma conformação mais plana do anel sobre o suporte, gerando um ambiente que propiciou o aumento no rendimento catalítico e também o aparecimento de 4 % de 1-heptanol, que como já citado, é um produto de oxidação de difícil obtenção [59]. Ressalta-se que tais comentários acerca da atividade catalítica do sólido **FeDF-HCZ** são apenas hipóteses levantadas na tentativa de se justificar o comportamento catalítico observado [10].

As reações de reutilização dos catalisadores (Tabela 4, Reações 24, 26 e 28) mostraram uma queda considerável em relação à primeira utilização, assim como observado na catálise de oxidação do cicloexano. As condições de reação para a oxidação do alcano linear, semelhantemente ao cíclico [32], podem também ter ocasionado a desativação de moléculas das ferroporfirinas, assim como a pequena lixiviação dessas espécies. Entretanto, observa-se que a seletividade continua direcionada para a produção do álcool, não sendo observada a formação de cetona, inclusive nas 2ª e 3ª reações de reutilização do catalisador **FeDF-HCZ** (dados não expressos na Tabela 4), com 17 % de rendimento total para a produção de álcool nas duas reações.

Em comparação com as reações em fase homogênea (Reações 29-31), utilizando as ferroporfirinas não imobilizadas, os catalisadores suportados mostraram uma melhor eficiência catalítica, com uma melhor seletividade para a produção de álcool em relação à cetona. Todavia, as reações homogêneas apresentaram seletividade para a produção de álcool na posição 2 e cetona na posição 3 da cadeia carbônica (Tabelas 4 e 5). Este fato pode ser atribuído à um acesso mais restrito do substrato até a espécie catalítica ativa no centro metálico, quando imobilizado, gerado pelos substituintes aniônicos e volumosos (sulfonatos) presentes nos complexos ferroporfirínicos [34,53]. Com a imobilização das metaloporfirinas na superfície do suporte, o arranjo formado tende a diminuir à restrição ao centro catalítico ativo, expondo o centro metálico e fazendo com que a régioseletividade para a oxidação da posição 2, no caso do álcool, seja alterada para todas as posições [53].

Finalmente, foi observado para o *n*-heptano, nas reações controle, sem a presença do catalisador e apenas com o oxidante PhIO (Reação 32) ou o suporte puro **HCZ**

(Reação 33), que nenhuma formação de produto significativa ocorreu. Também não foi identificada a formação de heptaldeído em nenhuma das reações realizadas.

3. Considerações finais: Capítulo 1 – Parte 1

Uma família de ferroporfirinas aniônicas foi imobilizada de forma inédita no hidroxicloreto de zinco (**HCZ**), um hidroxissal lamelar, previamente obtido pela reação entre uma solução de $ZnCl_2$ e NH_4OH. Os materiais sintetizados foram caracterizados por difratometria de raios X, espectroscopias de infravermelho, UV-Vis de sólido e ressonância paramagnética eletrônica. Estas análises comprovaram a síntese do sólido lamelar utilizado como suporte, bem como a imobilização dos complexos ferroporfirínicos nessa matriz. Os dados obtidos sugerem que a imobilização das ferroporfirinas ocorreu nas bordas dos cristais do hidroxissal, o que ocasionou uma baixa percentagem de imobilização e uma concentração de complexo por grama de sólido (*loading*) menor se comparadas com a imobilização da mesma família de metaloporfirinas no hidroxissal lamelar hidroxinitrato de zinco (**HNZ**), descrito em trabalho já publicado na literatura [9].

Os sólidos obtidos foram investigados como catalisadores na reação de catálise heterogênea de oxidação dos substratos cicloocteno, cicloexano e *n*-heptano. Rendimentos muito bons de catálise foram observados para a obtenção do ciclooctenóxido, inclusive na reação de reutilização dos catalisadores, que é um dos objetivos do uso da catálise heterogênea, visando um melhor aproveitamento deste sólido, gerando barateamento de custos para uso do catalisador.

Para as reações de oxidação do cicloexano e do *n*-heptano, foram encontrados rendimentos consideráveis, além de uma ótima seletividade para a produção de álcool nos dois casos, as reações de reutilização apresentaram uma queda no rendimento maior do que para a catálise do cicloocteno, possivelmente devido à uma pequena lixiviação das espécies catalíticas da matriz e ao substrato mais inerte de reação na oxidação dos alcanos.

Os rendimentos de catálise foram comparados aos resultados obtidos com a imobilização das mesmas ferroporfirinas no suporte **HNZ** [9], para este sólido foi observada uma seletividade inusitada na oxidação do cicloexano, gerando grande quantidade de cicloexanona. Esta seletividade foi atribuída ao modo de imobilização das metaloporfirinas no **HNZ**, que alterou o mecanismo de reação, gerando uma via radicalar. As estruturas do **HCZ** e do **HNZ** são parecidas, entretanto, as ferroporfirinas foram imobilizadas de modo diferente no **HCZ**, favorecendo a produção do álcool na catálise de oxidação do cicloexano.

O trabalho envolvendo a imobilização das ferroporfirinas no suporte **HCZ** já está publicado em periódico de circulação internacional [10]. Um capítulo de livro também foi publicado com a comparação entre a imobilização das ferroporfirinas nos suportes **HNZ** e **HCZ** e seu uso na atividade catalítica de oxidação do cicloexano [83].

Capítulo 1: Parte 2

Imobilização de ferroporfirinas em óxido de zinco obtido pela decomposição hidrotérmica do hidroxinitrato de zinco: catalisadores para reações heterogêneas de oxidação de substratos e corantes orgânicos

1. Experimental

1.1. Metaloporfirinas imobilizadas em óxidos de alta pureza derivados de hidroxissais lamelares

Inicialmente uma matriz de hidroxinitrato de zinco (**HNZ**) foi preparada seguindo procedimento similar ao descrito para a síntese do hidroxicloreto de zinco (**HCZ**) (Capítulo 1, Parte 1, Item 1.1.) e já publicado em periódico de circulação internacional [9].

Para a imobilização das ferroporfirinas no sólido **ZnO** gerado *in situ*, adotou-se o procedimento padrão a seguir: em um balão de reação de fundo redondo com capacidade de 100 mL foram adicionados 500 mg do suporte **HNZ**, 10 mg de ferroporfirina ([Fe(TDFSPP)] ou [Fe(TCFSPP)] ou [Fe(TDCSPP)]) e 50 mL de água destilada. O sistema foi deixado sob agitação magnética e refluxo por aproximadamente 5 horas. Após o término da reação, a suspensão foi centrifugada e o sobrenadante armazenado em balão volumétrico para posterior análise por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis para determinação da ferroporfirina não imobilizada. Cada sólido contendo a ferroporfirina suportada foi lavado no mínimo 5 vezes com porções de água, sendo os sobrenadantes de lavagem também armazenados em balões volumétricos. Os sólidos obtidos foram secos em estufa à 50 °C por 48 horas.

2. Resultados e discussão

2.1. Caracterização dos sólidos obtidos pela imobilização de ferroporfirinas em ZnO preparado *in situ* pela decomposição hidrotérmica do HNZ

2.1.1. Determinação da quantidade de ferroporfirinas imobilizadas em ZnO

Para esta etapa do trabalho, foi sintetizado e caracterizado primeiramente o sólido **HNZ,** como já comentado na parte experimental deste capítulo.

A imobilização das ferroporfirinas no óxido de zinco (**ZnO**) obtido *in situ* foi feita a partir da agitação e refluxo das soluções aquosas dos complexos em contato com o **HNZ**, que sob as condições de temperatura e agitação empregadas no experimento, é decomposto para a fase **ZnO** [9].

Os sobrenadantes e extratos de lavagem resultantes da reação de imobilização foram quantitativamente analisados por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis para calcular indiretamente as percentagens de imobilização de cada ferroporfirina no suporte, bem como o *loading*, através da determinação prévia da absortividade molar (ε) da banda Soret de cada ferroporfirina em solução aquosa ([Fe(TDFSPP)], 388 nm, $\varepsilon = 37 \times 10^3$ L mol^{-1} cm^{-1}; [Fe(TCFSPP)], 410 nm, $\varepsilon = 47 \times 10^3$ L mol^{-1} cm^{-1}; [Fe(TDCSPP)], 412 nm, 73×10^3 L mol^{-1} cm^{-1}). As percentagens de imobilização obtidas, os códigos dados a cada sólido preparado e a concentração em mol da ferroporfirina por grama de suporte estão listados na Tabela 6.

Tabela 6: Percentagem de imobilização de ferroporfirinas em **ZnO**.

Ferroporfirina	Código	Percentagem de imobilização[1] / %	Concentração[2] / mol g^{-1} *loading*
[Fe(TDFSPP)]	**FeDF-ZnO**	81	$2,5 \times 10^{-5}$
[Fe(TCFSPP)]	**FeCF-ZnO**	91	$2,8 \times 10^{-5}$
[Fe(TDCSPP)]	**FeDC-ZnO**	84	$2,3 \times 10^{-5}$

[1] Relativa à quantidade de ferroporfirina utilizada no processo de imobilização. [2] Mol da ferroporfirina por grama do suporte **ZnO**.

Durante a decomposição do **HNZ** ao **ZnO** ocorrem modificações de ligações químicas e estruturais no sólido, como, por exemplo, a alteração de átomos de zinco ligados à grupamentos hidroxila (-OH) [3], que estavam em ambiente octaédrico no hidroxissal, para átomos de zinco conectados apenas à átomos de oxigênio (-O) na estrutura do **ZnO** [28], que estão preferencialmente em um ambiente tetraédrico. Estas modificações em ligações químicas e estruturais geram resíduos de carga positiva no óxido resultante do processo de decomposição [76,77], sendo que, possivelmente, a imobilização das ferroporfirinas ocorrerá durante a transformação da matriz de **HNZ** em **ZnO**. A grande percentagem de imobilização apresentada por todas as porfirinas no sólido resultante (Tabela 6) sugere que ocorre uma forte atração eletrostática entre o sólido e as ferroporfirinas aniônicas [3].

A imobilização dos complexos aniônicos no sólido pode ser explicada pelo ponto isoelétrico do **ZnO**, que ocorre próximo a pH 9,0 [76]. Como a decomposição da matriz do hidroxissal e a imobilização ocorrem em um pH ligeiramente ácido (entre 6 e 7), espera-se que neste pH existam cargas residuais positivas na superfície do óxido [3,77].

A Figura 14 apresenta um esquema representativo para a imobilização das ferroporfirinas nos cristais de **ZnO**.

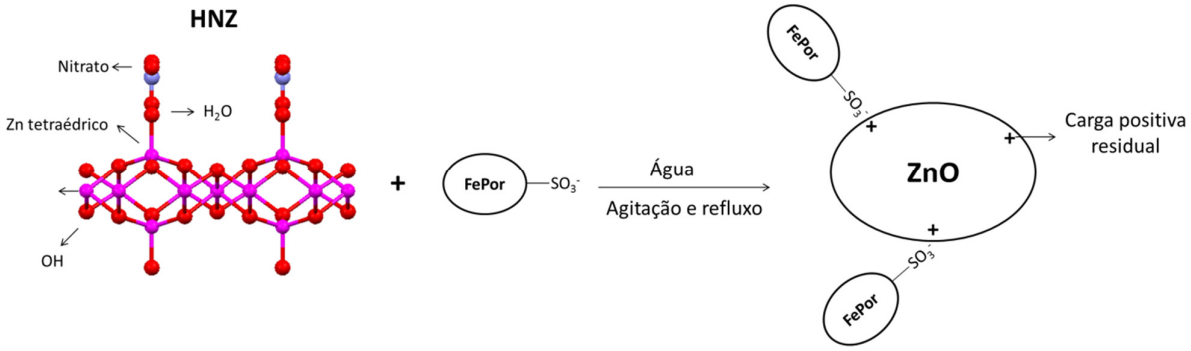

Figura 14: Representação esquemática da imobilização de ferroporfirinas em **ZnO** obtido *in situ* pela decomposição hidrotérmica do **HNZ**.

A decomposição do hidroxissal lamelar ao óxido leva a um sólido de alta pureza que tende a manter a morfologia original do hidroxissal, sendo um promissor sólido, não somente para a imobilização de catalisadores, mas também para diversas aplicações no campo da nanotecnologia [3,78], como construção de circuitos eletrônicos e células fotovoltaicas.

2.1.2. Microscopia eletrônica de transmissão

A análise do sólido precursor de **ZnO**, o hidroxissal **HNZ**, por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 15a) apresentou cristais lamelares no formato de paralelepípedo ou retângulos. Essa morfologia é característica da estrutura ortorrômbica (ou pseudo-ortorrômbica) (Figura 16) [3,9,21], típica deste hidroxissal.

Na análise por microscopia eletrônica de transmissão do hidroxissal **HNZ** (Figura 15a) são observados cristais tabulares, que são comparáveis com morfologias de outros hidroxissais já publicados [8], 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 µm e 1 µm, e comprimento de aproximadamente 2 µm

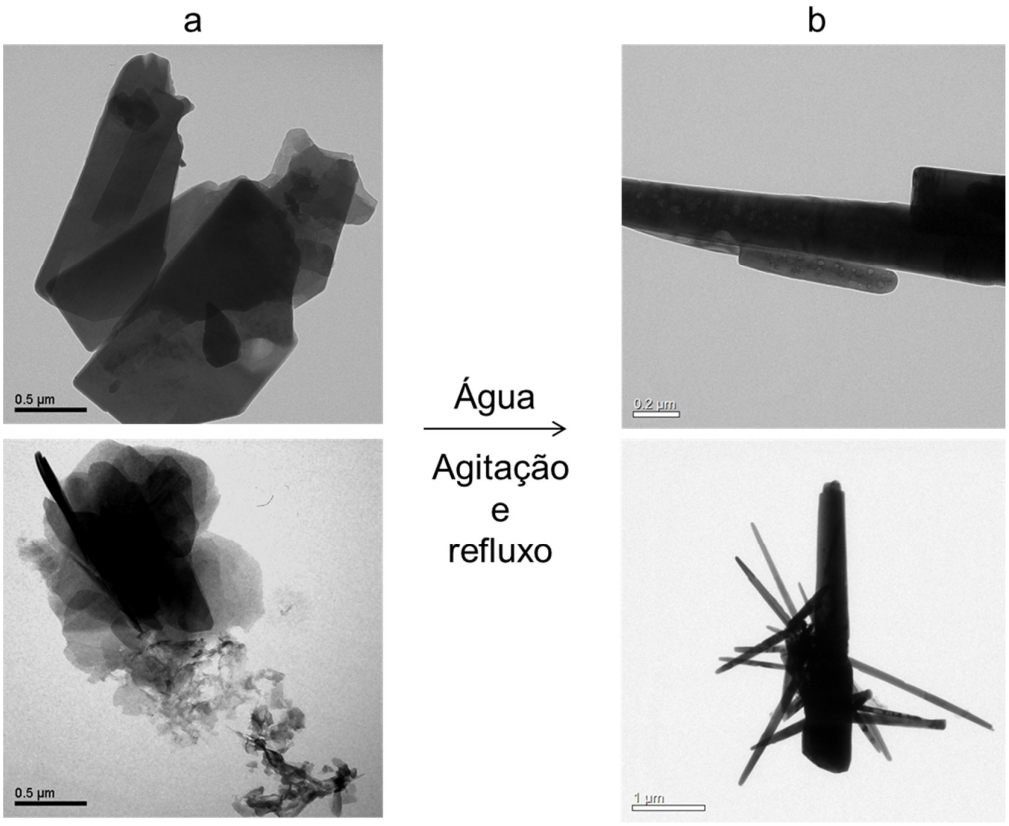

Figura 15: Microscopia eletrônica de transmissão dos sólidos: a) **HNZ** e b) **ZnO** puro (sem a presença de ferroporfirinas) obtido pela decomposição térmica em solução aquosa do **HNZ**.

Quando o **HNZ** é submetido ao processo de agitação e refluxo na ausência de ferroporfirinas (neste Figura 15, para ilustrar o processo) a morfologia final do **ZnO** resultante (Figura 15b) apresenta certa similaridade com a matriz inicial, no entanto, observa-se o aparecimento de cristais em forma de agulha.

A manutenção da morfologia do hidroxinitrato é esperada quando o **ZnO** é gerado *in situ*, devido à decomposição topotática dos hidroxissais [3], sendo este fato observado com maior ênfase para a análise do sólido **FeDF-ZnO** (Figura 17a), onde estão

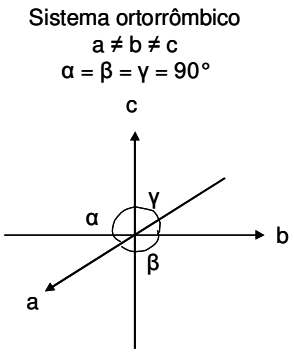

Figura 16: Sistema cristalino ortorrômbico.

presentes cristais na forma de paralelepípedos, com algumas bordas que sofreram uma pequena dissolução.

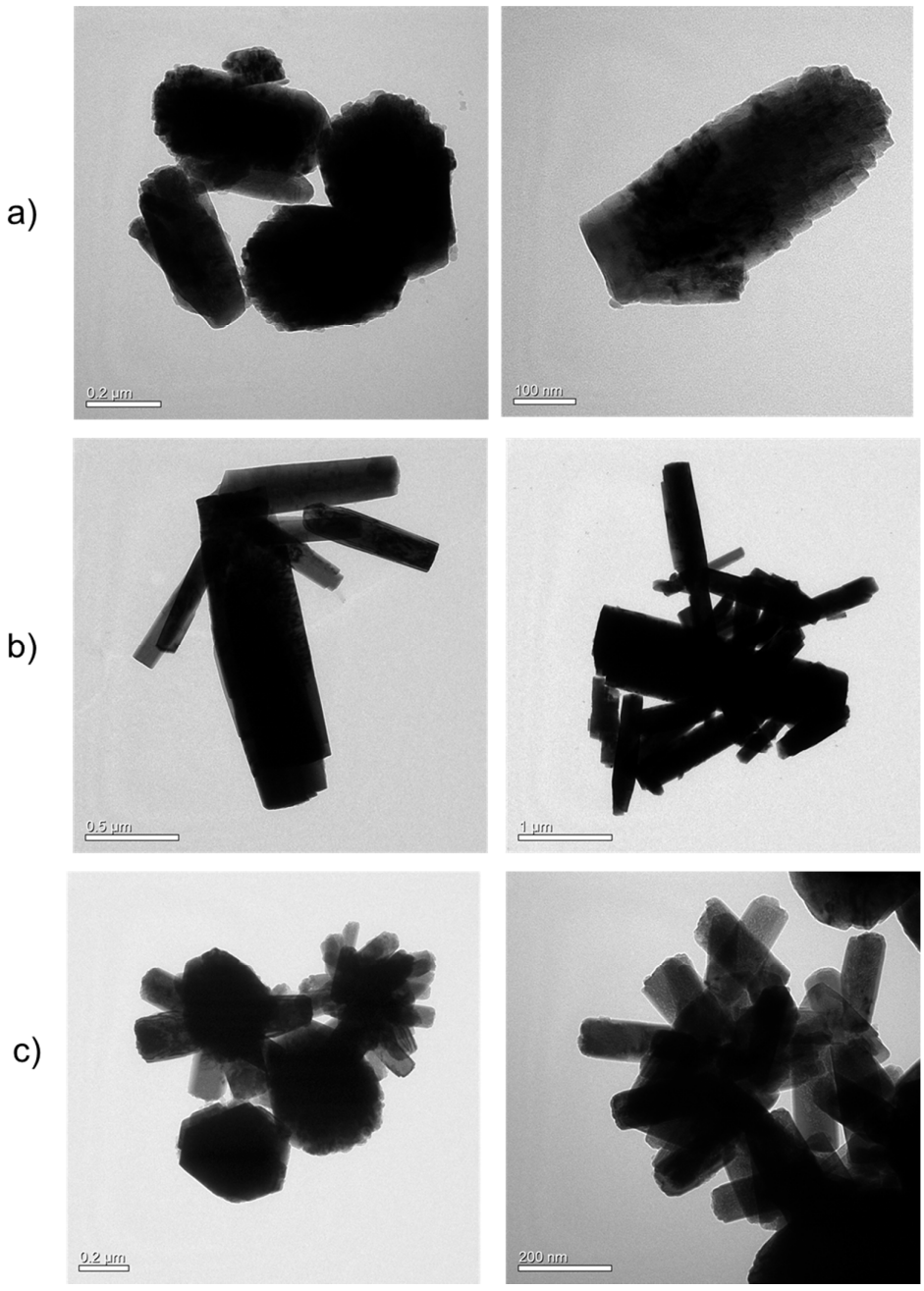

Figura 17: Microscopia eletrônica de transmissão dos sólidos: a) **FeDF-ZnO**, b) **FeCF-ZnO** e c) **FeDC-ZnO**.

Para o sólido **FeCF-ZnO** (Figura 17b), cristais mais finos são observados, assemelhando-se com algumas morfologias presentes na amostra do **ZnO** puro. Já para a amostra **FeDC-ZnO** (Figura 17c) ainda pode ser observada a morfologia pseudo-ortorrômbica do material, porém, também podem ser visualizados cristais menores, semelhantes aos presentes na amostra **FeCF-ZnO**.

As morfologias observadas para os materiais sintetizados serão utilizadas como parâmetro para discussão dos espectros de infravermelho destes sólidos no decorrer da discussão deste trabalho.

2.1.3. Difratometria de raios X

Os sólidos preparados foram caracterizados por difratometria de raios X (Figura 18). Na Figura 18a é apresentado o difratograma do sólido **HNZ** utilizado na preparação do **ZnO**. Observa-se a presença do pico principal próxima à 10° (valores de 2 θ) correspondente a distância basal de 9,8 Å, característica do composto $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2.2H_2O$ [3,21].

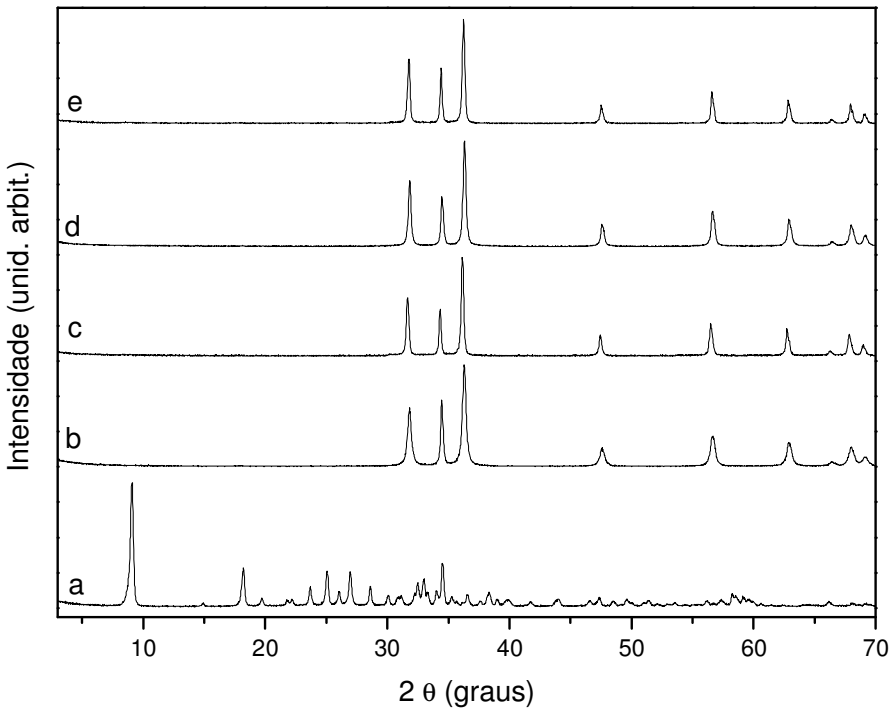

Figura 18: Difratometria de raios X dos sólidos: a) **HNZ**, b) **FeDF-ZnO**, c) **FeCF-ZnO**, d) **FeDC-ZnO** e e) **ZnO**.

Após o processo de imobilização, pode-se observar que para todos os sólidos contendo as ferroporfirinas imobilizadas (**FeDF-ZnO**, **FeCF-ZnO** e **FeDC-ZnO**, Figuras 18b, 18c e 18d, respectivamente) a matriz de **HNZ** foi totalmente convertida em **ZnO** (segundo ficha do JCPDS: 89-1397, para a confirmação do padrão de difração do sólido **ZnO**), com difratogramas característicos para este tipo de composto [26,78,79]. Na Figura 18e é apresentado o difratograma de raios X do sólido **ZnO** obtido pela decomposição térmica da matriz **HNZ** na ausência de ferroporfirinas. Este sólido foi preparado para ser posteriormente utilizado nas reações controle dos processos catalíticos.

Pode ser observado na comparação entre as Figuras 18b e 18c, uma inversão na intensidade dos picos de difração na região de 30 a 40° (em 2 θ), causada pela texturização da amostra e exposição de alguns planos de difração [26], devido às diferentes morfologias desses cristais.

2.1.4. Espectroscopia vibracional de infravermelho

Na Figura 19 são apresentados os espectros de infravermelho dos sólidos preparados com as ferroporfirinas imobilizadas, **FeDF-ZnO**, **FeCF-ZnO** e **FeDC-ZnO**, Figura 19a, 19b e 19c, respectivamente. Pode ser observada apenas uma banda intensa na região de 500 cm^{-1}, característica da ligação Zn-O [26,77,79].

No espectro do **ZnO** (Figura 19d) obtido pela decomposição térmica do **HNZ** (Figura 19e) foram observadas duas bandas na região de 570-400 cm^{-1} (em 544 cm^{-1} e outra com máximo um pouco abaixo de 400 cm^{-1}), atribuídas à diferentes morfologias das partículas formadas durante a obtenção dos cristais do óxido [80]. Quando uma grande quantidade de cristais com morfologia cilíndrica ou em formato de agulhas está presente no sólido analisado, espera-se a observação de duas bandas relativas à ligação Zn-O na região de 570-400 cm^{-1}. A análise de microscopia eletrônica de transmissão deste sólido (Figura 15b) mostrou a presença de grande quantidade de cristais do óxido em formato de agulhas, deste modo, pode ser esperada a presença de duas bandas na região de 570-400 cm^{-1} na análise por espectroscopia de infravermelho do composto, como observado nos resultados aqui apresentados.

A análise do sólido **FeDF-ZnO** (Figura 19a) apresenta, dentre todos os compostos sintetizados, a banda mais definida em relação à vibração da ligação Zn-O na região de 570-400 cm^{-1} (em 440 cm^{-1}, com um pequeno ombro em 552 cm^{-1}). Quando o espectro de infravermelho é analisado em conjunto com as imagens obtidas na microscopia eletrônica de transmissão (Figura 16a), pode ser observado que esta amostra é a que apresenta a morfologia dos cristais mais parecida com a do hidroxissal lamelar de origem, ou seja, é a

amostra que possui uma maior quantidade de cristais tabulares maiores e melhor formados, gerando a presença da banda mais intensa e uniforme na região de 500 cm^{-1} [80].

A análise do sólido **FeCF-ZnO** (Figura 19b) apresenta duas bandas na região de 570-400 cm^{-1} (uma mais definida em 402 cm^{-1} e outra em 557 cm^{-1}), semelhantemente ao observado para o espectro de infravermelho do **ZnO** puro (Figura 19d). Na análise por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 16b) este sólido apresentou uma morfologia com cristais mais finos em comparação ao **FeDF-ZnO**, portanto, devido a presença deste tipo de cristais neste composto, era esperada a presença de duas bandas relativas à ligação Zn-O na região de 550-400 cm^{-1} [80].

Para o composto **FeDC-ZnO** (Figura 19c), a banda presente na região de 570-400 cm^{-1} apresenta um máximo em 460 cm^{-1}, além de um pequeno ombro em 530 cm^{-1}. Este ombro pode estar associado às vibrações de ligações presentes em cristais menores, com formatos mais cilíndricos [80], visto que, na análise por microscopia eletrônica de transmissão deste sólido (Figura 16c) observam-se cristais similares aos do **HNZ** de origem, além de cristais menores e um pouco mais finos.

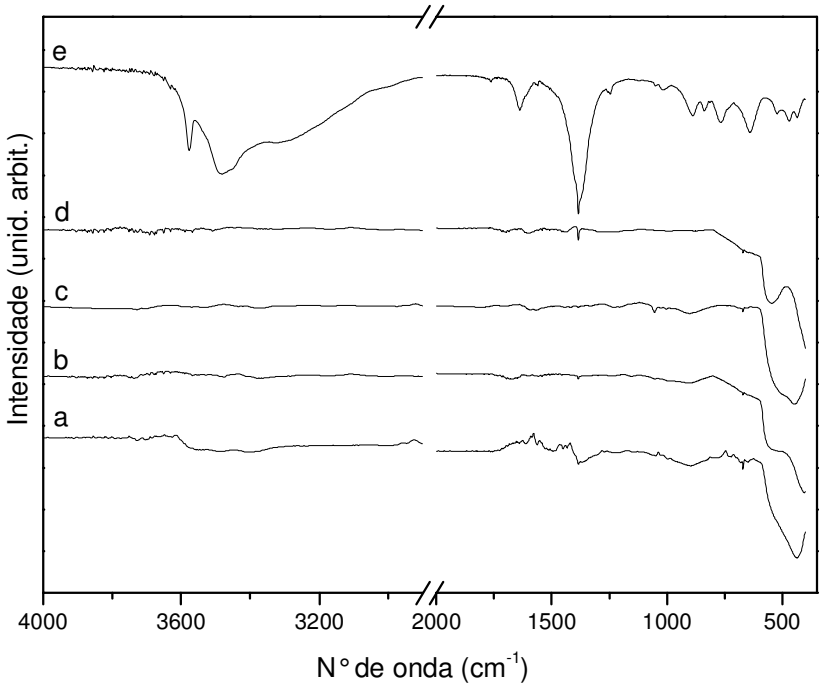

Figura 19: Espectros de infravermelho obtidos em pastilha de KBr dos sólidos: a) **FeDF-ZnO**, b) **FeCF-ZnO**, c) **FeDC-ZnO**, d) **ZnO** e e) **HNZ**.

A análise de infravermelho do sólido **HNZ** (Figura 19e), em comparação com a análise dos demais sólidos, mostra as principais bandas do composto [3,9]: em 3576 cm^{-1} (estiramento do grupamento OH ligado à lamela), 3313 cm^{-1} (estiramento do grupamento OH ligado ao nitrato) e 1384 cm^{-1} (estiramento assimétrico do íon nitrato (υ_3) – vibração característica da simetria D_{3h} do íon nitrato – nitrato livre interlamelar [9]). Tais bandas estão ausentes no espectro do **ZnO**, indicando a total transformação do hidroxissal ao **ZnO** correspondente, devido às alterações nas ligações químicas e estruturais do composto.

Na Figura 20, são apresentados os espectros de infravermelho das ferroporfirinas [Fe(TDFSPP)] (Figura 20a.), [Fe(TCFSPP)] (Figura 20b) e [Fe(TDCSPP)] (Figura 20c). Observa-se um perfil espectral característico para esta classe de compostos [32,35,81,82] onde podem ser citadas as bandas próximas à 530 cm^{-1} (deformação angular fora do plano C-H do grupo fenila), à 630 cm^{-1} (deformação angular no plano C-H do grupo fenila), à 1020 cm^{-1} (deformação axial da ligação C=C), à 1100 cm^{-1} (vibração da ligação do grupamento SO_3), à 1430 cm^{-1} (deformação da ligação C-H do anel porfirínico), à 1600 cm^{-1} (estiramentos de ligações de compostos aromáticos e deformação axial de dupla ligações (C=C) do anel porfirínico), à 2900 cm^{-1} (deformação axial da ligação C-H de pirróis), e finalmente, em 3500 cm^{-1} (banda atribuída à presença de moléculas de água no sólido, provenientes do contato entre as ferroporfirinas aniônicas com vapor de água do ambiente).

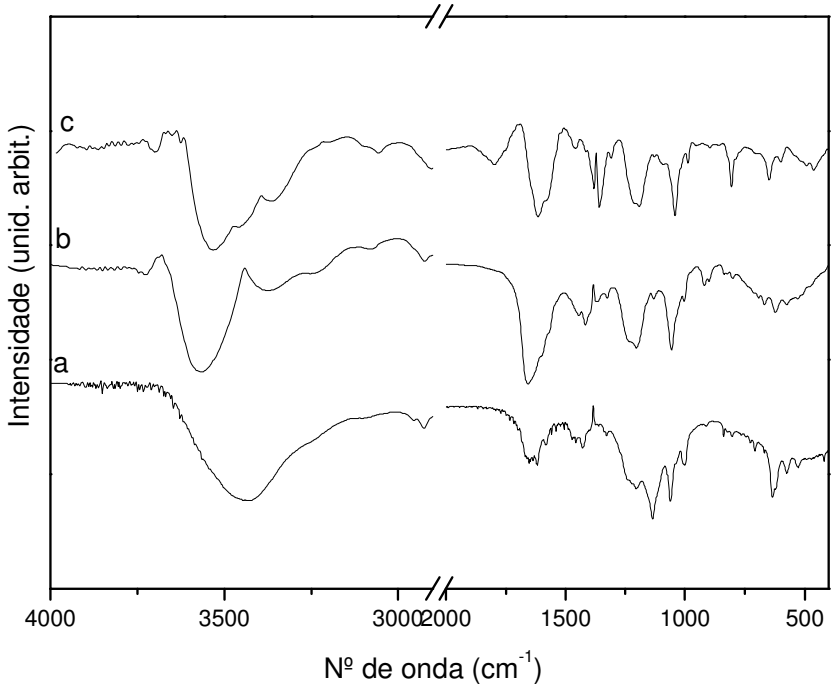

Figura 20: Espectros de infravermelho em pastilha de KBr dos sólidos: a) [Fe(TDFSPP)], b) [Fe(TCFSPP)] e c) [Fe(TDCSPP)].

Comparando as Figuras 19 e 20 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 **ZnO** (Tabela 6) embora seja evidente a presença das ferroporfirinas nos sólidos, pela coloração adquirida pelo **ZnO** após o processo de imobilização, além das evidências observadas nas demais técnicas de análise que serão discutidas a seguir.

2.1.5. Ressonância paramagnética eletrônica

Os sólidos foram analisados por ressonância paramagnética eletrônica (Figura 21) onde se pode comprovar a presença das ferroporfirinas.

No espectro de ressonância paramagnética eletrônica do sólido **ZnO** puro obtido pela decomposição térmica em solução da matriz de **HNZ** inicial (Figura 21a - na ausência de ferroporfirinas) observa-se um sinal fino e intenso em g = 1,95, similar a um sinal de espécie radicalar que pode ser atribuído a defeitos na rede cristalina do ZnO [41], ocasionados por vacâncias de átomos de oxigênio, ou, que pode ser oriundo da interação de átomos de hidrogênio, que podem estar presentes nas vacâncias da rede cristalina como possíveis impurezas, com os átomos de oxigênio [83]. O hidrogênio, mesmo em baixíssimas concentrações, pode gerar sinais de ressonância paramagnética eletrônica de grande intensidade [83]. Um experimento que pode ser realizado para elucidar a questão da origem deste sinal é o aquecimento do sólido **ZnO** à 300 °C por um período de 3 horas, após este tempo de tratamento térmico, a persistência do sinal em g = 1,95 fortemente sugerirá que a origem do fenômeno deverá estar relacionado à vacâncias de átomos de oxigênio, visto que se o sinal for derivado da presença e da interação de hidrogênio no sólido [84], após o tratamento térmico ele deverá desaparecer. O experimento foi realizado e observou-se a manutenção do sinal de radical livre na rede cristalina (dado não apresentado), este resultado sugere que a origem deste sinal deve estar relacionada com vacâncias de átomos de oxigênio na rede cristalina do material preparado [77].

Para os sólidos **FeDF-ZnO** (Figura 21b), **FeCF-ZnO** (Figura 21c) e **FeDC-ZnO** (Figura 21d), observa-se o aparecimento de um sinal de baixa intensidade em g = 5,7, referente à espécie de Fe(III) spin alto em simetria axial, característico de Fe(III) (S = 5/2) em porfirinas [34,36]. Não foi observado em nenhum dos sólidos preparados o aparecimento do sinal em g = 4,3 referente a Fe(III) spin alto em simetria rômbica [45], que muitas vezes aparece em sólidos onde ferroporfirinas são imobilizadas [34,36,43,85] A ausência de sinal na região de g = 4,3 sugere que os compostos ferroporfirínicos

imobilizados no sólido de **ZnO** não sofreram distorções consideráveis que levassem ao aparecimento do sinal típico da presença de distorção rômbica de ferroporfirinas, mantendo o Fe(III) em sua simetria axial, semelhante a simetria original anterior à imobilização.

O espectro de ressonância paramagnética eletrônica do sólido **HNZ** original, dado não mostrado) [9], apresentou um perfil sem a presença de sinais (silencioso) sugerindo a ausência de espécies paramagnéticas ou de radicais livres.

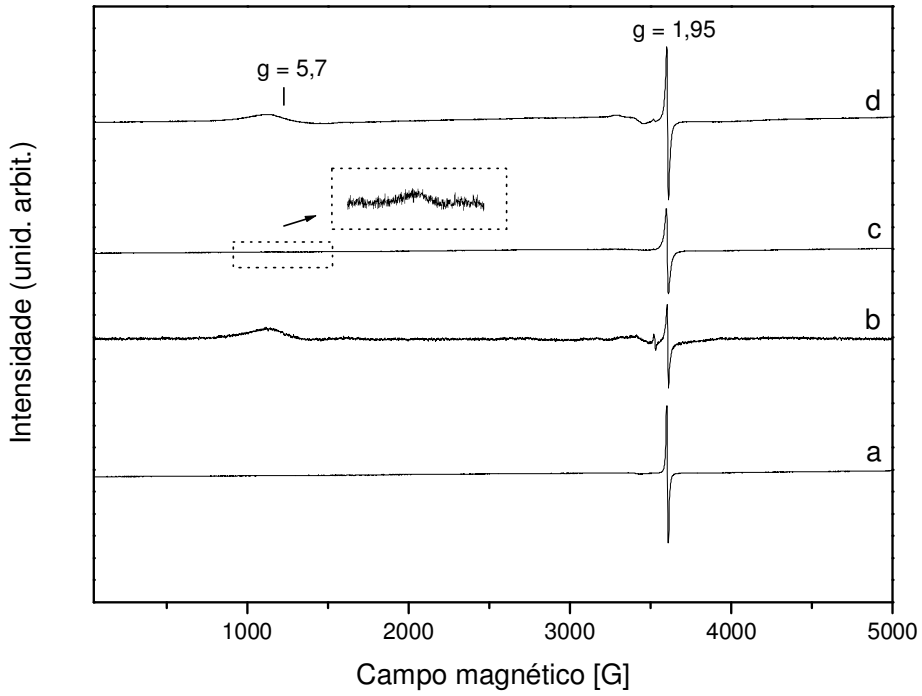

Figura 21: Espectros de ressonância paramagnética eletrônica dos sólidos: a) **ZnO**, b) **FeDF-ZnO**, c) **FeCF-ZnO** e d) **FeDC-ZnO**. (Obs. Espectro c possui ampliação de 10 vezes na região indicada pelo retângulo. O espectro a, com a mesma ampliação (dado não mostrado), permanece com perfil de sistema silencioso (ausência de sinais)).

2.1.6. Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis em amostra sólida

A Figura 22 apresenta os espectros de UV-Vis registrados para os sólidos preparados.

Nas Figuras 22b, 22c e 22d são apresentados, respectivamente, os espectros dos compostos **FeDF-ZnO**, **FeCF-ZnO** e **FeDC-ZnO**. Nestas análises podem ser observadas as bandas Soret típicas das ferroporfirinas na região de 400-440 nm, além da presença das bandas Q na região de 550-600 nm [32,86]. Quando estes espectros são

comparados aos espectros registrados com as ferroporfirinas ainda não imobilizadas, também em amostra sólida, observa-se que as bandas Soret das três ferroporfirinas sofreram deslocamentos para a região de menor energia no espectro de UV-Vis ([Fe(TDFSPP)] 409 nm para 414 nm, [Fe(TCFSPP)] 414 nm para 430 nm e [Fe(TDCSPP)] 421 para 426 nm) [36]. Tal comportamento já foi observado em outros trabalhos de imobilização de metaloporfirinas desenvolvidos em nosso grupo [32,36] e pode ser atribuído à interações física e químicas entre o complexo e a superfície do suporte [87] que pode levar a alguma distorção do anel porfirínico, como já comentado no trabalho envolvendo as metaloporfirinas imobilizadas no hidroxicloreto de zinco (**HCZ** – Capítulo 1 – Parte 1 – Item 2.1.4.).

Como esperado, no espectro do sólido **ZnO** (Figura 22a) nenhuma banda é observada na região de interesse, confirmando que as bandas observadas nos espectros b, c e d correspondem as bandas referentes aos complexos imobilizados.

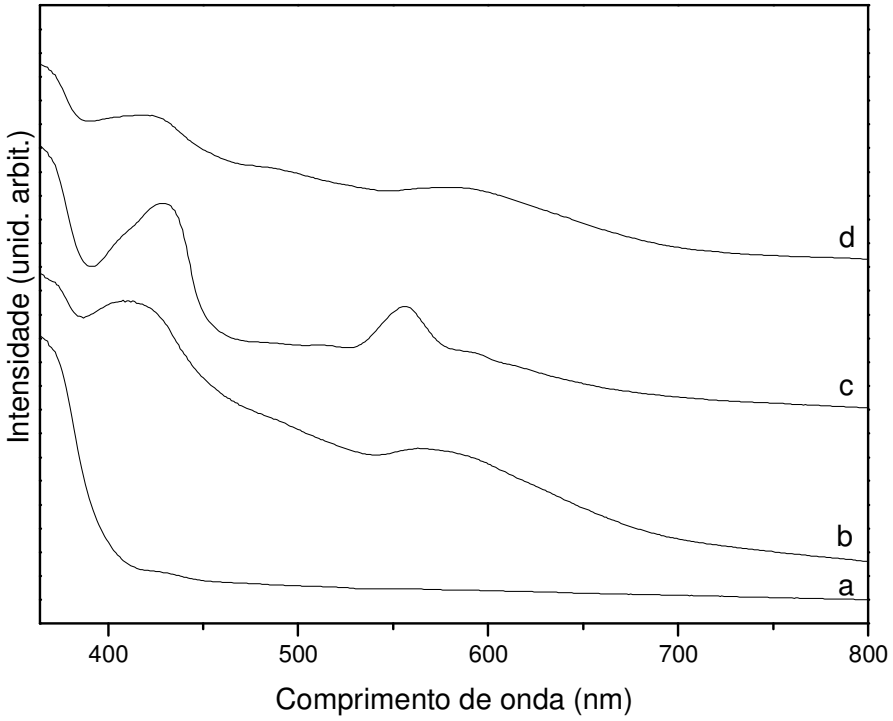

Figura 22: Medidas de espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis de sólido (amostras diretamente inseridas no compartimento para UV-Vis de sólido do equipamento) para os compostos: a) **ZnO**, b) **FeDF-ZnO**, c) **FeCF-ZnO** e d) **FeDC-ZnO**.

2.2. Investigação da atividade catalítica de oxidação dos sólidos obtidos pela imobilização de ferroporfirinas em ZnO

2.2.1. Cicloocteno

A atividade catalítica dos sólidos preparados nesta etapa do trabalho foi primeiramente investigada na oxidação do cicloocteno (Tabela 7) [9,76].

Tabela 7: Oxidação do cicloocteno catalisada por ferroporfirinas e **FePor-ZnO**, utilizando PhIO como oxidante em 1 hora de reação[1].

Catalisador	Reação	Ciclooctenoxido[2] / %	NT[3]
FeDF-ZnO	34	97	20
1º reuso	35	93	19
FeCF-ZnO	36	90	17
1º reuso	37	78	14
FeDC-ZnO	38	98	22
1º reuso	39	90	20
[Fe(TDFSPP)]	40	85	5
[Fe(TCFSPP)]	41	70	4
[Fe(TDCSPP)]	42	78	5
Somente PhIO[4]	43	10	0.1
ZnO[4,5]	44	16	< 0.01

[1] Condições de reação: relação em quantidade de matéria 1:20:2000 (ferroporfirina:PhIO:substrato), T.A.. Catálise homogênea realizada em condições idênticas à da catálise heterogênea. [2] Rendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de oxidante. Os resultados de porcentagem de rendimento apresentam um erro aproximado de cerca de ± 4 %. Os resultados de rendimento são relativos à reações realizadas em no mínimo duplicata. [3] NT: Número de *turnover* = mol de produto formado (cicloctenóxido) por mol de catalisador empregado na reação. [4] Reações controle. [5] **ZnO** puro sem ferroporfirina imobilizada. Solvente das reações: acetonitrila pura.

Nas reações utilizando os sólidos contendo as ferroporfirinas imobilizadas (Reações 34, 36 e 38) foram observados rendimentos próximos à 100 %, exceto para o catalisador **FeCF-ZnO**, que apresentou um rendimento de 90 %, todavia, esse valor também é bastante satisfatório para este tipo de substrato. Quando estes resultados são comparados com os rendimentos obtidos utilizando as mesmas ferroporfirinas não

imobilizadas (Reações 40-42), pode ser observado que todos os catalisadores suportados mostraram rendimentos superiores aos complexos porfirínicos não suportados. Tal comportamento pode ser compreendido se for considerado que as ferroporfirinas aniônicas não são totalmente solúveis no solvente de reação utilizado (acetonitrila) [6]. De um modo geral, quanto mais solúvel for um complexo porfirínico catalítico no meio de reação, melhor será o seu rendimento catalítico se comparado ao seu resultado catalítico quando imobilizado [76] visto que, em solução existe maior contato entre os reagentes, levando a um melhor desempenho catalítico. Tais problemas de insolubilidade são superados quando o catalisador é imobilizado [20,55].

Os valores elevados de rendimento e de número de *turnover* (NT) (maiores que 15 para uma proporção de quantidade de matéria ferroporfirina:PhIO de 1:20) para as catálises heterogêneas sugerem que as ferroporfirinas imobilizadas permanecem estáveis nas condições oxidantes da reação de catálise e que os sítios de ferro das metaloporfirinas continuam acessíveis aos reagentes, levando a formação da espécie catalítica ativa [48,49,60] e consequente formação dos produtos oxidados.

Os valores de número de turnover obtidos neste trabalho são superiores aos obtidos em catálise com outros sistemas catalíticos envolvendo metaloporfirinas imobilizadas [88]. Estes resultados confirmam o potencial dos catalisadores obtidos pela imobilização das ferroporfirinas no **ZnO** obtido *in situ* pela decomposição hidrotérmica do **HNZ**.

Ainda acerca dos catalisadores suportados, todos os sólidos foram recuperados e reutilizados em uma nova reação de oxidação (Reações 35, 37 e 39). A capacidade de reutilização é uma grande vantagem da catálise heterogênea [6,44,55], sendo uma alternativa no desenvolvimento de processos industriais baseados em catalisadores estáveis e recicláveis, que possam atender as demandas da Química Verde [68,89].

As reações de reuso investigadas neste trabalho apresentaram uma pequena redução no rendimento total para produção do epóxido. Observa-se que quanto mais eficiente é a ferroporfirina no primeiro uso e também em catálise homogênea (resultados catalíticos para o solido **FeDF-ZnO** e a ferroporfirina [Fe(TDFSPP)]), menor é a queda de rendimento do primeiro para o segundo uso. Esta observação sugere que a queda no rendimento catalítico do primeiro para o segundo uso deve estar associada a uma pequena desativação das moléculas do catalisador porfirínico imobilizado, pois não foi observada nenhuma lixiviação das ferroporfirinas do suporte quando os sobrenadantes de reação, e os respectivos extratos de lavagem, foram analisados por espectroscopia na região do UV-Vis. Sendo assim, pode-se inferir que a porfirina [Fe(TDFSPP)] é mais resistente que a [Fe(TDCSPP)], que por sua vez, é mais resistente do que a ferroporfirina [Fe(TCFSPP)]. Este resultado está de acordo com observações de estabilidade destes

complexos de segunda geração [90]. É esperado que a ferroporfirina [Fe(TCFSPP)] seja a menos estáveis das três porfirinas, visto que a sua assimetria de estrutura causada pela presença dos substituintes flúor e cloro deve levar a certa distorção do anel porfirínico, que pode favorecer ataques eletrofílicos às posições meso durante as reações de oxidação, mesmo estando o complexo imobilizado [6,34]. Todavia, os resultados obtidos no reuso dos catalisadores ainda são bastante promissores, indicando a possibilidade do uso dos sólidos preparados em processos de catálise heterogênea [7,68].

As reações controle, usando apenas o oxidante PhIO (Reação 43) ou o **ZnO** obtido pela decomposição hidrotérmica do **HNZ** sem a presença das ferroporfirinas (Reação 44), apresentaram rendimentos muito baixos para a produção do ciclooctenóxido, indicando que os resultados obtidos anteriormente devem-se à principalmente presença das ferroporfirinas imobilizadas.

2.2.2. Cicloexano

Os sólidos preparados nesta etapa do trabalho também foram estudados como catalisadores na reação de oxidação de um hidrocarboneto saturado, o cicloexano (Tabela 8) [10,56].

As reações utilizando os sólidos preparados pela imobilização das ferroporfirinas (Reações 45, 47 e 49) apresentaram rendimentos semelhantes aos obtidos na catálise utilizando as ferroporfirinas não imobilizadas (Reações 51-53). No entanto observa-se um significativo aumento da seletividade para cicloexanol em relação à cicloexanona para os três catalisadores, em especial para o **FeDF-ZnO**, com um aumento de seletividade de 3 vezes. Este comportamento é semelhante ao observado quando estas ferroporfirinas foram imobilizadas no **HCZ**, como discutido na Parte 1 deste Capítulo (Item 2.2.2.).

Além disso, os rendimentos obtidos por estes catalisadores imobilizados na oxidação do cicloexano mostraram resultados que são bastante similares aos obtidos por outros sistemas já reportados na literatura [6,10], mostrando que a eficiência catalítica das ferroporfirinas suportadas permanece inalterada para este substrato após o processo de imobilização.

Tabela 8: Oxidação do cicloexano catalisada por ferroporfirinas e **FePor-ZnO**, utilizando PhIO como oxidante em 1 hora de reação[1].

Catalisador	Reação	C-ol[2] / %	C-ona[2] / %	Total / %	Razão álcool/cetona[3]	NT[4]
FeDF-ZnO	45	19	2	21	8.5	3.0
1º reuso	46	18	-	18	18	2.6
FeCF-ZnO	47	13	2	15	6.5	1.9
1º reuso	48	7	-	7	7	0.9
FeDC-ZnO	49	22	3	25	7.3	3.9
1º reuso	50	16	-	16	16	2.5
[Fe(TDFSPP)]	51	16	6	21	2.7	0.9
[Fe(TCFSPP)]	52	14	5	17	2.8	0.8
[Fe(TDCSPP)]	53	18	4	20	4.5	1.0
Somente PhIO[5]	54	< 1	< 1	1	1	< 0.01
ZnO[5,6]	55	2	1	3	2	< 0.01

[1] Condições de reação: relação em quantidade de matéria 1:20:2000 (ferroporfirina:PhIO:substrato), T.A.. Catálise homogênea realizada em condições idênticas à da catálise heterogênea. [2] Rendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de oxidante. Os resultados de porcentagem de rendimento apresentam um erro aproximado de cerca de ± 2 % para o cicloexanol e de ± 1 % para a cicloexanona. Os resultados de rendimento são relativos à reações realizadas em no mínimo duplicata. [3] Seletividade do cicloexanol em relação à cicloexanona. [4] NT: Número de *turnover* = mol de produto formado (cicloexanol + cicloexanona) por mol de catalisador empregado na reação. [5] Reações controle. [6] **ZnO** puro sem ferroporfirina imobilizada. Solvente das reações: acetonitrila pura.

Outra vantagem já comentada sobre os catalisadores reportados aqui é a seletividade para produção do cicloexanol, que apesar de não ser muito expressiva durante o primeiro uso dos sólidos contendo as ferroporfirinas, aumenta no primeiro reuso dos catalisadores (Reações 46, 48 e 50). O rendimento total das reações diminui durante o primeiro reuso, assim como observado em outros sistemas catalíticos [34], mas, mesmo com o decréscimo no rendimento total, o reuso permanece vantajoso devido ao ganho de seletividade.

Nas reações onde os catalisadores são utilizados pela primeira vez é possível que ocorra uma pequena oxidação do álcool formado para cicloexanona [10,62]. Isto é possível devido a presença de poros ou cavidades na superfície da matriz do **ZnO** ou entre os aglomerados formado pela união de cristais do óxido, que podem dificultar a

saída do álcool formado nas vizinhanças da espécie catalítica ativa, favorecendo a formação da cicloexanona. Nas reações de reutilização, onde os sólidos catalisadores passaram por um processo de agitação magnética, sofrendo a ação mecânica do sistema utilizado para processamento da reação, os cristais de **ZnO** e seus aglomerados podem ter sofrido fragmentação em suas estruturas, reduzindo a porosidade e facilitando a fuga do álcool formado das vizinhanças das espécies catalíticas evitando sua re-oxidação e aumentando a seletividade [9].

A seletividade é um fator muito interessante quando são estudados os sistemas envolvendo ferroporfirinas imobilizadas em hidroxissais lamelares [9,10] ou no próprio **ZnO** derivado da decomposição térmica em solução do **HNZ** [76].

Quando as mesmas ferroporfirinas foram imobilizadas apenas no **HNZ** [9], como já comentado no trabalho envolvendo o **HCZ** (Capítulo 1 – Parte 1), a seletividade das reações utilizando o cicloexano foi direcionada para a produção de cicloexanona, devido ao ambiente criado pela imobilização das ferroporfirinas na superfície irregular do **HNZ** que contém os tetraedros de zinco [3]. Neste caso, uma rota de oxidação radicalar foi favorecida, gerando cicloexanona como produto majoritário [9]. Com a transformação da matriz de **HNZ** em **ZnO**, a superfície irregular foi destruída, e a rota clássica de oxidação do cicloexano passou a ser mecanismo preferencial da reação, gerando a seletividade para a produção do álcool [10].

Os valores obtidos para o número de *turnover* das reações envolvendo os catalisadores reportados nesta etapa do trabalho, para a oxidação do cicloexano, apresentaram valores similares aos obtidos por outros sistemas onde ferroporfirinas também foram imobilizadas [61,88], indicando que os complexos porfirínicos permanecem eficientes após o processo de imobilização.

Finalmente, as reações controle utilizando apenas o oxidante (iodosilbenzeno – Reação 54) e o suporte **ZnO** puro (Reação 55) mostraram rendimentos muito baixos, comprovando a eficiência catalítica dos sólidos obtidos pela imobilização das ferroporfirinas.

2.2.3. *n*-Heptano

Os sólidos obtidos na imobilização das ferroporfirinas no **ZnO** foram investigados como catalisadores na oxidação do *n*-heptano (Tabela 9).

Tabela 9: Oxidação do *n*-heptano catalisada por ferroporfirinas e **FePor-ZnO**, utilizando PhIO como oxidante em 1 hora de reação[1].

Catalisador	Reação	***n*-Heptano[2] / %**									
		1-ol[3]	**2-ol[3]**	**3-ol[3]**	**4-ol[3]**	**ol total**	**2-ona[4]**	**3-ona[4]**	**4-ona[4]**	**ona total**	**ol/ona[5]**
ZnO-FeDF	56	3	5	5	3	16	-	-	-	-	16
1º reuso	57	-	5	5	4	14	-	-	-	-	14
ZnO-FeCF	58	2	5	4	2	14	-	-	-	-	14
1º reuso	59	-	3	4	-	7	-	-	-	-	7
ZnO-FeDC	60	4	4	5	2	15	-	-	-	-	15
1º reuso	61	-	3	5	1	9	-	-	-	-	9
[Fe(TDFSPP)]	62	-	17	-	-	17	-	3	-	3	5.7
[Fe(TCFSPP)]	63	-	13	-	-	13	-	3	-	3	4.3
[Fe(TDCSPP)]	64	-	15	-	-	15	-	2	-	2	7.5
Somente PhIO[6]	65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZnO[6,7]	66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[1] Condições de reação: relação em quantidade de matéria 1:20:2000 (ferroporfirina:PhIO:substrato), T.A.. Catálise homogênea realizada em condições idênticas à da catálise heterogênea. [2] Rendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de oxidante. Os resultados de porcentagem de rendimento apresentam um erro aproximado de cerca de ± 2 **%**. Os resultados de rendimento são relativos à reações realizadas em no mínimo duplicata. [3] Heptanol (posições 1, 2, 3 e 4). [4] Heptanona (posições 2, 3 e 4). [5] Seletividade do heptanol em relação à heptanona. [6] Reações controle. [7] **ZnO** puro sem ferroporfirina imobilizada. Solvente das reações: acetonitrila pura.

Observa-se que para as reações utilizando os catalisadores suportados (Reações 56, 58 e 60) a seletividade da reação catalítica de oxidação está totalmente direcionada para a produção do álcool, onde nenhum traço de qualquer tipo de heptanona foi encontrado.

Assim como observado para alcanos cíclicos, a utilização de catalisadores ferroporfirínicos como catalisadores de oxidação de alcanos lineares, na maioria das vezes, conduz a produção de álcoois [32,53,60]. Para os sólidos aqui estudados, a seletividade para a formação do álcool é superior ao das mesmas ferroporfirinas não imobilizadas (Reações 62-64), inclusive nas reações de reutilização dos catalisadores (Reações 57, 59 e 61).

As reações de catálise heterogênea mostraram rendimentos bastante similares em relação ao álcool total produzido em comparação à catálise homogênea empregando as mesmas ferroporfirinas em solução, entretanto, com uma queda acentuada na seletividade da posição preferencial de oxidação. Nas reações utilizando ferroporfirinas não imobilizadas observa-se uma seletividade para a oxidação do carbono na posição 2 na formação do álcool e na posição 3 para a formação da cetona, ao passo que quando as ferroporfirinas são imobilizadas, a régio-seletividade deixa de ocorrer, obtendo-se uma distribuição estatística de produtos [6,53].

Frequentemente o fator estérico influencia a mudança de seletividade, com relação à estrutura do próprio complexo na catálise homogênea [74] ou do conjunto complexo-suporte na catálise heterogênea [53]. Fatores estéricos podem mudar o acesso físico do substrato às espécies catalíticas ativas formadas no centro metálico, alterando significativamente a seletividade das reações. A imobilização das ferroporfirinas pode deixar o centro da ferroporfirina mais exposto, e consequentemente, criar um ambiente menos restrito para a aproximação do substrato apolar a espécie catalítica ativa [53].

Na catálise utilizando as ferroporfirinas não imobilizadas a seletividade para a produção do 2-heptanol indica um acesso mais restrito do substrato ao centro metálico da ferroporfirina, provavelmente devido aos volumosos grupamentos sulfonato, e possivelmente também aos grupamentos eletronegativos, dos substituintes, além do caráter polar do complexo, gerando uma melhor seletividade para a posição 2 [10,53].

Para as reações envolvendo os catalisadores suportados ainda observou-se o aparecimento de uma pequena quantidade de 1-heptanol, um produto de difícil obtenção [59].

Em um trabalho recente, com as ferroporfirinas investigadas neste trabalho e imobilizadas no **HNZ** [9], também foram obtidas pequenas quantidades de 1-heptanol, e também neste sistema, a imobilização ocorreu na superfície do sólido suporte. Isto sugere que o ambiente criado pela imobilização pode gerar a formação dos produtos de um modo mais estatístico, apesar dos fatores termodinâmicos. Nas reações de reutilização dos catalisadores sintetizados, o rendimento total de reação cai consideravelmente, principalmente para o 1-heptanol, que não é mais observado nas reações catalíticas de reutilização. A queda no rendimento das reações de reutilização para este substrato já foi observada em outros sistemas investigados e já reportados na literatura [10,34], que ocorre provavelmente devido ao ambiente mais inerte de oxidação do alcano linear.

Finalmente observou-se também para este substrato nas reações controle (somente oxidante – Reação 65; apenas **ZnO** puro – Reação 66) que sem a presença do catalisador nenhuma formação de produto é observada, confirmando que os resultados

obtidos referem-se à ação das ferroporfirinas imobilizadas. Não foi observada a formação de heptaldeído em nenhuma das reações investigadas.

2.3. Investigação da atividade catalítica dos sólidos obtidos pela imobilização de ferroporfirinas em óxido de zinco (ZnO) frente a degradação de um corante orgânico

Os sólidos preparados foram investigados como catalisadores na reação de degradação oxidativa/descoramento do corante catiônico Verde Brilhante (VB) utilizando H_2O_2 como oxidante.

O VB é um corante da família dos trifenilmetanos, como o Verde Malaquita e o Violeta Cristal. Esta classe de corantes é bastante empregada na indústria para o tingimento de diversos materiais, como a seda, a lã, o couro, o papel, como corantes para ensaios em meio biológico [91], além de serem utilizados na aquicultura como eficientes fungicidas, parasiticidas e bactericidas [92]. Todavia, esses corantes são bastante tóxicos para os seres humanos, com potencias efeitos carcinogênicos, teratogênicos e mutagênicos, sendo não recomendado o uso destes compostos no tratamento de peixes destinados ao consumo humano ou no tingimento de papéis ou embalagens destinadas à indústria alimentícia [91,92]. Deste modo, novos métodos, eficientes e seletivos, e de preferência economicamente viáveis para a degradação de efluentes industriais contendo esta classe de corantes são sempre alvos interessantes para a pesquisa química.

Além disso, o corante VB foi escolhido como substrato modelo de degradação de corante por se tratar de um corante catiônico, que além de ser solúvel em água, tende a não adsorver na superfície do **ZnO** no pH utilizado para as reações de degradação/descoramento, que se apresenta entre 6 e 7. Tal hipótese foi confirmada pela não observação da adsorção do corante no suporte durante a realização das reações.

O oxidante utilizado nestes estudos foi o H_2O_2, que é comumente empregado nas reações de degradação de corantes tanto em processos Fenton e Foto-Fenton [93], como em reações catalisadas por metaloporfirinas [94].

Para a determinação quantitativa da degradação oxidativa do corante orgânico VB, primeiramente foi determinada a absortividade molar do composto utilizando água como solvente, em sua banda de maior intensidade que apresenta o máximo em 625 nm, onde foi obtido o valor de $\varepsilon = 4{,}2 \times 10^4$ L mol^{-1} cm^{-1}.

A análise cinética dos dados das reações foi realizada através do tratamento cinético de pseudo-primeira ordem [95,96].

Foram realizados experimentos na presença (Tabela 10) e na ausência de luz (Tabela 11) para verificar qual a influência deste fator nos resultados de catálise.

Nas Tabelas podem ser observadas as proporções em quantidade de matéria investigadas nos estudos catalíticos, bem como o valor das constantes de pseudo-primeira ordem (k') obtidas para as reações catalisadas e as reações controle (utilizando apenas H_2O_2 ou **ZnO** puro sem ferroporfirinas imobilizadas).

Tabela 10: Resultados da reação de oxidação do corante VB por H_2O_2 utilizando os catalisadores suportados em **ZnO** na presença de luz ambiente.

Proporção[1]	Reação	Catalisador	k'[2] / x 10^{-4}	k'/k'$_{b1}$[3]	k'/k'$_{b2}$[4]
	67	H_2O_2	0,69 ± 0,07	-	-
	68	**ZnO**	9,46 ± 0,6	13,7	-
1:5000:10	69	**FeDF-ZnO**	12,7 ± 2	18,4	1,3
	70	**FeCF-ZnO**	11,0 ± 2	15,9	1,2
	71	**FeDC-ZnO**	17,7 ± 5	25,7	1,9
	72	H_2O_2	0,14 ± 0,01	-	-
	73	**ZnO**	4,92 ± 0,6	32,0	-
1:5000:50	74	**FeDF-ZnO**	10,0 ± 2	71,4	2,0
	75	**FeCF-ZnO**	7,71 ± 0,5	55,0	1,6
	76	**FeDC-ZnO**	8,26 ± 0,8	59,0	1,7
	77	H_2O_2	0,02 ± 0,002	-	-
	78	**ZnO**	0,33 ± 0,04	16,0	-
1:5000:100	79	**FeDF-ZnO**	1,89 ± 0,2	94,5	5,7
	80	**FeCF-ZnO**	1,00 ± 0,1	50,0	3,0
	81	**FeDC-ZnO**	1,76 ± 0,2	88,0	5,3

[1] Condições de reação: relação em quantidade de matéria 1:5000:**X** (catalisador:oxidante:corante), T = 25 °C. [2] Constante de pseudo-primeira ordem em s^{-1}; [3] Relação entre as constantes da reação catalisada com a reação controle 1 (apenas H_2O_2); [4] Relação entre as constantes da reação catalisada com a reação controle 2 (apenas o suporte sem ferroporfirina).

Com a presença de luz ambiente (Tabela 10), verifica-se que em todas as condições investigadas os catalisadores **FeDF-ZnO** e **FeDC-ZnO** (Reações 69, 71, 74, 76, 79 e 81) apresentaram valores maiores de k' em comparação ao catalisador **FeCF-ZnO** (Reações 70, 75, e 79), tal comportamento já foi observado em trabalhos

envolvendo o uso destas três ferroporfirinas imobilizadas em suportes inorgânicos como catalisadores na reação de oxidação de substratos orgânicos [9,10].

O complexo [Fe(TCFSPP)] apresenta uma menor estabilidade estrutural em relação aos outros dois complexos [10], o que justifica uma menor eficiência catalítica se comparado às outras ferroporfirinas imobilizadas. Todos os catalisadores apresentaram valores de k' superiores em todas as condições estudadas em comparação às reações controle, onde foi utilizado apenas o oxidante H_2O_2 (Reações 67, 72 e 77) ou o **ZnO** puro na ausência dos complexos porfirínicos (Reações 68, 73 e 78).

Quando são comparados os valores de k' das reações catalisadas em relação as reações controle (colunas 5 e 6 da Tabela 10), pode-se avaliar quantitativamente os aumentos nas velocidades das reações.

Este aumento quantitativo foi verificado, pois se observa um aumento significativo nas reações catalisadas em relação à reação controle utilizando apenas o oxidante, com ganhos que atingem valores de até 94,5 e 88,0 vezes (Reações 79 e 81), inclusive quando o **ZnO** puro é utilizado, com um ganho de até 32,0 vezes (Reação 73). Como o **ZnO** é um semicondutor [97], é esperado que ele também pudesse contribuir para a reação de degradação/descoramento.

Quando as ferroporfirinas estão imobilizadas, o aumento na velocidade da reação em todas as condições investigadas é maior do que nas reações que apenas utilizam o **ZnO** puro, sendo os ganhos mais elevados obtidos para a condição em quantidade de matéria de 1:5000:100, com valores de 5,7 e 5,3 (Reações 79 e 81).

Na presença de luz observa-se uma tendência geral para as reações: com o aumento na concentração da solução do corante, os valores de k' tendem a diminuir [98]. Por outro lado, o aumento quantitativo da razão entre os valores de k' das reações catalisadas em relação às reações controle cresce, apesar da queda nos valores de k'. Tal comportamento pode ser explicado pelo fato de que os valores de k' das reações controle sofrem um maior decréscimo se comparadas às reações catalisadas.

Quando as mesmas condições de reação foram investigadas para os catalisadores sintetizados na ausência de luz ambiente (Tabela 11), verificou-se novamente que os catalisadores **FeDF-ZnO** e **FeDC-ZnO** (Reações 84, 86, 89, 91, 94 e 96) apresentaram valores maiores de k' em comparação ao catalisador **FeCF-ZnO** (Reações 85, 90 e 95). No entanto, assim como observado para as reações na presença de luz, os catalisadores suportados apresentaram valores de k' superiores em todas as condições estudadas em comparação as reações controle (apenas o oxidante H_2O_2 (Reações 82, 87 e 92) ou o **ZnO** puro na ausência das ferroporfirinas (Reações 83, 88 e 93)).

Foram encontrados aumentos nas razões entre os valores de k' das reações catalisadas (Tabela 11) em relação à reação controle utilizando apenas o oxidante com

valores de até 89,5 e 77,9 vezes (Reações 94 e 96), valores bastante similares aos obtidos pelas reações realizadas na presença de luz. Novamente, o aumento mais significativo na razão de k' em comparação à reação controle utilizando apenas como catalisador o **ZnO** ocorreu para a condição 1:5000:100, onde aumentos de até 7,1 e 6,2 vezes (Reações 94 e 96) foram observados, mostrando que as ferroporfirinas imobilizadas desempenham um papel importante na degradação/descoramento do corante VB, provavelmente pela formação da espécie catalítica ativa ferril porfirina π-cation radical $Fe^{IV}(O)P^{\bullet+}$ [48,50,60], responsável pela ação catalítica de oxidação dos complexos [10,49].

Tabela 11: Resultados da reação de oxidação do corante VB por H_2O_2 utilizando os catalisadores suportados em **ZnO** na ausência de luz ambiente.

Proporção[1]	Reação	Catalisador	k'[2] / x 10^{-4}	k'/k'$_{b1}$[3]	k'/k'$_{b2}$[4]
1:5000:10	82	H_2O_2	0,55 ± 0,05	-	-
	83	**ZnO**	20,1 ± 0,1	16,1	-
	84	**FeDF-ZnO**	29,0 ± 0,5	52,7	1,4
	85	**FeCF-ZnO**	21,0 ± 2	38,2	1,05
	86	**FeDC-ZnO**	31,9 ± 2	58,0	1,6
1:5000:50	87	H_2O_2	0,088 ± 0,009	-	-
	88	**ZnO**	1,61 ± 0,3	18,3	-
	89	**FeDF-ZnO**	4,72 ± 0,2	53,6	2,9
	90	**FeCF-ZnO**	2,46 ± 0,3	28,0	1,5
	91	**FeDC-ZnO**	4,61 ± 0,02	52,4	2,9
1:5000:100	92	H_2O_2	0,019 ± 0,007	-	-
	93	**ZnO**	0,24 ± 0,08	12,6	-
	94	**FeDF-ZnO**	1,70 ± 0,2	89,5	7,1
	95	**FeCF-ZnO**	0,96 ± 0,6	50,5	4,0
	96	**FeDC-ZnO**	1,48 ± 0,5	77,9	6,2

[1] Condições de reação: relação em quantidade de matéria 1:5000:**X** (catalisador:oxidante:corante), T = 25 °C. [2] Constante de pseudo-primeira ordem em s^{-1}; [3] Relação entre as constantes da reação catalisada com a reação controle 1 (apenas H_2O_2); [4] Relação entre as constantes da reação catalisada com a reação controle 2 (apenas o suporte sem ferroporfirina).

A tendência geral de comportamento observada para as reações na ausência de luz são similares às observadas para as reações na presença da luz ambiente: com o aumento na concentração do corante, os valores de k' diminuem em todos os ensaios,

todavia, o aumento nos valores quantitativos das velocidades de reação (Colunas 5 e 6, Tabela 11) sofrem uma pequena queda na condição 1:5000:50 em comparação às reações na condição 1:5000:10 para os catalisadores **FeCF-ZnO** e **FeDC-ZnO**, mas tornam a subir consideravelmente na condição 1:5000:100, como visto nas reações na presença de luz.

Quando são comparados os resultados obtidos na presença e na ausência de luz, verifica-se que na condição 1:5000:10 os valores de k' são ligeiramente maiores na ausência de luz, sendo atribuído tal fato à um melhor aproveitamento do H_2O_2 tanto pelas ferroporfirinas quanto pelo próprio **ZnO** utilizado como suporte, visto que a fonte de luz externa pode ajudar na decomposição do peróxido. Por outro lado, a presença de luz externa pode levar a uma pequena contribuição para a reação de degradação/descoramento através de processos de foto-oxidação ou foto-sensibilização do corante [95].

Na foto-oxidação, os semicondutores, como por exemplo, o TiO_2 e o próprio **ZnO** [98], quando estão na presença de uma fonte de energia externa (Figura 23), muitas vezes sendo esta uma energia luminosa em comprimentos de onda na região do ultravioleta (UV) [95], sofrem uma promoção (deslocamento) de elétrons da banda de valência para a banda de condução do sólido, ocasionado justamente pela presença da fonte de energia externa. Tal ação leva ao aparecimento de buracos positivos na banda inferior [97]. A água fornece elétrons para suprir esta deficiência eletrônica e é oxidada para radicais hidroxila e íons H^+ ($Semicondutor^{(+)} + H_2O \rightarrow Semicondutor + OH^{\bullet} + H^+$ [95]). Os radicais hidroxila são extremamente reativos e são responsáveis por degradar as estruturas orgânicas de poluentes como os corantes, gerando subprodutos de degradação, ou levando o poluente até a total mineralização (formação de CO_2, H_2O e outros produtos de oxidação, dependendo da molécula do poluente e seus átomos). Os elétrons promovidos para a banda de condução reagem com oxigênio gerando íons superóxido ($O_2^{-\bullet}$) [95].

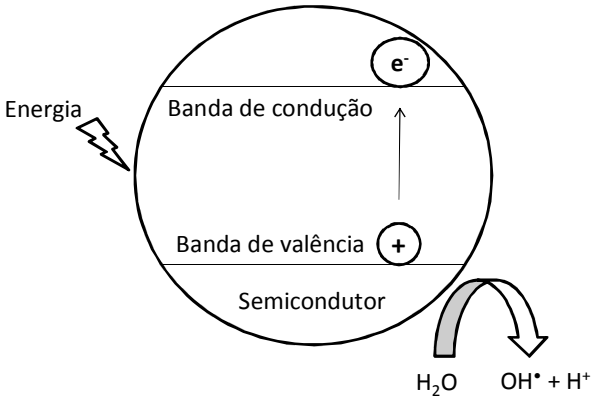

Figura 23: Esquema representativo da ação fotocatalítica de um semicondutor.

A foto-sensibilização ocorre quando o corante interage com uma fonte de energia de comprimento de onda da luz visível (Vis), ficando em um estado energeticamente excitado, sendo que na sequência irá entrar em contato com o semicondutor, fornecendo

a energia para promoção do elétron, gerando, por conseguinte, em processo similar ao descrito para a foto-oxidação, a formação das espécies radicalares responsáveis pela degradação/descoramento do corante [95].

A foto-sensibilização pode ter uma pequena contribuição para o descoramento das soluções de corante utilizadas neste trabalho, tal fato pode ser verificado nas reações controle utilizando apenas o H_2O_2 como oxidante (reações controle), pois as reações na presença de luz ambiente (Tabela 10 – Reações 67, 72 e 77) apresentam uma leve tendência de apresentar valores de k' ligeiramente superiores ao das reações na ausência de luz ambiente (Tabela 11 – Reações 82, 87 e 92).

Para as condições 1:5000:50 e 1:5000:100, tanto os valores de k' das reações catalisadas como das reações controle são menores na ausência de luz. Sendo assim, os processos de foto-oxidação e de foto-sensibilização do corante podem passar a ter uma influência maior nestas condições do que na condição com menor concentração (1:5000:10), onde o H_2O_2 foi aproveitado com melhor eficiência na reação na ausência da luz. Todavia, o papel de catalisador da reação desempenhado pelas ferroporfirinas pode ser confirmado tanto nas reações na presença quanto na ausência de luz.

Recentemente, pesquisadores chineses [99] imobilizaram um composto conhecido como porfirina hetero-agregada, formada pela interação de uma cobalto porfirina aniônica com uma porfirina base livre catiônica, em nano-bastões de **ZnO** obtido pela reação em autoclave de $Zn(CH_3COO)_2$ e NaOH, sendo o composto obtido utilizado na reação fotocatalítica de degradação do corante Rodamina B em solução aquosa na presença de uma fonte externa artificial de luz no comprimento de 420 nm. Os pesquisadores propuseram que o composto hetero-agregado poderia promover uma excitação com luz visível dos elétrons do semicondutor, não somente com luz de comprimento de onda do ultravioleta, como esperado para o **ZnO** [99]. Entretanto, apesar da similaridade do assunto (porfirinas imobilizadas em **ZnO**), existem várias diferenças entre o trabalho reportado neste trabalho e o estudo já publicado com os compostos hetero-agregados, como o tipo de síntese do hidroxissal lamelar e obtenção do **ZnO**, os tipos de metaloporfirinas e corante empregados, a utilização de H_2O_2 como oxidante, entre outros.

Na tentativa de buscar mais evidências para justificar a atividade catalítica na degradação/descoramento do corante VB pelos sólidos obtidos nesta etapa do trabalho, uma reação foi realizada utilizando o catalisador **FeDF-ZnO**, na proporção molar de 1:10 (catalisador:corante) (similar à Reação 84 - Tabela 11), na ausência de luz ambiente e empregando apenas o oxigênio atmosférico como oxidante.

Neste experimento, foi observada a degradação/descoramento da solução do corante, todavia, com um valor de k' de $1,164 \pm 0,09 \times 10^{-4}$ s^{-1}, que é aproximadamente 25 vezes menor do que o valor de k' obtido para a reação similar utilizando o H_2O_2 como

oxidante. Tal resultado indica que existe uma parcela de oxidação gerada pela presença do oxigênio atmosférico, mas que majoritariamente a velocidade da reação é positivamente afetada pela ação do H_2O_2.

Em sequência, a mesma reação foi realizada utilizando o catalisador **FeDF-ZnO**, nas mesmas condições anteriores, utilizando o oxigênio como oxidante, mas na presença de luz ambiente. O resultado do valor da constante k' obtido foi de 1,17 ± 0,1 x 10^{-4} s^{-1}, praticamente idêntico ao obtido para a reação na ausência de luz, indicando que a foto-sensibilização do corante apresenta uma baixíssima ou quase nula contribuição para o processo de degradação/descoramento. Como comparação, esta reação, na presença de luz ambiente com oxigênio atmosférico como oxidante, foi realizada utilizando o **ZnO** como catalisador (similar à Reação 68 – Tabela 10). O resultado obtido para o valor de k' foi de 8,53 ± 1 x 10^{-5} s^{-1}, que é cerca de 11 vezes menor do que o valor de k' obtido para a reação similar utilizando o H_2O_2 como oxidante, indica mais uma vez que o H_2O_2 contribui para uma reação de degradação/descoramento mais efetiva, tanto com as ferroporfirinas imobilizadas, quanto apenas com o **ZnO** sintetizado.

Ainda sobre os resultados apresentados nas Tabelas 10 e 11, pode ser observado um comportamento similar da reação controle de **ZnO** (Reações 68, 73, 78, 83, 88 e 93), sendo que o aumento quantitativo da velocidade da reação em relação à reação controle (Coluna 5) apresenta um máximo na condição 1:5000:50, tanto na presença quanto na ausência de luz, sofrendo uma queda na condição 1:5000:100. Tal fato pode ser atribuído à diminuição da produção de radicais hidroxila com o excesso da concentração de corante, o que gera uma ativação ineficaz do semicondutor [98].

Na Figura 24 é apresentado um exemplo da reação de catálise oxidativa das soluções aquosas do corante VB, utilizando o sólido **FeDF-ZnO** sintetizado, na proporção 1:5000:100, na presença luz ambiente.

Pode ser verificado na Figura 24 que durante o processamento da reação ocorre o decaimento da principal banda do corante localizada em 625 nm, bem como das bandas secundárias de menor intensidade posicionadas em 425 e 318 nm. Pode-se também observar que, com o desenvolvimento da reação, ocorre o surgimento de uma nova banda em 374 nm, que é atribuída à subprodutos de degradação do corante [96], como ácido oxálico, glicerol, ácido benzoico, entre outros [96] (Figura 25).

Em todas as reações investigadas foi possível verificar o aparecimento desta banda. Esta observação indica que não existe a total mineralização do corante até CO_2, NO_2 e H_2O, o que seria esperado em condições ideais de degradação de corantes [95]. Entretanto, pode se inferir que ocorre uma degradação parcial da molécula do corante e o total descoramento de sua solução nesta condição específica de reação aqui discutida e também em todas as demais investigadas. Deste modo, as reações realizadas nesta

parte do trabalho podem ser denominadas como reações de degradação parcial, ou, de forma mais correta, passarão a ser referenciadas como reações de descoramento do corante VB.

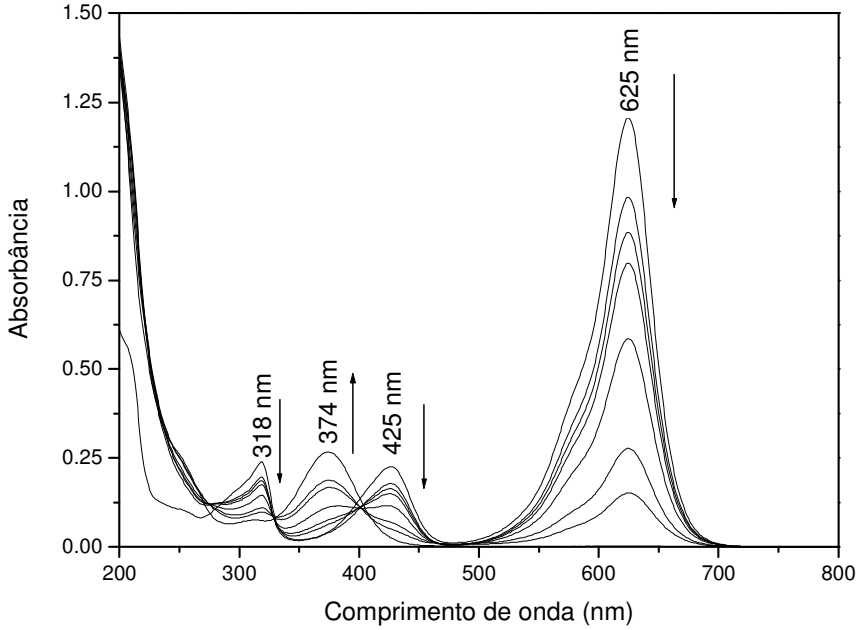

Figura 24: Acompanhamento por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis da reação de descoramento do corante VB na condição 1:5000:100 (catalisador:oxidante:corante), utilizando H_2O_2 como oxidante e o catalisador **FeDF-ZnO**.

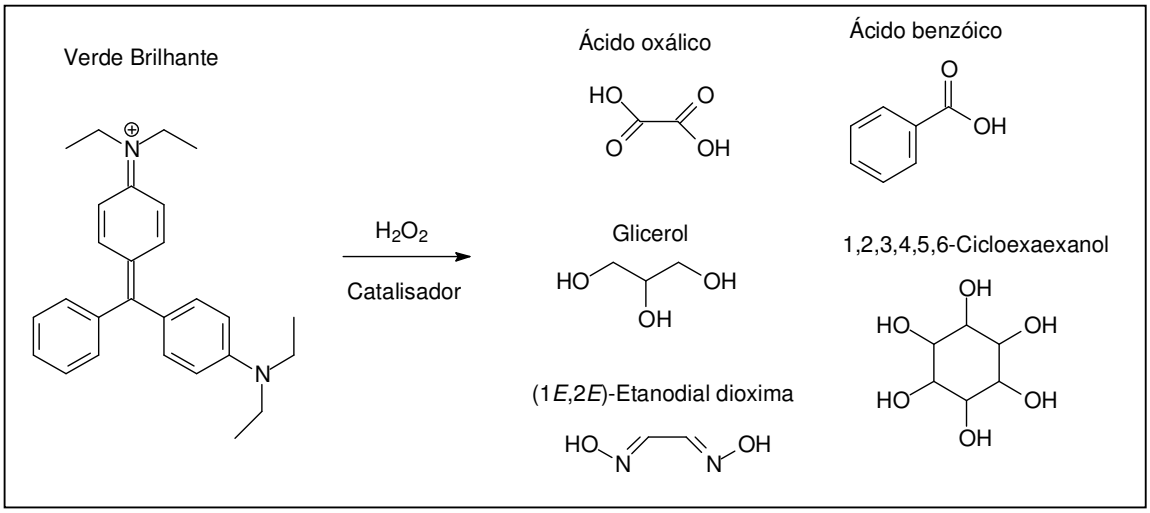

Figura 25: Esquema representativo de alguns subprodutos da reação de degradação oxidativa/descoramento do corante orgânico Verde Brilhante [96] na presença de um catalisador, utilizando H_2O_2 como agente oxidante.

Na tentativa de compreender melhor as reações envolvidas no processo de descoramento do corante VB, foi cogitada se existe a possibilidade do **ZnO** utilizado como suporte (e também nas reações controle) contribuir para esta reação, se esta contribuição efetivamente ocorre, ela provavelmente ocorre por um mecanismo no qual deve participar uma via radicalar [98].

Para embasar esta hipótese, foram realizadas reações na presença de um agente conhecido como "armadilha para radicais" (*"radical scavenger"* ou *"radical trap"* [100]). Neste trabalho, especificamente, foi utilizado o *terc*-butanol como armadilha para radicais. Este álcool é bastante empregado em vários trabalhos para verificar o envolvimento de mecanismos radicalares [101-104] nas etapas intermediárias das reações em estudo, sendo oxidado por uma via radicalar majoritariamente à 2-propanona [105] (Figura 26).

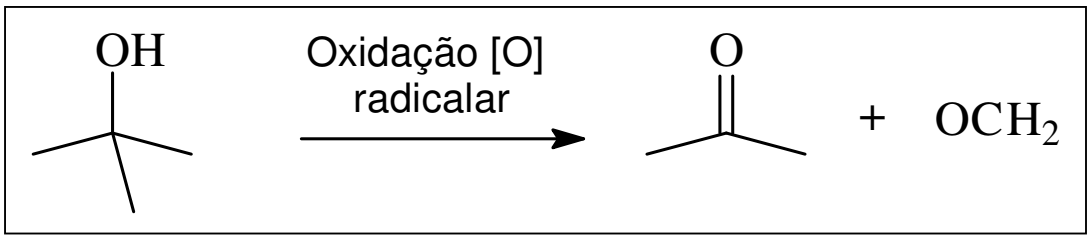

Figura 26: Reação de oxidação radicalar do *terc*-butanol.

Outros compostos também podem ser empregados como armadilhas para radicais, como a hidroquinona [106] e o 2-metil-2-nitropropano [107]. Estes compostos competem com o substrato em reações que seguem mecanismos radicalares, sendo preferencialmente oxidados, evitando as formações de produtos/subprodutos do substrato principal pela via radicalar [100,105]. Se a constante de velocidade da reação sofrer uma redução em comparação com a mesma reação na ausência da armadilha de radicais, será um forte indício de que o mecanismo da reação segue uma via radicalar [104].

A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos na reação de descoramento do corante VB na presença de *terc*-butanol.

A diminuição do valor das constantes de velocidade das reações na presença de *terc*-butanol (Tabela 12 – Reações 98, 99, 101 e 102) em comparação ao valor das constantes de velocidade das reações na ausência da armadilha para radicais (Reações 97 e 100) sugere fortemente que o mecanismo da reação de descoramento segue uma via radicalar, provavelmente através da ação dos radicais hidroxila ($HO^{\bullet}$) [44,101,102,104], podendo ser observado que, com o aumento da concentração do álcool

terciário nas reações, os valores de k' tendem a diminuir, tanto na reação utilizando a metaloporfirina suportada como catalisador, quanto na reação utilizando apenas o suporte.

Outra fonte de radicais livres que pode ser considerada é a própria cisão homolítica (onde a ligação covalente é quebrada de modo homogêneo) do H_2O_2, que também pode contribuir para a reação de descoramento do corante VB, todavia, não foi possível quantificar a real contribuição desta fonte de radicais para a reação total.

Tabela 12: Resultados da reação de oxidação do corante VB por H_2O_2 na presença de uma armadilha para radicais (*terc*-butanol), na ausência de luz ambiente, na proporção em quantidade de matéria de 1:5000:10 (catalisador:H_2O_2:VB).

Catalisador	Reação	Condição[1]	k'[2] / x 10^{-4}	$k_A'/k'_{B\ ou\ C}$[3]	Descoramento[4] / %
FeDF-ZnO	97	A	29,0 ± 0,5	-	97,0
	98	B	14,5 ± 0,2	2	86,5
	99	C	2,75 ± 0,4	10,5	37,2
ZnO	100	A	20,1 ± 0,1	-	96,0
	101	B	10,4 ± 0,6	1,9	72,9
	102	C	2,23 ± 0,3	9,0	18,1

[1] Condições: A – meio de reação: água; B – meio de reação: solução 1:4 (vol:vol) (*terc*-butanol (2 mol L^{-1}):água) [44], C – meio de reação: solução 1:4 (vol:vol) (*terc*-butanol (puro):água). T = 25 °C. [2] Constante de pseudo-primeira ordem em s^{-1}; [3] Relação entre a constante da reação na condição A (ausência de *terc*-butanol) com as constantes das reações nas condições B e C (presença de *terc*-butanol); [4] Porcentagem de descoramento da solução do corante no tempo de 20 minutos de reação.

A presença da ferroporfirina no suporte também contribui para gerar uma pequena melhora na eficiência das reações em estudo, pois pode ser observado novamente um maior valor de k' para o catalisador **FeDF-ZnO** em comparação ao **ZnO** puro (Tabela 12). Este fato pode ser visualizado com mais facilidade quando são analisadas as porcentagens de descoramento do corante VB no tempo de 20 minutos de reação (Tabela 7 – Coluna 6), sendo que, com uma pequena concentração de *terc*-butanol em solução (Reações 98 e 101) a porcentagem de descoramento para a reação utilizando o catalisador com a ferroporfirina suportada é 13,6 % maior do que a porcentagem observada na reação utilizando apenas o **ZnO**. Tal diferença aumenta para 19,1 % quando o álcool terciário puro foi adicionado ao sistema (Reações 99 e 102), justamente

pela maior concentração da armadilha de radicais. Tais resultados indicam que, além da grande participação de um mecanismo radicalar para a reação de descoramento do corante VB, também existe uma participação via mecanismo não radicalar efetuada pela presença das ferroporfirinas no sólido catalisador.

Além de aumentar consideravelmente o valor de k' das reações investigadas, a eficácia da atuação dos catalisadores sintetizados pode ser verificada também na contribuição para efetivamente realizar a reação de descoramento das soluções de corante VB nas condições investigadas, que pode ser comprovada pela análise específica da quantidade de descoramento da solução de reação após, respectivamente, os tempos de 30 minutos, 1 hora e 3 horas, para as condições 1:5000:10, 1:5000:50 e 1:5000:100, representadas nas Figuras 27, 28 e 29.

Pode-se verificar que a maioria das tendências discutidas para os valores de k' são mantidas para as reações analisadas através do tempo do descoramento, sendo que pode haver alguma pequena alteração devido ao fato de analisarmos apenas um ponto, sendo neste caso os tempos determinados anteriormente, e não os vários pontos que são necessários para construção da curva cinética que determinou o valor da k'.

Com uma concentração menor de corante (Figura 27), verifica-se que todos os catalisadores suportados chegaram muito próximos a 100 % de descoramento em 30 minutos. Apesar da reação controle que utiliza somente o **ZnO** também apresentar um valor próximo a 100%, isto todavia ocorre com um valor de k' menor. A eficácia da reação de descoramento pode ser visualizada quando são comparados os valores de descoramento obtidos pelas reações catalisadas com os valores da reação controle utilizando apenas o oxidante, que gerou resultados próximos a 20 %.

A eficiência dos catalisadores obtidos pela imobilização de ferroporfirinas em **ZnO** torna-se mais evidente quando os resultados de descoramento na condição 1:5000:50, com um tempo de 1 hora de reação são analisados (Figura 28).

Na presença da luz ambiente, todos os catalisadores contendo ferroporfirinas suportadas apresentam valores de descoramento superiores a 90 %, com um resultado que já se apresenta visualmente superior ao do **ZnO** puro, e 10 vezes melhor que a reação controle utilizando apenas o H_2O_2. Na ausência de luz, os rendimentos sofrem uma queda bastante acentuada para o catalisador **FeCF-ZnO** e para o **ZnO** puro, mas tal fato não é observado para os outros dois catalisadores, que se apresentam como complexos mais estáveis e que ajudam a promover o descoramento do corante mesmo na ausência de luz, provavelmente com a formação da espécie catalítica ativa que irá levar a oxidação do VB [9,48].

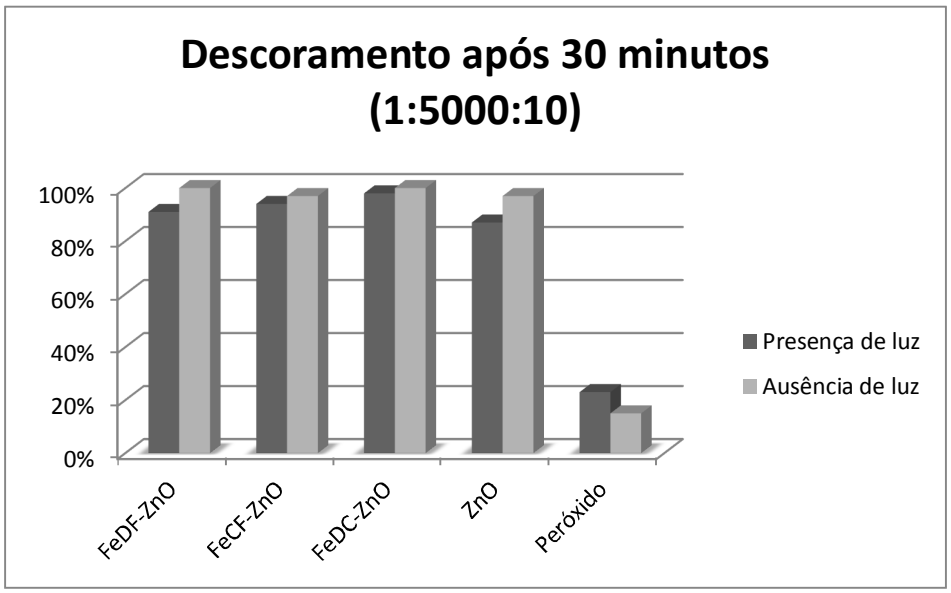

Figura 27: Comparação entre o total de descoramento das soluções de VB na condição de relação de quantidade de matéria catalisador:oxidante:corante de 1:5000:10 no tempo de 30 minutos.

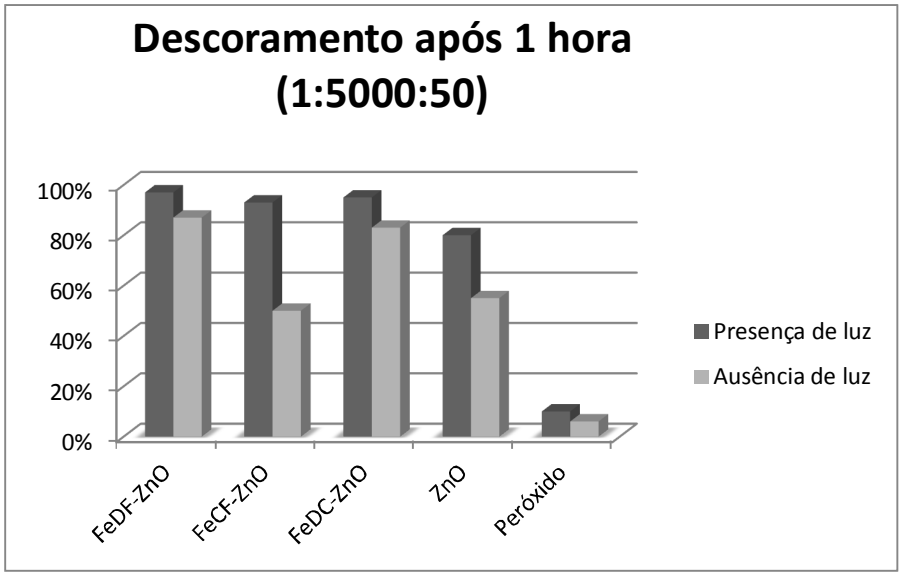

Figura 28: Comparação entre o total de descoramento das soluções de VB na condição de relação de quantidade de matéria catalisador:oxidante:corante de 1:5000:50 no tempo de 1 hora.

Para a condição 1:5000:100 (Figura 29), com um tempo de 3 horas de reação, os catalisadores suportados, tanto na presença quanto na ausência de luz, apresentaram

resultados muito superiores aos das reações controle, com valores de até 88 % de descoramento (**FeDF-ZnO** na presença da luz). Quando utilizado apenas o **ZnO**, foi obtido um descoramento de apenas 40 %, e na reação com apenas o H_2O_2, houve um descoramento de 5 % para 3 horas de reação, que chega somente em 18 % com 24 horas.

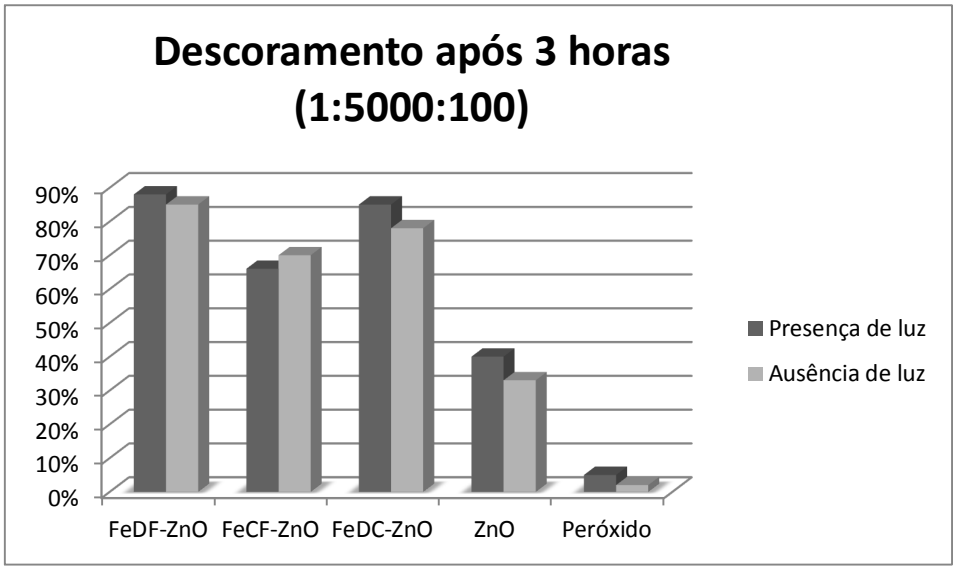

Figura 29: Comparação entre o total de descoramento das soluções de VB na condição de relação de quantidade de matéria catalisador:oxidante:corante de 1:5000:100 no tempo de 3 horas.

Os resultados de descoramento do corante VB são bastante promissores, pois as reações são realizadas em temperatura ambiente, em solução aquosa de pH neutro e os catalisadores aparentam não decompor intensamente o H_2O_2, sendo bons candidatos para o tratamento de resíduos da indústria têxtil [93].

3. Considerações finais – Capítulo 1 – Parte 2

Uma família de ferroporfirinas aniônicas foi imobilizada em óxido de zinco (**ZnO**) derivado da decomposição hidrotérmica da matriz de hidroxinitrato de zinco (**HNZ**), os sólidos obtidos foram caracterizados por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopias de infravermelho e UV-Vis no estado sólido e ressonância paramagnética eletrônica, que confirmaram a total transformação da matriz lamelar ao óxido correspondente. Este conjunto de análises também comprovou a

obtenção das ferroporfirinas aniônicas imobilizadas no **ZnO**, que provavelmente estão interagindo com resíduos de carga positiva presentes na estrutura do óxido no pH utilizado para a reação de imobilização.

Os resultados de catálise de oxidação dos catalisadores suportados obtidos, utilizando iodosilbenzeno como oxidante, mostraram bons rendimentos na reação de epoxidação do ciclooctено (atingindo quase 100 % para os três catalisadores, superior ao rendimento da catálise homogênea), seletividade para cicloexanol na oxidação do cicloexano (apesar dos rendimentos serem menores quando comparados aos da catálise homogênea, a seletividade foi aumentada, o que é um fato muito interessante quando são usados sistemas porfirínicos imobilizados) e rendimentos satisfatórios e uma ótima seletividade para o álcool quando o *n*-heptano foi utilizado, inclusive com o aparecimento de 1-heptanol, um produto de difícil obtenção devido à alta energia de dissociação da ligação C-H nesta posição da cadeia carbônica. Os sólidos foram recuperados e as reações de reutilização apresentaram uma pequena queda nos rendimentos catalíticos, mas que não inviabiliza o reuso dos sólidos, tornando o sistema interessante do ponto de vista econômico e ambiental.

Ressalta-se que o trabalho envolvendo a família de ferroporfirinas aniônicas imobilizadas no **ZnO**, que foram empregadas na reação de oxidação de substratos orgânicos, já foi publicado em periódico de circulação internacional [76].

Os catalisadores suportados foram empregados na reação de degradação/descoramento do corante orgânico Verde Brilhante (VB), um corante catiônico utilizado na indústria têxtil, utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como oxidante, na presença e na ausência de luz ambiente. Foram investigadas três diferentes condições de reação em quantidade de matéria (1:5000:X, catalisador:oxidante:corante, X = 10, 50 ou 100), onde se observou que os sólidos obtidos apresentam valores de constante de velocidade de reação de pseudo-primeira ordem (k') superiores aos das reações controle (apenas oxidante ou **ZnO** puro) em todas as condições investigadas, sendo os valores obtidos até 94,5 vezes mais rápidos que a reação controle com apenas o oxidante, e até 5,7 vezes do que a reação com o **ZnO** puro. Os resultados obtidos indicam que existem contribuições para a reação de degradação/descoramento das metaloporfirinas imobilizadas, do suporte **ZnO** e do oxidante H_2O_2, todavia, não foi possível quantificar com precisão o quanto cada um destes agentes contribui para a reação. Adicionalmente, não ocorre uma reação de total degradação do corante, pois nota-se o aparecimento de uma banda em 374 nm, relativa a subprodutos de oxidação, deste modo, o mais correto é referenciar a reação como uma reação de descoramento. Ensaios utilizando como armadilha para radicais o *terc*-butanol indicaram que o

mecanismo da reação possui uma grande contribuição de um mecanismo radicalar de oxidação, que pode ser atribuído à presença do suporte **ZnO**.

A eficiência de descoramento foi comprovada pela análise comparativa entre os catalisadores nas diferentes condições e as reações controle em tempos determinados, onde se observou que os catalisadores suportados levaram em todas as condições a valores superiores a 80 % de descoramento, ao passo que a reação controle utilizando apenas o oxidante não atingiu nem 25 % na melhor comparação efetuada.

Os resultados obtidos mostram-se bastante promissores nesta química de descoramento e o trabalho envolvendo o uso das ferroporfirinas imobilizadas no **ZnO** derivado da decomposição hidrotérmica do **HNZ** e empregado como catalisador na reação de descoramento do corante orgânico VB está em processo de escrita [108].

Referências bibliográficas – Capítulo 1

[1] R. Schöllhorn, em: M.S. Whittingham, A.J. Jacobson (Eds.), Intercalation Chemistry, Academic Press, New York, (1982).

[2] R. Schöllhorn, em: W. Müller-Warmuth, R. Schöllhorn (Eds.), Progress in Intercalation Research, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1994).

[3] G.G.C. Arízaga, K.G. Satyanarayana, F. Wypych, Sol. State Ion. 178 (2007) 1143-1162.

[4] G.G.C. Arizaga, A.S. Mangrich, J.E.F.C. Gardolinski, F. Wypych, J. Colloid Interface Sci. 320 (2008) 168-176.

[5] F. Wypych, G.A. Budniak, M. Halma, S. Nakagaki, J. Coll. Int. Sci. 264 (2003) 203-207.

[6] S. Nakagaki, G.S. Machado, M. Halma, A.A.S. Marangon, K A.D.F. Castro, N. Mattoso, F. Wypych, J. Catal. 242 (2006) 110-117.

[7] S. Nakagaki, M. Halma, A. Bail, G.G.C. Arízaga, F. Wypych, J. Colloid Interface Sci. 281 (2005) 417-423.

[8] M. Xue, R. Chitrakar, K. Sakane, K. Ooi, S. Kobayashi, M. Ohnishi, A. Doi, J. Solid State Chem. 177 (2004) 1624-1630.

[9] G.S. Machado, G.G.C. Arízaga, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Catal. 274 (2010) 130-141.

[10] G.S. Machado, F. Wypych, S. Nakagaki, Appl. Catal., A 413-414 (2012) 94-102.

[11] Z. Tong, T. Shichi, K. Takagi, Mat. Letters 57 (2003) 2258-2261.

[12] S. Bonnet, C. Forano, A. de Roy, J. P. Besse, Chem. Mater. 8 (1996) 1962-1968.

[13] F.L. Benedito, S. Nakagaki, A.A. Saczk, P.G. Peralta-Zamora, M.C.M. Costa, Appl. Catal. A: Gen. 250 (2003) 1-11.

[14] K.A.D.F. Castro, A. Bail, P.B. Groszewicz, G.S. Machado, W.H. Schreiner, F. Wypych, S. Nakagaki, Appl. Catal., A 386 (2010) 51-59.

[15] A.L. Faria, T.O.C. Mac Leod, V.P. Barros, M.D. Assis, J. Braz. Chem. Soc., Vol. 20 (2009) 895-906.

[16] V. Prevot, C. Forano, J.P. Besse, Appl. Clay Sci. 18 (2001) 3-15.

[17] C. Henrist, K. Traina, C. Hubert, G. Toussaint, A. Rulmont, R. Cloots, J. Crys. Grow. 254 (2003) 176-187.

[18] G.W. Brindley, G. Brown, Crystal Structure of Clay Minerals and their X-ray Identification, Mineralogical Society, London, (1980)

[19] E.L. Crepaldi, J.B. Valim, Quim. Nova 21 (1998) 300-311.

[20] V. Rives, Layered Double Hydroxides: Present and Future, Nova Science Publishers, New York, 2001, p. 439.

[21] W. Stählin, H.R. Oswald, Acta Crystallogr. B26 (1970) 860-863.

[22] M. Rajamathi, P. V. Kamath, Inter. J. Inorg. Mat. 3 (2001) 901-919.

[23] M. Meyn, K. Beneke, C. Lagaly, Inorg. Chem. 32 (1993) 1209-1215.

[24] T. Kozawa, A. Onda, K. Yanagisawa, A. Kishi, Y. Masuda, J. Solid State Chem. 184 (2011) 589-596.

[25] O. Garcia-Martinez, E. Vila, J.L. Martin de Vidales, R.M. Rojas, K.J. Petrov, J. Mater. Sci. 29 (1994) 5429-5434.

[26] F.A. Sigoli, M.R. Davolos, M. Jafelicci, J. Alloys Compd. 262-263 (1997) 292-295.

[27] Z.J. Li, X.Q. Shen, X. Feng, P.Y. Wang, Z.S. Wu, Thermochim. Acta 438 (2005) 102-106.

[28] X. Li, G. He, G. Xiao, H. Liu, M. Wang, J. Colloid Interface Sci. 333 (2009) 465-473.

[29] M.Z. Hussein, M.Y. Ghotbi, A.H Yahaya, M.Z.A. Rahman, Solid State Sci. 11 (2009) 368-375.

[30] Mercury, Ver. 1.4.1, Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge CB2 1EZ, United Kingdom.

[31] M. Halma, K.A.D.F. Castro, C. Taviot-Gueho, V. Prévot, C. Forano, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Catal. 257 (2008) 233-243.

[32] G.S. Machado, K.A.D.F. Castro, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Mol. Catal. A: Chem. 283 (2008) 99-107.

[33] P. Ramamurthy, E.A. Secco, Can. J. Chem. 48 (1970) 2656-2658.

[34] G.S. Machado, K.A.D.F. Castro, O.J. Lima, E.J. Nassar, K.J. Ciuffi, S. Nakagaki, Colloids Surf., A 349 (2009) 162-169.

[35] M. Mukherjee, A.R. Ray, J. Mol. Catal. A: Chem. 266 (2007) 207-214.

[36] M. Halma, A. Bail, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Mol. Catal. A: Chem. 243 (2006) 44-51.

[37] L.R. Milgrom, The Colours of Life, Ed. Oxford University Press, New York, p. 93 (1997).

[38] M. Gouterman, J. Mol. Spectrosc. 6 (1961) 138-163.

[39] W.W. Kalisch, M.O. Senge, Tetra. Letters 37 (1996) 1183-1186.

[40] L.A. Kappers, O.R. Gilliam, S.M. Evans, L.E. Halliburton, N.C. Giles, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 266 (2008) 2953-2957.

[41] H. Zhou, A. Hofstaetter, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, Microelectron. Eng. 66 (2003) 59-64.

[42] 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) 4901-4905.

[43] M.S.M. Moreira, P.R. Martins, R.B. Curi, O.R. Nascimento, Y. Iamamoto, J. Mol. Catal. A., Chem. 233 (2005) 73-81.

[44] 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, Colloids Surf. A 275 (2006) 27-35.

[45] M.A. Schiavon, Y. Iamamoto, O.R. Nascimento, M.D. Assis, J. Mol. Catal. A: Chem. 174 (2001) 213-222.

[46] W. Nam, Acc. Chem. Res. 40 (2007) 522-531.

[47] A.J. Appleton, S. Evans, J.R.L. Smith, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1995) 281-284.

[48] J.T. Groves, J. Inorg. Biochem. 100 (2006) 434-447.

[49] J.T. Groves, T.E. Nemo, R.S. Myers, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 1032-1033.

[50] N.A. Stephenson, A.T. Bell, J. Mol. Catal. A, Chem. 275 (2007) 54-62.

[51] W. Nam, H. Han, S. Oh, Y.J. Lee, M. Choi, S. Han, C. Kim, S. Woo, W. Shin, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 8677-8684.

[52] I. Okura, N. Kim-Thuan, T. Keii, J. Mol. Catal. 5 (1979) 293-301.

[53] M.A. Martinez-Lorente, P. Battioni, W. Klemiss, J.F. Bartoli, D. Mansuy, J. Mol. Catal. A: Chem. 113 (1996) 343-353.

[54] C. Gilmartin, J.R. Lindsay-Smith, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1995) 243-251.

[55] F. Bedioui, Coord. Chem. Rev. 144 (1995) 39-68.

[56] J.P. Collman, H. Tanaka, R.T. Hembre, J.I. Brauman, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 3689-3692.

[57] Y. Iamamoto, K.J. Ciuffi, H.C. Sacco, L.S. Iwamoto, O.R. Nascimento, C.M.C. Prado, J. Mol. Catal. A: Chem. 116 (1997) 405-420.

[58] J.A. Smegal, C.L. Hill, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 3515-3521.

[59] J.M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell, Acc. Chem. Res. 34 (2001) 191-200.

[60] D. Mansuy, C. R. Chim. 10 (2007) 392-413.

[61] S. Nakagaki, K.A.D.F. Castro, G.S. Machado, M. Halma, S. M. Drechsel, F. Wypych, J. Braz. Chem. Soc. 17 (2006) 1672-1678.

[62] F. Wypych, A. Bail, M. Halma, S. Nakagaki, J. Catal. 234 (2005) 431-437.

[63] M. Fontecave, D. Mansuy, Tetrahedron 40 (1984) 4297-4311.

[64] P. Inchley, J.R. Lindsay-Smith, R.J. Lower, New J. Chem. 13 (1989) 669-676.

[65] R. Davydov, T.M. Makris, V. Kofman, D.E. Werst, S.G. Sligar, B.M. Hoffman, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 1403-1415.

[66] K. Auclaire, Z. Hu, D.M. Little, P.R. Ortiz de Montellano, J.T. Groves, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 6020-6027.

[67] M. Halma, F. Wypych, S.M. Drechsel, S. Nakagaki, J. Por. Phthal. 6 (2002) 502-513.

[68] R.A. Sheldon, J. Chem. Tech. Biotechnol. 68 (1997) 381-388.

[69] R.A. Sheldon, J.K. Kochi, Metal-Catalysed Oxidation of Organic Compounds, Academic Press, New York, 1981.

[70] R.A. Sheldon, M. Wallau, I.W. C.E. Arends, U. Schuchardt, Acc. Chem. Res. 31 (1998) 485-493.

[71] N. Bizaia, E.H. Faria, G.P. Ricci, P.S. Calefi, E.J. Nassar, K.A.D.F. Castro, S. Nakagaki, K.J. Ciuffi, R. Trujillano, M.A. Vicente, A. Gil, S.A. Korili, ACS Appl. Mater. Interfaces 1 (2009) 2667-2678.

[72] M. Newcomb, P.H. Toy, Acc. Chem. Res. 33 (2000) 449-455.

[73] J.M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell, Nature 398 (1999) 227-230.

[74] B.R. Cook, T.J. Reinert, K.S. Suslick, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 7281-7286.

[75] F. Wypych, S. Nakagaki, G.S. Machado, Encyclopedia of Surface and Colloid Science, 2nd Ed., New York: Taylor and Francis Group LLC (T&F), (2012), 1-17.

[76] G.S. Machado, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Colloid Interface Sci. 377 (2012) 379-386.

[77] E. Topoglidis, A.E.G. Cass, B. O'Regan, J.R Durrant, J. Electroanal. Chem. 517 (2001) 20-27.

[78] S. Musić, D. Dragčević, S. Popović, J. Alloys Compd. 429 (2007) 242-249.

[79] T. Hongo, T. Iemura, S. Satokawa, A. Yamazaki, Appl. Clay Sci. 48 (2010) 455-459.

[80] M.A. Vergés, A. Mifsud, C.J. Serna, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86 (1990) 959-963.

[81] J.L. Nian, L. Min, H.A. Kong, Inorg. Chim. Acta 178 (1990) 59-65.

[82] D.W. Thomas, A.E. Martell, J. Am. Chem. Soc. 78 (1955) 1338-1343.

[83] D.M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, B.K. Meyer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt, P.G. Baranov, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 045504/1-4.

[84] W.P. Chen, K.F. He, Y. Wang, Y.M. Hu, J.L. Cao, H.L.W. Chan, Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 051103.

[85] M.K. Safo, G.P. Gupta, F.A. Walker, W.R. Scheidt, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 5497-5510.

[86] A.H. Corwin, A.B. Chivvis, R.W. Poor, D.G. Whitten, E.W. Baker, J. Am. Chem. Soc. 90 (1991) 6577-6583.

[87] H. Kameyama, H. Suzuki, A. Amano, Chem. Lett. (1988) 1117-1120.

[88] M. Halma, K.A.D.F. Castro, V. Prévot , C. Forano, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Mol. Catal. A: Chem. 310 (2009) 42-50.

[89] P.T. Anastas, L.B. Bartlett, M.M. Kirchhoff, T.C. Williamson, Catal. Today 55 (2000) 11-22.

[90] S. Nakagaki, F.L. Benedito, F. Wypych, J. Mol. Catal. A: Chem. 217 (2004) 121-131.

[91] M. Oplatowska, R.F. Donnelly, R.J. Majithiya, D.G. Kennedy, C.T. Elliott, Food Chem. Toxicol. 49 (2011) 1870-1876.

[92] N. Bilandžić, I. Varenina, B.S. Kolanović, D. Oraić, S. Zrnčić, Food Control 26 (2012) 393-396.

[93] C.R.L. Souza, P.G. Peralta-Zamora, Quim. Nova 28 (2005) 226-228.

[94] V.P. Barros, A.L. Faria, T.C. MacLeod, L.A.B. Moraes, M.D. Assis, Intern. Biodet. Biodeg. 61 (2008) 337-344.

[95] M. Catanho, G.R.P. Malpass, A.J. Motheo, Quim. Nova 29 (2006) 983-989.

[96] J. Gao, J. Yu, Y. Li, X. He, L. Bo, L. Pu, W. Yang, Q. Lu, Z. Yang, J. Hazardous Mat. B137 (2006) 431-436.

[97] D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, F.A. Armstrong, Química Inorgânica, 4ª edição, Ed. Bookman, (2008).

[98] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 77 (2003) 65-82.

[99] X. Li, Y. Cheng, S. Kang, J. Mu, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 6705-6709.

[100] T.M. El-Morsi, M.M. Emara, H.M.H. Abd El Bary, A. Abd-El-Aziz, K.J. Friesen, Chemosphere 47 (2002) 343-348.

[101] 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) 669-672.

[102] R. Trujillano, M.A. Vicente, V. Rives, S.A. Korili, A. Gil, K.J. Ciuffi, E.J. Nassar, Microporous Mesoporous Mater. 117 (2009) 309-316.

[103] K.A. Hislop, J.R. Bolton, Environ. Sci. Technol. 33 (1999) 3119-3126.

[104] A. Srikhaow, S.M. Smith, Appl. Catal., B 130-131 (2013) 84-92.

[105] M.N. Schuchmann, C. Sonntag, J. Phys. Chem. 83 (1979) 780-784.

[106] S. Lee, R. Raja, K.D.M. Harris, J.M. Thomas, B.F.G. Johnson, G. Sankar, Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003) 1520-1523.

[107] L.B. Luo, D.Y. Han, Y. Wu, X.Y. Song, H.L. Chen, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1998) 1709-1714.

[108] G.S. Machado, P.G. Peralta-Zamora, F. Wypych, S. Nakagaki, manuscrito em preparação, (2013).

Capítulo 2: Argilomineral Haloisita

Parte 1: Investigação da imobilização de ferroporfirina aniônica em meta-caulinita e meta-haloisita e estudo da atividade catalítica de oxidação de substratos orgânicos.

Parte 2: Imobilização de duas metaloporfirinas distintas em um mesmo suporte, a haloisita natural, e investigação da atividade catalítica de oxidação de substratos orgânicos.

Capítulo 2: Argilomineral Haloisita

Introdução geral

1. Argilominerais

Os argilominerais são constituídos basicamente por aluminossilicatos cristalinos hidratados [1,2], sendo que, em uma menor escala, também podem ser encontrados silicatos de ferro e manganês hidratados [1]. A substituição de átomos de silício por outros átomos de metais di e trivalentes é responsável pela ampla variedade de minerais existentes [3].

Os argilominerais bidimensionais apresentam estruturas cristalinas lamelares e cada lamela, por sua vez, é formada por folhas de átomos de silício coordenados tetraedricamente a átomos de oxigênio. Estas folhas de silício estão unidas com folhas de átomos de metais di ou trivalentes coordenados a grupamentos hidroxila (OH) [1].

A rede cristalina dos argilominerais pode ser classificada pelos seguintes tipos: tridimensionais, bidimensionais (materiais majoritariamente lamelares) e monodimensionais (materiais fibrosos) [2].

Os aluminossilicatos presentes no grupo da caulinita apresentam um papel muito importante dentre os argilominerais, devido seu grande uso nas indústrias de papel, de cerâmica e de plásticos [4].

1.1. Grupo da caulinita e o argilomineral haloisita

Os argilominerais pertencentes ao grupo da caulinita envolvem quatro variedades politípicas: a nacrita, a diquita, a caulinita e a haloisita 7,0 Å, todos com fórmula $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, além da haloisita 10,0 Å, com a fórmula $Al_2Si_2O_5(OH)_4.2H_2O$ [5]. A haloisita 10,0 Å pode ser transformada em haloisita 7,0 Å pelo aquecimento do argilomineral na temperatura de 50 °C [1]. Este grupo é conhecido pelo tipo 1:1 dos argilominerais, ou seja, cada lamela possui uma folha constituída de átomos de silícios tetracoordenados e uma folha constituída de átomo de alumínio hexacoordenados [2,4].

Tipicamente os argilominerais nacrita, diquita e caulinita ocorrem na forma de cristais tabulares e a haloisita 7,0 Å, ou a 10,0 Å, ocorrem predominantemente na forma de tubos ou cilindros, podendo ocorrer em uma pequena escala, dependendo do tipo de

intemperismo sofrido ou do material original de formação do argilomineral, em forma de esferas ou placas [6].

Os tubos (ou nanotubos) na haloisita ocorrem pelo enrolamento das lamelas da caulinita (Figura 1) [7,8]. É preciso enfatizar que, embora a literatura descreva os cristais de haloisita como nanotubos, na realidade, eles não são nanotubos verdadeiros, mas estão no formato de nanorolos, onde empilhamentos de algumas lamelas são enrolados como papiros (*papyrus-like*). Apesar dessa ressalva, nesse trabalho esses nanorolos serão chamados de nanotubos.

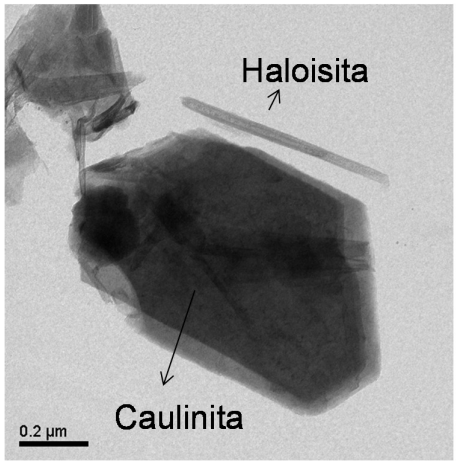

Figura 1: Exemplos (micrografias) de uma estrutura tabular típica de cristais de caulinita e um tubo de haloisita.

Na literatura, são discutidas algumas teorias que tentam justificar a transformação das lamelas de caulinita aos nanotubos de haloisita que ocorrem naturalmente nos depósitos geológicos, podem ser citadas algumas, como: 1) a possível perda de rigidez estrutural em alguns pontos do cristal da caulinita, que tenderiam a forçar o enrolamento das lamelas [9] e 2) modificações nas bordas dos cristais de caulinita, ocasionando pequenas quebras nas ligações estruturais que criam uma conformação instável do cristal lamelar, gerando o enrolamento para os tubos de haloisita [10]. Estas teorias levam em consideração que é necessária, primeiramente, a hidratação dos cristais de caulinita para que ocorram as modificações e futuramente a transformação para a haloisita tubular, devido ao intemperismo sofrido pelo argilomineral [11]. Todavia, existem evidências na literatura de que, além da hidratação dos cristais de caulinita, ocorre uma ligeira alteração na razão de átomos de silício/alumínio (razão Si/Al) na transformação da caulinita para a haloisita, ocorrendo uma pequena substituição de átomos de silício em ambiente tetraédrico por átomos de alumínio [12]. Estas evidências levaram a proposição de que a substituição dos átomos de silício pelos átomos maiores de alumínio ocasionam pequenas deformações na folha de silício que compõe a estrutura do argilomineral, e esta substituição contribui, juntamente com a hidratação dos cristais de caulinita (que geram uma delaminação dos cristais [11,13]) para a formação da haloisita tubular [12].

Os depósitos geológicos contendo a haloisita 7,0 Å na forma pura, ou seja, sem a presença de caulinita ou de haloisita 10,0 Å, são difíceis de serem encontrados [1]. O maior sítio produtor de haloisita 7,0 Å sem estes contaminantes está localizado na Baía Matauri, na região norte da Nova Zelândia (Figura 2), onde são produzidos anualmente

80000 m^3 do argilomineral por ano, com uma estimativa de aproximadamente mais 40 anos de exploração/produção [14].

Estes depósitos específicos de haloisita da Baía Matauri (que originou o argilomineral empregado neste trabalho de tese) começaram a ser explorados desde o final da década de 40 [15] e são provenientes de magma riolítico. A haloisita desta região possui a característica de grande alvura e alto brilho, juntamente com um tamanho pequeno de partícula [15], e esta alvura se deve à ausência de óxidos de ferro e/ou compostos de titânio coloridos.

Figura 2: Localização geográfica da Baía Matauri (ao norte), na Nova Zelândia.

O argilomineral foi nomeado "haloisita" por Pieree Berthier (1782-1861), em 1826 [6,16,17], sendo uma homenagem ao geólogo belga Jean Baptiste Julien d'Omalius d'Halloy (1783-1875), que foi o primeiro a identificar o mineral em uma amostra rochosa na região de Liège, na Bélgica.

A haloisita é empregada em larga escala na indústria cerâmica, sendo bastante utilizada na produção de porcelanas finas por mais de 20 países. Nas décadas de 70 e 80, o argilomineral foi empregado como catalisador na reação de transformação de produtos do petróleo (craqueamento) [18], sendo que os argilominerais da família da caulinita são empregados com sucesso neste tipo de catálise [19].

Mais recentemente, os nanotubos de haloisita começaram a atrair a atenção da comunidade científica como um possível substituinte aos nanotubos de carbono [20], devido as suas morfologias similares e grande vantagem de possuir um custo muito menor. Os nanotubos de haloisita também são empregados como suporte para catalisadores [8], como agentes de prevenção de corrosão [21] ou de controle de chama [22], como cargas em nanocompósitos [21], como suporte para liberação lenta de fármacos em organismos vivos [20], entre outras aplicações [20,21].

Uma propriedade bastante interessante da estrutura tubular da haloisita é que ela contém, dependendo do pH do meio em que o argilomineral está presente, resíduos de cargas positivas e negativas nas bordas dos nanotubos e resíduos de cargas negativas na superfície destes nanotubos [8]. A presença destas cargas pode permitir a imobilização de complexos aniônicos e catiônicos no mesmo suporte.

Neste trabalho de tese, foi investigada a possibilidade de imobilização simultânea de duas diferentes metaloporfirinas, uma aniônica e outra catiônica, na mesma haloisita. Esta imobilização permite um melhor aproveitamento da área superficial do suporte e cria um sólido que une a atividade catalítica de dois catalisadores porfirínicos em uma mesma matriz.

1.1.1. Tratamento térmico dos argilominerais caulinita e haloisita

Os argilominerais pertencentes à família da caulinita apresentam a possibilidade de decomposição térmica, em temperatura controlada (aproximadamente 700 °C), gerando uma fase constituída por γ-alumina e uma grande quantidade de sílica [23]. Os grãos de alumina precipitados assumem uma morfologia similar à da lamela de caulinita ou dos nanotubos de haloisita [24]. Nesta fase resultante da decomposição, denominada meta-caulinita ou meta-haloisita, os átomos de alumínio assumem uma coordenação tetraédrica e a fórmula da caulinita ou haloisita (0,7 nm) é alterada para $Al_2Si_2O_7$ [25], e com o prosseguimento do processo de calcinação, a argila é finalmente decomposta em γ-alumina e sílica [26].

Apesar da meta-caulinita ser bastante difundida e utilizada como reforço em polímeros para obtenção de materiais com novas propriedades [27], estudos de morfologia [28], precursores de catalisadores para a indústria petroquímica [25], a meta-haloisita ainda tem seu uso bastante inexplorado. Nenhum dos dois sólidos foi empregado até o momento como suporte para a imobilização de metalocomplexos para fins catalíticos.

Capítulo 2: Parte 1

Investigação da imobilização de ferroporfirina aniônica em meta-caulinita e meta-haloisita e estudo da atividade catalítica de oxidação de substratos orgânicos

1. Experimental

1.1. Obtenção de meta-caulinita e meta-haloisita a partir dos respectivos argilominerais naturais

Os argilominerais caulinita e haloisita de procedência comercial foram primeiramente caracterizados pelas técnicas de difração de raios X e espectroscopia de infravermelho. Em seguida, uma massa de 5 g de cada argilomineral foi acondicionada em um cadinho de porcelana e colocada em uma mufla na temperatura de 700 °C por um período de 8 horas. Os cadinhos foram resfriados até temperatura ambiente e os dois sólidos denominados meta-caulinita e meta-haloisita, sendo obtidos, respectivamente, 4,3 e 4,2 g de cada sólido.

1.2. Imobilização de ferroporfirina aniônica em meta-caulinita e meta-haloisita

Foi investigada a possibilidade de imobilização da ferroporfirina aniônica [Fe(TDFSPP)] em meta-caulinita e em meta-haloisita, derivadas da decomposição térmica das matrizes de caulinita e haloisita natural.

Foi utilizado um sistema de imobilização sob pressão, método este já empregado anteriormente em nosso grupo de pesquisa para a imobilização de metaloporfirinas em nanotubos de haloisita natural [8].

Cerca de 2 mg da ferroporfirina foram acondicionados em um frasco de vidro e acrescidos de 100 mg dos suportes meta-caulinita ou meta-haloisita. Foram adicionados em seguida 1,5 mL de etanol absoluto ao sistema. O frasco foi selado e acondicionado em um reator de Teflon®, este reator por sua vez foi inserido em um reator de aço e todo o sistema foi levado à estufa na temperatura de 100 °C por um período de aproximadamente 48 horas. Depois de terminado o tempo de reação, a solução do reator foi centrifugada e o sobrenadante avolumado em um balão volumétrico de 25 mL. O sólido obtido foi lavado cinco vezes com etanol. A solução de sobrenadante foi

avolumada e analisada por espectroscopia UV-Vis para determinação da quantidade de metaloporfirina que restou em solução após o processo de imobilização. O sólido foi seco ao ar e apresentou cor levemente amarela, sendo caracterizado por difração de raios X, espectroscopia de infravermelho e UV-Vis no estado sólido.

2. Resultados e discussão

2.1. Caracterização dos sólidos obtidos pela tentativa de imobilização de ferroporfirina aniônica em meta-caulinita e meta-haloisita

2.1.1. Determinação da quantidade de imobilização de ferroporfirina em meta-caulinita e meta-haloisita

Utilizou-se a espectroscopia eletrônica no UV-Vis para calcular as percentagens de imobilização da ferroporfirina [Fe(TDFSPP)] nos suportes meta-caulinita e meta-haloisita, com auxílio do valor já pré-determinado da absortividade molar (ε) da banda Soret em solução de etanol ([Fe(TDFSPP)], 390 nm, $\varepsilon = 28 \times 10^3$ L mol^{-1} cm^{-1}) e da análise por espectroscopia de UV-Vis dos sobrenadantes e extratos de lavagens dos sólidos obtidos nos procedimentos de imobilização. As percentagens de imobilização obtidas e os códigos para os sólidos catalisadores preparados estão listados na Tabela 1.

Tabela 1: Percentagem de imobilização da ferroporfirina [Fe(TDFSPP)] em suporte meta-haloisita e meta-caulinita.

Suporte	**Código**	**Percentagem de imobilização[1] / %**	**Concentração[2] / mol g^{-1}** *loading*
Meta-caulinita	**FeMcau**	0	-
Meta-haloisita	**FeMhalo**	15	$2{,}39 \times 10^{-6}$

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

Não foi verificada nenhuma imobilização quando a meta-caulinita foi empregada como suporte inorgânico. No entanto, para a meta-haloisita uma percentagem de imobilização muito baixa também foi obtida.

Em comparação com a imobilização da mesma ferroporfirina na haloisita natural (que não passou por tratamento térmico), em condições similares, foi obtida uma percentagem de imobilização de 100 %, com uma concentração de catalisador por grama de suporte (*loading*) de 1,59 x 10^{-5} mol g^{-1} [8]. A queda na percentagem de imobilização já era esperada pois, após tratamento térmico, as estruturas dos argilominerais sofrem colapso e decomposição originando a forma meta, que é composta principalmente por óxidos de alumínio e silício [19,23]. Nos argilominerais ainda em estado natural é possível encontrar cargas positivas nas bordas tanto dos cristais tabulares de caulinita quanto dos cristais tubulares de haloisita [29]. Quando as estruturas são decompostas, não existe mais a possibilidade de interações eletrostáticas entre a ferroporfirina aniônica e o argilomineral com resíduos de carga positiva, sendo que existe a tendência de serem formadas ligações de hidrogênio entre os grupamentos sulfonato presentes na ferroporfirina e as hidroxilas presentes na superfície do argilomineral calcinado [30,31].

A haloisita apresenta uma estrutura tubular que pode interagir mais facilmente com moléculas de água e outros materiais se comparado com a estrutura tabular da caulinita [8,32], devido justamente ao intemperismo sofrido durante a transformação da caulinita em haloisita, que expõe as hidroxilas constituintes do argilomineral, criando uma estrutura com uma maior labilidade. Esta maior labilidade da haloisita pode ser também exemplificada pela análise da capacidade de troca catiônica deste material em comparação com a caulinita [12], sendo que o argilomineral tubular possui uma capacidade de troca de aproximadamente 40 miliequivalentes por 100 g, ao passo que para a caulinita este valor é de 10 miliequivalentes por 100 g [33]. Este intemperismo sofrido, que gerou alterações na estrutura do argilomineral, originando um sólido com uma maior labilidade, pode ter contribuído para que a meta-haloisita tenha mais hidroxilas disponíveis para que, efetivamente, ocorra uma interação com a ferroporfirina, fato este não observado para a meta-caulinita, justificando o porquê da imobilização não ter ocorrido.

A Figura 3 apresenta um esquema representativo de obtenção da meta-haloisita, bem como uma tentativa de ilustração da imobilização da ferroporfirina aniônica no suporte sintetizado.

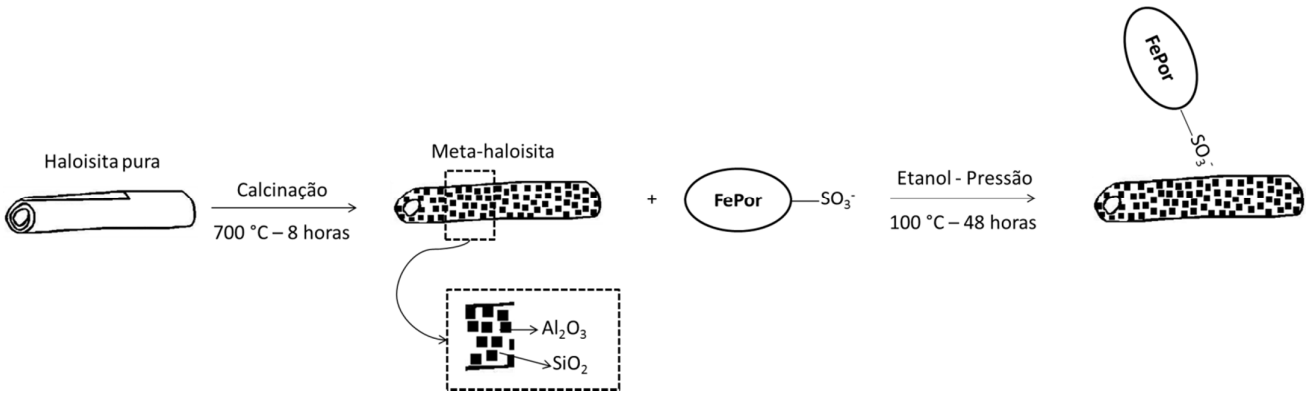

Figura 3: Representação esquemática da obtenção de meta-haloisita e da imobilização da ferroporfirina aniônica no suporte.

2.1.2. Difratometria de raios X

Utilizou-se a técnica de difratometria de raios X (Figura 4) na caracterização dos sólidos utilizados nesta etapa do trabalho. Os resultados obtidos para as análises da caulinita e da haloisita naturais estão representadas nas Figuras 4a e 4b, respectivamente, e apresentaram picos na região de 12° (valores de 2 θ) referentes à distância basal de 7,20 e 7,40 Å, respectivamente. Estas distâncias são características de cada composto [7,12].

Este padrão de difração para a haloisita confirma que apenas um tipo do argilomineral está presente no sólido analisado, visto que não foi observada a presença de um pico próximo a 9° (valores de 2 θ), referente a moléculas de água intercaladas entre a estrutura tubular do argilomineral [8], que é atribuído à haloisita 10,0 Å. Após a calcinação dos dois argilominerais para a obtenção da meta-caulinita (Figura 4c) e meta-haloisita (Figura 4d), pode-se observar nos dois difratogramas apenas um halo-amorfo na região de 20 a 30° (em valores de 2 θ) [34]. Este padrão de difração 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 [30].

Estas análises sugerem que os dois argilominerais após tratamento térmico foram transformados em alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2).

O difratograma de raios X do sólido resultante da imobilização da ferroporfirina na meta-haloisita também foi efetuado (Figura 4e) e não foi observada nenhuma alteração

no seu perfil deste difratograma em comparação ao da meta-haloisita (Figura 4d), sugerindo que apenas ocorreu uma imobilização superficial do complexo ferroporfirínico no suporte [30].

Comparando os difratogramas dos sólidos de haloisita pura, meta-haloisita e **FeMhalo**, podem-se observar dois pequenos picos de difração em 22,0° e 26,7° (em valores de 2 θ), que podem ser atribuídos a pequenas contaminações da amostra original por cristobalita e quartzo, respectivamente [28,35]. Este perfil de difração permanece inalterado mesmo após o processo de calcinação do argilomineral e da imobilização da ferroporfirina.

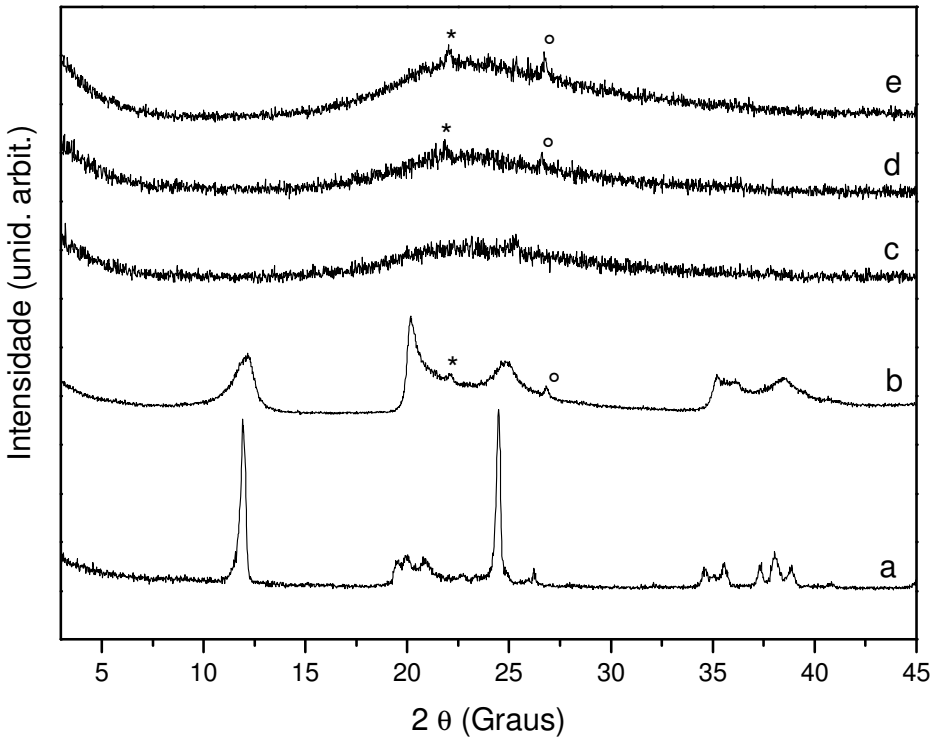

Figura 4: Difratogramas de raios X dos sólidos: a) caulinita natural, b) haloisita natural, c) meta-caulinita, d) meta-haloisita e e) **FeMhalo**.(onde * = cristobalita e ° = quartzo).

2.1.3. Espectroscopia vibracional de infravermelho

Na Figura 5 são apresentados os espectros de infravermelho dos sólidos estudados nesta etapa do trabalho.

A caulinita (Figura 5a) e a haloisita (Figura 5b) apresentam espectros bastante similares, com bandas relativas à vibração da ligação Si-O próximo a 1030 cm^{-1} e a vibração da ligação Al-OH em 910 cm^{-1} [8,36].

A grande diferença no espectro dos dois argilominerais ocorre na região de 3500-3700 cm^{-1}, onde para a caulinita é possível identificar quatro bandas características (duas de grande intensidade e duas de baixa intensidade) relativas às vibrações das hidroxilas do argilomineral em 3695, 3669, 3652, e 3620 cm^{-1} [7], já para a haloisita, apenas duas bandas relativas às hidroxilas são observadas em 3698 e 3622 cm^{-1} [36].

Outra diferença entre os dois compostos é o fato de a haloisita possuir uma maior capacidade de adsorção de água se comparado à caulinita [8], como pode ser observado nas intensidades de bandas referentes a presença de água localizadas em 1635 cm^{-1} e 3250 cm^{-1}.

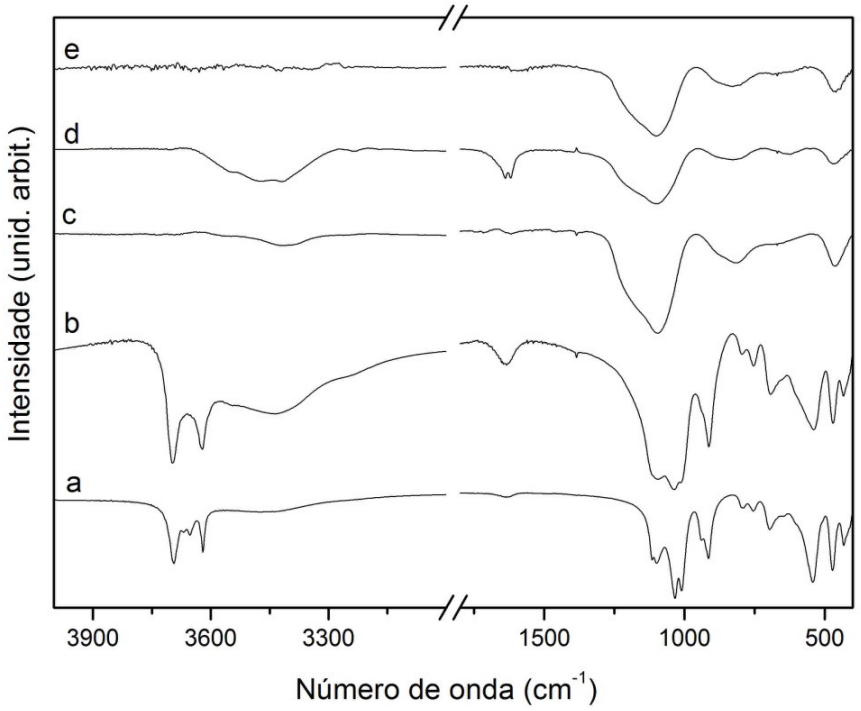

Figura 5: Espectros de infravermelho em pastilha de KBr dos sólidos: a) caulinita natural, b) haloisita natural, c) meta-caulinita, d) meta-haloisita e e) **FeMhalo**.

Para os sólidos resultantes da calcinação (meta-caulinita Figura 5c) e meta-haloisita Figura 5d), observam-se apenas as bandas típicas esperadas para o óxido de alumínio (Al_2O_3) (estiramento da ligação Al-O em 470 cm^{-1} [7]) e para a sílica (SiO_2) (estiramentos da ligação Si-O próximos a 1050 e 820 cm^{-1} [27,37]). A meta-haloisita apresenta uma quantidade maior de água do que a meta-caulinita, devido a já comentada maior capacidade de adsorção de água pela haloisita do que pela caulinita [8], fazendo com que mesmo após a secagem seja possível observar bandas referentes aos modos vibracionais de moléculas de água no sólido.

No sólido **FeMhalo** (Figura 5e) podem ser observadas as bandas relativas aos estiramentos referentes às ligações dos átomos de silício e alumínio presentes no suporte, bem como o desaparecimento das bandas relativas à água, que possivelmente foram retiradas da meta-haloisita pelo processo de imobilização da metaloporfirina em solução de etanol, com posterior secagem. Não é possível observar bandas relativas à presença de ferroporfirina no sólido **FeMhalo** analisado devido à baixa concentração do complexo no suporte. Tal fato é bastante comum em sistemas onde metaloporfirinas são imobilizadas nesta ordem de concentração [8,30,38].

2.1.4. Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis em amostra sólida

A presença da ferroporfirina no sólido **FeMhalo** foi confirmada através da espectroscopia UV-Vis de sólido (Figura 6).

Na Figura 6b a presença da banda Soret característica da ferroporfirina em 408 nm foi observada, bem como a presença de uma banda alargada referente as bandas Q na região entre 550 e 650 nm.

Quando a posição da banda Soret no sólido **FeMhalo** é comparada com o espectro registrado para o complexo porfirínico antes da imobilização (amostra também no estado sólido), que apresenta a banda em aproximadamente 409 nm, pode-se concluir que praticamente não houve deslocamento da banda Soret da ferroporfirina após o processo de imobilização. Tal semelhança no posicionamento da banda sugere fortemente que a estrutura da ferroporfirina sofreu pouca distorção após o processo de imobilização [39,40], mantendo possivelmente uma estrutura planar semelhante ao complexo livre, tal comportamento é esperado quando a imobilização ocorre na superfície do sólido por ligações de hidrogênio [30].

O processo de imobilização de metaloporfirinas em diferentes compostos inorgânicos [38,41] frequentemente ocasiona o deslocamento da banda Soret para a região de maior comprimento de onda. Tais deslocamentos têm sido atribuídos às interações do anel porfirínico 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 [41], causando uma aproximação entre os orbitais a_{2u} e e_g da metaloporfirina, gerando o deslocando da banda Soret para a região do vermelho no espectro [41-43], como discutido no trabalho envolvendo a imobilização de metaloporfirinas no **HCZ** (Capítulo 1 – Parte 1 – Item 2.1.4).

No caso do sólido **FeMhalo**, o suporte apresenta uma superfície relativamente mais uniforme, resultando em pouca distorção do macrocíclico imobilizado [30,39,40], o que

não é observado quando existe o confinamento ou a imobilização em uma superfície que gera uma distorção maior do anel porfirínico [41,44].

Na Figura 6a é apresentada a análise de UV-Vis de amostra sólida do suporte meta-haloisita puro. Não são encontradas bandas na região de interesse, comprovando que as bandas observadas no sólido **FeMhalo** são efetivamente relativas à ferroporfirina imobilizada.

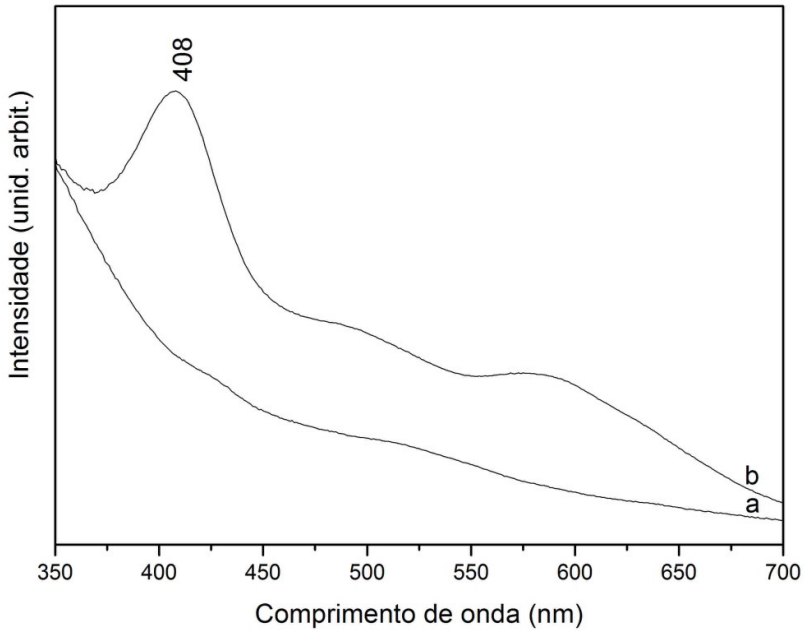

Figura 6: Medidas de espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis de sólido (em emulsão de óleo Nujol®) dos compostos a) meta-haloisita e b) **FeMhalo**.

2.1.5. Propriedades texturais

Os resultados de área superficial obtidos para os sólidos haloisita natural, meta-haloisita e **FeMhalo** são apresentados na Tabela 2.

A área superficial observada para a haloisita pura, utilizando-se o método BET, apresentou um valor praticamente idêntico ao já obtido por outros pesquisadores para a haloisita proveniente da Baía Matauri, na Nova Zelândia (28,7 m^2 g^{-1}) [45]. A haloisita proveniente desta região possui uma área superficial menor se comparada ao argilomineral explorado em outros sítios, como a haloisita do distrito de Dafang, em Guizhou, na China, com uma área superficial de 89,4 m^2 g^{-1} [19], ou uma haloisita proveniente do México, com 65,0 m^2 g^{-1} [46], sendo a haloisita proveniente da Baía

Matauri considerada um argilomineral com uma área superficial relativamente baixa, mas que, todavia, ainda possui um valor superior ao de outros argilominerais de sua família, coma a diquita procedente de Yiling, do distrito de Xinjiang na China, com 9,0 $m^2 g^{-1}$ [19], uma amostra de caulinita proveniente da Georgia, Estados Unidos, com 9,9 $m^2 g^{-1}$ [24] e também a caulinita, e até mesmo outra amostra de haloisita, exploradas em São Vicente de Pereira, em Portugal, com áreas superficiais de, respectivamente, 16,7 e 16,5 $m^2 g^{-1}$ [12].

Tabela 2: Análises texturais dos sólidos haloisita natural, meta-haloisita e **FeMhalo**.

Análise	**Haloisita**	**Meta-haloisita**	**FeMhalo**
Área superficial (BET) ($m^2 g^{-1}$)	29	24	23
Área superficial (Langmuir) ($m^2 g^{-1}$)	30	27	22
Volume de poro (único ponto – adsorção) ($cm^3 g^{-1}$)	0,18	0,17	0,16
Tamanho de poro (adsorção – BET) (Á)	256	274	287

Depois de calcinada, a forma meta-haloisita sofre uma pequena diminuição em sua área superficial [19]. Tal comportamento pode ser atribuído à decomposição da estrutura da haloisita formando os óxidos de alumínio e silício, que apresentam uma menor área superficial.

Após a imobilização da ferroporfirina, a área superficial do sólido **FeMhalo** sofreu apenas uma pequena diminuição, devido provavelmente à baixa concentração do complexo ferroporfirínico no suporte, sendo que a presença do complexo pode bloquear a adsorção das moléculas de nitrogênio na superfície, resultando na diminuição da área superficial [30,47].

Os resultados obtidos para as medidas de volume de poro mostraram que apenas uma pequena redução foi observada tanto após a calcinação da haloisita quanto após o processo de imobilização.

O diâmetro dos poros presentes nos sólidos analisados foi alterado tanto pelos processos de calcinação quanto pelo de imobilização, sendo que os poros parecem sofrer a ação tanto do aquecimento quanto da pressão utilizada na imobilização, gerando um diâmetro de poro maior se comparado ao da haloisita pura [24].

2.1.6. Análise térmica

A curva de análise térmica para a haloisita natural (Figura 7) apresenta dois eventos principais que podem ser compreendidos com mais facilidade na curva de derivada da massa (Figura 7b).

O primeiro pico logo abaixo de 100 °C é atribuído à perda de água adsorvida na superfície do sólido analisado [6]. O segundo pico, com máximo em 504 °C é atribuído à perda das hidroxilas das lamelas ligadas aos átomos de alumínio [6,30]. Como já comentado, a haloisita de fórmula $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ durante o aquecimento é transformada em $Al_2Si_2O_7$ [25], e, com a continuação do processo de aquecimento, o argilomineral é transformado em γ-alumina (γ-Al_2O_3) e sílica (SiO_2) [26].

O processo pode ser resumido com as seguintes reações:

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4\ (s) \xrightarrow{\Delta} Al_2Si_2O_7\ (s) + 2\ H_2O\ (g)$$

$$Al_2Si_2O_7\ (s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3\ (s) + 2\ SiO_2\ (s)$$

A perda total de massa para a haloisita após o processo térmico foi de 15,2 % (considerando a massa seca de amostra), próximo ao esperado para a perda teórica da amostra que é de 13,95 % [48]. Este valor de perda de massa se refere a água de hidratação e principalmente matéria orgânica. O valor experimental pode sofrer pequenas alterações devido às condições geológicas de formação do argilomineral.

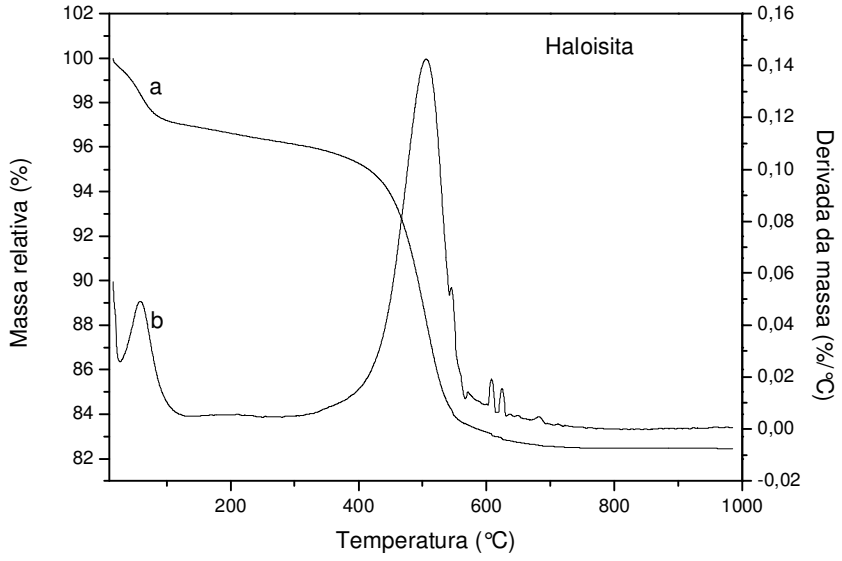

Figura 7: Análise térmica da haloisita natural; curva a) massa relativa (TGA), curva b) derivada da massa (DTG). Amostra analisada em fluxo de N_2 (g).

Na medida de análise térmica da meta-haloisita (Figura 8), observa-se pouca perda de massa (apenas 2,1 % em massa seca), que pode ser atribuída à perda das hidroxilas superficiais ainda remanescentes na amostra que são responsáveis pela interação entre a meta-haloisita e a ferroporfirina aniônica.

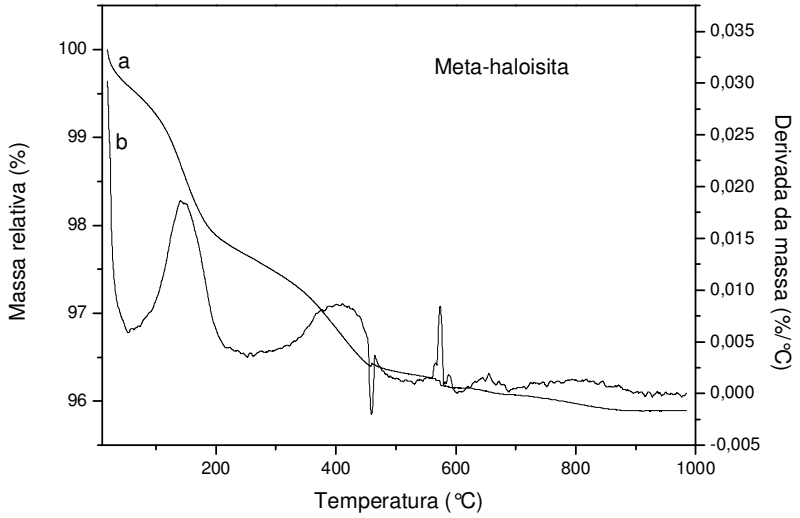

Figura 8: Análise térmica da meta-haloisita: curva a) massa relativa (TGA), curva b) derivada da massa (DTG). Amostra analisada em fluxo de N_2 (g).

A análise térmica é bastante útil para confirmar que com o processo de calcinação da haloisita ocorre uma transformação do argilomineral à forma meta-haloisita.

2.1.7. Microscopia eletrônica de transmissão

A Figura 9 apresenta a caracterização dos sólidos de haloisita investigados nesta etapa do trabalho por microscopia eletrônica de transmissão.

Na análise da morfologia da haloisita natural (Figura 9a), pode ser observada a predominância do formato tubular, já esperado para este argilomineral [8], principalmente quando extraído da mina localizada na Baía Matauri, na Nova Zelândia [6]. Também pode ser visualizado que a formação dos tubos ocorre seguindo um estilo tipo papiro (*papyrus-like*), originado pelo enrolamento das lamelas de caulinita precursoras da haloisita [7].

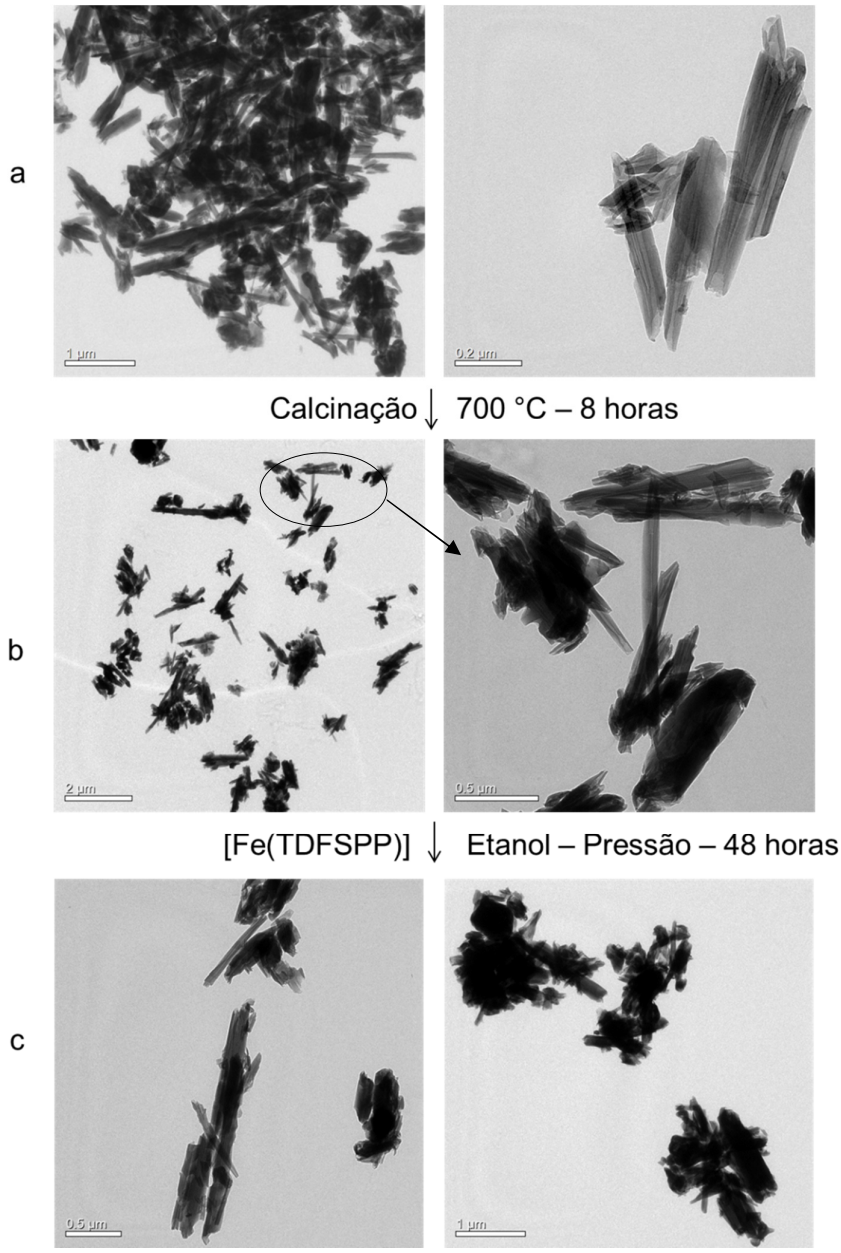

Figura 9: Resultados da análise por microscopia eletrônica de transmissão dos sólidos: a) haloisita natural, b) meta-haloisita e c) **FeMhalo**.

O processo de tratamento térmico (calcinação) do argilomineral (Figura 9a) gerando a meta-haloisita (Figura 9b) constituída por γ-alumina e sílica [23] parece não conseguir colapsar a estrutura tubular original da haloisita. Mesmo com a transformação total do argilomineral em seus respectivos óxidos, a morfologia tubular permanece bastante similar à inicial (Figura 9b). Tal manutenção de morfologia já era esperada, conforme

observado por outros pesquisadores na calcinação da caulinita [24], e foi confirmada pela análise de microscopia eletrônica de transmissão.

Após o processo de imobilização da ferroporfirina, o sólido **FeMhalo** (Figura 9c) manteve a morfologia tubular, indicando que o processo de imobilização não causa danos a estrutura dos cristais do argilomineral.

2.2. Investigação da atividade catalítica heterogênea de oxidação do sólido FeMhalo

2.2.1. Cicloocteno

A atividade catalítica do sólido **FeMhalo** foi investigada na reação de oxidação do cicloocteno utilizando iodosilbenzeno como oxidante. Como já comentado, este substrato é conhecido por ser de fácil oxidação e muitas vezes é utilizado como diagnóstico da atividade catalítica como já citado anteriormente nesta tese [8,49]. Os resultados de catálise para este substrato, para o tempo de 1 hora de reação, estão expressos na Tabela 3.

Tabela 3: Oxidação do cicloocteno catalisada por ferroporfirina e **FeMhalo**, utilizando PhIO como oxidante em 1 hora de reação.

Catalisador	Reação	Ciclooctenóxido[2] / %	NT[3]
FeMhalo	1	85	38,7
1º reuso	2	85	38,7
2º reuso	3	85	38,7
[Fe(TDFSPP)]	4	85	5
Somente PhIO[4]	5	10	0,1
Meta-haloisita[4,5]	6	30	< 0,01

[1] Condições de reação: relação em quantidade de matéria 1:20:2000 (ferroporfirina:PhIO:substrato), T.A.. Catálise homogênea realizada em condições idênticas à da catálise heterogênea. [2] Rendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de oxidante. Os resultados de porcentagem de rendimento apresentam um erro aproximado de cerca de ± 4 %. Os resultados de rendimento são relativos à reações realizadas em no mínimo duplicata. [3] NT: Número de *Turnover*: mol de produto / mol de catalisador. [4] Reações controle. [5] Meta-haloisita sem ferroporfirina imobilizada. Solvente das reações: acetonitrila pura.

Quando o catalisador **FeMhalo** foi utilizado na reação de epoxidação do cicloocteno (Reação 1) observou-se rendimento de epoxidação similar ao rendimento obtido pela reação utilizando como catalisador a ferroporfirina não imobilizada (Reação 4). Esta semelhança em resultados catalíticos sugere que a ferroporfirina esta imobilizada na superfície do sólido e a aproximação dos reagentes não enfrenta nenhum bloqueio extra causado pelo suporte.

Em geral, são esperados resultados inferiores de catálise quando o catalisador está imobilizado se comparado ao sistema não imobilizado [50]. No entanto, estes resultados podem ser invertidos caso o catalisador não imobilizado apresente parcial solubilidade no meio de reação, como é o caso das porfirinas aniônicas, parcialmente solúveis em acetonitrila (solvente das reações aqui investigadas). Nesta situação, a imobilização favorece a catálise e os resultados do processo heterogêneo costumam ser superiores aos observados com o catalisador não imobilizado [30,38,41]. O catalisador **FeMhalo** apresentou também um melhor número de *turnover* e a possibilidades de reutilização, visto que não foi observada desancoragem da ferroporfirina durante a catálise [50,51].

O alto rendimento e bom número de *turnover* (38,7) para o sólido preparado indica que o sítio catalítico da ferroporfirina continua acessível aos reagentes, facilitando a formação da espécie catalítica ativa e consequente formação do produto. Se comparado o valor de *loading* do sólido **FeMhalo** à outros sólidos relatados na literatura [8,30], pode-se ressaltar que a concentração de ferroporfirina no catalisador apresentado aqui é da ordem de 10^{-6} mol por grama de suporte, inferior à concentração dos outros sistemas que é da ordem de 10^{-5} mol por grama de suporte, e mesmo assim o catalisador apresenta um resultado apreciável de epoxidação.

A grande capacidade de reutilização do sólido **FeMhalo** (Reações 2 e 3) foi demostrada em dois ciclos de uso onde não foram observadas quedas nos rendimentos [50,52]. Tal resultado é bastante promissor para viabilização de um futuro uso comercial do sólido como catalisador de oxidação.

Finalmente, as reações controle apresentaram resultados inferiores de epoxidação (Reações 5 e 6), confirmando que os resultados catalíticos observados se devem à ferroporfirina imobilizada. Todavia, a reação utilizando apenas meta-haloisita (Reação 6) apresentou um resultado moderado de catálise (rendimento de 30 %). Tal fato pode ser atribuído à presença de espécies de ferro ou outros metais de transição presentes na argila haloisita natural [8] e de difícil remoção nos processos analíticos de tratamento do sólido. Estes contaminantes podem ser transformados em óxido de ferro (e de outros metais) e atuarem como catalisadores de oxidação de cicloocteno, visto ser este substrato de fácil oxidação [53].

2.2.2. Cicloexano

Os resultados obtidos na oxidação do cicloexano com o sólido **FeMhalo** são apresentados na Tabela 4. Os produtos analisados foram o álcool (cicloexanol) e a cetona (cicloexanona).

Tabela 4: Oxidação do cicloexano catalisada por ferroporfirina e **FeMhalo**, utilizando PhIO como oxidante em 1 hora de reação[1].

Catalisador	Reação	Álcool[2] / %	Cetona[2] / %	Total	Álcool / Cetona[3]	NT[4]
FeMhalo	7	30	1	31	30	10,8
1º reuso	8	20	-	20	20	7,2
2º reuso	9	11	-	11	11	3,4
[Fe(TDFSPP)]	10	16	6	21	2.7	0.9
Somente PhIO[5]	11	< 1	< 1	1	1	< 0.01
Meta-haloisita[5,6]	12	< 1	< 1	1	1	< 0.01

[1] Condições de reação: relação em quantidade de matéria 1:20:2000 (ferroporfirina:PhIO:substrato), T.A.. Catálise homogênea realizada em condições idênticas à da catálise heterogênea. [2] Rendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de oxidante. Os resultados de porcentagem de rendimento apresentam um erro aproximado de cerca de ± 2 % para o cicloexanol e 1 % para a cicloexanona. Os resultados de rendimento são relativos à reações realizadas em no mínimo duplicata. [3] Seletividade para formação do cicloexanol em relação à formação de cicloexanona. [4] NT - Número de *Turnover*: mol de produto / mol de catalisador. [5] Reações controle. [6] Meta-haloisita sem ferroporfirina imobilizada. Solvente das reações: acetonitrila pura**.**

Quando o sólido **FeMhalo** foi utilizado como catalisador na reação de oxidação do cicloexano (Reação 7) foi observado um rendimento catalítico superior ao observado para a reação utilizando a ferroporfirina não imobilizada (Reação 10). Além disso foi observado também uma maior seletividade para a formação do álcool correspondente em relação à cetona [38,54].

Este diferença de resultados entre o uso catalítico da ferroporfirina imobilizada e não imobilizada novamente pode ser entendido pela baixa solubilidade deste complexo no meio de reação [7,50]. Quando o complexo está imobilizado o rendimento reflete a real capacidade desta ferroporfirina de segunda geração em ser um eficiente catalisador na oxidação deste substrato mais inerte, como é conhecido e relatado na literatura [8,55].

O aumento na seletividade para produção do álcool na catálise heterogênea frente à catálise utilizando a ferroporfirina não imobilizada pode ser atribuído ao ambiente formado na imobilização da ferroporfirina na superfície do suporte. Em outros estudos já realizados pelo grupo foi observado que uma imobilização superficial da ferroporfirina em sólidos que apresentam superfícies relativamente uniformes a seletividade da catálise está direcionada para a formação do álcool [30,38]. Isto sugere que a catálise heterogênea de oxidação segue o mecanismo clássico de reação, com a presença da espécie catalítica ativa [52,55,56], que, na maioria das vezes, conduz à produção do álcool quando cicloexano é utilizado como substrato [7,57], como já comentado anteriormente na Introdução Geral e no Capítulo 1.

Alguns fatores que podem influenciar a seletividade observada na reação para um ou outro produto em sistemas onde o catalisador esta imobilizado são: a) a criação de um ambiente que favoreça a reoxidação do álcool formado inicialmente para cetona [58], pela criação de um ambiente de reação nas vizinhanças do catalisador que não permite o escape do álcool formado e este passa a atuar como substrato para oxidação à cetona em lugar da oxidação do cicloexano ao álcool [59], como, por exemplo, quando um suporte apresenta uma maior polaridade, atraindo com mais facilidade o álcool formado em detrimento do substrato apolar; e b) a imobilização da metaloporfirina em um suporte pode interferir no mecanismo da reação, desestabilizando a "gaiola de solvente" (como citada no trabalho envolvendo o suporte **HCZ** – Capítulo 1 –Parte -1 Item 2.2.2. [41]), que leva a uma seletividade inusitada para cicloexanona devido ao escape de espécies radicalares da "gaiola de solvente".

O resultado obtido com o catalisador imobilizado **FeMhalo** na oxidação do cicloexano apresentou um valor superior de rendimento para a produção do álcool se comparado à outros sistemas onde a mesma ferroporfirina foi imobilizada em diferentes suportes, como por exemplo o hidroxicloreto de zinco [38], o alumino-silicato amorfo sintético obtido pelo processo sol-gel [30] e a caulinita-tubular sintética [7], com 18 %, 25 % e 28 % de rendimento para álcool respectivamente. Tais resultados indicam que a imobilização desta ferroporfirina no sólido meta-haloisita em valores de *loading* cerca de 10 vezes mais diluído do que os catalisadores citados conduziu a um sólido catalisador mais eficiente e seletivo, além de apresentar um número de *turnover* superior [60-62].

Os resultados de reutilização do catalisador (Reações 8 e 9) apresentaram quedas significativas no rendimento total de reação, todavia, diferentemente do observado para outros sistemas discutidos nesta Tese (Capítulo 1 – Partes 1 e 2), não foi visualizada pela análise de UV-Vis do sobrenadante da reação nenhuma lixívia das espécies metaloporfirínicas do suporte. Considerando que, hipoteticamente, apenas 10 % da ferroporfirina tivesse lixiviado do suporte, nas condições empregadas na reação, uma

absorbância de aproximadamente 0,22 deveria ter sido encontrada. Além disso, quedas nos rendimentos da reação de reutilização do catalisador não foram observadas quando o cicloocteno foi utilizado como substrato para oxidação.

O cicloexano é uma molécula de mais difícil oxidação do que o cicloocteno [52,63], como pode ser ilustrado pela comparação entre o número de *turnover* da reação catalisada pelo sólido **FeMhalo** para o alceno (Reação 1 – 38,7) e para o alcano cíclico (Reação 7 – 10,8), sendo que este último possui um valor consideravelmente menor de efetiva ação do catalisador para a geração do produto. Deste modo, o ambiente mais inerte gerado pelo alcano, que traz a necessidade de uma maior energia de ativação para gerar a oxidação do cicloexano, pode ter contribuído para a inativação de algumas moléculas de metaloporfirina, mesmo imobilizadas, que ocasionaram a queda nos rendimentos de reutilização [38,50].

Na catálise de oxidação do cicloexano foi realizado o teste de Sheldon [64] para verificar o real caráter heterogêneo da reação catalítica, como realizado na catálise de oxidação do cicloexano utilizando os catalisadores ferroporfirínicos suportados no **HCZ** (Capítulo 1 – Parte 1 – Item 2.2.2.), e, também para o catalisador aqui reportado não foi observada participação de metaloporfirinas em fase homogênea no rendimento catalítico da reação, como já esperado por não ter sido observada lixívia de espécies catalíticas do suporte durante o processamento da reação de oxidação.

As reações controle, utilizando apenas o oxidante PhIO (Reação 11) ou o suporte puro como catalisador na presença do oxidante (Reação 12), apresentaram apenas traços dos produtos esperados, indicando que os resultados obtidos são derivados do complexo porfirínico imobilizado em meta-haloisita.

Diferentemente do observado para a epoxidação do cicloocteno, o sólido de meta-haloisita sem a ferroporfirina imobilizada, não apresentou atividade catalítica. Tal resultado mostra que pequenos teores de óxidos de metais no sólido não são capazes de atuar como catalisadores na oxidação do cicloexano, um substrato mais inerte que o cicloocteno [7].

2.2.3. *n*-Heptano

Na Tabela 5 são apresentados os resultados obtidos na oxidação do substrato *n*-heptano.

O catalisador **FeMhalo** apresentou um bom resultado para a reação de oxidação do *n*-heptano (Reação 13), com um somatório total de 28 % para a produção de álcool nas posições 2, 3 e 4 da cadeia carbônica, apresentando um resultado superior ou

comparável com à mesma ferroporfirina imobilizada em outros suportes, para a mesma reação de oxidação, em condições catalíticas bastante similares, como, por exemplo, a [Fe(TDFSPP)] imobilizada no hidroxinitrato de zinco (**HNZ** - com 22 % de álcool total) [41], no **HCZ** (29 %) [38], no **ZnO** derivado do **HNZ** (16 %) [60] e no alumino-silicato amorfo (23 %) [30]. Deste modo, o catalisador **FeMhalo** mostra-se adequado à reação de oxidação do *n*-heptano, haja vista a dificuldade de oxidação eficiente desta classe de compostos [57,59,65].

Tabela 5: Oxidação do *n*-heptano catalisada por ferroporfirina e **FeMhalo**, utilizando PhIO como oxidante em 1 hora de reação[1].

Catalisador	Reação	***n*-Heptano[2] / %**						
		2-ol[3]	**3-ol[3]**	**4-ol[3]**	**ol total**	**3-ona[4]**	**ona total**	**ol/ona[5]**
FeMhalo	13	9	13	6	28	-	-	28
1º reuso	14	5	7	3	15	-	-	15
2º reuso	15	3	4	-	7	-	-	7
[Fe(TDFSPP)]	16	17	-	-	17	3	3	5,7
Somente PhIO[6]	17	-	-	-	-	-	-	-
Meta-haloisita[6,7]	18	-	-	-	-	-	-	-

[1] Condições de reação: relação em quantidade de matéria 1:20:2000 (ferroporfirina:PhIO:substrato), T.A.. Catálise homogênea realizada em condições idênticas à da catálise heterogênea. [2] Rendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de oxidante. Os resultados de porcentagem de rendimento apresentam um erro aproximado de cerca de ± 2 **%**. Os resultados de rendimento são relativos à reações realizadas em no mínimo duplicata. [3] Heptanol. [4] Heptanona. [5] Seletividade para formação do álcool em relação à formação de cetona. [6] Reações controle. [7] Meta-haloisita sem ferroporfirina imobilizada. Não foram obtidas quantidades significativas de 1-heptanol, 2 ou 4-heptanona e heptaldeído em qualquer uma das reações investigadas. Solvente das reações: acetonitrila pura.

A eficiência catalítica da reação em catálise heterogênea (Reação 13) foi superior à da catálise homogênea em condições similares (Reação 16), inclusive com uma seletividade quase cinco vezes maior para a formação do álcool na reação utilizando o sólido **FeMhalo** do que na reação em fase homogênea, pois nesta ocorre a formação de uma pequena porção de 3-heptanona. Além disso, na reação utilizando a ferroporfirina não imobilizada como catalisador observou-se apenas a formação de 2-heptanol (Figura 10), ao passo que na reação utilizando o sólido **FeMhalo** foi observada a formação de álcoois nas posições 2, 3 e 4 da cadeia carbônica. Este resultado pode ser considerado

como uma perda de régio-seletividade da reação, como discutido anteriormente no trabalho de oxidação do *n*-heptano utilizando como catalisadores as ferroporfirinas imobilizadas no **HCZ** (Capítulo 1 – Parte 1 – Item 2.2.3.) [38,41]. Esta perda pode ser oriunda da interação da ferroporfirina com a superfície da meta-haloisita, que pode ter levado a uma conformação que acarretou uma menor restrição do substrato às vizinhanças da ferroporfirina. Ao ser imobilizada, o efeito das cargas negativas do anel porfirínico pode ficar minimizado e o substrato, menos polar, pode se aproximar da espécie catalítica de forma menos seletiva [57] (Figura 10b).

No caso da catálise realizada com a ferroporfirina não imobilizada, a régio-seletividade na oxidação do *n*-heptano na posição 2 pode indicar que existe um acesso mais facilitado da posição 2 do substrato às espécies catalíticas ativas formadas no centro metálico do complexo, devido aos substituintes SO^{3-} volumosos e carregados presentes na estrutura do complexo porfirínico, que levam a um maior direcionamento do substrato, de modo a expor a posição 2 em detrimento das outras [57] (Figura 10a). Tal regioseletividade já foi observado em outros sistemas catalíticos onde ferroporfirinas estão imobilizadas na superfície de um suporte [30,38].

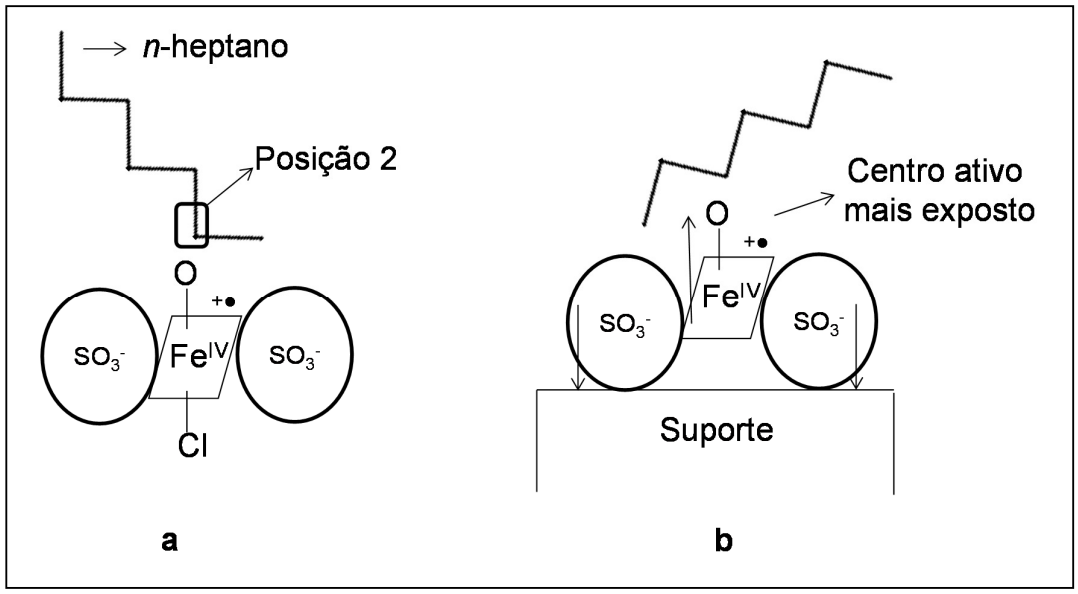

Figura 10: Esquema representativo da catálise de oxidação do *n*-heptano por a) uma metaloporfirina aniônica em reação homogênea, favorecimento da oxidação da posição 2 da cadeia carbônica e b) metaloporfirina aniônica imobilizada em um suporte sólido, com minimização dos efeitos dos substituintes aniônicos devido à interação com o sólido e exposição do sítio catalítico ativo, com condução de oxidação menos seletiva das posições da cadeia carbônica [57].

As reações de reutilização do catalisador **FeMhalo** (Reações 14 e 15) apresentaram, assim como observado para a catálise de oxidação do cicloexano, uma queda significativa no 1º e 2º reusos, indicando mais uma vez que as condições em que ocorre a oxidação do alcano linear pode gerar a necessidade de uma maior energia de ativação para efetivamente ocasionar a oxidação do *n*-heptano, e isto pode ter contribuído para a inativação de algumas moléculas de metaloporfirina imobilizadas [59,60].

Nas reações controle, com apenas o oxidante presente ou a meta-haloisita pura (Reações 17 e 18, respectivamente), não foi observado o aparecimento de nenhum produto de oxidação, tal resultado já era esperado pela grande inércia do substrato linear [66], confirmando que os resultados obtidos devem-se à presença da ferroporfirina.

2.2.4. Estudo da seletividade do catalisador FeMhalo frente à dois substratos

O sólido **FeMhalo** foi estudado como catalisador de dois substratos simultaneamente a fim de se averiguar se existe alguma seletividade preferencial deste sólido catalisador [67]. Para esta investigação foram utilizados os substratos cicloexano e *n*-heptano, sendo que pode ser esperada uma seletividade maior para a oxidação do substrato cíclico em comparação ao linear, visto ser o segundo mais inerte do que o primeiro para reações de oxidação [59,60].

Os resultados obtidos nesta etapa do trabalho estão representados na Tabela 6.

Tabela 6: Estudo da oxidação simultânea de cicloexano e *n*-heptano utilizando o catalisador **FeMhalo** em uma mesma reação[1].

cat:PhIO:subs[2]	Cicloexano[3]		*n*-Heptano[3]				Total
	Álcool / %	Cetona / %	2-ol[4] / %	3-ol[4] / %	4-ol[4] / %	2+3+4 ol	
1:20:2000:2000	17	-	5	7	3	15	32
1:50:2000:2000	13	-	4	6	3	13	26
1:100:2000:2000	11	-	3	4	2	9	20

[1] e [2] Condições de reação: proporção em quantidade de matéria 1:X:2000:2000 (ferroporfirina:PhIO:cicloexano:*n*-heptano), T.A.. Catálise homogênea realizada em condições idênticas à da catálise heterogênea. [3] Rendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de oxidante. [4] Heptanol. Não foram obtidas quantidades significativas de 1-heptanol, 2 ou 4-heptanona e heptaldeído em qualquer uma das reações investigadas. Solvente das reações: acetonitrila pura.

Ao se utilizar o sólido **FeMhalo** como catalisador de dois substratos simultaneamente adicionados à reação, observa-se que, para qualquer condição de relação em quantidade de matéria catalisador:PhIO:substratos utilizada, as reações foram eficientes e seletivas para o álcool e nenhum traço de cetona foi observado.

A relação em quantidade de matéria que apresentou maior eficiência catalítica foi aquela em que a quantidade de catalisador em relação à quantidade de iodosilbenzeno foi menor (1:20, com 32 % de rendimento total de álcoois). Por outro lado, o menor rendimento de álcoois foi obtido na reação onde a proporção catalisador:PhIO foi a maior (1:100, com 20 %). Tal comportamento pode ser atribuído a menor estabilidade das metaloporfirinas na presença de grande quantidade de oxidante. Mesmo as porfirinas de segunda geração podem ser destruídas em largo excesso de iodosilbenzeno [56,68].

Para evitar a destruição do catalisador utiliza-se um excesso de substrato como foi efetuado nestes experimentos. Acredita-se que este excesso de substrato deve ter protegido o catalisador do grande excesso de PhIO utilizado (1:100), o que justifica o rendimento catalítico de 20 % de álcoois, mesmo nestas condições tão adversas para o catalisador.

Um fato interessante observado na Tabela 6 foi que o rendimento máximo deste catalisador na melhor condição de reação (32 %) foi semelhante ao rendimento máximo observado quando foi utilizado um único substrato, ou seja, cerca de 31 % para apenas o cicloexano (Tabela 4 - Reação 7) e de 28 % para o *n*-heptano (Tabela 5 - Reação 13), este fato sugere que a capacidade catalítica máxima do sólido foi alcançada também quando foram utilizados os dois substratos.

Não foi observada nenhuma seletividade preferencial por um ou por outro substrato quando estes foram oferecidos simultaneamente ao catalisador. De fato, observou-se que os rendimentos podem ser atribuídos quase que metade a cada substrato. Este fato é inusitado, visto que um substrato teoricamente deveria ser mais difícil de ser oxidado (o linear) e, portanto, esperava-se um menor rendimento de produtos oriundo dele na situação onde foram utilizadas quantidades de matéria iguais para ambos [30,52]. Este resultado indica que a metaloporfirina imobilizada na superfície do sólido não cria um ambiente favorável a oxidação seletiva de um substrato em detrimento do outro.

3. Considerações finais: Capítulo 2 – Parte 1

Os argilominerais caulinita e haloisita naturais foram calcinados em temperatura e tempos controlados, obtendo-se ao final do processo meta-caulinita e meta-haloisita, constituídos basicamente de fases de sílica (SiO_2) e alumina (γ-Al_2O_3). A caracterização

do material por difratometria de raios X, espectroscopia de infravermelho, análise térmica e área superficial, confirmou a obtenção dos dois materiais, que posteriormente foram utilizados, de forma inédita, como suportes para a imobilização de um ferroporfirina aniônica, a [Fe(TDFSPP)]. A meta-haloisita mostrou-se mais adequada ao processo de imobilização, apesar da percentagem de imobilização baixa de 15 % e uma concentração de 2,39 x 10^{-6} mol de complexo por grama de suporte. Não foi obtida nenhuma imobilização da ferroporfirina quando se utilizou a meta-caulinita como suporte. Possivelmente, esta diferença na imobilização da metaloporfirina nos dois suportes deve-se a uma maior facilidade da meta-haloisita em interagir com moléculas polares do que a meta-caulinita, devido à gênese dos argilominerais de partida.

O sólido **FeMhalo** obtido na imobilização foi empregado como catalisador na oxidação heterogênea dos substratos cicloocteno, cicloexano e *n*-heptano, com bons resultados catalíticos e números de *turnover* apreciáveis, devido a baixa concentração de ferroporfirina no suporte (*loading*), sendo este um grande trunfo deste trabalho, pois com um *loading* praticamente 10 vezes menor do que outros sistemas catalíticos contendo metaloporfirinas imobilizadas, resultados similares para o rendimento das reações de oxidação foram obtidos. O catalisador ainda foi empregado em reações de reutilização, sendo que para o alceno não foi observada queda no rendimento de epoxidação nas duas reações de reutilização, já para os alcanos, houve uma queda acentuada nas reutilizações, devido provavelmente ao ambiente mais inerte para gerar a efetiva oxidação do alcano.

Não foi observada uma preferência de seletividade quando dois substratos (cicloexano e *n*-heptano) foram adicionados ao mesmo tempo à reação de oxidação com o catalisador **FeMhalo**, indicando que não existe a criação de um ambiente metaloporfirina/suporte favorável para a oxidação seletiva de um substrato em relação ao outro.

Este trabalho já está publicado em revista de circulação internacional [69] e uma patente foi submetida acerca da imobilização das metaloporfirinas em meta-haloisita [70].

Capítulo 2: Parte 2

Imobilização de duas metaloporfirinas distintas em um mesmo suporte, e investigação da atividade catalítica de oxidação de substratos orgânicos

1. Experimental

1.1. Imobilização de duas metaloporfirinas em haloisita natural

O sólido argilomineral natural haloisita foi caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão, difratometria de raios X e espectroscopia de infravermelho antes de ser utilizado como suporte para a imobilização de metaloporfirinas.

O procedimento escolhido para a imobilização das metaloporfirinas na haloisita foi o sistema sob pressão, que já foi utilizado com sucesso em imobilização similar já realizado em nosso laboratório e já publicado na literatura [8].

A ferroporfirina aniônica [Fe(TDFSPP)] (cerca de 2 mg) e a haloisita natural (cerca de 100 g) foram colocadas em um reator de vidro, sendo adicionados em sequência 1,5 mL de etanol absoluto. O frasco foi então selado e acondicionado em um frasco de Teflon®, que por sua vez foi acondicionado em um reator de aço. O sistema de reação foi levado à estufa a temperatura de 100 °C por um período de 48 horas. Depois de terminado o tempo de reação, a suspensão do reator foi centrifugada e o sobrenadante transferido para um balão volumétrico de 25 mL. O sólido obtido foi lavado com no mínimo cinco porções de etanol para a remoção da ferroporfirina não imobilizada. As soluções de lavagem foram também recolhidas no mesmo balão que já continha o sobrenadante da reação. A solução resultante foi analisada por espectroscopia UV-Vis para determinação da quantidade de metaloporfirina que restou em solução após o processo de imobilização.

O sólido resultante do primeiro processo de imobilização foi novamente acondicionado no reator de vidro, juntamente com 1,5 mL de etanol absoluto e 2 mg da manganesporfirina catiônica [Mn(TMPyP)], sendo que o processo de imobilização foi repetido como descrito anteriormente para a imobilização da primeira ferroporfirina. Ao final do processo o sólido foi novamente lavado (como já descrito), seco (apresentando cor marrom escura) e armazenado para posterior caracterização e uso.

Com o objetivo de realizar futuras discussões e comparações com o sólido contendo as duas metaloporfirinas imobilizadas, a imobilização da ferroporfirina ou da

manganesporfirina foi realizada separadamente na haloisita natural, seguindo o procedimento descrito anteriormente.

2. Resultados e discussão

2.1. Caracterização do argilomineral por microscopia eletrônica de transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão do argilomineral natural (Figura 11) evidenciam a morfologia tubular da haloisita [1,5].

Pode ser observada que a formação dos nanotubos ocorre semelhantemente a uma estrutura do tipo papiro, ou seja, com o enrolamento dos cristais delaminados de caulinita [7].

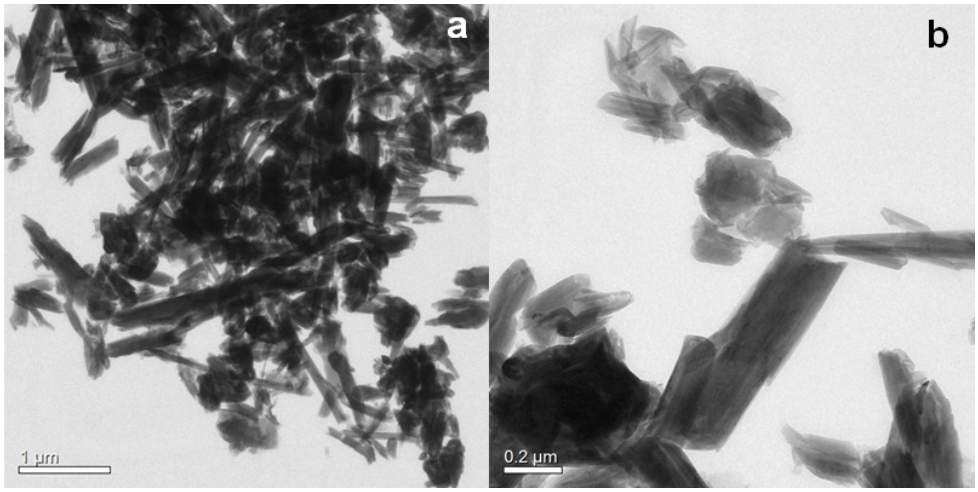

Figura 11: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da haloisita natural (a e b).

2.2. Imobilização de duas metaloporfirinas em haloisita natural

A haloisita de origem natural representa um interessante suporte para a imobilização de espécies carregadas, visto que apresenta resíduos de cargas (positivas e negativas) nas bordas e na superfície dos nanotubos [5,8,29,71], sendo que as duas metaloporfirinas carregadas (a ferroporfirina aniônica [Fe(TDFSPP)] e a manganesporfirina catiônica [Mn(TMPyP)]) foram escolhidas para a investigação da possiblidade de imobilização simultânea na haloisita devido justamente à presença dos

resíduos de cargas que criam um ambiente adequado para a imobilização destas duas espécies catalíticas no mesmo suporte.

As duas metaloporfirinas também foram escolhidas para este estudo principalmente devido às posições distintas da banda Soret de cada complexo, que poderiam ser usadas para caracterizar a presença de cada metaloporfirina no sólido preparado. A ferroporfirina apresenta a banda Soret próxima a 410 nm e a manganesporfirina próxima a 460 nm. Esta diferença significativa entre os comprimentos de onda das duas bandas principais de cada metaloporfirina é uma importante ferramenta para a caracterização do material resultante da imobilização.

Depois de realizado o processo de imobilização, utilizou-se a espectroscopia eletrônica no UV-Vis para calcular as percentagens de imobilização das metaloporfirinas no suporte, através da determinação da absortividade molar (ε) da banda Soret de cada metaloporfirina em solução de etanol ([Fe(TDFSPP), 390 nm, $\varepsilon = 28 \times 10^3$ L mol^{-1} cm^{-1} e [Mn(TMPyP], 460 nm, $\varepsilon = \varepsilon = 19 \times 10^3$ L mol^{-1} cm^{-1}) e da análise por espectroscopia de UV-Vis dos sobrenadantes e extratos de lavagens dos sólidos obtidos nos procedimentos de imobilização. As percentagens de imobilização obtidas e os códigos para os sólidos catalisadores preparados estão listados na Tabela 7.

Tabela 7: Percentagem de imobilização de metaloporfirinas na haloisita natural.

Metaloporfirina	Código	Percentagem de imobilização[1] / %	Concentração[2] / mol g^{-1}
[Fe(TDFSPP)]	**Fe-Halo**	85	$1,35 \times 10^{-5}$
[Mn(TMPyP)]	**Mn-Halo**	100	$2,20 \times 10^{-5}$
[Fe(TDFSPP)] + [Mn(TMPyP)]	**FeMn-Halo**	85 + 100	$3,55 \times 10^{-5}$

[1] Relativa à quantidade de metaloporfirina utilizada no processo de imobilização. [2] mol da metaloporfirina por grama de haloisita.

Pode ser verificado na Tabela 7 que foram realizadas, para fins de comparação, as imobilizações tanto das metaloporfirinas separadamente na haloisita natural (sólidos **Fe-Halo** e **Mn-Halo**) quanto da imobilização simultânea das duas metaloporfirinas (sólido **FeMn-Halo**).

Em todos os experimentos foram utilizados 2 mg de cada metaloporfirina. Testes prévios para se determinar a capacidade máxima de imobilização de cada metaloporfirina por 100 mg do suporte haloisita também foram realizados, chegando-se ao total de 3 mg para a [Fe(TDFSPP)] e 5 mg para a [Mn(TMPyP)]. A maior capacidade de imobilização

do complexo catiônico apresentada pelo argilomineral pode ser atribuída à maior presença de resíduos de cargas negativas na estrutura da haloisita do que resíduos de cargas positivas [5].

Uma tentativa de representação tanto da distribuição das cargas na superfície da haloisita quanto da interação das metaloporfirinas carregadas com o suporte pode ser visualizado na Figura 12. Além disso, na mesma Figura também são apresentadas algumas imagens de microscopia eletrônica de transmissão do sólido **FeMn-Halo** após o processo de imobilização.

Pode ser observado nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão que o processo de imobilização das duas metaloporfirinas no argilomineral não causa alteração na morfologia tubular dos cristais, mesmo que ele tenha ocorrido em condições mais agressivas utilizadas no processo solvotérmico (sob pressão) [8].

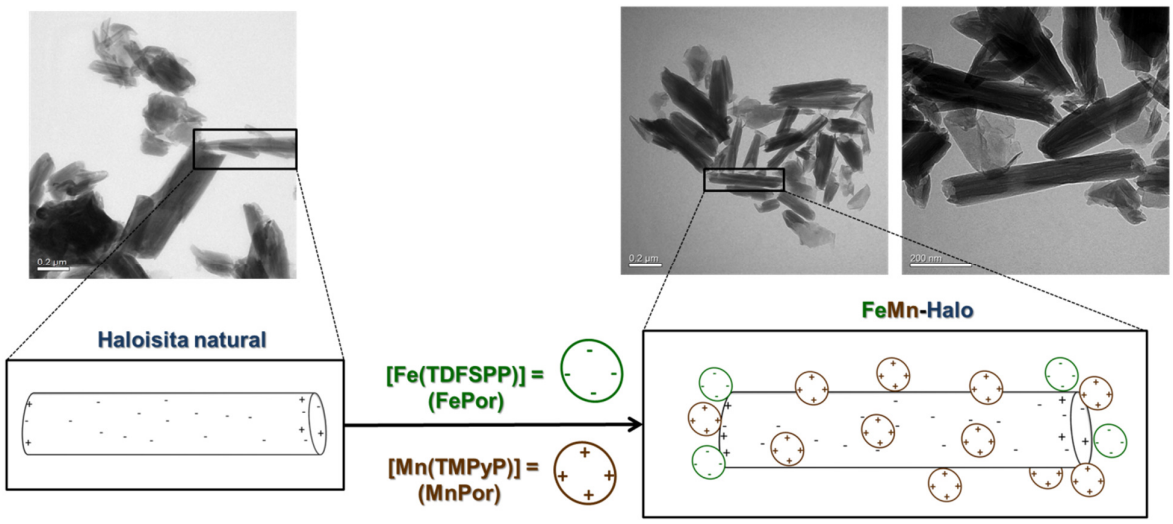

Figura 12: Esquema representativo da imobilização de duas diferentes metaloporfirinas na mesma haloisita juntamente com imagens obtidas na análise de microscopia eletrônica de transmissão da haloisita natural (à esquerda) e do sólido **FeMn-Halo** (à direita).

Na Figura 12 pode ser observada também a proposta de interação entre a ferroporfirina aniônica com resíduos de cargas positivos nas bordas dos nanotubos de haloisita, e a interação da manganesporfirina catiônica com resíduos de carga negativa nas bordas e na superfície dos nanotubos de haloisita.

A origem destes resíduos de cargas se deve a diferentes fatores [29,71]. Admite-se que nas bordas dos nanotubos existem muitas ligações químicas que foram rompidas

nos processos de intemperismo e formação do argilomineral, expondo grupamentos silanóis (Si-OH) e aluminóis (Al-OH) presentes no argilomineral, estes grupamentos podem sofrer ação do pH do meio de reação e gerar a formação de resíduos de carga positiva ou negativa, através da protonação ou desprotonação destes grupos químicos [71]. Como o pH das suspensões utilizado nos experimentos não pode ser efetivamente determinado, pois se utilizou como solvente etanol, foi feita uma aproximação considerando o valor do pH de uma suspensão de haloisita em água, que apresenta valores de pH entre 5,0 e 6,0, sendo este valor assumido como o pH da solução de imobilização. Nesta faixa de pH pode-se considerar que os grupamentos aluminol presentes nas bordas dos nanotubos estão protonados, apresentando uma carga positiva $Al(OH_2)^+$ [29,71] disponível para a imobilização do complexo aniônico [Fe(TDFSPP)].

Os resíduos de carga negativa, por sua vez, ocorrem devido a dois fatores, o primeiro leva em consideração o ponto isoelétrico da haloisita, que apresenta um valor próximo a pH 3,0, sendo que os grupamentos silanóis encontram-se completamente desprotonados em pH maior que 3,0, assumindo a configuração SiO^- [72], gerando um local adequado para a imobilização da manganesporfirina catiônica. Outro possível local para interação entre o complexo catiônico e a estrutura da haloisita é a superfície dos nanotubos, onde existe a presença de uma pequena quantidade de cargas negativas [5], devido a resíduos de cargas ocasionados por substituições isomórficas de íons silício (Si^{4+}) por íons de ferro (Fe^{3+}) [6,8]. A presença de íons ferro na haloisita natural foi confirmada por análise de ressonância paramagnética eletrônica [8]. Se significativa, a quantidade deste metal presente no argilomineral pode, inclusive, levar a mudanças na morfologia dos cristais (tubular, esférico ou tabular) e afetar resultados catalíticos utilizando este sólido [5].

Em resumo, como existem mais sítios de imobilização disponíveis para o complexo catiônico, sua percentagem máxima de imobilização torna-se maior que a do complexo aniônico, como observado na Tabela 7.

Para melhor compreender o processo de imobilização das duas metaloporfirinas carregadas no mesmo sólido suporte foi realizada uma investigação de possíveis interações, não somente das metaloporfirinas carregadas com o suporte, mas também das metaloporfirinas entre si em interações eletrostáticas. Tais ligações podem ocorrer em condições específicas como reportado recentemente por pesquisadores chineses [73].

Em um sólido de haloisita contendo 3 mg da ferroporfirina aniônica juntamente com mais 2 mg da manganesporfirina catiônica imobilizadas foram adicionados mais 2 mg da ferroporfirina aniônica. Este sólido foi deixado para reagir sob condições solvotérmicas conforme descrito na parte experimental desta parte da Tese (imobilização do sólido

FeMn-Halo – Item 1.1.) Depois de finalizada a reação, foi observado que o complexo aniônico (quantidade de matéria correspondente aos 2 mg adicionados) ainda permaneciam em solução. Este resultado sugere que a ferroporfirina adicionada em excesso à reação de imobilização não consegue interagir com o sólido que já continha grande quantidade de ferro e manganês porfirina, seja por interação de carga diretamente com o suporte ou por interação de carga entre a manganesporfirina catiônica do suporte e a ferroporfirina aniônica da solução.

2.3. Difratometria de raios X

Os sólidos preparados nesta etapa do trabalho foram caracterizados pela difratometria de raios X (Figura 13).

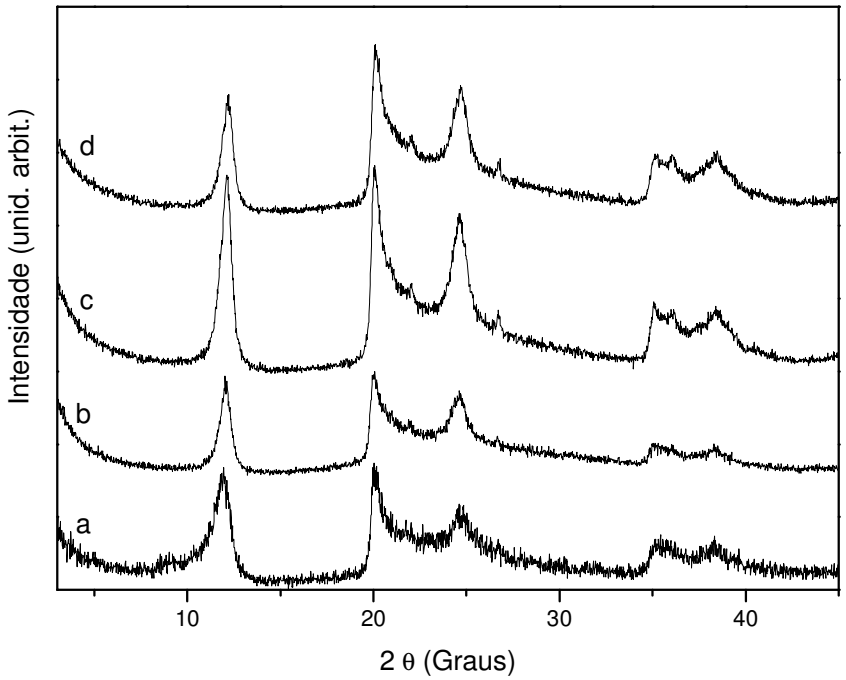

Figura 13: Difratogramas de raios X dos sólidos: a) haloisita natural, b) **Fe-Halo**, c) **Mn-Halo** e d) **FeMn-Halo**.

A haloisita de origem natural (Figura 13a) apresenta os picos em 11,94°, 20,06° e 24,62° (valores de 2 θ) característicos deste argilomineral, sendo obtida uma distância basal de aproximadamente 7,40 Å, próximo ao valor encontrado na literatura para este composto, igual a 7,10 Å [6,12]. No difratograma, como já comentado na parte 1 deste Capítulo, também é observada a ausência de picos de difração abaixo de 10° (em valores de 2 θ), referentes à presença da haloisita 10,0 Å. Tal resultado já era esperado devido à

procedência da haloisita, originária da Baía Matauri, na Nova Zelândia, sendo este um dos poucos depósitos que apresentam exclusivamente como forma majoritária a presença de haloisita 7,0 Å, sem contaminação também de cristais de caulinita [1].

As Figuras 13b, 13c e 13d, apresentam, respectivamente, os difratogramas dos sólidos **Fe-Halo**, **Mn-Halo** e **FeMn-Halo**. Pode ser observado que para qualquer um dos sólidos analisados a imobilização de uma ou duas metaloporfirinas não causa modificação no perfil de difração do argilomineral. Este resultado sugere que não há nenhum processo de intercalação significativa dos complexos metaloporfirínicos no suporte haloisita, sugerindo que a imobilização ocorre de fato na superfície dos nanotubos [8].

Um estreitamento dos picos basais em um desdobramento dos picos de difração na região de 35° (em valores de 2 θ) se devem ao aumento da ordem estrutural, devido às condições da reação de imobilização [8].

2.4. Espectroscopia vibracional de infravermelho

Na Figura 14 podem ser observados os espectros de infravermelho dos sólidos investigados nesta etapa do trabalho.

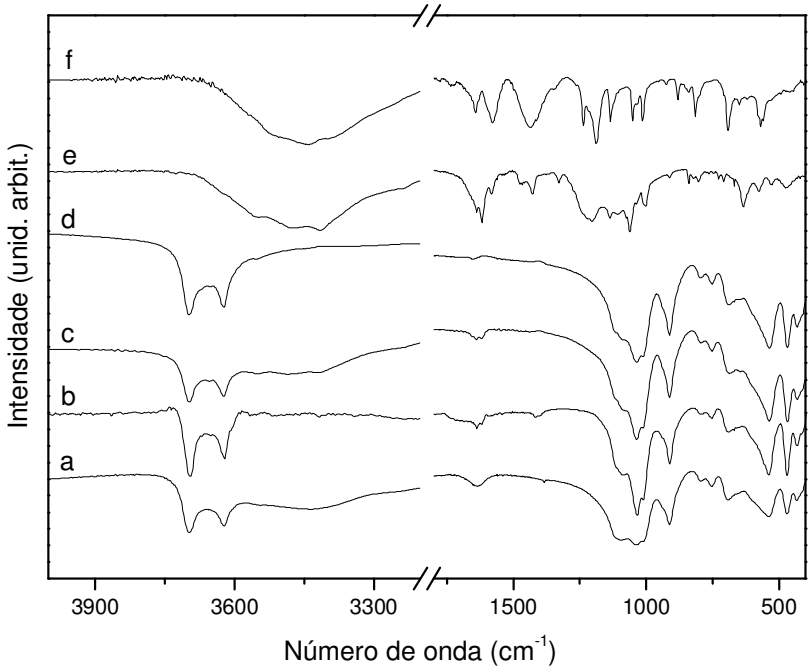

Figura 14: Espectros de infravermelho em pastilha de KBr dos sólidos: a) haloisita natural, b) **Fe-Halo**, c) **Mn-Halo**, d) **FeMn-Halo**, e) [Fe(TDFSPP)] e f) [Mn(TMPyP)].

A análise da haloisita natural (Figura 14a) apresenta um espectro característico para o argilomineral [6], onde apenas duas bandas relativas às vibrações dos grupamentos hidroxila presentes na estrutura do composto são observadas em 3698 e 3622 cm^{-1} [36], esta região do espectro de infravermelho, entre 3500 e 3700 cm^{-1}, também pode ser utilizada para verificação da pureza do argilomineral, pois a caulinita, um possível contaminante, apresenta quatro bandas características nesta região [6]. Como foi observado apenas a presença das bandas relativas à haloisita, conclui-se que a amostra apresenta-se bastante pura, sem contaminação por caulinita [1].

As demais bandas características da haloisita [6] são encontradas em 1036 cm^{-1} (vibração da ligação Si-O) e em 912 cm^{-1} (banda da vibração da ligação Al-OH). Em 1634 cm^{-1} também pode ser observada uma banda de deformação de água presente provavelmente na superfície do argilomineral [7].

Depois de realizada a imobilização dos complexos porfirínicos, tanto cada um separadamente (Figura 14b – **Fe-Halo** e Figura 14c – **Mn-Halo**) ou com as duas metaloporfirinas na mesma haloisita (Figura 14d – **FeMn-Halo**), não foi verificada nenhuma alteração significativa nas bandas relativas ao suporte (Figura 14a), indicando que o processo de imobilização não altera os modos vibracionais do argilomineral. Também não são observadas as bandas relativas às metaloporfirinas imobilizadas, devido à grande intensidade das bandas do suporte e da baixa concentração dos complexos presentes nos sólidos. Tal comportamento é bastante comum em sistemas onde metaloporfirinas estão imobilizadas em suportes inorgânicos em concentração de ordem de grandeza semelhantes às investigadas neste trabalho [30,38].

Para comparação, são apresentadas também nas Figuras 14e e 14f, respectivamente, as análises de infravermelho das metaloporfirinas livres, não imobilizadas, [Fe(TDFSPP)] e [Mn(TMPyP)]. Para os dois compostos podem ser observadas as bandas relativas aos estiramentos de ligações de aromáticos, C-C e C=C entre 1600 e 1200 cm^{-1} [74], sendo a banda em 1100 cm^{-1} relativa à vibração do grupo SO_3 para a análise da ferroporfirina [75] e a banda em 1637 cm^{-1} relativa ao estiramento da ligação C=N do grupo metilpiridil no caso da manganesporfirina [74].

2.5. Propriedades texturais

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos na análise textural (área superficial e volume de poro) dos compostos estudados nesta etapa do trabalho.

Tabela 8: Análises texturais dos sólidos obtidos.

Análise	Haloisita	Fe-Halo	Mn-Halo	FeMn-Halo
Área superficial (BET) ($m^2 g^{-1}$)	26,0	24,0	23,3	26,3
Área superficial (Langmuir) ($m^2 g^{-1}$)	24,3	22,7	24,3	26,3
Tamanho de poro (Å)	238,5	276,3	243,0	235,6

O valor da área superficial obtida pelo método BET para a haloisita pura é bastante similar ao valor encontrado por outros pesquisadores para a haloisita proveniente da Baía Matauri, com um valor de 28,7 $m^2 g^{-1}$ [45].

Os resultados de área superficial e volume de poro dos sólidos determinados após o processo de imobilização, tanto dos complexos separadamente (**Fe-Halo** e **Mn-Halo**) quanto com as duas metaloporfirinas (**FeMn-Halo**), apresentaram diferenças pouco significativas, indicando que o processo de imobilização não causa modificações nestas propriedades do suporte provavelmente devido a baixa concentração destas espécies nos sólidos resultantes da imobilização.

2.6. Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis em amostra sólida

Os sólidos preparados nesta etapa foram analisados por espectroscopia eletrônica no UV-Vis (dispersão em emulsão de óleo Nujol® - Figura 15). Tal técnica é uma ferramenta muito útil para confirmar a presença dos complexos nos sólidos preparados.

No espectro do sólido **Fe-Halo** (Figura 15b) pode ser observada a banda Soret característica da ferroporfirina com máximo em 414 nm [30]. Não foi observado nenhum deslocamento significativo desta banda se comparado ao espectro da ferroporfirina não imobilizada também registrado em emulsão de óleo Nujol® (414 nm – dado não mostrado).

No espectro do sólido resultante da imobilização da manganesporfirina (**Mn-Halo** - Figura 15c) é observada a banda Soret próxima a 475 nm, característica deste complexo de manganês [76], e assim como observado para a imobilização da ferroporfirina, não foi observado nenhum deslocamento significativo da banda Soret da manganesporfirina não imobilizada (registrado em emulsão de óleo Nujol® – 475 nm – dado não mostrado), sugerindo que a imobilização das metaloporfirinas no suporte não causou uma grande

distorção do anel porfirínico que pode ocorrer devido à interação entre o complexo e a superfície do suporte [44], como visto nos demais trabalhos reportados nesta Tese.

No espectro do sólido resultante da imobilização simultânea das duas metaloporfirinas (**FeMn-Halo**, Figura 15d) observa-se a presença de duas bandas intensas na região das bandas Soret dos dois complexos, mostrando que ambos encontram-se imobilizados na haloisita, confirmando a dupla imobilização dos complexos no mesmo suporte. Pode ser observado também que as bandas Soret registradas não sofreram alterações significativas se comparadas às observadas nos sólidos contendo uma ou outra metaloporfirina (Figura 15b e 15c). Tal fato sugere que as porfirinas provavelmente estão imobilizadas em locais distintos e que também não existem interações eletrostáticas entre elas.

Na análise da haloisita pura (Figura 5a) não é obtida nenhuma banda na região de interesse (região da Banda Soret de 350 a 490 nm), indicando que as bandas observadas nos demais sólidos são referentes às metaloporfirinas imobilizadas [8].

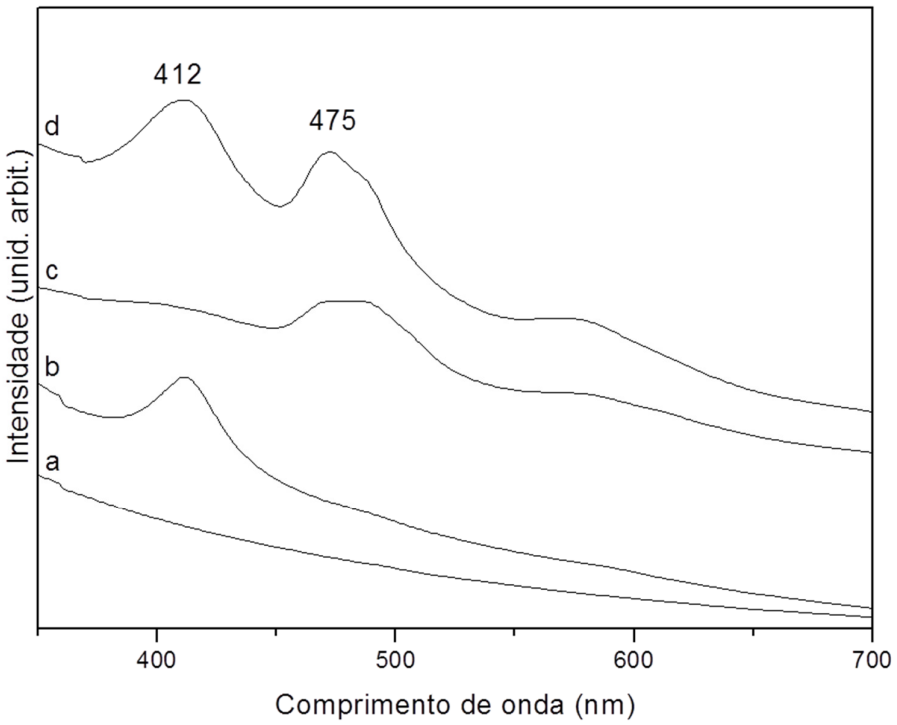

Figura 15: Medidas de espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis de sólido (em emulsão de óleo Nujol®) dos compostos a) haloisita natural, b) **Fe-Halo**, c) **Mn-Halo** e d) **FeMn-Halo**.

2.7. Investigação da atividade catalítica dos sólidos preparados pela imobilização de metaloporfirinas em haloisita natural

2.7.1. Cicloocteno

Na Tabela 9 são apresentados os resultados obtidos na oxidação do cicloocteno [41,51] utilizando os sólidos **FeMn-Halo**, **Fe-Halo** e **Mn-Halo**.

Tabela 9: Oxidação do cicloocteno catalisada por **M-Halo**, utilizando PhIO como oxidante em 1 hora de reação[1].

Catalisador	Reação	Ciclooctenóxido[2] / %
FeMn-Halo	19	95
1° reuso	20	88
2° reuso	21	88
Fe-Halo	22	70
Mn-Halo	23	56
[Fe(TDFSPP)]	24	65
[Mn(TMPyP)]	25	64
Somente PhIO[3]	26	10
Haloisita[3,4]	27	20

[1] Condições de reação: relação em quantidade de matéria 1:20:2000 (ferroporfirina:PhIO:substrato), T.A.. Catálise homogênea realizada em condições idênticas à da catálise heterogênea. [2] Rendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de oxidante. Os resultados de porcentagem de rendimento apresentam um erro aproximado de cerca de ± 4 %. [3] Reações controle. [4] Haloisita sem metaloporfirina(s) imobilizada(s). Os resultados de rendimento são relativos à reações realizadas em no mínimo duplicata Solvente das reações: acetonitrila:diclorometano (1:1, vol:vol).

Para a reação utilizando o catalisador contendo as duas metaloporfirinas imobilizadas (Reação 19) foi obtido um rendimento total para a epoxidação do cicloocteno próximo à 100 %, sendo um bom resultado para a oxidação deste substrato [41]. Quando os sólidos resultantes da imobilização de apenas uma metaloporfirina foram utilizados como catalisador (ferroporfirina, sólido **Fe-Halo** (Reação 22) ou manganesporfirina, sólido **Mn-Halo** (Reação 23)), os resultados de epoxidação apresentaram rendimentos inferiores ao do sólido **FeMn-Halo**. Estes resultados sugerem que ao ser usado um sólido contendo duas diferentes metaloporfirinas, uma (ferroporfirina de segunda geração [55])

mais eficiente que a outra (manganesporfirina de primeira geração [55]) o resultado líquido da catálise é uma melhora no desempenho catalítico, semelhante a um efeito sinergístico. O sólido sintetizado contendo as duas metaloporfirinas imobilizadas apresenta a vantagem de, além de conter efetivamente os dois complexos imobilizados, em uma mesma reação catalítica, contar com a eficiência das duas metaloporfirinas ao mesmo tempo, fato não atingido por outros catalisadores utilizados em catálise heterogênea [8,7,30,38,41,50,57,77]. O resultado catalítico observado para o sólido **FeMn-Halo** também foi muito superior aos resultados apresentados quando os complexos não imobilizados foram utilizados como catalisadores (Reações 24 e 25), mostrando a qualidade deste sólido como catalisador de oxidação do cicloocteno em comparação aos sólidos **Fe-Halo**, **Mn-Halo** e as metaloporfirinas não imobilizadas.

Quando o sólido **FeMn-Halo** foi investigado em reações de reuso (Reações 20 e 21) [50,78], novamente observou-se excelente resultado, ainda superior aos observados para os sólidos de haloisita contendo uma única metaloporfirina. Apenas foi verificado um pequeno decréscimo no rendimento da reação no primeiro reuso em comparação ao primeiro uso, que pode indicar uma pequena lixívia dos complexos da superfície do suporte no processo de recuperação e reativação do sólido para o segundo uso, visto que não foram observadas bandas relativas aos complexos na solução de reação quando estas foram analisadas por espectroscopia na região do UV-Vis [60]. Além disso, mesmo os sobrenadantes de lavagem do catalisador para seu reuso não apresentaram bandas típicas das duas metaloporfirinas, podendo se concluir que, se uma pequena fração do catalisador foi lixiviada, esta fração encontra-se em baixíssima concentração. No entanto, como estes catalisadores são muito ativos, qualquer fração removida do suporte pode levar a diminuição da porcentagem total de rendimento, como foi obtido nas reações de catálise de reutilização.

No entanto, foi observado também que o rendimento catalítico do segundo reuso do catalisador **FeMn-Halo** foi semelhante ao primeiro reuso, indicando que a lixívia das metaloporfirinas, se ocorreu, não prosseguiu no segundo reuso. Estes resultados sugerem que o sólido **FeMn-Halo** é um bom candidato a catalisador para a reação heterogênea de epoxidação do cicloocteno.

Finalmente, as reações controle, na ausência de catalisador e empregando apenas o oxidante PhIO (Reação 26) ou a haloisita natural sem a presença de metaloporfirinas (Reação 27), apresentaram rendimentos de epoxidação muito baixos se comparados com os rendimentos obtidos com as reações catalisadas, comprovando que os resultados obtidos devem-se às metaloporfirinas imobilizadas.

2.7.2. Cicloexano

Os sólidos preparados também foram investigados como catalisadores na reação de oxidação do hidrocarboneto saturado cicloexano, que é menos reativo que o substrato insaturado cicloocteno [52,63] e que também permite o estudo da seletividade dos compostos para a produção de cicloexanol ou cicloexanona [41,52].

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos para a oxidação do cicloexano utilizando os catalisadores preparados.

Tabela 10: Oxidação do cicloexano catalisada por **M-Halo**, utilizando PhIO como oxidante em 1 hora de reação[1].

Catalisador	Reação	Álcool[2] / ± 2 %	Cetona[2] / ± 1%	Rendimento total / %	Álcool / Cetona[3]
FeMn-Halo	28	31	8	39	3,9
1° reuso	29	20	7	27	2,9
2° reuso	30	12	4	16	3,0
Fe-Halo	31	16	5	21	3,2
Mn-Halo	32	5	2	7	2,5
[Fe(TDFSPP)]	33	13	1	14	13
[Mn(TMPyP)]	34	6	2	8	3,0
Somente PhIO[4]	35	< 1	< 1	< 1	1
Haloisita[4,5]	36	< 1	< 1	< 1-	1

[1] Condições de reação: relação em quantidade de matéria 1:20:2000 (ferroporfirina:PhIO:substrato), T.A.. Catálise homogênea realizada em condições idênticas à da catálise heterogênea. [2] Rendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de oxidante. Os resultados de porcentagem de rendimento apresentam um erro aproximado de cerca de ± 1 %. Os resultados de rendimento são relativos à reações realizadas em no mínimo duplicata. [3] Seletividade para formação do cicloexanol em relação à formação de cicloexanona. [4] Reações controle. [5] Haloisita sem metaloporfirina(s) imobilizada(s). Solvente das reações: acetonitrila:diclorometano (1:1, vol:vol).

Quando o composto **FeMnHalo** foi utilizado como catalisador na oxidação do cicloexano (Reação 28), um rendimento bastante significativo para a produção do álcool foi obtido, bastante superior aos rendimentos apresentados nas reações utilizando os sólidos **Fe-Halo** e **Mn-Halo** (Reações 31 e 32, respectivamente).

Também pode ser visualizado que para o sólido **FeMn-Halo** a seletividade para o produto álcool foi superior ao dos outros sólidos (3,9 contra 3,2 e 2,5). Além disso,

observa-se que o rendimento total de álcool e cetona apresentado pelo sólido **FeMn-Halo** (39 %) foi superior a somatória dos rendimentos apresentados pelos sólidos **Fe-Halo** e **Mn-Halo** (21 % + 7 %). Estes resultados novamente sugerem um efeito sinergístico (cooperativo) entre as duas metaloporfirinas simultaneamente imobilizadas no suporte haloisita [51,79], aumentando assim o rendimento das reações. Curiosamente, a soma individual dos rendimentos de cada produto nos sólidos **Fe-Halo** e **Mn-Halo**, com 21 % de álcool, e 7 % de cetona, mostram que o sólido **FeMn-Halo** conduziu a uma maior produção de álcool, mas quase que ao mesmo valor de cetona (8 % para o sólido **FeMn-Halo**).

Para melhor entender este suposto efeito cooperativo entre as metaloporfirinas imobilizadas no suporte haloisita, foi efetuada uma reação de oxidação do cicloexano utilizando como catalisador uma mistura física dos sólidos **Fe-Halo** (7 mg) e **Mn-Halo** (5 mg), de modo a manter a mesma relação em quantidade de matéria (catalisador:oxidante:substrato) utilizada na reação envolvendo o sólido **FeMn-Halo** (3,2 mg). Para tal experimento foram utilizadas as mesmas condições empregadas nas reações descritas na Tabela 10, sendo que neste experimento (também realizado em duplicata) foi obtido um rendimento de apenas 9 % de cicloexanol e 2 % de cicloexanona, resultado este inferior ao apresentado pelo sólido **FeMn-Halo**. Além de não ser observada uma melhora nos resultados catalíticos, a mistura física destes sólidos parece ter levado a uma competição entre os dois catalisadores pelo substrato, que resultou na queda dos rendimentos. Este resultado sugere que a imobilização das duas metaloporfirinas na mesma haloisita desempenha um papel fundamental para a atividade catalítica do sólido **FeMn-Halo**, criando um ambiente cooperativo bastante favorável para a oxidação do substrato cicloexano. Este resultado não foi claramente observado quando foi utilizado o substrato cicloocteno, visto ser este alceno de mais fácil oxidação, com altos rendimentos sendo atingidos, dificultando a distinção do efeito cooperativo.

Os resultados obtidos pelo sólido **FeMn-Halo** também foi superior aos rendimentos alcançados pelas metaloporfirinas (Reações 33 e 34, respectivamente para a ferroporfirina e para a manganesporfirina), Todavia, a seletividade para formação do cicloexanol foi melhor para os complexos não imobilizados se comparados aos sólidos **Fe-Halo**, **Mn-Hallo** e **FeMn-Halo.**

Em muitos casos, onde metaloporfirinas são imobilizadas e utilizadas na catálise de oxidação do cicloexano, pode-se observar grande seletividade para a formação do cicloexanol [38,60], que normalmente é decorrente do ambiente criado na imobilização do complexo no suporte [41], que tende a afastar o produto polar (álcool) e aproximar o substrato mais apolar (cicloexano). Um fato que pode gerar a produção de cetona quando sistemas com metaloporfirinas são utilizados é a reoxidação do próprio produto álcool

presente nas vizinhanças da espécie catalítica ativa em um segundo ciclo de oxidação [30,56,58]. Em alguns casos, quando sólidos destinados à catálise heterogênea são utilizados, o escape do produto álcool inicialmente formado numa reação catalítica seletiva é dificultado pela estrutura do catalisador utilizado. Nestes casos, a concentração do álcool aumenta na vizinhança das novas espécies catalíticas que são formadas no decorrer da reação, e este produto passa a ser um novo substrato da reação [80]. Para verificar se tal reoxidação pode estar ocorrendo, foi realizado um acompanhamento cinético (Figura 16) da oxidação do cicloexano utilizando PhIO como oxidante e o catalisador **FeMn-Halo**.

Pode-se verificar na Figura 16 que no tempo de 15 minutos de reação apenas o cicloexanol foi formado e nenhum traço de cetona foi detectado. Após 30 minutos de reação observa-se o aumento de rendimento de álcool, mas também já pode ser observada a formação de uma pequena quantidade de cicloexanona, o que sugere fortemente que a reoxidação do álcool formado está efetivamente ocorrendo [41,58]. Com o passar do tempo de reação, os rendimentos de cicloexanol aumentam constantemente até 3 horas de reação, permanecendo estável após este período. O rendimento de cicloexanona também sofre um pequeno crescimento constante até 1 hora de reação, e permanece praticamente inalterada nos demais tempos investigados. Tais resultados indicam que o consumo do PhIO pelo catalisador ocorre com o máximo de 3 horas, sendo que um aumento neste tempo de reação não leva a ganhos significativos de rendimento.

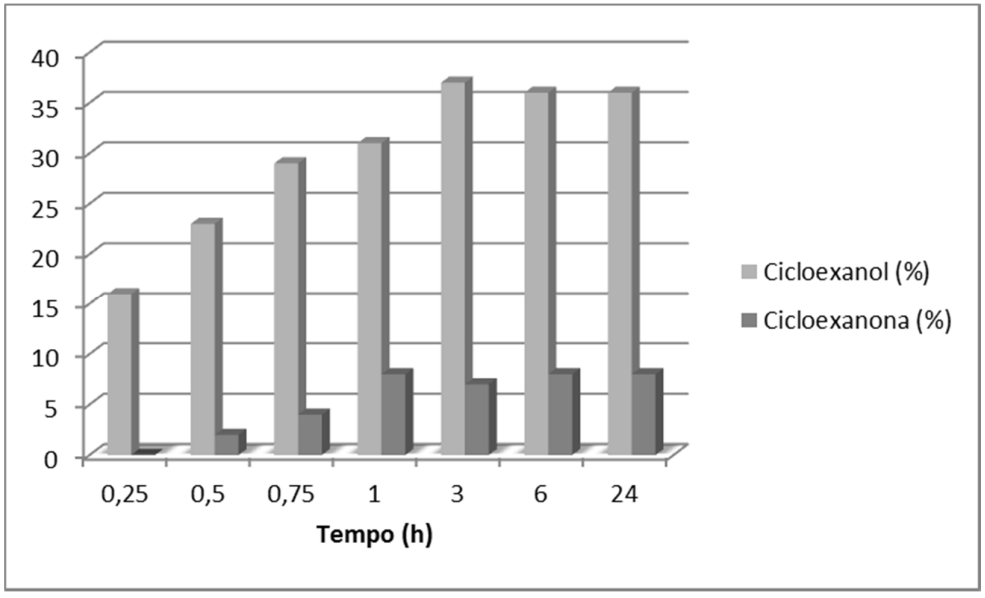

Figura 16: Acompanhamento cinético da reação de oxidação do cicloexano catalisada pelo composto **FeMn-Halo**.

Para ainda confirmar a hipótese de que a cetona produzida na reação catalítica é resultado da reoxidação do cicloexanol formado, ou seja, que o catalisador **FeMn-Halo** pode oxidar o cicloexanol à cetona, foi realizado um experimento onde o cicloexanol foi empregado como substrato em lugar do cicloexano, utilizando-se o catalisador **FeMn-Halo**, nas mesmas condições de reação apresentadas na Tabela 4. Nestas condições foi observado um rendimento de 28 % de cicloexanona, mostrando a eficiência do catalisador **FeMn-Halo** para a oxidação do substrato álcool [30].

O sólido **FeMn-Halo** foi recuperado no final do primeiro uso, lavado e após secagem foi também reutilizado na reação de oxidação catalítica do cicloexano (dois ciclos de reutilização, Reações 29 e 30). Diferentemente do observado para a reação de epoxidação do cicloocteno, mas semelhantemente a todos os experimentos de reuso em reações de oxidação do cicloexano relatados neste trabalho, ocorreu um decréscimo nos rendimentos catalíticos.

Tal fato pode ser atribuído novamente à pequena lixívia das metaloporfirinas do suporte durante as reações catalíticas e de recuperação e lavagem do catalisador, sendo que isto pode levar a diminuição do rendimento catalítico. No entanto, a diminuição do segundo reuso em relação ao primeiro fortemente sugere outra situação. Os rendimentos do segundo reuso (Reação 30) são muito semelhantes aos resultados apresentados pelo sólido **Fe-Halo** (Reação 31). Esta semelhança indica que o catalisador ferroporfirínico imobilizado parece resistir as condições catalíticas e não parece sofrer desativação significativa, como esperado para uma porfirina de segunda geração [55]. No entanto, a manganesporfirina parece ter sido totalmente desativada. Se isso de fato ocorreu, os reusos apenas correspondem ao rendimento que a ferroporfirina esta causando e com a ausência da manganesporfirina, além do rendimento que esta metaloporfirina poderia gerar na reação, cessou-se também o efeito cooperativo dos dois complexos imobilizados no mesmo suporte.

Também foi efetuada a investigação do real caráter heterogêneo da reação catalítica [64], utilizando procedimento já descrito para outros sistemas reportados nesta Tese (**HCZ** – Capítulo 1 – Parte 1 – Item 2.2.2.; Meta-haloisita – Capítulo 2 – Parte 1 – Item 2.2.2.). Assim como observado para estes outros sistemas já discutidos, não foi observado um aumento significativo nos rendimentos catalíticos após o tempo adicional de reação, indicando que a catálise ocorre preferencialmente por via heterogênea.

Nas reações controle, na ausência de catalisador, utilizando apenas o PhIO ou usando como catalisador somente a haloisita pura (Reações 35 e 36, respectivamente), observou-se apenas quantidades traços dos produtos cicloexanol e cicloexanona, indicando novamente que os resultados catalíticos obtidos utilizando os sólidos **Fe-Halo**, **Mn-Halo** e **FeMn-Halo** se devem à presença das metaloporfirinas imobilizadas.

2.7.3. *n*-Heptano

Os sólidos obtidos nesta etapa do trabalho foram também empregados na oxidação catalítica do alcano linear *n*-heptano (Tabela 11).

Tabela 11: Oxidação do *n*-heptano catalisada por **M-Halo**, utilizando PhIO como oxidante em 1 hora de reação[1].

Catalisador	Reação	*n*-Heptano[2] / ± 2 %					
		2-ol[3]	3-ol[3]	ol total	3-ona[4]	ona total	ol / ona[5]
FeMn-Halo	37	5	10	15	-	-	15
1° reuso	38	4	7	11	-	-	11
2° reuso	39	2	5	7	-	-	7
Fe-Halo	40	3	7	10	-	-	10
Mn-Halo	41	-	5	5	-	-	5
[Fe(TDFSPP)]	42	18	-	18	5	5	3,6
[Mn(TMPyP)]	43	< 1	-	< 1	< 1	< 1	1
Somente PhIO[6]	44	-	-	-	-	-	-
Haloisita[6,7]	45	-	-	-	-	-	-

[1] Condições de reação: relação em quantidade de matéria 1:20:2000 (ferroporfirina:PhIO:substrato), T.A.. Catálise homogênea realizada em condições idênticas à da catálise heterogênea. [2] Rendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de oxidante. Os resultados de porcentagem de rendimento apresentam um erro aproximado de cerca de ± 2 **%**. Os resultados de rendimento são relativos à reações realizadas em no mínimo duplicata. [3] Heptanol. [4] Heptanona. [5] Seletividade para formação do álcool em relação à formação de cetona. [6] Reações controle. [7] Haloisita sem metaloporfirina(s) imobilizada(s). Não foram obtidas em nenhuma das reações quantidades significativas dos demais álcoois ou cetonas e do heptaldeído. Solvente das reações: acetonitrila:diclorometano (1:1, vol:vol).

O sólido **FeMn-Halo** (Reação 37) apresentou eficiência catalítica na oxidação do *n*-heptano. Além disso, foi observada uma seletividade total para a formação do álcool e nenhum traço de cetona foi produzida [8,57].

Quando se compara o resultado catalítico do sólido **FeMn-Halo** com os resultados apresentados pelos sólidos **Fe-Halo** (Reação 40) e **Mn-Halo** (Reação 41) observa-se também uma maior eficiência catalítica do primeiro, porém com seletividade semelhante para o produto álcool entre os três sólidos.

Comparando os resultados catalíticos dos sólidos **Fe-Halo**, **Mn-Halo** e **FeMn-Halo**, com os resultados apresentados pelas metaloporfirinas não imobilizadas (Reações 42 e 43), observa-se que a ferroporfirina livre é o catalisador mais eficiente, porém esta eficiência foi acompanhada também de formação de cetona, sendo este catalisador menos seletivo ao álcool do que os sólidos contendo as metaloporfirinas imobilizadas na haloisita. Os resultados indicam que a manganesporfirina não imobilizada é completamente inativa para a oxidação deste alcano linear e que após imobilização passa a apresentar atividade catalítica e seletividade para a formação de álcool.

Quando se analisa a régio-seletividade dos resultado catalíticos observa-se que a ferroporfirina não imobilizada é completamente seletiva para o carbono 2 do alcano linear para a produção do álcool e para o carbono 3 na produção de cetona. No entanto, depois de imobilizada, ocorre a formação dos produtos álcool nas posições 2 e 3 da cadeia carbônica para os sólidos **FeMn-Halo** e **Fe-Halo**, com maior produção na posição 3, resultado este diferente do esperado se a formação de álcool obedecesse a uma produção estatística (duas posições 2 e duas posições 3 na cadeia carbônica, que deveriam conduzir a uma produção semelhante de rendimentos) [57].

O sólido **Mn-Halo** levou a uma pequena produção de álcool, no entanto com grande régio-seletividade, visto que apenas este álcool, nesta posição da cadeia carbônica, foi obtido. Comparando a régio-seletividade dos três sólidos (**Fe-Halo**, **Mn-Halo** e **FeMn-Halo**) observa-se uma preferência pela posição 3 da cadeia carbônica, visto que para os três sólidos o resultado catalítico não obedece a efeitos estatísticos. O fator estério causado pelo arranjo dos complexos na estrutura da haloisita com certeza deve estar orientando o substrato para a oxidação preponderante das posições 2 e 3, com predominância da 3 [57]. Os fatores estérios podem modificar o acesso físico do substrato às espécies catalíticas ativas formadas no centro metálico dos catalisadores metaloporfirínicos, alterando a régio-seletividade das reações da oxidação da posição 2 preponderante para a ferroporfirina não imobilizada para a posição 3 após imobilização. A imobilização das metaloporfirinas pode deixar os centros dos complexos porfirínicos mais expostos, criando um ambiente menos adequado (restrito) para a aproximação do substrato à espécie catalítica ativa [57].

Ao comparar os resultados obtidos na oxidação do substrato linear pelo catalisador **FeMn-Halo** com os resultados obtidos na oxidação do cicloexano, nota-se no caso do *n*-heptano uma seletividade totalmente direcionado para a produção do álcool, indicando que o substrato não sofre processo de reoxidação no tempo de reação investigado [56]. Como o *n*-heptano é mais inerte que o cicloexano [38], o efeito cooperativo observado no caso do alcano cíclico entre as metaloporfirinas não foi observado para o alcano linear,

devido à baixa atividade da manganesporfirina catiônica de primeira geração na oxidação do *n*-heptano.

As reações de reutilização do catalisador suportado também sofreram decréscimos (Reações 16 e 17), com um comportamento similar ao observado na reação catalítica de oxidação do cicloexano. A queda nos rendimentos de reutilização pode ser atribuída à desativação de moléculas do catalisador de manganês, assim como observado para a oxidação de cicloexano [7,8]. Entretanto, a seletividade para a produção do álcool permanece inalterada mesmo com a queda nos rendimentos da reação.

Finalmente, nas reações controle, na ausência de catalisador, utilizando apenas o oxidante PhIO (Reação 44) e utilizando apenas a haloisita pura como catalisador (Reação 45), não foi observada a presença de nenhum produto de oxidação, confirmando que os resultados obtidos são provenientes da imobilização e ação das metaloporfirinas, com maior ênfase para a ação da ferroporfirina aniônica de segunda geração.

2.7.4. Investigação da possibilidade de formação de dímeros da ferroporfirina [Fe(TDFSPP)]

A ferroporfirina [Fe(TDFSPP)] foi imobilizada em haloisita natural e sua atividade catalítica foi investigada frente a reações de oxidação de alcenos e alcanos. O sólido resultante da imobilização foi denominado **Fe-Hallo**, sendo os resultados referentes a este trabalho publicados no ano de 2008 [8].

Quando os resultados de catálise apresentados neste Capítulo 2 – Parte 2 – Item 2.2.2. desta Tese foram comparados com os resultados obtidos pelo uso do catalisador **Fe-Hallo**, onde foi utilizada a mesma proporção em quantidade de matéria de catalalisador:oxidante:substrato (1:20:2000), tempo de 1 hora, e mesmo solvente acetonitrila:diclorometano -1:1, vol/vol), uma queda nos rendimentos, tanto das reações utilizando como catalisador a ferroporfirina não imobilizada ([Fe(TDFSPP)] Tabelas 9, 10 e 11, Reações 24, 33, 42, respectivamente) quanto imobilizadas em haloisita (**Fe-Halo**, Tabelas 9, 10 e 11, Reações 22, 31 e 40), respectivamente foi observado. Este resultado foi bastante intrigante, pois se tratava da mesma ferroporfirina.

Um exemplo desta diferença pode ser observado quando comparados os rendimentos da catálise de oxidação do cicloexano utilizando a ferroporfirina não imobilizada. No trabalho publicado em 2008 [8] os rendimentos catalíticos da ferroporfirina foram de 19 % de cicloexanol e 7 % de cicloexanona. Na Tabela 10, Reação 33, os rendimentos da ferroporfirina foram 13 % para o álcool e 1 % de cetona.

Outro exemplo desta diferença em resultados catalíticos para a mesma ferroporfirina não imobilizada pode ser visto na catálise de oxidação do *n*-heptano. Na

referência 8 observam-se rendimentos de 31 % para o 2-heptanol e 12 % para a 3-heptanona. Na Tabela 11 (Reação 42) foram observados 18 % de álcool na posição 2 e 5 % de cetona na posição 3.

Quando a metodologia de síntese e preparação da [Fe(TDFSPP)] foi revisada, visto que nenhuma condição de reação foi alterada que justificasse as diferenças nos rendimentos, foi observado que havia uma pequena alteração nos procedimentos de síntese da ferroporfirina utilizada no trabalho relatado na referência 8 e na ferroporfirina utilizada nos trabalhos que resultaram nos resultados apresentados neste capítulo: durante o procedimento de sulfonação da porfirina neutra [H_2(TDFPP)] (Materiais e Métodos – Item 5.2.), para a porfirina utilizada no trabalho publicado da referência 8 foi utilizado hidróxido de sódio diluído para a precipitação do ligante porfirínico (Materiais e Métodos – Item 5.2. – Figura 10) e esta porfirina foi metalada e utilizada no trabalho de 2008 [1].

Em sínteses mais recentes realizadas em nosso laboratório, o grupo passou a utilizar um procedimento levemente diferente do adotado anteriormente para a precipitação da porfirina sulfonada. Para provocar a precipitação da porfirina base livre após passar pelo processo de sulfonação foi efetuada a adição lenta de água ao meio de reação, sendo que esta mudança de metodologia levou a sólidos aniônicos com contra-íons diferentes (Materiais e Métodos – Item 5.2. – Figura 10), sendo que no artigo publicado previamente [8], a ferroporfirina possuía íons sódio (Na^+) como contra-íons dos grupos sulfonatos presentes na periferia do anel, [Fe(TDFSPP)Na_4]Cl (**FePor-Na**). Na ferroporfirina utilizada nesta etapa do trabalho, cujos resultados estão descritos neste capítulo, os contra-íon dos grupos sulfonatos provavelmente são íons hidrogênio (H^+), [Fe(TDFSPP)]H_4]Cl (**FePor-H**).

Acreditava-se que somente a modificação do contra-íon do grupamento sulfonato presente no anel porfirínico não traria grandes alterações ao comportamento catalítico da ferroporfirina. Esta expectativa poderia se confirmar se as reações catalíticas fossem realizadas em água. Todavia, esta diferença de resultados catalíticos empregando as ferroporfirinas preparadas de maneira diferente sugere que os complexos ferroporfirínicos **FePor-H** e **FePor-Na** podem sofrer diferentes ionizações e agregação quando o solvente, ainda que polar, é orgânico. Estas pequenas diferenças de comportamento em meio orgânico podem ter levado às diferenças observadas nos resultados catalíticos.

Alguns autores reportaram a tendência de porfirinas aniônicas com contra íon hidrogênio para a formação de dímeros ou agregados em solução. Alguns exemplos de solventes onde estes agregados foram identificados são o diclorometano [81] e a água [82,83].

Os resultados catalíticos observados sugerem que os pares iônicos das ferroporfirinas **FePor-Na** e **FePor-H** podem não estar totalmente ionizados na mistura de solventes orgânicos utilizada nos experimentos catalíticos (acetonitrila:diclorometano).

Os agregados de ferroporfirinas, que podem existir tanto em sólido quanto em solução, que teriam maior facilidade de se formar provavelmente seriam aqueles envolvendo as espécies **FePor-H** visto ser o raio iônico do contra-íon sódio cerca de três vezes maior do que o íon H^+, dificultando a aproximação de espécies em solução para a formação de agregados e dímeros. Caso isso de fato ocorra, a maior ocorrência de agregados no meio orgânico quando o catalisador **FePor-H** é utilizado em reações de oxidação, levaria a um menor rendimento catalítico, visto que espécies agregadas e/ou dimerizadas apresentam menor quantidade de espécies catalíticas em potencial no meio de reação. De fato, os rendimentos catalíticos da ferroporfirina apresentada neste trabalho de Tese, empregando a ferrroporfirina **FePor-H** foram inferiores aos relatados na referência 8 onde a ferroporfirina **FePor-Na** foi utilizada [8].

Para melhor investigar a possibilidade de formação de dímeros ou agregados pelo sólido **FePor-H** em meio orgânico foi utilizada a ressonância paramagnética eletrônica (RPE) (Figura 17) analisando a **FePor-H** em estado sólido (Figura 17a) e em parcial suspensão na mistura de acetonitrila:diclorometano (1:1, vol:vol) que foi acidificada com ácido clorídrico (Figura 17b).

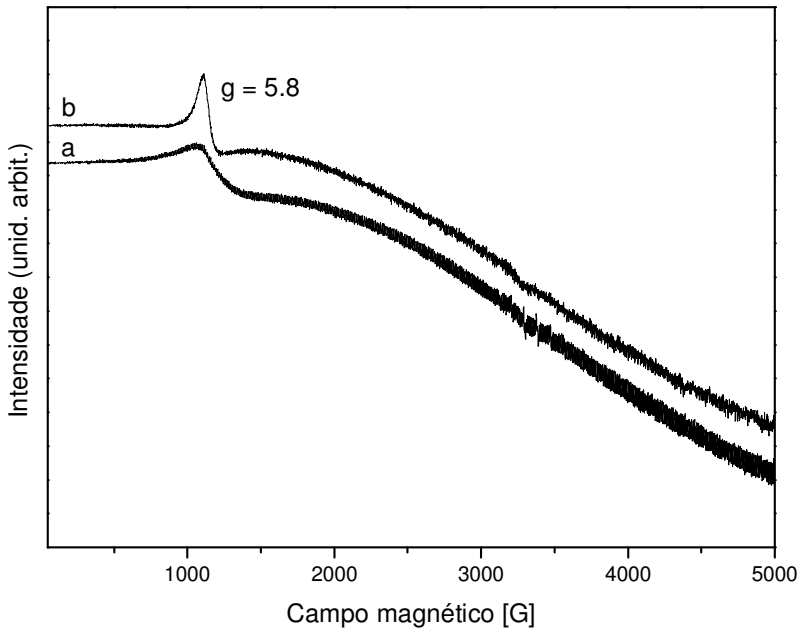

Figura 17: Espectros de ressonância paramagnética eletrônica da ferroporfirina $[Fe(TDFSPP)H_4]Cl$: a) amostra sólida e b) após a parcial solubilização em uma solução acidificada de acetonitrila:diclorometano. Espectros registrados à 77 K.

A Figura 17a em comparação com a 17b mostra que, mesmo no estado sólido, a ferroporfirina já parece estar agregada ou dimerizada, visto que após ser parcialmente dissolvida no solvente orgânico e acidificada houve a intensificação do sinal referente à espécie ferro (III) spin alto nas vizinhanças de g = 6,0. Esta intensificação sugere que na análise do sólido existem espécies silenciosas à técnica de RPE, provavelmente devido à interações antiferromagnéticas entre os centros de Fe(III) do metalomacrocíclicos via pontes μ-oxo. Após acidificação estes dímeros devem ter sido rompidos, levando a um aumento na intensidade do sinal de Fe (III).

A ferroporfirina **FePor-H** foi parcialmente dissolvida em etanol e seu espectro de UV-Vis registrado (Figura 18). Este solvente foi escolhido visto ser ele o solvente utilizado para a imobilização da ferroporfirina na haloisita. Além disso, foi também adquirido um espectro da ferroporfirina na mistura de solventes acetonitrila:diclorometano (1:1, vol:vol) (Figura 19).

Nas duas Figuras, o espectro (a) refere-se ao espectro da ferroporfirina **FePor-H** nos respectivos solventes. Pode ser observado uma banda Soret alargada, com um máximo em 391 nm e um ombro em 409 nm (Figura 18a), ou com um máximo em 421 nm (Figura 19a). O alargamento da banda Soret e principalmente o ombro presente na Figura 8 é indicativo da presença em solução de espécies diméricas [83,84]. Adicionalmente, a banda na região entre 573-576 nm acompanhado de ombro na região de 610 nm presentes nestes espectros também é atribuída à espécies diméricas ou agregadas [84].

Após a análise nos dois solventes, foi realizada a acidificação das soluções pela adição de pequena quantidade de solução diluída de ácido clorídrico, com o intuito de destruir as espécies diméricas, levando a formação unicamente de espécies monoméricas em solução (Figuras 18b e 19b).

Para as duas Figuras foi observado uma banda mais intensa na região de 506 nm e o decréscimo na intensidade da banda na região entre 573-576 nm. Além disso, foi observada a intensificação da banda Soret um deslocamento hipsocrômico (para a região de menor comprimento de onda). Tal comportamento também era esperado se considerado que houve um aumento das espécies monoméricas em solução [83,84].

Tanto os resultados da ressonância paramagnética eletrônica quanto da espectroscopia eletrônica no UV-Vis confirmam que a ferroporfirina **FePor-H**, contendo os íon H^+ como contra-íon, possui uma tendência para a formação de espécies diméricas ou agregadas e, consequentemente, tende a apresentar menores rendimentos catalíticos se comparado a **FePor-Na** utilizada no trabalho publicado em 2008 [8].

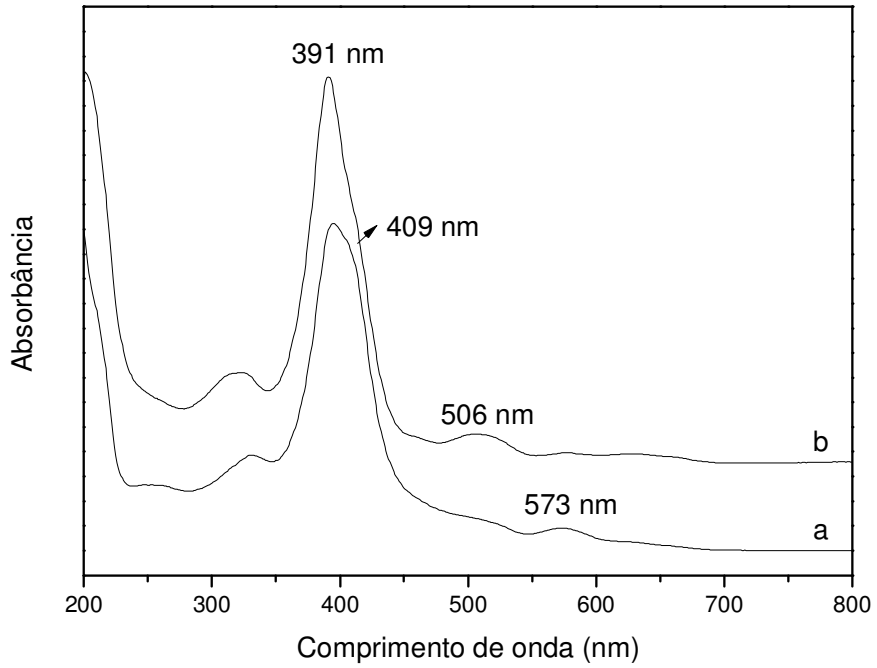

Figura 18: Espectroscopia UV-Vis em etanol da ferroporfirina **FePor-H:** a) antes da adição de ácido e b) com a adição de gotas de uma solução diluída de ácido clorídrico.

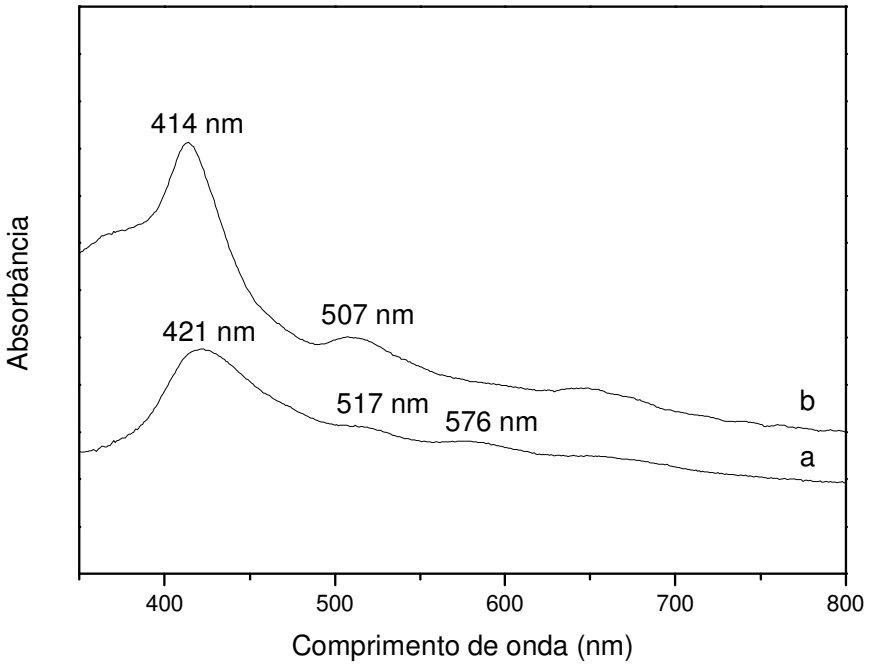

Figura 19: Espectroscopia UV-Vis na mistura de solventes acetonitrila:diclorometano (1:1, vol:vol) da ferroporfirina **FePor-H:** a) antes da adição de ácido e b) com a adição de gotas de uma solução diluída de ácido clorídrico.

O sólido **Fe-Halo** relatado na Parte 2 deste capítulo, que foi preparado pela imobilização da ferroporfirina em haloisita, também apresenta resultados catalíticos em reações de oxidação inferiores aos obtidos para o sólido resultante da imobilização da ferroporfirina em haloisita e publicado em 2008 [8].

As espécies diméricas ou agregadas presentes na **FePor-H** relatadas neste capítulo podem ter sido imobilizadas conjuntamente com às espécies monoméricas e contribuíram para a queda nos rendimentos de catálise [84].

Adicionalmente, a preparação do catalisador também sofreu uma pequena alteração nos trabalhos relatados neste capítulo em comparação com o catalisador preparado no trabalho anterior e publicado na referência 8: o processo de imobilização adotado neste trabalho foi realizado utilizando o etanol como solvente, em substituição ao metanol, utilizado no trabalho anterior. Esta troca de solventes foi planejada devido ao esforço do grupo em buscar o uso de solventes menos tóxicos e de fontes renováveis [85].

Apesar da queda nos rendimentos em comparação ao trabalho anterior, os rendimentos reportados no atual trabalho são bastante promissores.

2.4. Investigação da atividade catalítica do sólido Mn-Halo frente à degradação do corante orgânico Verde Brilhante

Paralelamente a investigação da atividade catalítica de oxidação do catalisador **FeMn-Halo** na oxidação de substratos orgânicos, foi realizada a investigação do sólido obtido na interação da manganesporfirina e o argilomineral haloisita (**Mn-Halo** – já caracterizado anteriormente neste Capítulo) como catalisador da reação de degradação oxidativa do corante catiônico Verde Brilhante (VB) utilizando H_2O_2 como oxidante.

O corante catiônico VB foi escolhido novamente pela tendência de ter uma pequena adsorção na superfície da haloisita, pois se espera que alguns dos sítios disponíveis para adsorção de um composto com carga positiva já estejam ocupados pela manganesporfirina catiônica.

A análise cinética dos dados de reação foi realizada conforme descrito na sessão de Materiais e Métodos e no Capítulo 1 – Parte 2 – Item 2.3, com o trabalho das ferroporfirinas imobilizadas em óxido de zinco (**ZnO**). Para o trabalho reportado neste Item, as reações foram investigadas na ausência de luz ambiente.

Todas as condições investigadas para a reação de degradação do corante VB estão expressas na Tabela 12, bem como as constantes de pseudo-primeira ordem

obtidas para as reações catalisadas e para as reações controle (utilizando apenas H_2O_2 ou a haloisita natural).

Tabela 12: Resultados da reação de oxidação do corante VB por H_2O_2 utilizando o catalisador **Mn-Halo** na ausência de luz ambiente.

Proporção[1]	Reação	Sólido	k'^{2} / x 10^{-4}	k'/k'_{b1}[3]	k'/k'_{b2}[4]
	46	H_2O_2	0,55 ± 0,05	-	-
1:5000:10	47	Haloisita	1,1 ± 0,1	2,0	-
	48	**Mn-Halo**	3,2 ± 0,2	5,8	2,9
	49	H_2O_2	0,088 ± 0,009	-	-
1:5000:50	50	Haloisita	0,9 ± 0,3	10,2	-
	51	**Mn-Halo**	2,1 ± 0,2	23,9	2,3
	52	H_2O_2	0,019 ± 0,007	-	-
1:5000:100	53	Haloisita	0,1 ± 0,02	5,3	-
	54	**Mn-Halo**	0,15 ± 0,01	7,9	1,5

[1]Condições de reação: relação em quantidade de matéria1:X:5000 (catalisador:corante:oxidante), T = 25 °C. [2]Constante de pseudo-primeira ordem em s^{-1}; [3]Relação entre as constantes da reação catalisada com a reação controle 1 (apenas H_2O_2); [4]Relação entre as constantes da reação catalisada com a reação controle 2 (apenas o suporte sem a manganês porfirina).

Em todas as condições analisadas são observados valores de constante de velocidade maiores para as reações catalisadas (Reações 48, 51 e 54) em relação às reações controle, utilizando apenas o oxidante H_2O_2 (Reações 46, 49 e 52) ou a haloisita natural na presença do oxidante (Reações 47, 50 e 53).

Quando são comparadas as constantes de velocidade das reações catalisadas em relação às reações controle (colunas 5 e 6, Tabela 12), podem ser avaliados quantitativamente os aumentos nas constantes de velocidade das reações.

Quando o suporte haloisita natural é utilizado como catalisador, observa-se um ganho na relação entre as constantes de reação que chega ao valor máximo de 10,2 vezes (Reação 50), ao passo que quando o sólido **Mn-Halo** é utilizado, o ganho máximo passa a ser de 23,9 vezes (Reação 51) em relação à reação utilizando apenas o oxidante, sendo que, comparando especificamente estas duas reações (Reação 5 e 6) ocorre um aumento de 2,3 vezes para a reação utilizando o catalisador suportado em relação à reação empregando o argilomineral natural.

O maior ganho entre a razão das constantes de velocidade, levando em consideração a reação utilizando o catalisador **Mn-Halo** e a haloisita pura, ocorre na comparação entre as Reações 47 e 48, com um aumento de 2,9 vezes.

Ao se comparar os valores de $\mathbf{k'/k'_{b1}}$ nas diferentes relações de quantidade de matéria de reagentes, observa-se que um maior ganho catalítico (em relação à reação controle utilizando apenas o H_2O_2) ocorre nas reações na proporção 1:5000:50, tanto para a haloisita pura quanto para o sólido **Mn-Halo**. Sendo assim pode-se concluir que esta condição de relação de quantidade de matéria parece ser mais adequada para os catalisadores aqui estudados [88].

A reação de reutilização do catalisador **Mn-Halo** na reação de degradação do corante VB foi realizada na condição 1:5000:10 (relativo à Reação 48). Todavia, o resultado obtido para a constante de velocidade k' foi de apenas 1,2 x 10^{-5} s^{-1}, um valor inferior ao da reação controle utilizando apenas peróxido de hidrogênio. Este resultado sugere que está ocorrendo uma inativação das moléculas de catalisador na reação de reutilização, como sugerido pelos resultados catalíticos empregando o sólido **FeMn-Halo** nas reações de oxidação dos alcanos (Tabelas 10 e 11). Além disso, uma outra possibilidade que pode ser racionalizada a respeito desta queda de rendimento do catalisador no seu primeiro reuso é a possibilidade da passivação da superfície da haloisita com o corante orgânico catiônico VB.

A Figura 20 apresenta um exemplo da reação de oxidação do corante VB, com o catalisador **Mn-Halo** na proporção 1:5000:50. Nesta Figura é observado o decaimento da intensidade da principal banda do composto em 625 nm além das intensidades das bandas secundárias em 425 e 318 nm.

Além disso, no decorrer da reação, uma nova banda em 374 nm surge, atribuída à subprodutos de degradação do corante [89]. Em todas as reações efetuadas esta banda foi observada, indicando que provavelmente não há a total mineralização do corante VB aos produtos CO_2 e H_2O nas reações catalíticas aqui investigadas, o que seria um ideal de reação catalítica de degradação de corantes [90]. Entretanto, parece ocorrer uma parcial degradação da molécula orgânica do corante a uma espécie incolor, visto que é observado o total descoramento da solução de corante para esta condição de reação e também para as demais investigadas.

Deste modo, as reações realizadas podem ser denominadas como reações de degradação parcial, ou mais corretamente, passarão a ser referenciadas como reações de descoramento do corante VB.

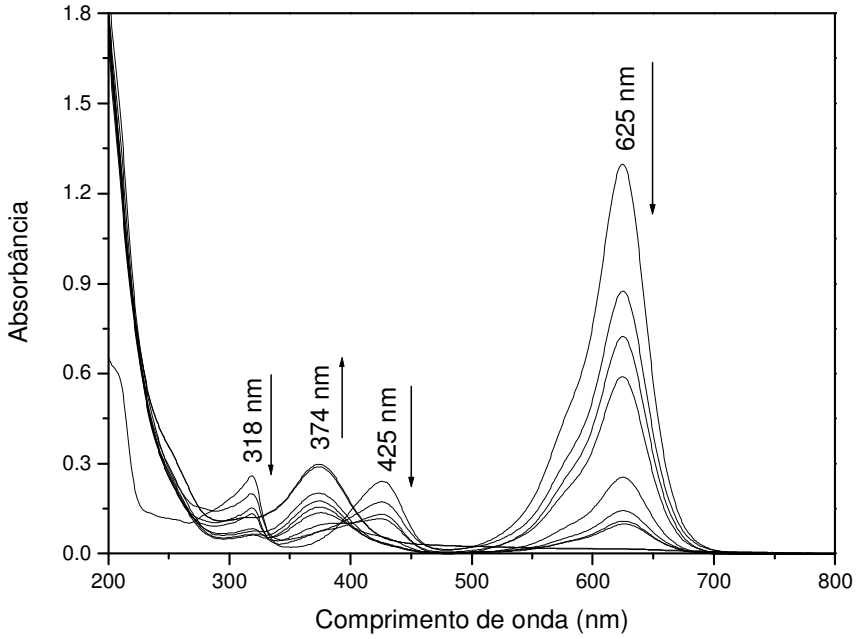

Figura 20: Reação de descoramento do corante VB utilizando H_2O_2 como oxidante e o catalisador **Mn-Halo** na proporção em quantidade de matéria 1:5000:50 (catalisador:H_2O_2:VB).

A eficácia do sólido **Mn-Halo** como catalisador para este tipo de reação, não somente gerando um melhor valor da constante de velocidade, mas contribuindo efetivamente para realizar a reação de descoramento da solução de corante VB nas condições investigadas pode ser comprovada pela análise específica da quantidade de descoramento da solução de reação após o tempo de 24 horas (Figura 21).

Na Figura 21 nota-se que para as três condições de relação de quantidade de matéria investigadas neste trabalho o catalisador **Mn-Halo** leva à praticamente 100 % do descoramento da solução, fato que não é alcançado pelas reações controle, com exceção do H_2O_2 na condição 1:5000:10, nas demais reações os valores obtidos são significativamente inferiores ao da reação catalisada por **Mn-Halo**.

Os resultados de descoramento do corante VB são interessantes se for levado em consideração que as reações são realizadas em temperatura ambiente, solução aquosa de pH neutro e que o sólido catalisador parece não decompor intensamente o H_2O_2. Todavia, se estes resultados forem comparados com os obtidos pelas ferroporfirinas imobilizadas no **ZnO** (Capítulo 1 – Parte 2 – Item 2.3) pode-se verificar que eles bastante inferiores, tal diferença pode ser atribuída a natureza do suporte utilizado na imobilização e ao tipo da metaloporfirina empregada, sendo a manganesporfirina imobilizada no sólido

Mn-Halo de primeira geração [55], que tende a apresentar um menor rendimento catalítico do que as ferroporfirinas de segunda geração.

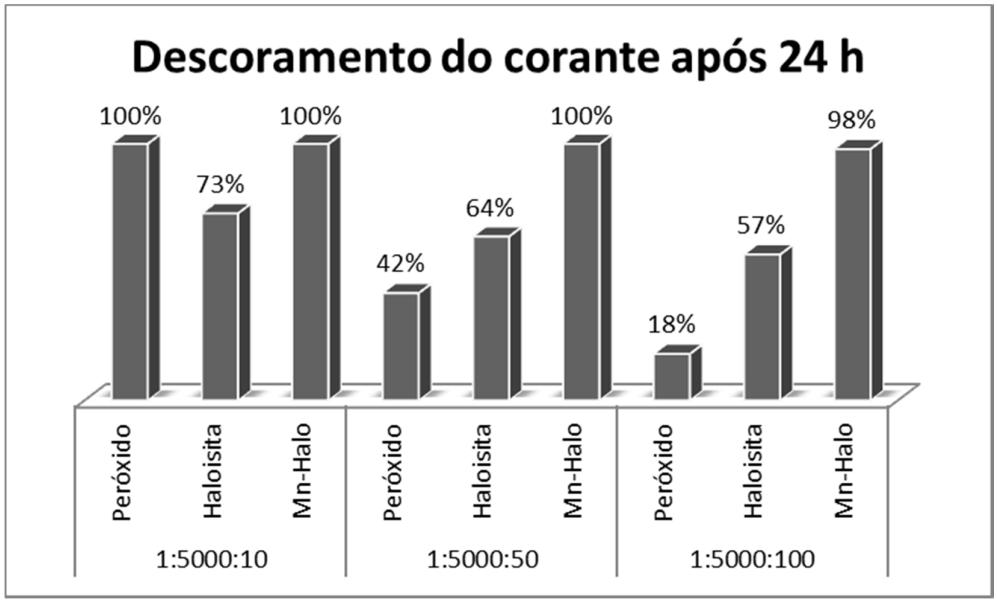

Figura 21: Comparação entre o total de descoramento das soluções de VB nas condições investigadas após 24 horas de reação.

3. Considerações finais: Capítulo 2 – Parte 2

De forma inédita, duas diferentes metaloporfirinas foram imobilizadas em um mesmo argilomineral natural, a haloisita tubular.

A imobilização da ferroporfirina aniônica de segunda geração [Fe(TDFSPP)] e da manganesporfirina catiônica de primeira geração [Mn(TMPyP)] foi realizada através da utilização de um sistema sob pressão, já empregado com sucesso na imobilização de metaloporfirinas na haloisita natural [8]. A interação dos complexos carregados com o argilomineral torna-se possível devido à presença de resíduos de cargas positivas e negativas nas bordas dos nanotubos da haloisita e de resíduos de cargas negativas na superfície destes mesmos nanotubos. O sólido contendo as duas metaloporfirinas imobilizadas (**FeMn-Halo**) foi caracterizado por difratometria de raios X, espectroscopia de infravermelho, análise de área superficial e espectroscopia UV-Vis de sólido, esta última análise confirmou a imobilização dos complexos no argilomineral pela presença das bandas Soret características de cada metaloporfirina.

O composto **FeMn-Halo** foi investigado como catalisador na reação de epoxidação do ciclooctено e dos alcanos cicloexano e *n*-heptano. Para o alceno, um rendimento bastante elevado foi obtido, inclusive nas reações de reutilização do catalisador. No caso do cicloexano, um rendimento bastante considerável para a produção de cicloexanol e cicloexanona foi encontrado, sendo que inclusive foi verificado um efeito cooperativo entre as duas metaloporfirinas, com uma melhora significativa no resultado obtido se comparado ao dos complexos em reação homogênea ou ao dos complexos imobilizados separadamente no suporte haloisita, onde não se verificou apenas um somatório dos resultados, mas sim um efetivo incremento no potencial catalítico do composto sintetizado. Para o alcano linear, o efeito cooperativo não foi observado, devido provavelmente à baixa atividade desempenhada pela manganesporfirina de primeira geração na oxidação deste substrato. Nas reações de reutilização do catalisador para os alcanos, foi verificada uma queda constante nos rendimentos, atribuída à desativação de moléculas de catalisador ocasionadas pelo ambiente mais inerte de oxidação se comparado com a epoxidação do alceno.

O presente trabalho traz um avanço na pesquisa com metaloporfirinas imobilizadas, sendo que, dependendo de quais metaloporfirinas forem imobilizadas na mesma haloisita, os catalisadores sintetizados poderão ser utilizados em diversas reações, como, por exemplo, de oxidação, de redução, de degradação de poluentes orgânicos, de corantes, dentre outras, ou até mesmo criar um catalisador que pode efetuar reações distintas em uma sequência de experimentos, como uma oxidação em uma parte do substrato e uma reação de adição em outra parte.

O trabalho foi publicado em revista de circulação internacional [86] e uma patente também foi submetida envolvendo a imobilização das duas espécies porfirínicas no mesmo suporte [87].

Os resultados catalíticos da ferroporfirina [Fe(TDFSPP)] apresentaram uma queda em comparação à mesma metaloporfirina utilizada em catálise homogênea e heterogênea em um trabalho anterior [8], similar ao apresentado aqui, porém apenas com a ferroporfirina imobilizada. A metaloporfirina utilizada no atual trabalho apresenta contra-íon H^+, ao passo que a ferroporfirina utilizada no trabalho anterior apresentava contra-íons Na^+. O contra-íon H^+ favorece a formação de espécies diméricas ou agregadas da ferroporfirina, gerando a queda nos rendimentos catalíticos tanto no sistema homogêneo quanto no heterogêneo. Todavia, mesmo com a presença dos dímeros e agregados, os resultados catalíticos obtidos apresentaram valores consideráveis.

O sólido **Mn-Halo** foi investigado como catalisador na reação de catálise heterogênea de oxidação do corante Verde Brilhante utilizando uma solução de peróxido de hidrogênio como oxidante. Nestas reações foram obtidas razões entre as constantes

de velocidade da reação catalisada e a reação controle até 23,9 vezes maiores. Observou-se total descoramento das soluções nas condições investigadas utilizando o catalisador sintetizado, sendo que as reações apresentam as vantagens de serem realizadas em temperatura ambiente, solução aquosa de pH neutro e que o sólido parece não decompor intensamente o H_2O_2. Todavia, o resultado de reutilização do catalisador não foi promissor, com uma queda significativa no resultado de catálise, devido provavelmente à passivação da superfície da haloisita pelo corante catiônico VB.

Referências bibliográficas – Capítulo 2

[1] A.C.V. Coelho, P.S. Santos, H.S. Santos, Quim. Nova 30 (2007) 146-152.

[2] F. Wypych, Chemical Modification of Clay Surfaces. Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Second Edition. Taylor and Francis: New York, (2007) 1256-1272.

[3] D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, F.A. Armstrong, Química Inorgânica, 4ª edição, Ed. Bookman, (2008) 360.

[4] A.C.V. Coelho, P.S. Santos, H.S. Santos, Quim. Nova 30 (2007) 1282-1294.

[5] J.E. Gardolinski, H.P.M. Filho, F. Wypych, Quim. Nova 26 (2003) 30-35.

[6] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi, B. Delvaux, Clay Miner. 40 (2005) 383-426.

[7] S. Nakagaki, G.S. Machado, M. Halma, A.A.S. Marangon, K A.D.F. Castro, N. Mattoso, F. Wypych, J. Catal. 242 (2006) 110-117.

[8] G.S. Machado, K.A.D.F. Castro, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Mol. Catal. A: Chem. 283 (2008) 99-107.

[9] I.D. Roberson, R.A. Eggleton, Clays Clay Miner. 39 (1991) 113-126.

[10] B. Singh, R.J. Gilkes, Clays Clay Miner. 40 (1992) 212-229.

[11] I. Bobos, J. Duplay, J. Rocha, C. Gomes, Clays Clay Miner. 49 (2001) 596-607.

[12] G. Tari, I. Bobos, C.S.F. Gomes, J.M.F. Ferreira, J. Coll. Inter. Sci., 210 (1999) 360-366.

[13] J. E. Gardolinski, F. Wypych, M.P. Cantão, Quim. Nova. 24 (2001) 761-767.

[14] http://www.imerys-ceramics.com e http://www.minerals.co.nz/html/main_topics resources_for_schools/industrial_minerals/indmin_cs_halloysite.html, acessados em 05 de abril de 2013.

[15] R.L. Brathwaite, A.B. Christie, K. Faure, M.G. Townsend, S. Terlesk, Miner. Deposita 47 (2012) 897-910.

[16] P. Berthier, Annales de Chimie et Physique 32 (1826) 332-335.

[17] R. Romero, M. Robert, F. Elsass, C. Garcia, Clay Minerals 27 (1992) 35-46.

[18] Exxon Research Engineering Company, US Patent, Synthetic halloysites as hydrocarbon conversion catalysts, (1974).
[19] T.J. Rong, J.K. Xiao, Mat. Letters 57 (2002) 297-301.
[20] R. Kamble, M. Ghag, S. Gaikawad, B.K. Panda, J. Adv. Scient. Res. 3 (2012) 25-29.
[21] D. Rawtani, Y.K. Agrawal, Rev. Adv. Mater. Sci. 30 (2012) 282-295.
[22] M. Du, B. Guo, D. Jia, European Polymer Journal 42 (2006) 1362-1369.
[23] K. Okada, H. Kamashima, Y. Saito, S. Hayashi, A. Yasumori, J. Mater. Chem. 5 (1995) 1241-1244.
[24] K. Okada, T. Tomita, A. Yasumori, J. Mater. Chem. 8 (1998) 2863-2867.
[25] L.R.D. Silva, L.C. Garla, Quim. Nova 22 (1999) 169-174.
[26] H.J. Percival, J.F. Duncan, P.K. Foster, J. Am. Ceram. Soc. 57 (1974) 57-61.
[27] H. Wang, H. Li, F. Yan, Colloids Surf., A 268 (2005) 1-6.
[28] H.S. Santos, P. Kiyohara, A.C.V. Coelho, P.S. Santos, Ceram. 52 (2006) 125-137.
[29] B. Braggs, D. Fornasiero, J. Ralston, R.S. Smart, Clay Clay Miner. 42 (1994) 123-136.
[30] G.S. Machado, K.A.D.F. Castro, O.J. Lima, E.J. Nassar, K.J. Ciuffi, S. Nakagaki, Colloids Surf., A 349 (2009) 162-169.
[31] K. Okada, T. Tomita, Y. Kameshima, Y. Atsuo, K.J.D. Mackenzie, J. Mater. Chem. 9 (1999) 1307-1312.
[32] G.J. Churchman, B.K.G. Theng, Clay Miner. 19 (1984) 161-175.
[33] W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman, Minerais Constituintes das Rochas – Uma Introdução, Calouste Gulbenkian (1981).
[34] T. Xu, W. Han, J.Z. Chen, Z. Li, T. Zou, Appl. Clay Sci. 45 (2009) 201-205.
[35] L. Zatta, J.E.F.C. Gardolinski, F. Wypych, Appl. Clay Sci. 51 (2011) 165-169.
[36] P. Adamo, P. Violante, M. J. Wilson, Geoderma 99 (2001) 295-316.
[37] L. Bi, J.Y. Feng, J. Lumin. 121 (2006) 95-101.
[38] G.S. Machado, F. Wypych, S. Nakagaki, Appl. Catal., A 413-414 (2012) 94-102.
[39] M.E.F. Gandini, C.R. Neri, F.S. Vinhado, T.S. Minorin, O.R. Nascimento, O.A. Serra, Y. Iamamoto, J. Braz. Chem. Soc. 19 (2008) 344-351.
[40] M. Ghiaci, F. Molaie, M.E. Sedaghat, N. Dorostkar, Catal. Commun. 11 (2010) 694-699.
[41] G.S. Machado, G.G.C. Arízaga, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Catal. 274 (2010) 130-141.
[42] M. Gouterman, J. Mol. Spectrosc. 6 (1961) 138-163.
[43] W.W. Kalisch, M.O. Senge, Tetra. Letters 37 (1996) 1183-1186.
[44] S. Bonnet, C. Forano, A. de Roy, J. P. Besse, Chem. Mater. 8 (1996) 1962-1968.
[45] M. Liu, B. Guo, M. Du, D. Jia, Appl. Phys. A 88 (2007) 391-395.

[46] S.B. Ramírez, E.V.R. Fernández, J.S. Albero, A.S. Escribano, M.M.P. Blas, A.F. Montiel, Microporous Mesoporous Mat. 120 (2009) 132-140.

[47] G. Huang, S. Liu, Y. Guo, A. Wang, J. Luo, C. Cai, Appl. Catal., A 358 (2009) 173-179.

[48] H. Cheng, Q. Liu, J. Yang, J. Zhang, R.L. Frost, Thermochim. Acta 511 (2010) 124-128.

[49] J.T. Groves, T.E. Nemo, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 5786-5791.

[50] F. Bedioui, Coord. Chem. Rev. 144 (1995) 39-68.

[51] D. Mansuy, C. R. Chim. 10 (2007) 392-413.

[52] 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, Colloids Surf., A 275 (2006) 27-35.

[53] T. Punniyamurthy, S. Velusamy, J. Iqbal, Chem. Rev. 105 (2005) 2329-2364.

[54] F.G. Doro, J.R.L. Smith, A.G. Ferreira, M.D. Assis, J. Mol. Catal. A: Chem. 164 (2000) 97-108.

[55] D. Dolphin, T.G. Traylor, L.Y. Xie, Acc. Chem. Res. 30 (1997) 251-259.

[56] J.T. Groves, J. Inorg. Biochem. 100 (2006) 434-447.

[57] M.A. Martinez-Lorente, P. Battioni, W. Klemiss, J.F. Bartoli, D. Mansuy, J. Mol. Catal. A: Chem. 113 (1996) 343-353.

[58] F. Wypych, A. Bail, M. Halma, S. Nakagaki, J. Catal. 234 (2005) 431-437.

[59] J.M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell, Acc. Chem. Res. 34 (2001) 191-200.

[60] G.S. Machado, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Colloid Interface Sci. 377 (2012) 379-386.

[61] Y. Iamamoto, K.J. Ciuffi, H.C. Sacco, L.S. Iwamoto, O.R. Nascimento, C.M.C. Prado, J. Mol. Catal. A: Chem. 116 (1997) 405-420.

[62] S. Nakagaki, K.A.D.F. Castro, G.S. Machado, M. Halma, S.M. Drechsel, F. Wypych, J. Braz. Chem. Soc. 17 (2006) 1672-1678.

[63] J.P. Collman, H. Tanaka, R.T. Hembre, J.I. Brauman, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 3689-3692.

[64] R.A. Sheldon, M. Wallau, I.W. C.E. Arends, U. Schuchardt, Acc. Chem. Res. 31 (1998) 485-493.

[65] B.R. Cook, T.J. Reinert, K.S. Suslick, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 7281-7286.

[66] R. Davydov, T.M. Makris, V. Kofman, D.E. Werst, S.G. Sligar, B.M. Hoffman, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 1403-1415.

[67] P. Bhyrappa, J.K. Young, J.S. Moore, K.S. Suslick, J. Mol. Catal. A, Chem. 113 (1996) 109-116.

[68] G.M. Ucoski, K.A.D.F. Castro, K.J. Ciuffi, G.P. Ricci, J.A. Marques, F.S. Nunes, S. Nakagaki, Appl. Catal., A 404 (2011) 120-128.

[69] G.S. Machado, F. Wypych, K.J. Ciuffi, O.J. Lima, S. Nakagaki, Catal. Sci. Technol., 3 (2013) 1094-1101.

[70] S. Nakagaki, F. Wypych, G.S. Machado, Processo de síntese de um sólido baseado na imobilização de duas diferentes metaloporfirinas no argilomineral haloisita e uso na catálise heterogênea de reações diversas. Patente requerida, (2012).

[71] B.K.G. Theng, M. Russel, G.J. Churchman, R.L. Parfitt, Clays Clay Miner. 30 (1982) 143-149.

[72] K. Itami, H. Fujitani, Colloids Surf., A 265 (2005) 55-63.

[73] X. Li, Y. Cheng, S. Kang, J. Mu, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 6705-6709.

[74] A. Čeklovský, A. Czímerová, M. Pentrák, J. Bujdák, J. Colloid Interface Sci. 324 (2008) 240-245.

[75] M. Mukherjee, A.R. Ray, J. Mol. Catal. A: Chem. 266 (2007) 207-214.

[76] G.M. Ucoski, F.S. Nunes, G.F. Silva, Y.M. Idemori, S. Nakagaki, Appl. Catal., A 459 (2013) 121-130.

[77] A.W. van der Made, J.W.H. Smeets, R.J.M. Nolte, W. Drenth, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1983) 1204-1206.

[78] R.A. Sheldon, J. Chem. Tech. Biotechnol. 68 (1997) 381-388.

[79] 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) 189-200.

[80] S. Nakagaki, C.R. Xavier, A.J. Wosniak, A.S. Mangrich, F. Wypych, M.P. Cantão, I. Denicolo, L.T. Kubota, Colloids Surf., A 168 (2000) 261-276.

[81] G.D. Luca, A. Romeo, L.M. Scolaro, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 7309-7315.

[82] F. D'Souza, G.R. Deviprasad, M.E. Zandler, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1977) 3699-3703.

[83] S.C.M. Gandini, V.E. Yushmanov, M. Tabak, J. Inorg. Biochem. 85 (2001) 263-277.

[84] C. Taviot-Gueho, M. Halma, K. Charradi, C. Forano, C. Mousty, New J. Chem. 35 (2011) 1898-1905.

[85] P.T. Anastas, L.B. Bartlett, M.M. Kirchhoff, T.C. Williamson, Catal. Today 55 (2000) 11-22.

[86] G.S. Machado, G.M. Ucoski, O.J. Lima, K.J. Ciuffi F. Wypych, S. Nakagaki, Appl. Catal., A, 460-461 (2013) 124-131.

[87] S. Nakagaki, F. Wypych, G.S. Machado, Processo de síntese de um sólido baseado na imobilização de duas diferentes metaloporfirinas no argilomineral haloisita e uso na catálise heterogênea de reações diversas. Patente requerida, (2012).

[88] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 77 (2003) 65-82.

[89] J. Gao, J. Yu, Y. Li, X. He, L. Bo, L. Pu, W. Yang, Q. Lu, Z. Yang, J. Hazardous Mat. B137 (2006) 431-436.

[90] M. Catanho, G.R.P. Malpass, A.J. Motheo, Quim. Nova 29 (2006) 983-989.

Conclusões finais

O trabalho de tese atingiu seu objetivo principal de planejar, sintetizar e caracterizar diferentes sólidos baseados na imobilização de ferroporfirinas e manganesporfirina aniônicas em diferentes suportes inorgânicos, como os hidroxissais lamelares e o argilomineral haloisita. Estes sólidos foram empregados com sucesso na catálise heterogênea de oxidação de substratos orgânicos (cicloocteno, cicloexano e *n*-heptano), utilizando como oxidante o iodosilbenzeno, e na catálise heterogênea de degradação oxidativa/descoramento do corante orgânico Verde Brilhante (VB), utilizando como oxidante o peróxido de hidrogênio. De modo geral, os catalisadores preparados apresentaram boa atividade catalítica na oxidação dos substratos orgânicos, com seletividade para a produção do álcool no caso dos alcanos, além de conduzirem ao total descoramento das soluções do corante VB nas condições investigadas.

O hidroxicloreto de zinco (**HCZ**) foi sintetizado com sucesso e utilizado na imobilização de uma família de ferroporfirinas aniônicas e, diferentemente do observado quando as mesmas ferroporfirinas foram imobilizadas no hidroxinitrato de zinco (**HNZ**) (trabalho de mestrado), a seletividade na catálise de oxidação do cicloexano está totalmente direcionada para a produção do álcool, ao passo que para o **HNZ** a seletividade estava voltada para a produção da cicloexanona. As estruturas dos hidroxissais são bastante similares, mas com a diferença de que o cloreto está coordenado à lamela e o nitrato livre, tal mudança gerou possibilidades distintas de imobilização dos complexos porfirínicos e alterou o mecanismo da reação catalítica, favorecendo a produção de um produto em detrimento do outro. Este exemplo é muito interessante, pois somente com o uso de dois hidroxissais de zinco similares, resultados inusitados foram alcançados, isto cria grandes perspectivas acerca do uso de outros hidroxissais lamelares como suporte para metaloporfirinas e posterior utilização em reações catalíticas.

Os hidroxissais lamelares também podem ser empregados com sucesso na obtenção de óxidos metálicos de grande pureza, por um procedimento simples de decomposição hidrotérmica. Na presente tese, o óxido de zinco (**ZnO**) foi obtido pela decomposição hidrotérmica do **HNZ** e utilizado para a imobilização de ferroporfirinas aniônicas. Os sólidos obtidos foram investigados com sucesso na oxidação de diferentes substratos orgânicos, com bons rendimentos e possibilidade de reuso, e empregados na reação de descoramento do corante orgânico VB, onde foram obtidos resultados bastante satisfatórios, com ganhos reais nas razões entre os valores de k' das reações catalisadas

com as ferroporfirinas suportadas em relação à reação controle utilizando apenas o oxidante peróxido de hidrogênio de até aproximadamente 90 vezes, e de até aproximadamente 7 vezes em relação à reação controle com o **ZnO** puro como catalisador.

Adicionalmente, um hidroxissal de cobalto, o hidroxinitrato de cobalto, foi sintetizado, caracterizado e utilizado com sucesso na degradação oxidativa (descoramento) de soluções do corante orgânico VB, levando à grande perda de cor da solução, sendo que os resultados indicam um mecanismo de degradação via "oxidação úmida catalítica" ("Catalytic wet oxidation") e os resultados de caracterização do sólido após o primeiro uso apontam que não existe alteração da estrutura lamelar do composto, permitindo sua futura reutilização. A aplicação de hidroxissais lamelares na degradação de corantes ou poluentes orgânicos é um campo de pesquisa bastante promissor e que apresenta poucos relatos na literatura.

O argilomineral haloisita foi empregado com bastante ênfase neste trabalho, sendo primeiramente testada a possibilidade de imobilização de uma ferroporfirina aniônica em seu derivado calcinado, a meta-haloisita. Paralelamente, também foi investigada a possibilidade de imobilização da mesma ferroporfirina em meta-caulinita, o derivado calcinado da caulinita. Todavia, não ocorreu imobilização significativa da ferroporfirina na meta-caulinita e ocorreu uma imobilização muito baixa quando a meta-haloisita foi utilizada, sendo a imobilização da ordem de 10^{-6} mol de metaloporfirina por grama de suporte. Entretanto, mesmo com a baixa concentração do complexo catalítico na matriz hospedeira, o catalisador obtido apresentou excelente atividade catalítica, com números de *turnover* apreciáveis.

A haloisita natural possui em sua estrutura resíduos de carga negativos na superfície dos nanotubos oriundos da substituição de átomos de Si^{4+} por Fe^{3+}, além de resíduos de carga positivos e negativos nas bordas dos nanotubos, que são originados por ligações quebradas e que dependem do pH do meio onde a haloisita está suspensa. Esta possibilidade de, em uma mesma estrutura, estarem presentes cargas positivas e negativas nos fez imaginar que poderíamos imobilizar, no mesmo suporte, duas metaloporfirinas distintas, uma aniônica e outra catiônica. Esta imobilização foi realizada e obtivemos com sucesso a presença de uma ferroporfirina aniônica e uma manganesporfirina catiônica na mesma haloisita. Este sólido foi caracterizado e empregado em reações de oxidação de substratos orgânicos, sendo inclusive observado um efeito cooperativo entre as metaloporfirinas suportadas no caso da catálise de oxidação do cicloexano. A haloisita pode ser empregado na obtenção de sólidos catalisadores que apresentam a vantagem de melhor aproveitar a área superficial do suporte, além de contar com a eficiência de duas metaloporfirinas para uma mesma

catálise. Dependendo da combinação de metaloporfirinas, pode-se utilizar o catalisador obtido em reações de catálise heterogênea de oxidação de diversos substratos orgânicos, reações de degradação de poluentes ambientais, como corantes, pesticidas, fármacos, reações de redução de diferentes substratos, dentre outros usos.

A haloisita natural ainda foi empregada na imobilização de uma manganesporfirina catiônica e o sólido obtido foi investigado como catalisador na reação de descoramento do corante orgânico VB, sendo obtido o total descoramento das soluções do corante nas condições investigadas, além de uma efetiva melhora na velocidade das reações em comparação às reações controle utilizando apenas o peróxido de hidrogênio ou a haloisita pura. A queda no resultado de reutilização do sólido sugere que o composto porfirínico catiônico não impediu a adsorção de algumas moléculas do corante catiônico na superfície da haloisita, gerando uma passivação da superfície, e por consequência, um menor resultado na reação de reutilização.

Tentativas de utilização dos catalisadores aqui sintetizados na reação de oxidação dos substratos orgânicos (cicloocteno, cicloexano e *n*-heptano) utilizando o peróxido de hidrogênio (30 %) foram realizadas, todavia, resultados muito baixos foram obtidos, mesmo com 24 horas de reação, sendo o oxidante ainda mais indicado para uma efetiva oxidação o iodosilbenzeno, apesar de seu baixo apelo ambiental. Todavia, bons sistemas de oxidação do corante orgânico VB foram obtidos com a utilização do peróxido de hidrogênio como oxidante, gerando boas expectativas para o emprego de outros catalisadores contendo metaloporfirinas suportadas para a reação de descoramento do corante VB e de outros corantes de interesse, como o Azul de Metileno.

No que concerne a comparação entre todos os catalisadores reportados neste trabalho de Tese pode-se analisar separadamente a ação de cada um para cada substrato utilizado para a reação de oxidação, e deste modo, pode-se verificar qual apresenta o melhor desempenho. Todos os catalisadores apresentaram rendimentos elevados (na maioria dos casos, acima de 90 %) para a epoxidação do cicloocteno (Tabela 1), todavia, os catalisadores baseados na imobilização de metaloporfirinas no suporte haloisita ou no seu derivado calcinado (meta-haloisita) apresentaram uma melhor capacidade de reuso do que os imobilizados em hidroxissais lamelares ou derivados, indicando uma interação mais efetiva entre os complexos carregados com a superfície da haloisita ou da meta-haloisita, que contribui para que ocorra uma menor lixívia das espécies catalíticas do suporte.

Deve-se ressaltar que para o sólido ferroporfirina-meta-haloisita (**FeMhalo**), a quantidade de matéria do complexo ferroporfirínico por grama do suporte é cerca de 10 vezes menor do que para os demais sólidos, sendo que este composto apresenta-se

como o melhor catalisador dentre todos os reportados nesta Tese para a epoxidação do cicloocteno com bons resultados de reutilização.

Tabela 1: Comparação dos resultados obtidos com os catalisadores preparados na presente Tese e utilizados na reação de epoxidação do cicloocteno.

Catalisador	**Cicloocteno**	
	Eficiência para geração do epóxido	Capacidade de reuso
Ferroporfirinas-**HCZ**	Muito boa	Boa
Ferroporfirinas-**ZnO**	Muito boa	Boa
FeMhalo	*Muito boa*	*Muito boa*
FeMn-Halo	Muito boa	Muito boa

No caso da catálise de oxidação do cicloexano (Tabela 2) pode ser observado que os complexos porfirínicos imobilizados em haloisita ou meta-haloisita apresentaram melhores resultados de eficiência catalítica (melhores rendimentos) do que as metaloporfirinas imobilizadas no **HCZ** ou no **ZnO**, todavia, a eficiência catalítica destes também é bastante relevante.

Os sólidos catalíticos preparados apresentaram boa seletividade para a produção do cicloexanol, sendo que apenas o catalisador contendo as duas metaloporfirinas na haloisita natural (**FeMn-Halo**) apresentou uma seletividade menor para o álcool, pois ocorreu a produção de uma quantidade significativa de cicloexanona. Observando estes dois quesitos, eficiência catalítica e seletividade para formação do cicloexanol, novamente o catalisador **FeMhalo** (ferroporfirina imobilizada em meta-haloisita) se apresentou como o melhor sólido para a reação de oxidação do cicloexano, com a vantagem extra de ser o sólido que possui o menor *loading*. Entretanto, este sólido apresentou apenas uma capacidade mediana para a reação de reutilização, assim como o catalisador **FeMn-Halo** e os sólidos obtidos pela imobilização de ferroporfirinas no **HCZ**. Os sólidos com as ferroporfirinas imobilizadas no **ZnO** apresentaram uma pequena queda na primeira reação de reutilização para a oxidação do cicloexano, mas esta não foi tão significativa quanto nos outros sistemas, indicando que este é o sólido com a melhor capacidade de reuso entre os reportados neste trabalho para a oxidação do cicloexano.

De modo geral, o reuso dos catalisadores na reação de oxidação do alcano cíclico (mais inerte que o alceno cicloocteno) ainda é um grande desafio em nosso trabalho, e a busca por catalisadores ou de ambientes catalisador/suporte que não apresentem quedas nas reações de reutilização persiste.

Tabela 2: Comparação dos resultados obtidos com os catalisadores preparados na presente Tese e utilizados na reação de oxidação do cicloexano.

Catalisador	**Cicloexano**		
	Eficiência catalítica	Seletividade para álcool	Capacidade de reuso
Ferroporfirinas-**HCZ**	Boa	Boa	Regular/Boa
Ferroporfirinas-**ZnO**	Boa	Boa	*Boa*
FeMhalo	*Muito boa*	*Muito boa*	Regular
FeMn-Halo	Muito boa	Regular	Regular

Quando o alcano linear *n*-heptano foi utilizado como substrato para oxidação (Tabela 3) resultados satisfatórios de oxidação foram encontrados para todos os sólidos aqui reportados, com destaque para as ferroporfirinas imobilizadas no **HCZ** e da ferroporfirina suportada na meta-haloisita (**FeMhalo**), que apresentaram praticamente o dobro do rendimento total em comparação com os outros dois sistemas. Além disso, ressalta-se mais uma vez o *loading* menor do catalisador **FeMhalo**, sendo um ponto bastante positivo deste sólido.

A seletividade para a produção do álcool em relação à cetona foi excelente para todos os catalisadores, sendo que em nenhum caso foi detectada a presença de qualquer tipo de heptanona. Nas reações de reutilização dos catalisadores foram verificadas quedas nos rendimentos totais no primeiro reuso para todos os sólidos, sendo esta queda menos significativa para as ferroporfirinas imobilizadas no hidroxissal lamelar ou no **ZnO**, indicando que nestes compostos os complexos porfirínicos, mesmo sofrendo uma pequena lixívia, parecem estar mais protegidos contra a desativação das ferroporfirinas durante o ciclo catalítico.

Assim como observado para o alcano cíclico, a reação de reutilização dos catalisadores para a reação de oxidação do *n*-heptano também continua sendo um desafio para o desenvolvimento de sólidos catalíticos que não apresentem perdas de rendimento no reuso.

Analisando-se todos os quesitos para a oxidação do *n*-heptano verifica-se que os sólidos obtidos na imobilização das ferroporfirinas no **HCZ** apresentaram os melhores desempenhos em comparação aos demais.

Tabela 3: Comparação dos resultados obtidos com os catalisadores preparados na presente Tese e utilizados na reação de oxidação do *n*-heptano.

Catalisador	***n*-Heptano**		
	Eficiência catalítica	Seletividade para álcool	Capacidade de reuso
Ferroporfirinas-**HCZ**	*Muito boa*	Muito boa	*Boa*
Ferroporfirinas-**ZnO**	Boa	Muito boa	*Boa*
FeMhalo	*Muito boa*	Muito boa	Regular
FeMn-Halo	Boa	Muito boa	Regular

No caso da reação de descoramento do corante Verde Brilhante (Tabela 4), pode-se observar que os melhores valores de k' (constante de velocidade) das reações foram obtidos pela ferroporfirinas imobilizadas no **ZnO**, onde provavelmente existe a contribuição tanto do suporte como das ferroporfirinas para a reação de descoramento, sendo este o catalisador mais indicado para realizar este tipo de reação dentre os reportados neste trabalho.

Novamente, as ferroporfirinas imobilizadas no **ZnO** apresentaram a melhor capacidade de descoramento, retirando completamente a cor das soluções de corante em todas as condições investigadas, atingindo quase 100 % de descoramento no menor tempo de reação em comparação com os outros sistemas. Este sólido possivelmente pode ser reutilizado na reação de descoramento do corante VB.

O sólido **Mn-Halo** apresentou uma baixa capacidade de reuso, devido provavelmente a passivação da superfície do catalisador pelo corante VB.

Tabela 4: Comparação dos resultados obtidos com os catalisadores preparados na presente Tese e utilizados na reação de descoramento do corante Verde Brilhante.

Catalisador	Verde Brilhante		
	Eficiência catalítica (bons valores de k')	Capacidade de descoramento	Capacidade de reuso
Ferroporfirinas-**ZnO**	*Muito boa*	*Muito boa*	Possibilidade de reuso
Mn-Halo	Regular	Regular	Muito ruim

De modo geral, os bons resultados na catálise de oxidação de substratos orgânicos apresentados nesta Tese permitem a continuação na pesquisa envolvendo hidroxissais lamelares e o argilomineral haloisita como suporte, bem como na investigação dos sólidos como catalisadores na reação de descoramento de corantes orgânicos.

Um dos desafios, além de conseguir catalisadores reutilizáveis para as reações de oxidação dos alcanos, é aumentar a escala dos processos ("*scale-up*"), principalmente no caso da epoxidação do cicloocteno ou na degradação de corantes orgânicos, visando possibilidades de futuras aplicações comerciais dos compostos sintetizados, com a manutenção da eficiência catalítica observada em escala de laboratório nos processos utilizando uma maior quantidade de catalisador e reagentes.

Anexos

Anexo 1: Tratamento cinético de reações catalíticas.

Anexo 2: Outros trabalhos desenvolvidos durante o doutorado:

Parte 1: Síntese de hidroxinitrato de cobalto e investigação do sólido como catalisador no descoramento de corante orgânico.

Parte 2: Síntese de hidroxinitrato de cobre e óxido de cobre: tentativa de utilização como catalisadores para reações diversas.

Parte 3: Intercalação de dodecilsulfato de sódio em hidroxissais lamelares e tentativas de reações de esfoliação.

Anexo 1

Tratamento cinético de reações catalíticas

1. Cinética química

Basicamente, a cinética química estuda a velocidade das reações químicas, sejam elas catalíticas ou não, e os fatores que a influenciam. A velocidade da reação química indica como a concentração em quantidade de matéria de um produto (aumento) ou de um reagente (decréscimo) varia em um determinado tempo de reação [1].

Seja uma reação química genérica do tipo (Equação 1):

$$xA + yB \leftrightarrow \text{produtos} \qquad \text{(Equação 1)}$$

Para esta reação (Equação 1) pode ser obtida a lei de velocidade (ou lei cinética) como descrita na Equação 2.

$$\text{Velocidade} = k\,[A]^m\,[B]^n \qquad \text{(Equação 2)}$$

Onde,

k é a constante de velocidade da reação (determinada empiricamente), relaciona a velocidade da reação com a concentração dos reagentes ou produtos, sendo bastante útil para que diferentes reações possam ser comparadas,

[A] e [B] são as concentrações em quantidade de matéria dos reagentes A e B,

m e *n* são as ordens da reação química, ou seja, as potências a que estão elevadas as concentrações, e este coeficientes são determinados empiricamente. Para este exemplo, a reação possui ordem *m* em relação ao reagente A e ordem *n* em relação ao reagente B. A ordem total da reação é o resultado do somatório dos expoentes *m* e *n*.

1.1. Lei de velocidade de primeira ordem

As reações de primeira ordem ocorrem quando a velocidade da reação depende apenas da concentração de um reagente [1]. Como em reações do tipo representada na Equação 3.

$$A \xrightarrow{k_1} B \qquad \text{(Equação 3)}$$

Um exemplo deste tipo de reação pode ser observado na Equação 4, onde o tetróxido de dinitrogênio origina o dióxido de nitrogênio, pela via de reação identificada pela constante k_1.

$$N_2O_4(g) \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2NO_2(g) \qquad \text{(Equação 4)}$$

Para esta reação, a velocidade de reação será diretamente proporcional à concentração do reagente A, com uma velocidade expressa por $v = k_1[A]^1$. A lei de velocidade para uma reação de primeira ordem é definida por (Equação 5):

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - k_1 t \qquad \text{(Equação 5)}$$

Onde,

[A] é a concentração da espécie A em um determinado tempo da reação,

$[A]_0$ é a concentração inicial do reagente A,

k_1 é a constante de velocidade da reação de primeira ordem,

t é o tempo de reação.

O gráfico do comportamento do consumo do reagente A com o passar do tempo da reação pode ser observado na Figura 1.

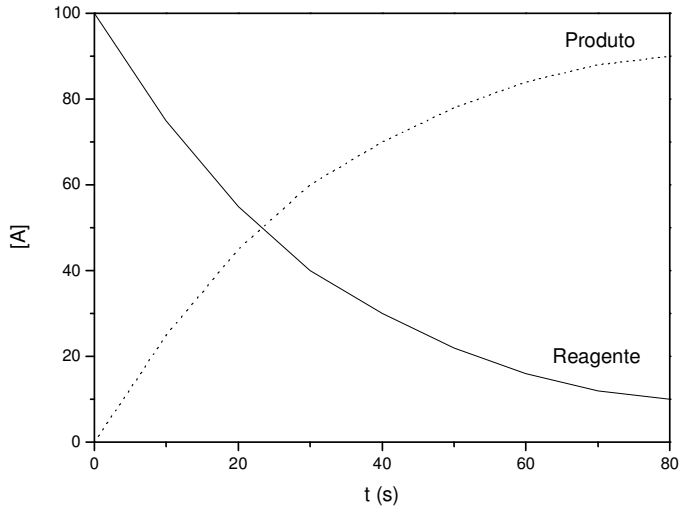

Figura 1: Comportamento do consumo do reagente A durante o processamento de uma reação de primeira ordem, com o aparecimento do produto.

Na Figura 2, utilizando-se a Equação 5, é apresentado um gráfico com resultados simulados para uma determinada reação de primeira ordem, onde é obtida uma linha reta no cruzamento das informações entre o ln [A] em função do tempo (em segundos). O coeficiente angular da curva será o valor para a constante de velocidade k_1, e apresentará unidade de s^{-1}. O coeficiente linear é o valor de ln $[A]_0$.

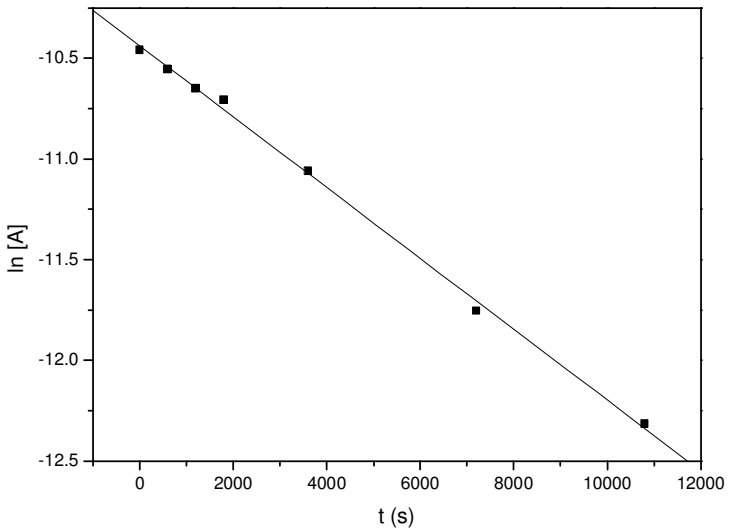

Figura 2: Gráfico ln [A] em função do tempo para uma reação de primeira ordem.

1.2. Lei de velocidade de segunda ordem

As reações de segunda ordem são definidas quando a velocidade de uma reação química é dependente das concentrações de dois reagentes [1]. Exemplos de reações genéricas de segunda ordem podem ser observados nas Equações 6 e 7, quando, respectivamente, dois diferentes reagentes dão origem a um produto ou um mesmo reagente reage estequiometricamente para fornecer o produto.

$$A + B \xrightarrow{k_2} P \qquad \text{(Equação 6)}$$

$$A + A \xrightarrow{k_2} P \qquad \text{(Equação 7)}$$

Um exemplo para a Equação 6 é a formação de ácido iodídrico através da reação entre hidrogênio com iodo, em fase gasosa (Equação 8).

$$H_2(g) + I_2(g) \xrightarrow{k_2} 2HI(g) \qquad \text{(Equação 8)}$$

Para a Equação 7, um exemplo está representado na Equação 4, onde pela via de reação identificada pela constante k_2, dois mols de dióxido de nitrogênio originam um mol de tetróxido de dinitrogênio. Em uma reação deste tipo (Equação 7), com a mesma espécie reagente, e com estequiometria definida, a velocidade da reação será expressa por: $v = k_2[A]^2$. A lei de velocidade para uma reação de segunda ordem será definida por (Equação 9):

$$1/[A] = 1/[A_0] + k_2 t \qquad \text{(Equação 9)}$$

Onde,

[A] é a concentração da espécie A em um determinado tempo da reação,

$[A]_0$ é a concentração inicial do reagente A,

k_2 é a constante de velocidade da reação de segunda ordem,

t é o tempo de reação.

O gráfico do comportamento do consumo do reagente A com o passar do tempo da reação pode ser observado na Figura 3. Em comparação ao consumo do reagente por uma reação de primeira ordem (Figura 1), a velocidade da reação de segunda ordem apresenta um valor significativamente superior.

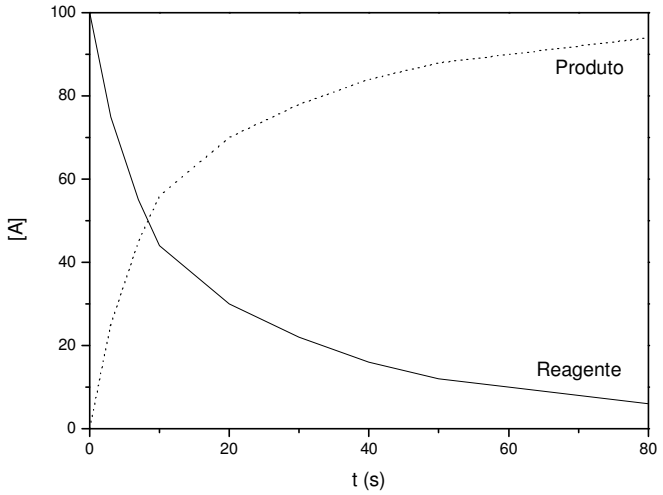

Figura 3: Comportamento do consumo do reagente A durante o processamento de uma reação de segunda ordem, com o aparecimento do produto.

Na Figura 4, através do uso da Equação 9, é representado um gráfico com resultados simulados para uma determinada reação de segunda ordem, onde é obtida uma linha reta no cruzamento das informações entre 1/[A] em função do tempo (em segundos). O coeficiente angular da curva será o valor para a constante de velocidade k_2, e apresentará unidade de L mol^{-1} s^{-1}. O coeficiente linear é o valor de $1/[A]_0$.

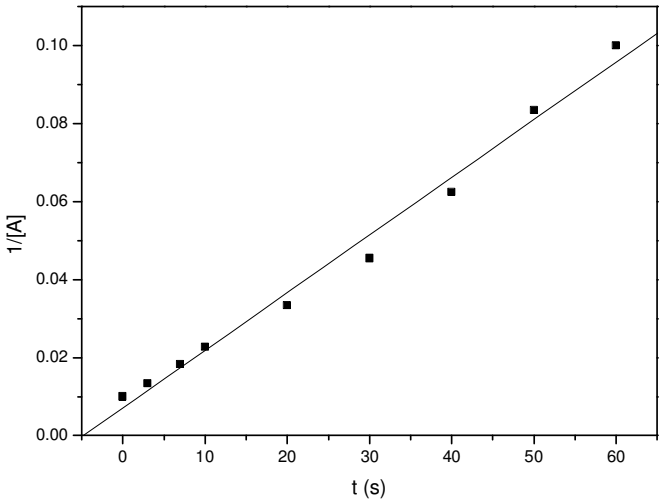

Figura 4: Gráfico 1/[A] em função do tempo para uma reação de segunda ordem.

1.3. Reações de pseudo-primeira ordem

Um caso especial de tratamento cinético pode ser efetuado para reações onde a concentração de um dos reagentes é extremamente superior a do outro, ao invés de classificar tal reação como de segunda ordem, ela é considerada uma reação de pseudo-primeira ordem, como representado na Equação 10.

$$A + B \xrightarrow{k'_1} P \qquad \text{(Equação 10)}$$

Neste tipo de reação, a concentração do reagente B, por exemplo, sendo muito superior ao do reagente A, permanecerá praticamente inalterada durante o processamento da reação, assim, apenas a concentração de A irá limitar a velocidade da reação, sendo que a lei de velocidade para a reação de primeira ordem pode ser adaptada e utilizada neste caso (Equação 11).

$$\ln [A] = [A]_0 - k'_1 t \qquad \text{(Equação 11)}$$

Este tipo de tratamento é bastante utilizado em reações de degradação de poluentes orgânicos, tais como corantes utilizados na indústria têxtil [2,3], tanto por vias de degradação fotocatalítica [2], onde a luz seria o reagente B e permaneceria inalterada durante a reação, onde o poluente (reagente A) é degradado pela ação de um catalisador ativado pela energia fotovoltaica, e tanto por via eletrocatalítica [3], onde a corrente elétrica passa agora a ser o reagente B. Quando outros tipos de oxidantes são utilizados para efetuar tal degradação, como oxigênio molecular ou peróxido de hidrogênio, a concentração destes em solução também é bastante superior à dos poluentes, permitindo assim que um tratamento cinético de pseudo-primeira ordem possa ser empregado.

2. Exemplo de tratamento cinético das reações expressas no trabalho de tese

Como já citado anteriormente, para as reações de pseudo-primeira ordem, pode-se considerar apenas a variação de um dos reagentes (o corante Verde Brilhante - VB) quando a concentração do outro é bastante elevada, permanecendo praticamente inalterada durante o decorrer da reação (o oxidante, peróxido de hidrogênio). Vale a pena ressaltar que todas as leis de velocidade de reação foram deduzidas para uso em sistemas homogêneos, todavia, mesmo quando catalisadores em fase heterogênea são utilizados, como no caso da presente Tese, podem ser efetuadas aproximações para a

utilização do sistema de pseudo-primeira ordem, sem causar grandes alterações ao resultado final [4,5].

Utilizando como exemplo a reação de descoramento do Verde Brilhante pelo catalisador **FeDC-ZnO**, na condição 1:5000:50, na ausência de luz ambiente (Capítulo 1 – Parte 2, Tabela 11, Reação 91).

Para o tratamento cinético foi utilizada a equação $\ln[VB] = \ln[VB]_0 - k't$, sendo conhecida experimentalmente a concentração do corante VB em cada tempo da reação. Os resultados obtidos podem ser verificados na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados da reação de descoramento do corante Verde Brilhante (VB) utilizando o catalisador **FeDC-ZnO**, na condição 1:5000:50 (cataliador:H_2O_2:VB), na ausência de luz ambiente.

Absorbância	Tempo (s)	[VB] (x 10^{-5} mol L^{-1})	Degradação (%)	ln [VB]
		Reação 1		
1,645	0	3,92	0	-10,15
1,479	600	3,52	10,09	-10,25
1,238	1200	2,95	24,74	-10,43
0,954	1800	2,27	42,01	-10,69
0,337	3600	0,80	79,51	-11,73
0,068	7200	0,16	95,87	-13,33
		Duplicata Reação 1		
1,645	0	3,92	0	-10,15
1,347	600	3,21	18,12	-10,35
1,063	1200	2,53	35,38	-10,58
0,806	1800	1,92	51,00	-10,86
0,260	3600	0,62	84,19	-11,99
0,068	7200	0,16	95,87	-13,33

Depois de obtidos os valores correspondentes ao ln [VB] e sabendo-se o tempo em que cada ponto foi registrado, foram então produzidos gráficos contendo o ln[VB] no eixo y e o tempo (em segundos) no eixo x (Figuras 5 e 6, respectivamente para a Reação 1 e para a Duplicata da Reação 1), com o objetivo de verificar primeiramente se o tratamento de pseudo-primeira ordem geraria uma reta, o que foi confirmado, mostrando que o tratamento cinético está adequado para este tipo de reação. Em segundo lugar, o gráfico foi utilizado para gerar a regressão linear que originou o valor do coeficiente angular da

reta, ou seja, o valor da constante k', com 4,63 x 10^{-4} e 4,59 x 10^{-4} s^{-1}, respectivamente, para Figuras 5 e 6. Fazendo a média dos valores de k' é obtido o valor de 4,61 x 10^{-4} s^{-1}, com um erro de 0,02, este resultado está expresso na Tabela 11, Reação 91.

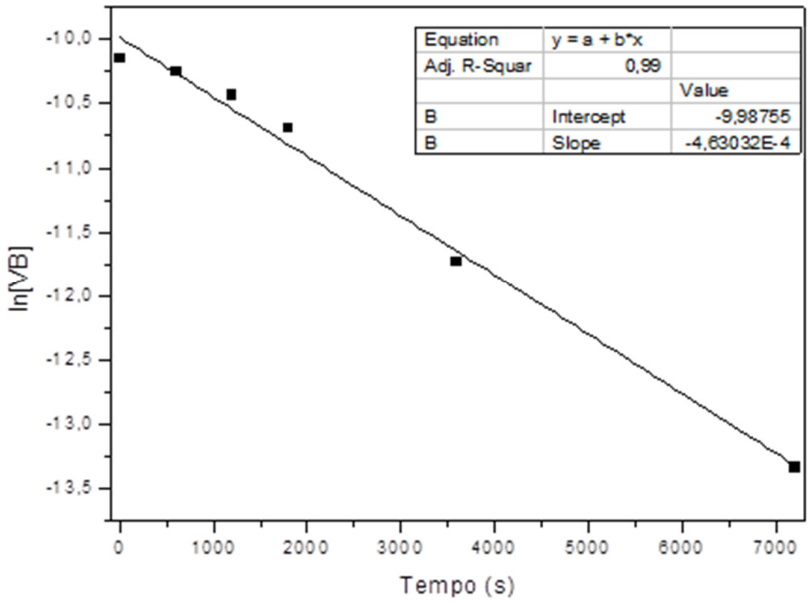

Figura 5: Gráfico de regressão linear com os valores expressos na Tabela 1, Reação 1.

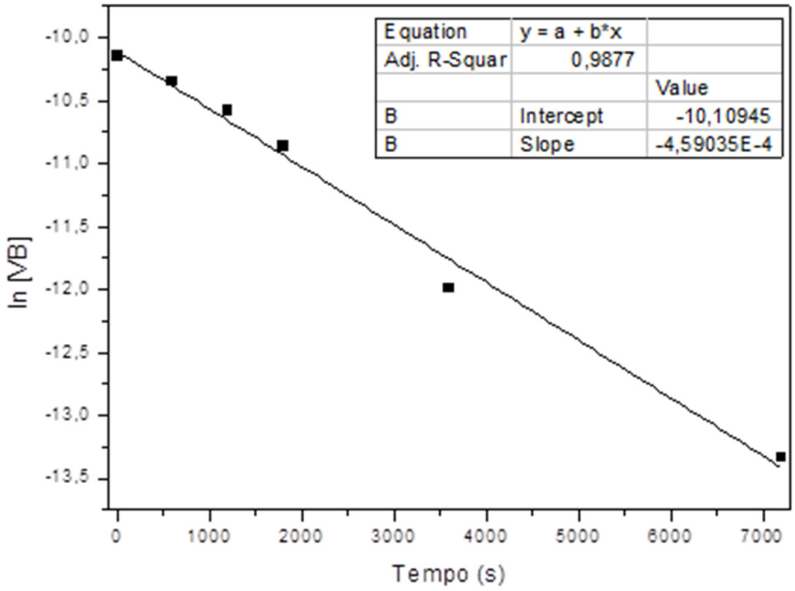

Figura 6: Gráfico de regressão linear com os valores expressos na Tabela 1, Duplicata da Reação 1.

3. Referências bibliográficas do Anexo 1

[1] P.W. Atkins, Físico-Química, Volume 3, 6ª Edição, Editora LTC, Rio de Janeiro (1999).

[2] N. Kaneva, I. Stambolova, V. Blaskov, Y. Dimitriev, S. Vassilev, C. Dushkin, J. Alloys Compd. 500 (2010) 252-258.

[3] J, Gao, J. Yu, Y. Li, X. Hea, L. Bo, L. Pu, W. Yang, Q. Lu, Z. Yang, J. Hazar. Mater. B137 (2006) 431-436.

[4] X. Dong, W. Ding, X. Zhang, X. Liang, Dyes Pigm. 74 (2007) 470-476.

[5] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 77 (2003) 65-82.

Anexo 2

Outros trabalhos desenvolvidos durante o doutorado

Parte 1: Síntese de hidroxinitrato de cobalto e investigação do sólido como catalisador no descoramento de corante orgânico

1. Introdução: Hidróxido de cobalto (Parte 1)

Na preparação de hidróxidos de cobalto, pode ocorrer a cristalização dos produtos sólidos seguindo a orientação de dois polimorfos distintos, as fases α e β [1-3]. A forma β é constituída basicamente por lamelas neutras de $Co(OH)_2$ (átomos de cobalto em ambiente octaédrico rodeado por hidroxilas) que apresentam similaridade estrutural com a brucita [1,3], com uma distância basal de aproximadamente 4,6 Å e coloração rosa [1-3].

Os α-hidróxidos, por sua vez, são compostos iso-estruturais da hidrotalcita que possuem uma deficiência de hidroxilas em sua estrutura, gerando lamelas positivamente carregadas de fórmula $[Co(OH)_{2-x}]^{x+}$ [1], sendo que diferentes ânions, como, por exemplo, nitrato, cloreto e sulfato, bem como moléculas de água, podem ser intercalados entre as lamelas para neutralizar as cargas positivas [3], dependendo de qual ânion é intercalado, a distância basal dos α-hidróxidos pode superar 7 Å [1,3]. Os hidróxidos lamelares de cobalto, tanto na fase α quanto β, tem atraído grande interesse da comunidade científica nos últimos anos devido seu potencial em melhorar significativamente propriedades eletrônicas e ópticas de materiais [4], bem como seu conhecido uso em eletrodos [5] e como catalisadores de reações diversas [4,6].

2. Materiais e métodos (Parte 1)

Todos os reagentes e solventes utilizados nesta etapa estão listados na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes e solventes utilizados (Parte 1).

Composto	Observação
Nitrato de cobalto hexahidratado ($Co(NO_3)_2.6H_2O$)	Sigma, 99,4 % puro
Hidróxido de amônio (NH_4OH)	Synth, solução 28 %
Água destilada	-
Acetona	Synth, P.A.-A.C.S., 99,5 % puro

2.1. Síntese do hidroxinitrato de cobalto

A metodologia de síntese foi baseada em procedimento descrito por Du e O'Hare [4] com algumas pequenas adaptações (p. ex. no trabalho descrito aqui a reação foi efetuada em pressão ambiente, sendo no procedimento original utilizada pressão reduzida).

Em um béquer de 100 mL foram dissolvidos 10 g de nitrato de cobalto em 70 mL de água destilada, sendo o béquer, em sequência, acondicionado dentro de um dessecador de vidro, conforme pode ser observado na Figura 1. Em outro béquer, 20 mL de uma solução concentrada de amônia aquosa (28 %), e 30 mL de água destilada foram adicionados e também inseridos dentro do mesmo dessecador, este foi fechado de modo a criar uma atmosfera constante de amônia (básica) no interior do recipiente, esta atmosfera básica lentamente irá reagir com a solução aquosa de nitrato de cobalto, fornecendo hidroxilas para a formação do hidroxissal. As soluções foram deixadas em contato por 7 dias dentro do dessecador fechado, e observou-se a mudança de cor da solução de nitrato anteriormente rosa para verde, com precipitação de sólido verde. O material foi centrifugado e lavado com água e acetona.

Depois de seco, foram obtidos 1,7 g do material verde escuro final.

2.2. Investigação da atividade catalítica do hidroxissal lamelar de cobalto na reação de descoramento do corante orgânico Verde Brilhante (VB)

A avaliação do hidroxinitrato de cobalto como catalisador na reação de degradação do corante VB procedeu nas mesmas condições de reações utilizadas para os estudos utilizando as metaloporfirinas imobilizadas no **ZnO** (Capítulo 1 – Parte 2), mas com uma pequena modificação na proporção de catalisador utilizado. As proporções em quantidade de matéria investigadas de H_2O_2 e do corante VB (H_2O_2:VB, 5000:X (X = 10,

50 e 100)) foram mantidas, porém, a quantidade de catalisador foi inserida na razão de massa de catalisador por volume da solução de corante (% m/V), sendo que foram testadas duas razões de quantidade de catalisador: 0,005 e 0,01 % m/V. As reações nesta etapa do trabalho foram realizadas na presença de luz ambiente.

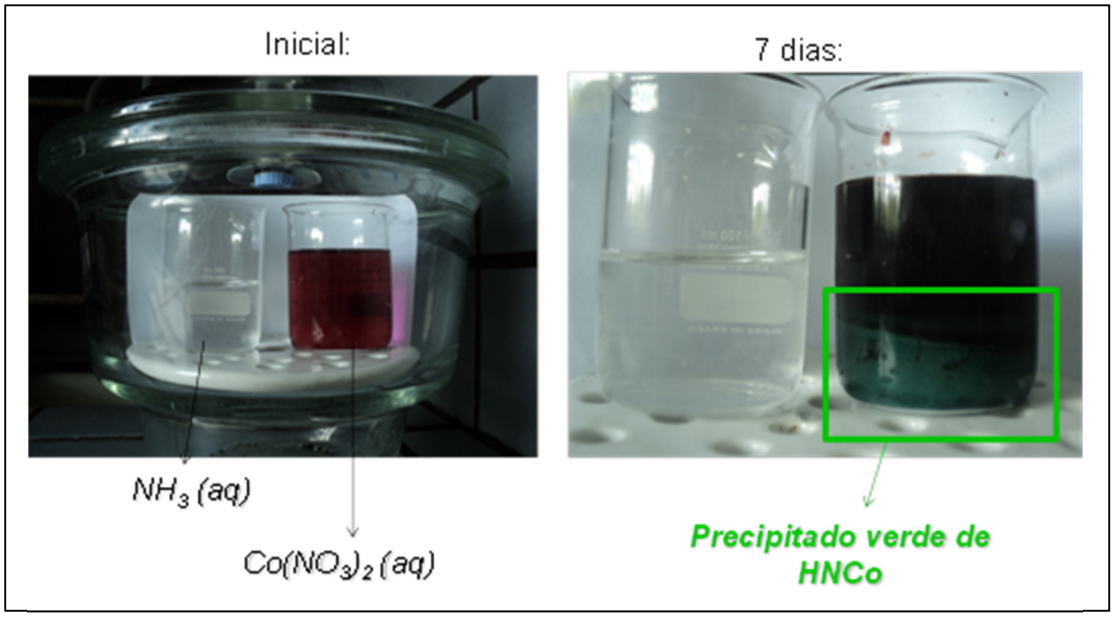

Figura 1: Síntese de hidroxinitrato de cobalto (**HNCo**) pelo contato de uma solução aquosa de nitrato de cobalto com uma atmosfera básica de amônia.

3. Resultados e discussão (Parte 1)

3.1. Análise do sólido obtido

3.1.1. Difratometria de raios X

A Figura 2 apresenta a caracterização por difração de raios X do hidroxissal de cobalto sintetizado.

Pode ser observada no difratograma do material preparado a presença de picos de difração referentes tanto à fase α (fase correspondente ao hidroxinitrato de cobalto, picos em 11,8°, 23,5°, 34,7°, 46,9°, 61,7° e 69,7° (valores de 2 θ)) quanto da fase β (fase correspondente ao hidróxido de cobalto, picos identificados com um asterisco (*), em 19,2°, 32,6°, 38,6°, 51,5° e 58,6° (valores de 2 θ) [1].

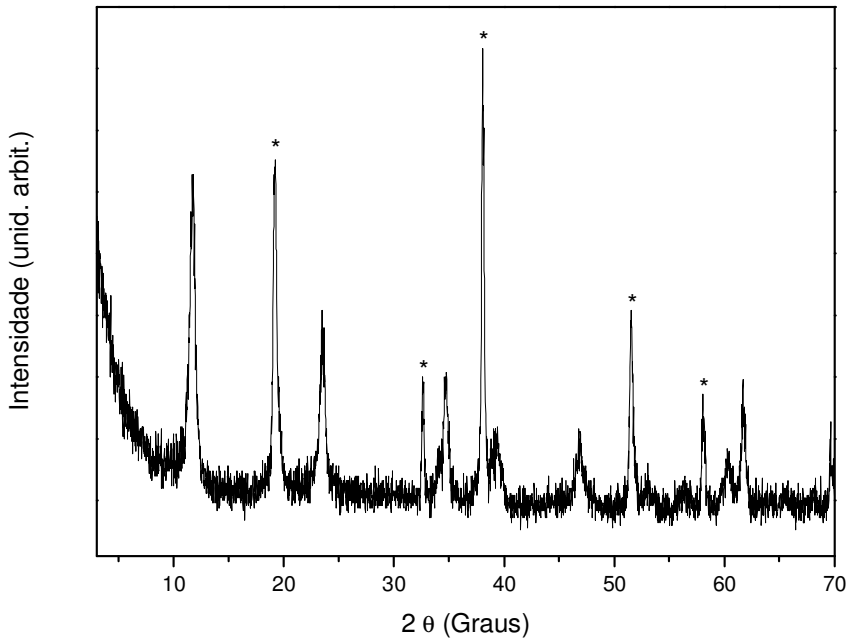

Figura 2: Difratograma de raios X do sólido sintetizado contendo a fase α (hidroxinitrato de cobalto) e a fase β (hidróxido de cobalto (*)).

Os picos correspondentes a fase α são referentes a presença de material lamelar com uma distância basal de 7,70 Å, já esperada para o hidroxissal com ânions nitrato intercalados [3,7]. Apenas a formação desta fase na síntese realizada era esperada, todavia, foi observado também no sólido preparado a presença de picos referentes a fase β-$Co(OH)_2$ [1] que se formaram concomitantemente com a fase α, mas que provavelmente está em pequena quantidade. Apesar de ter cor rosa [2], esta fase não pode ser facilmente visualizada à olho nu, provavelmente devido a presença em maior quantidade da fase α, que apresenta cor verde escura. O hidróxido do tipo β apresenta uma cristalinidade elevada, seus picos de difração são finos e intensos e podem ser observados na análise, e são atribuídos a um sólido com uma distância basal de 4,62 Å [3].

Na fase α sintetizada espera-se que os ânions nitrato estejam livres entre as lamelas [1], ou seja, os ânions não estão efetivamente ligados às lamelas como no caso do hidroxicloreto de zinco [8].

3.1.2. Espectroscopia vibracional de infravermelho

A Figura 3 apresenta a análise por espectroscopia de infravermelho do sólido preparado.

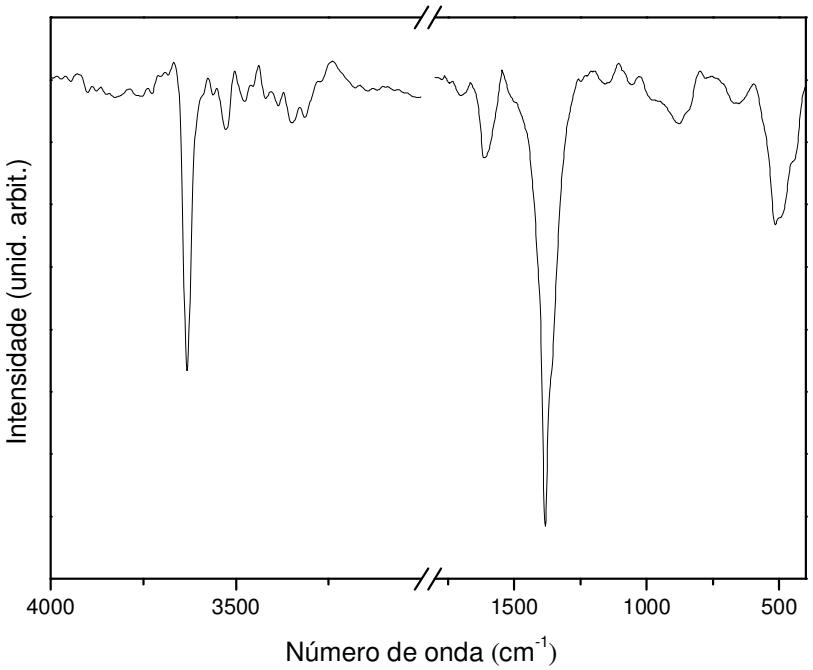

Figura 3: Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do hidroxissal de cobalto sintetizado.

Observa-se uma banda centrada em 3631 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento do grupamento hidroxila ligado à lamela do hidroxissal [9]. Em 1607 cm^{-1} é observada uma banda atribuída a vibração angular da água [1], indicando que algumas moléculas de água podem estar presentes na estrutura do sólido [4]. A presença do nitrato no sólido é confirmada pela observação da intensa banda em 1382 cm^{-1}, que é associada à vibração assimétrica do íon nitrato (ν_3) [9,10], característica da simetria D_{3h}, indicando que o nitrato está livre entre as lamelas [1].

Por fim, abaixo de 1000 cm^{-1} ocorrem bandas relativas às vibrações das ligações Co-O e Co-OH [1].

3.1.3. Análise térmica

A Figura 4 apresenta a análise térmica do hidroxissal sintetizado. Pode ser observado que ocorre uma perda de massa de 24,0 % até a temperatura de 900 °C

(Curva a), sugerindo que existe uma transformação do sólido de composição estimada de $Co(OH)_{1,75}(NO_3)_{0,25}.0,1H_2O$ [4] para a forma decomposta de Co_3O_4 [1, 7]. Caso esta transformação ocorra, os cálculos de perda de massa baseados nestas composições são de 24,2 %, muito próximo ao obtido experimentalmente, o que confirma que a contaminação pela fase β deve ser mínima, como já sugerido pela não observação visual da cor rosa típica desta fase.

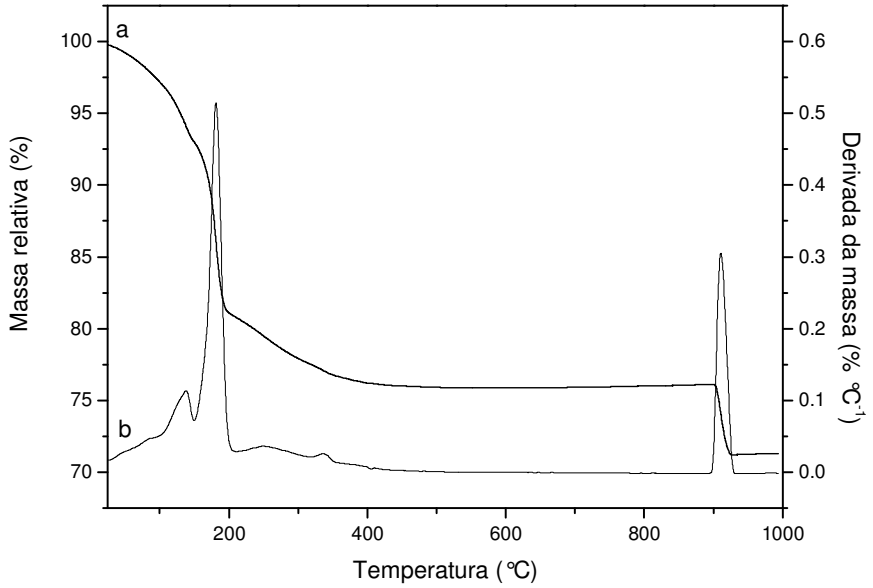

Figura 4: Análise térmica do hidroxinitrato de cobalto (**HNCo** – fase α); curva a) massa relativa (TGA), curva b) derivada da massa (DTG). Amostra analisada ao ar (presença de O_2 (g)).

Analisando a curva da derivada da massa (Figura 4 - Curva b) podem ser observados três eventos térmicos principais durante a investigação do comportamento da amostra frente ao aumento da temperatura. O primeiro evento está associado ao pico próximo a 130 °C e é atribuído a perda de moléculas de água de intercalação do composto [1,9]. O segundo evento pode ser associado ao pico com máximo próximo a 200 °C e que pode ser atribuído a perda de hidroxilas das lamelas do hidroxissal [2], levando ao colapso da estrutura, culminando praticamente na formação do óxido. A continuidade no decaimento da curva de massa relativa provavelmente deve-se a perda dos ânions nitrato [1], gerando o óxido de valência mista ($Co^{II/III}$) Co_3O_4, que irá sofrer uma nova decomposição acima de 900 °C, originando apenas o óxido simples CoO.

3.2. Investigação do hidroxissal lamelar de cobalto como catalisador na reação de descoramento do corante orgânico Verde Brilhante (VB)

O sólido preparado nesta etapa do trabalho foi investigado como catalisador da reação de degradação do corante orgânico VB (Tabela 2).

O corante catiônico VB foi utilizado como substrato para a reação de oxidação visto apresentar cargas positivas em sua estrutura. Tais cargas devem evitar processos de adsorção do corante no catalisador, que apresenta as lamelas carregadas positivamente, como é esperado para um hidroxissal de cobalto (**HNCo**). Processos de adsorção poderiam levar à inativação do sólido catalítico, bem como conduzir a um falso resultado de degradação/descoramento do corante, visto ser investigada a presença do corante em solução.

Nesta etapa do trabalho, apenas a reação na presença de luz ambiente foi investigada, sendo que os resultados obtidos para os valores das constantes de pseudo-primeira ordem (k') estão expressos na Tabela 2, bem como as condições de concentração de **HNCo** empregadas e o ganho real das reações catalisadas em relação às reações controle (k'/k'_b).

Tabela 2: Resultados da reação de oxidação do corante VB por H_2O_2 utilizando o catalisador **HNCo**.

Proporção[1]	Reação	Condição (HNCo x 10^{-3} % m/V)	k'^{2} (s^{-1}) / x 10^{-4}	k'/k'_b[3]
5000:10	1	H_2O_2 (b)	0,69 ± 0,07	-
	2	**HNCo (5)**	12,6 ± 1,8	18,3
	3	**HNCo (10)**	21,5 ± 1,1	31,2
5000:50	4	H_2O_2 (b)	0,14 ± 0,01	-
	5	**HNCo (5)**	2,33 ± 0,2	16,6
	6	**HNCo (10)**	6,61 ± 0,7	47,2
5000:100	7	H_2O_2 (b)	0,02 ± 0,002	-
	8	**HNCo (5)**	1,38 ± 0,02	69,0
	9	**HNCo (10)**	1,71 ± 0,4	85,5

[1] Condições de reação: relação em quantidade de matéria 5000:**X** (oxidante:corante), T = 25 °C. [2] Constante de pseudo-primeira ordem em s^{-1}; [3] Relação entre as constantes da reação catalisada com a reação controle (apenas H_2O_2).

Através dos resultados expressos na Tabela 2, pode-se verificar uma tendência similar ao observado para as reações de descoramento utilizando as ferroporfirinas imobilizadas no **ZnO** (Capítulo 1 – Parte 2 – Item 2.3.).

Com o aumento da concentração da solução de corante, os valores obtidos para a constante de pseudo-primeira ordem (k') tendem a decrescer. Este decréscimo esta associado ao aumento na quantidade de corante a ser degradado/descorado pela ação do catalisador [11]. Todavia, o aumento quantitativo (ganho real) das velocidades nas reações catalisadas (Reações 2, 3, 5, 6, 8 e 9) se comparado à reação controle utilizando apenas o H_2O_2 (Reações 1, 4 e 7), apresenta uma tendência de crescimento com o aumento da concentração do corante. Este fato pode ser atribuído à queda mais acentuada dos valores de k' na reação controle se comparado às reações catalisadas.

Estes resultados indicam que uma efetiva ação catalítica do sólido **HNCo** está ocorrendo. Além disso, indica também que ele permanece eficaz mesmo com o aumento na concentração de corante para descoramento.

A maior concentração de catalisador no meio de reação (10×10^{-3} % m/V) contribui positivamente para a melhora nos valores de k', sendo que em todas as proporções investigadas, a condição com 10×10^{-3} % m/V de **HNCo** apresentou valores superiores aos da condição 5×10^{-3} % m/V.

A eficiência da condição com maior concentração de **HNCo** em solução pode ser observada com mais facilidade na Figura 5, onde são apresentadas as quantidades de descoramento efetivo após tempos determinados para as condições de relação em quantidade de matéria de oxidante e corante, concentração de catalisador e também das reações controle empregadas neste trabalho.

Pode ser verificado na Figura 5 que a concentração maior de **HNCo** conduziu à maior porcentagem de descoramento das soluções em todas as condições avaliadas. Todavia, a menor concentração de **HNCo** (5×10^{-3} % m/V) também apresentou bons resultados de descoramento, bastante superiores aos das reações controle utilizando apenas o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Estes resultados ilustram o potencial catalítico do sólido preparado na reação de descoramento do corante VB. Além de se observar um aumento considerável dos valores de k' e do ganho real em relação às reações controle, com um máximo de 85,5 vezes (Reação 9), também foi observado um efetivo descoramento das soluções de corante.

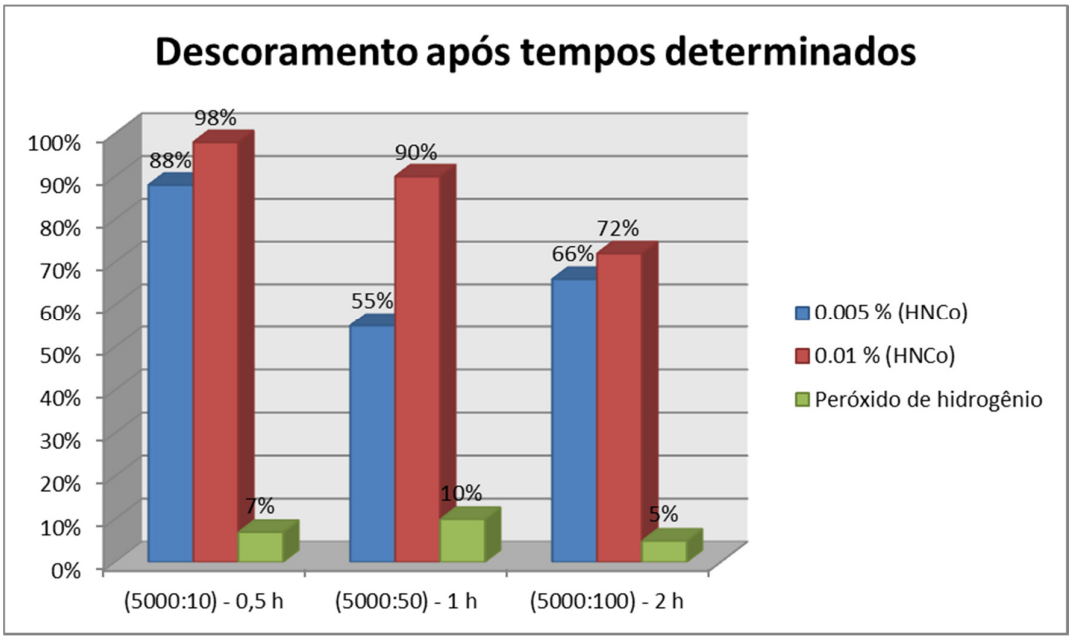

Figura 5: Comparação entre o total de descoramento das soluções de VB nas condições empregadas nesta etapa do trabalho em tempos determinados.

Na Figura 6 é apresentado um exemplo da reação de descoramento/oxidação do corante VB utilizando o catalisador **HNCo**, com uma concentração de 10 x 10^{-3} % m/V de **HNCo** em relação ao volume final da solução de VB, na proporção 5000:50 (oxidante:VB).

Para a reação de descoramento do corante VB pelo catalisador **HNCo** acompanhadas pela espectroscopia eletrônica no UV-Vis observa-se um comportamento bastante similar ao observado na reação de descoramento do mesmo corante utilizando as ferroporfirinas imobilizadas no **ZnO** (Capítulo1 – Parte 2 – Figura 24). Observam-se decaimentos das principais bandas do corante em 625 nm e em 425 e 318 nm, com o surgimento da banda atribuída à subprodutos de degradação do corante em 374 nm [12]. Este comportamento espectral sugere que também para este sistema catalítico não ocorre a total mineralização do composto orgânico [13], todavia, ocorre uma parcial degradação e total descoramento da solução de corante nesta reação.

Em todas as reações catalisadas o descoramento das soluções atingiu resultados muito próximos à 100 %.

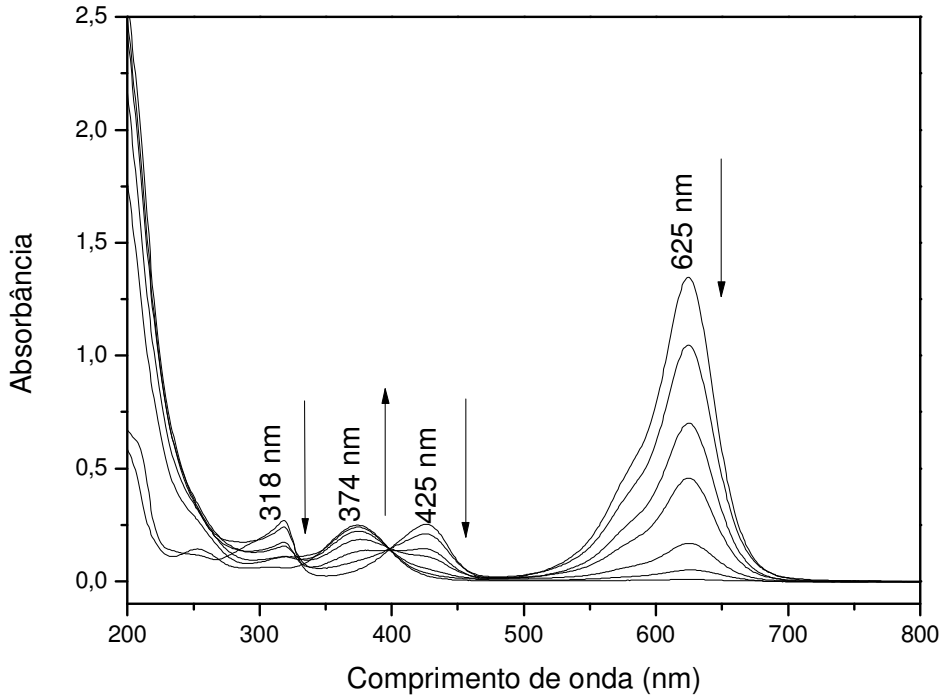

Figura 6: Acompanhamento por espectroscopia eletrônica no UV-Vis da reação de descoramento do corante VB utilizando H_2O_2 como oxidante e o catalisador hidroxinitrato de cobalto (**HNCo**).

Um possível mecanismo de degradação do corante VB pelo hidroxissal de cobalto pode ocorrer via oxidação úmida catalítica ("Catalitic Wet Oxidation – CWO") [14-16], sendo que este mecanismo de ação do catalisador pode levar a um melhor resultado pela adição de H_2O_2 ao meio de reação [17,19].

Recentemente, Srikhaow e Smith [14], reportaram a degradação/descoramento de soluções aquosas do corante alaranjado de metila, catalisadas por hidroxinitrato de cobre suportado em óxido de zinco, com diversas razões de Cu/Zn, utilizando apenas oxigênio atmosférico como oxidante. O mecanismo proposto para oxidação úmida ocorreu segundo os autores através das reações reportadas a seguir [14]:

$$RH + Cu^{2+} \rightarrow R^{\bullet} + Cu^{+} + H^{+}$$

$$Cu^{+} + O_2 \rightarrow Cu^{2+} + O_2^{-}$$

$$2\ O_2^{-} + 2\ H_2O \rightarrow 2\ OH^{-} + H_2O_2 + O_2$$

$$H_2O_2 + Cu^{2+} \rightarrow OH^{\bullet} + OH^{-} + Cu^{2+}$$

$$OH^{\bullet} + \text{corante} \rightarrow \text{Produtos de degradação}$$

O mecanismo apresentado através das reações sugere uma redução inicial do Cu^{2+} presente no hidroxissal para Cu^{+}, gerando após algumas reações, a molécula de H_2O_2, que em seguida reage com o Cu^{2+} do sólido levando a produção de radicais hidroxila ($OH^{\bullet}$) responsáveis pela degradação do corante orgânico [14].

Alguns sais de cobalto também são utilizados para promover a oxidação úmida catalítica [16]. De maneira similar pode-se inferir que o processo pelo qual o sólido (**HNCo**) preparado esta agindo como catalisador na degradação do corante passa por um mecanismo de ação via geração de H_2O_2 via úmida, similar ao observado para o hidroxinitrato de cobre.

Para verificar se o oxigênio atmosférico (O_2) pode contribuir efetivamente para a oxidação/descoramento da solução do corante VB, um experimento foi conduzido utilizando a concentração de catalisador 5×10^{-3} % m/V em relação ao volume de solução de VB, apenas com o O_2 presente no ambiente como oxidante. Neste experimento foi observada uma constante de pseudo-primeira ordem (k') de $7,04 \pm 0,07 \times 10^{-5}$ s^{-1}, que apresenta um valor de 3,3 vezes menor do que a mesma reação contendo o hidroxissal na presença de H_2O_2 (Reação 5 – Tabela 2). Este resultado indica que existe uma oxidação via oxigênio atmosférico, que possui uma cinética mais lenta do que a reação catalisada na presença do H_2O_2, em concordância com o mecanismo proposto para a oxidação úmida catalítica e citado anteriormente, ou seja, com a adição do H_2O_2 ao sistema, a produção de radicais hidroxila é favorecida, pois não são mais necessárias três etapas de reação para gerar o oxidante.

Com relação à eficiência de degradação, após 1 hora de reação, a reação com apenas O_2 como oxidante apresentou 15 % de descoramento, contra 55 % da reação contendo H_2O_2. Estes resultados indicam que o O_2 atmosférico contribui para a reação de descoramento do corante VB. No entanto a presença de H_2O_2 no meio de reação deve levar a um ambiente mais favorável e efetivo para a parcial oxidação do corante e consequente descoramento, como comentado anteriormente [17,18].

Os resultados obtidos com o descoramento da solução de VB pelo catalisador **HNCo** são bastante interessantes, visto que não existem relatos na literatura a respeito do uso deste sólido como catalisador, bem como pelas condições brandas (temperatura e pressão ambientes) empregadas durante o processo de descoramento. Além disso, a obtenção de tal sólido é muito simples e eficiente, levando a uma alta produção da fase α.

3.2.1. Recuperação do catalisador após o uso

O catalisador hidroxinitrato de cobalto (**HNCo**), após a reação de descoramento do corante VB, foi recuperado por centrifugação e lavado vários vezes com porções de água destilada. Após seco em estufa à 60 °C, o sólido foi analisado por difratometria de raios X (Figura 7b) para averiguar se não ocorreu a destruição da estrutura lamelar do composto ou a formação de novas fases cristalinas que podem surgir devido às reações sofridas pelo sólido durante o processo catalítico [19].

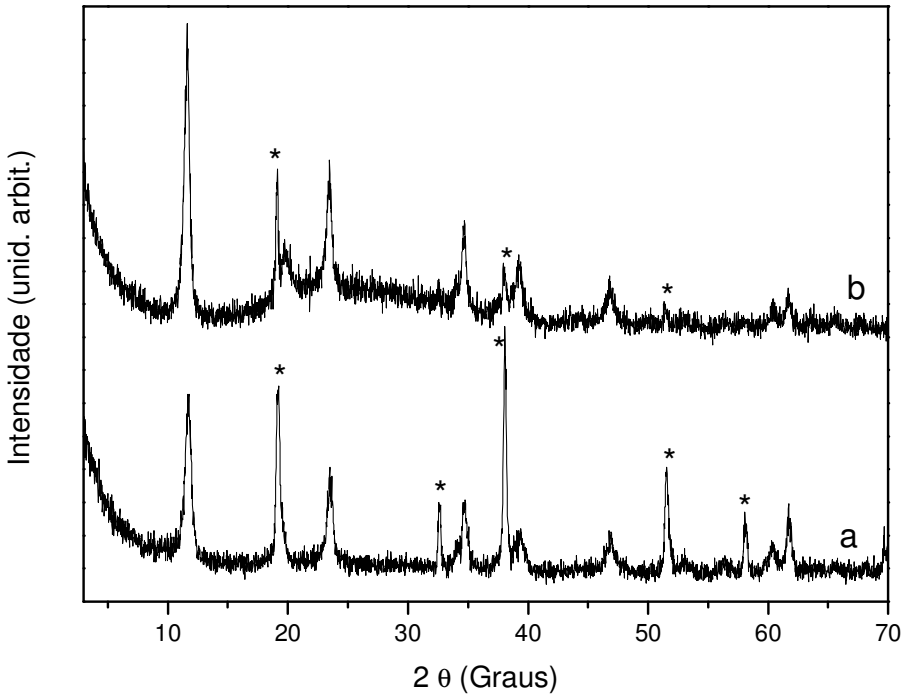

Figura 7: Difratometria de raios X do hidroxinitrato de cobalto: a) antes da reação catalítica de descoramento e b) recuperado após a reação. * Fase β.

Para comparação, na Figura 7a é apresentada a difração de raios X do sólido antes da reação. As únicas alterações observadas referem-se ao decaimento dos picos referentes à fase β ($Co(OH)_2$) contaminante do hidroxissal de cobalto, indicando que, tanto a reação de catálise, quanto as novas lavagens do material, permitiram a saída de mais uma parte deste material contaminante da matriz de **HNCo**, sendo que os picos referentes ao hidroxissal (fase α) permanecem inalterados, indicando que não ocorreu destruição da estrutura lamelar do composto. Também não são observados outros picos no difratograma sugerindo que nenhuma transformação da matriz lamelar a outros compostos ocorreu [20], como, por exemplo, o óxido de cobalto.

O resultado desta análise sugere que o sólido pode ser reutilizado com catalisador na reação de descoramento do corante VB.

4. Considerações finais (Parte 1)

A metodologia descrita por Du e O'Hare [4], com algumas pequenas modificações, foi utilizada com sucesso para obtenção de um hidroxissal de cobalto, o hidroxinitrato de cobalto (**HNCo**), com fórmula $Co(OH)_{1.75}(NO_3)_{0.25}.0.1H_2O$, que também é conhecido como fase α, que é a fase do hidroxissal lamelar, alvo de interesse deste trabalho. O sólido apresentou uma pequena contaminação pela fase β ($Co(OH)_2$), que foi observada na análise por difratometria de raios X devido à alta cristalinidade deste tipo de composto, mas que não representa uma alteração significativa na composição total do sólido, sendo tal informação corroborada pela análise térmica do hidroxissal sintetizado.

O **HNCo** foi investigado como catalisador na reação de descoramento de soluções do corante Verde Brilhante e em todas as reações catalisadas o descoramento das soluções atingiu resultados muito próximos à 100 %, vindo de encontro à necessidade de se retirar totalmente a cor das soluções do corante antes do descarte final. A constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k') obtida apresentou, na melhor condição investigada, um valor 85,5 vezes melhor do que a reação controle utilizando apenas o peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

Os resultados de descoramento sugerem que o sólido **HNCo** efetua uma reação do tipo "oxidação úmida catalítica", sendo que a presença do H_2O_2 contribui grandemente para a melhora no sistema catalítico se comparada com a utilização apenas do oxigênio atmosférico (O_2) como oxidante, o O_2 também conduz ao descoramento da solução de corante, todavia com uma cinética de reação mais lenta do que as reações utilizando o H_2O_2 como oxidante.

A manutenção da estrutura lamelar do sólido **HNCo** observada por difração de raios X após a reação de catálise indica que o catalisador pode ser retirado do meio de reação e reutilizado em um novo ciclo catalítico, tornando-se um sólido bastante promissor no que concerne aos pontos de vista econômico e ambiental.

Parte 2: Síntese de hidroxinitrato de cobre e óxido de cobre: tentativa de utilização como catalisadores para reações diversas

5. Materiais e métodos (Parte 2)

Todos os reagentes utilizados nesta etapa estão listados na Tabela 3.

Tabela 3: Reagentes e solventes utilizados (Parte 2).

Composto	Observação
Nitrato de cobre tri-hidratado ($Cu(NO_3)_2.3H_2O$)	Cinética química, 98 % puro
Hidróxido de amônio (NH_4OH)	Synth, solução 28 %
Água destilada	-

5.1. Preparação de hidroxinitrato de cobre e de óxido de cobre

Dissolveu-se 5,0 g de $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ com 50 mL de água destilada em um erlenmeyer de 125 mL, obtendo-se uma solução azul de concentração 0,41 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 formação de um sólido azulado, indicando a formação do hidroxinitrato de cobre [21,22] ($Cu_2(OH)_3NO_3$ - que foi denominado **HNC**). No total, foram adicionados 2 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 cobre insolúveis [21].

Depois de concluída a reação, a suspensão contendo o **HNC** 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 2,1 g, o que representou um rendimento de aproximadamente 86 % em relação à quantidade de cobre inicial.

Uma parte do **HNC** (1,0 g) obtido na etapa anterior foi acondicionada em um cadinho de porcelana e colocada na mufla em temperatura de 500 °C por um período de 7 horas. Depois de efetuada a calcinação do **HNC**, foi obtida uma massa de 581 mg de óxido de cobre (**CuO**).

O sólido **HNC** foi investigado como catalisador nas reações de oxidação do cicloocteno e do corante orgânico Verde Brilhante com peróxido de hidrogênio como oxidante, também foi empregado como catalisador na alcoólise de óleos de soja e de palma [23]. O **HNC** e o seu óxido correspondente (**CuO**) também foram investigados como catalisadores na reação de oxidação do catecol.

6. Resultados e discussão (Parte 2)

6.1. Preparação de hidroxinitrato de cobre e de óxido de cobre

A primeira técnica utilizada para a caracterização dos sólidos obtidos foi a difratometria de raios X (Figura 8). Para o sólido **HNC** sintetizado (Figura 8a) pode ser observado o perfil característico do composto preparado [24], com uma distância basal de 6,85 Å, praticamente idêntica à distância teórica de 6,9 Å esperado para o hidroxinitrato de cobre [21], confirmando a formação do sólido esperado. Após a calcinação à 500 °C (Figura 8b), obteve-se um difratograma característico de óxido de cobre [25], que confirma a total transformação da matriz de **HNC** em **CuO**.

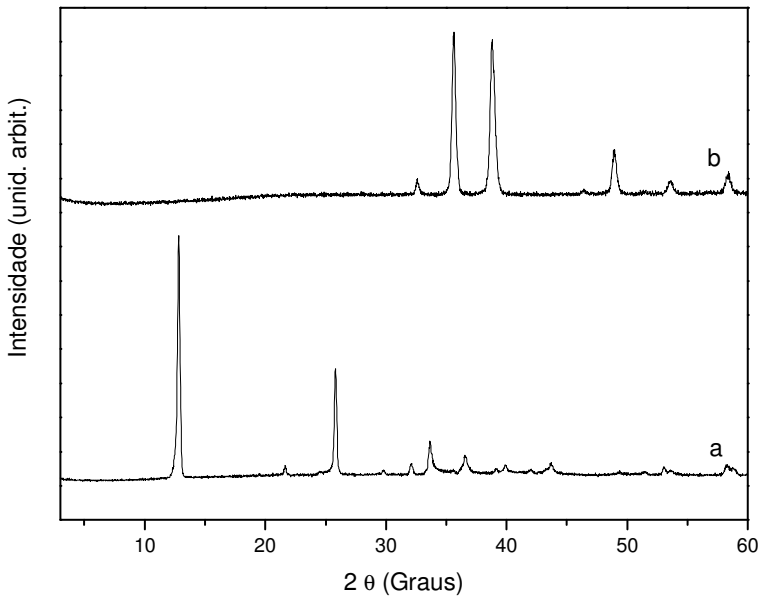

Figura 8: Difratogramas de raios X dos sólidos a) **HNC** e b) **CuO**.

Na Figura 9 são apresentados os espectros de infravermelho dos sólidos **HNC** (Figura 9a) e **CuO** (Figura 9b). Para o sólido **HNC** podem ser observadas as bandas

relativas às vibrações do grupamento OH na região de 3500-3300 cm^{-1} [21,24], a banda fina em 3545 cm^{-1} corresponde ao grupamento hidroxila da lamela, e a outra banda mais larga, centrada em 3425 cm^{-1}, corresponde aos grupamentos OH interagindo com outros grupamentos OH por ligações de hidrogênio [22]. As frequências de vibração da ligação Cu-OH podem ser observadas em 877, 783 e 675 cm^{-1} [22]. Se o íon nitrato estivesse livre entre as lamelas, haveria apenas dois modos de vibração no infravermelho (ν_2 e ν_4) [22], mas no caso do **HNC**, o íon nitrato está ligado à lamela, fazendo com que quatro modos de vibração sejam observados no espectro [21,24]: ν_1 = banda intensa e fina em 1047 cm^{-1}; ν_2 = pequena banda em 810 cm^{-1}; ν_3 = três bandas (multipleto) em 1344, 1385 e 1422 cm^{-1}; e ν_4 = banda de baixíssima intensidade em 717 cm^{-1}.

Para o sólido **CuO** (Figura 9b), apenas é encontrada uma intensa banda em 547 cm^{-1}, característica da ligação metal-oxigênio [21], a técnica de infravermelho, assim como a difratometria de raios X, comprova a total transformação da matriz de **HNC** em óxido.

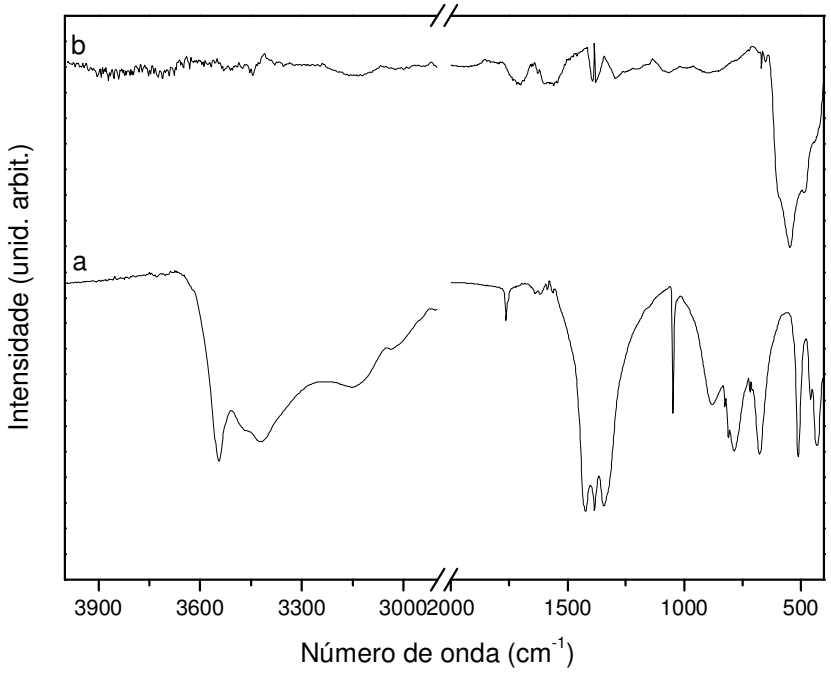

Figura 9: Espectros de infravermelho em pastilha de KBr dos sólidos a) **HNC** e b) **CuO**.

A próxima técnica utilizada na caracterização dos sólidos obtidos foi a ressonância paramagnética eletrônica (Figura 10), para o **HNC** (Figura 10a), observa-se um sinal intenso em $g_\perp$ = 2,19, característico para um sistema axial de íons Cu^{2+} em um arranjo octaédrico [26].

Após a calcinação com obtenção do **CuO** (Figura 10b), o espectro de RPE aparece praticamente sem sinais, o que não é esperado para sistemas contendo cobre. A observação de tal ausência de sinal sugere que durante a decomposição da matriz de **HNC** pode ocorrer a formação de dímeros de espécies de cobre, que apresentem interações anti-ferromagnéticas, resultando em um sistema RPE silencioso.

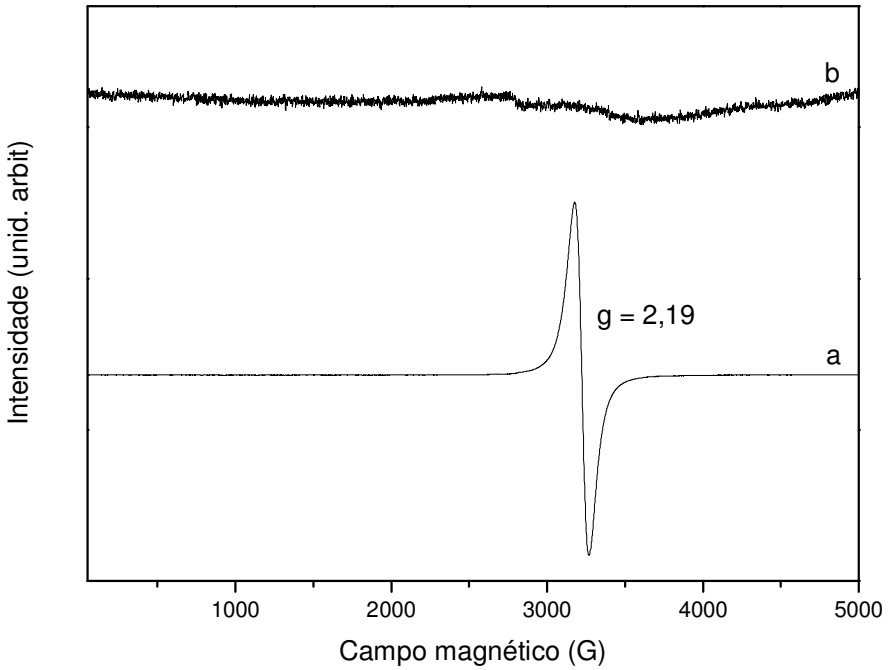

Figura 10: Espectros de ressonância paramagnética eletrônica dos sólidos a) **HNC** e b) **CuO**.

As análises térmicas dos compostos preparados foram efetuadas (Figura 11-I, curva de análise térmica - TGA, (curva a) do sólido **HNC** sintetizado e sua respectiva derivada (DTG) (curva b)). Por esta técnica pode-se observar a decomposição da matriz de $Cu_2(OH)_3NO_3$ (**HNC**) até o óxido de cobre, esta decomposição ocorre em um único passo [22], como pode ser observado pelo evento na curva de DTG do sólido em 262 °C, segundo a reação:

$$1Cu_2(OH)_3NO_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2CuO(s) + 1HNO_3(g) + 1H_2O\ (g)$$

Apesar da reação de decomposição do **HNC** sugerir a liberação de HNO_3, esta liberação não ocorre efetivamente, pois o HNO_3 é termodinamicamente favorecido a se decompor, originando H_2O, NO_2 e O_2 [22].

No início da curva de analise térmica pode-se notar a perda de massa referente a saída de água adsorvida no sólido. A fim de se calcular a real perda de massa referente ao sólido preparado, a quantidade de água foi descontada, resultando numa perda de massa de 36 %, próxima da perda de massa teórica esperada para o composto **HNC** que é de 34 % [24]. A massa do sólido mantém-se praticamente inalterada após 300 °C até a temperatura de 1000 °C sugerindo que nenhum outro composto havia sido formado.

Na Figura 11-II está apresentada a análise térmica para o sólido **CuO**. Observa-se no perfil da curva que não ocorre nenhuma perda significativa de massa neste sólido (curva a), e também não foi observado nenhum evento relevante na respectiva derivada (curva b).

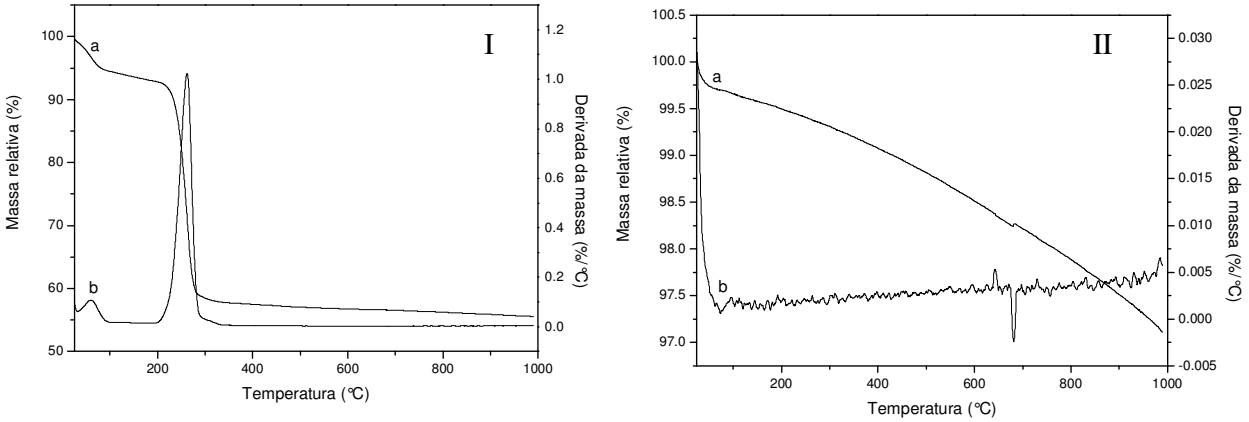

Figura 11: Análise térmica dos sólidos (I) **HNC** e (II) **CuO**; curva a) massa relativa (TGA), curva b) derivada da massa (DTG). Amostras analisadas ao ar.

Os sólidos **HNC** e **CuO** foram preparados e caracterizados com o intuito da investigação em duas linhas de interesse distintas: a) como catalisadores para reações de oxidação de cicloocteno e reações de decomposição de corantes orgânicos de interesse ambiental e b) como suportes inorgânicos para a imobilização de metaloporfirinas a fim de se obter sólidos adequados a serem utilizados como catalisadores em reações de oxidação de substratos inertes tais como o cicloexano.

Todavia, a matriz de **HNC** não se mostrou um sólido muito estável, sendo que se pode observar a decomposição do sólido em contato com solventes orgânicos, ou mesmo em contato prolongado com a água, pois as soluções começam a apresentar cor azul. Apesar deste fato, o sólido **HNC** foi testado como catalisador na reação de oxidação do cicloocteno, na condição de proporção molar 1:100:100 (catalisador:oxidante:substrato), para 1 hora de reação, utilizando o peróxido de

hidrogênio como oxidante, mas foi obtido apenas 12 % de rendimento catalítico, um resultado baixo.

O **HNC** ainda foi empregado como catalisador na reação de descoramento do corante Verde Brilhante (1 mg de catalisador, proporção molar 5000:10, H_2O_2:VB), mas o resultado observado com 24 horas de reação foi de 80 % de descoramento da solução, sendo um resultado inferior ao da reação controle, que atinge 100 % de descoramento no mesmo tempo de reação. Provavelmente, o hidroxissal contribuiu para o desproporcionamento do peróxido de hidrogênio, impedindo que este fosse utilizado na oxidação das moléculas do corante VB.

Outra reação onde foi empregado o **HNC** foi a etanólise de óleos de soja e palma [23], em parceria com o Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos, mas, não foi observada atividade catalítica do sólido na transesterificação etílica do óleo de soja, já para os resultados de transesterificação do óleo foi possível obter a fase glicérica e a produção de monoestéres, todavia, também com baixos rendimentos, além de ser observada a destruição da matriz do hidroxissal após a reação, com transformação no óxido de cobre correspondente [23].

O **HNC** e o **CuO** ainda foram testados como catalisadores na oxidação do catecol, que é uma linha de pesquisa que vem sendo desenvolvida por outros alunos do laboratório de Química Bioinorgânica, mas, novamente, não foi observada uma atividade catalítica relevante dos sólidos.

Pretendia-se utilizar as matrizes do hidroxissal como suporte inorgânico para metaloporfirinas, mas devido sua instabilidade em solução, não foram feitos avanços em relação a este tipo de experimento. Algo que pode ser feito é a imobilização de metaloporfirinas no **CuO**, via decomposição hidrotérmica do **HNC** na presença dos complexos porfirínicos, seguindo a metodologia utilizada no trabalho com o **ZnO** [20].

7. Considerações finais do Anexo 2 (Parte 2)

O hidroxinitrato de cobre (**HNC**) e seu respectivo óxido (**CuO**) foram sintetizados e caracterizados com sucesso pelas técnicas de difratometria de raios X, espectroscopia de infravermelho, ressonância paramagnética eletrônica e análise térmica.

O hidroxissal lamelar foi investigado como catalisador nas reações de oxidação do cicloocteno e de descoramento do corante Verde Brilhante, utilizando como oxidante peróxido de hidrogênio, e na etanólise do óleo de soja e de palma. Todavia, resultados pouco expressivos foram obtidos, devido a instabilidade do **HNC** em solução.

O **HNC** e o **CuO** ainda foram investigados na oxidação do catecol, mas novamente com resultados insatisfatórios.

Os sólidos poderão ser empregados na imobilização de metaloporfirinas, com melhor perspectiva para o uso do **CuO** como suporte inorgânico, devido sua maior robustez.

Parte 3: Intercalação de dodecilsulfato de sódio em hidroxissais lamelares e tentativas de reações de esfoliação

8. Introdução (Parte 3)

Processos de intercalação de moléculas neutras ou carregadas em compostos lamelares são bem discutidos na literatura [27-30], principalmente com ênfase na utilização de hidróxidos duplos lamelares nestes processos [31-34]. A intercalação de moléculas na estrutura lamelar de um sólido é uma estratégia bastante útil quando se deseja submeter o sólido lamelar a um processo de esfoliação [35,36]. A reação de esfoliação de um composto lamelar consiste na separação dos blocos de lamelas em folhas individuais, ou seja, se uma lamela é constituída por *n* folhas, ao sofrer esfoliação, as folhas tendem a deixar a matriz e se dispersar no meio de reação, sendo a lamela original completamente ou parcialmente desfeita. Os hidroxissais lamelares apresentam estrutura adequada para efetuar reações de intercalação [27,29,37], sendo, portanto passíveis de serem utilizados em processo de esfoliação.

Os processos de esfoliação atraem muita atenção por sua possível utilização na obtenção de materiais para nanotecnologia [38], nanopartículas com dimensão zero, fibras e nanotubos com uma dimensão e nanofolhas com duas dimensões que podem ser obtidas por processo de esfoliação de materiais lamelares. Tais nanopartículas derivadas dos processos de esfoliação podem possuir propriedades físicas e químicas especiais, com aplicações amplas em muitos campos da nanotecnologia. Além disso, a esfoliação de materiais lamelares pode criar novos materiais com novas morfologias [39,40].

9. Materiais e métodos (Parte 3)

Todos os reagentes utilizados nesta etapa estão listados na Tabela 4.

Tabela 4: Reagentes e solventes utilizados (Parte 3).

Composto	Observação
Cloreto de zinco ($ZnCl_2$)	Merck, 99 % puro
Dodecilsulfato de sódio (DDS)	Synth, 90 % puro
Hidróxido de amônio (NH_4OH)	Synth, solução 28 %
Água destilada	-
Tolueno	Synth, P.A.-A.C.S., 99,5 % puro
n-Butanol	-

9.1. Esfoliação de hidroxissais lamelares

Preparou-se inicialmente uma solução contendo 3 g de $ZnCl_2$ em 100 mL de água (0,2 mol L^{-1}), foi adicionado em seguida à esta solução 27,3 g de dodecilsulfato de sódio (**DDS**), de modo a se ter um excesso de 4 vezes do ânion **DDS** em relação ao ânion cloreto, na tentativa de intercalar o **DDS** ao invés do cloreto no momento de formação das lamelas, tal procedimento já foi utilizado com sucesso na intercalação de corantes em lamelas de hidroxissais [41]. Depois da total solubilização do **DDS** adicionado ao meio de reação, seguiu-se procedimento de precipitação utilizando uma solução 28 % de NH_4OH em pH próximo a 7, conforme descrito na síntese do **HNC**, entretanto, o volume total de base utilizado para esta síntese foi de 5 mL.

Foi obtido um sólido branco em solução, esta solução foi deixada repousando por aproximadamente 1 mês, realizaram-se análises por difratometria de raios X do sólido ainda úmido com a solução mãe, seco ao ar, depois de lavado 10 vezes com água destilada e seco ao ar, bem como à 50 °C, 100 °C e 150 °C. O sólido branco obtido após lavagem com água e secagem ao ar, foi denominado **ZnDDS**.

Foram utilizados diferentes solventes para a tentativa de esfoliação do **ZnDDS**: água, *n*-butanol e tolueno. Para cada ensaio, 300 mg do sólido **ZnDDS** foram adicionadas em 70 mL de cada solvente dentro de um erlenmeyer de 125 mL e deixados em imersão em banho de ultrassom por aproximadamente 12 horas. O processo de esfoliação foi acompanhado pelo efeito Tyndall [42] (descrito com mais detalhes nos resultados). Depois de finalizado o tempo de reação, as suspensões foram deixadas em repouso por aproximadamente 3 dias, centrifugadas e os sólidos obtidos secos em estufa à 50 °C por 48 horas.

10. Resultados e discussão (Parte 3)

10.1. Esfoliação de hidroxissais lamelares

A esfoliação de materiais lamelares é uma técnica bastante utilizada na obtenção de novos compostos [27,31,43], com possíveis aplicações em nanotecnologia [38] e também na obtenção de suportes inorgânicos com alta área superficial para a imobilização de catalisadores, como as metaloporfirinas [28,32].

Para a preparação da matriz de hidroxissal lamelar esfoliado, o sólido lamelar de $Zn_5(OH)_8$ foi primeiramente intercalado com dodecilsulfato de sódio (**ZnDDS**). O sólido obtido foi caracterizado por difratometria de raios X (Figura 12a). Este sólido apresenta uma distância basal de 31,0 Å, já esperado quando ocorre a intercalação de um ânion de cadeia longo como o **DDS** entre as lamelas do solido [27]. O objetivo de efetuar primeiramente a intercalação do **DDS** antes do processo de esfoliação é o de provocar a expansão das lamelas do sólido do hidroxissal, facilitando o processo de esfoliação [28] e posterior interação com as espécies catalíticas. Os difratogramas de raios X das amostras do sólido ainda úmido com a solução mãe e seco ao ar (Figuras não mostradas) apresentaram perfis semelhantes ao da análise realizada com o sólido lavado com 10 porções de água e seco ao ar (**ZnDDS** – Figura 12a).

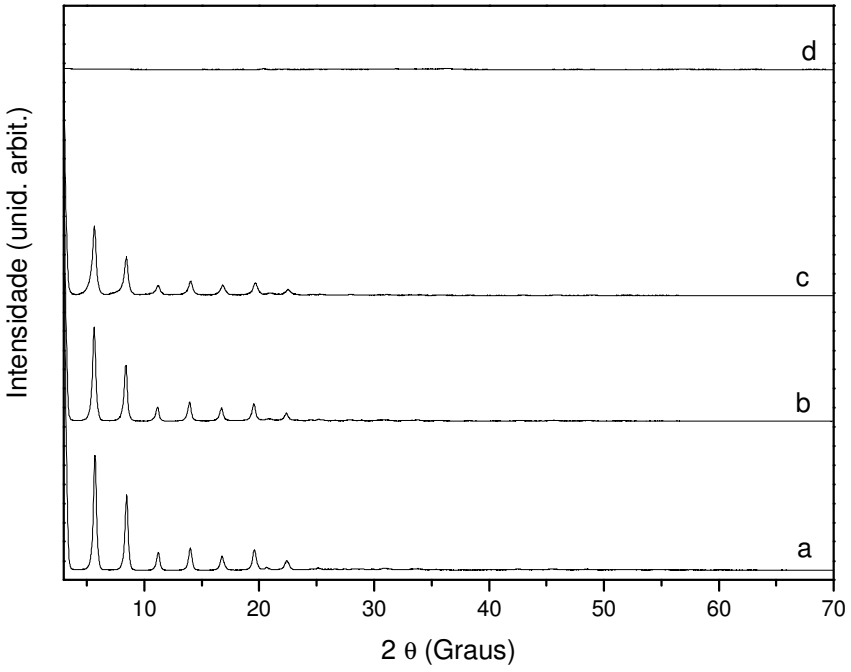

Figura 12: Difratogramas de raios X dos sólidos a) **ZnDDS**. Para as letras b), c) e d), respectivamente, **ZnDDS** aquecido à 50 °C, 100 °C e 150°C.

A resistência térmica do sólido sintetizado foi estudada em diferentes temperaturas. Nas Figuras 12b, 12c e 12d, são apresentados os difratogramas do sólido **ZnDDS** aquecido à 50 °C, 100 °C e 150 °C, respectivamente. Observa-se que a matriz permanece inalterada até a temperatura de 100 °C. Após esta temperatura não mais se observam os picos característicos do sólido como ilustrado na temperatura de 150 °C, indicando a decomposição do sólido, mostrando a baixa resistência térmica do hidroxissal sintetizado. Alguns hidroxissais, com ânions benzoato intercalados, por exemplo, apresentam resistência para temperaturas de até 400 °C [38].

As análises de difratometria de raios X do sólido de **DDS** puro (Figura 13a) e de uma matriz de hidroxicloreto de zinco ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$) [44] (Figura 13b) previamente preparados, foram feitas para que se pudesse comparar com o perfil do difratograma esperado para o sólido de **ZnDDS**. Observa-se que o sólido de hidroxicloreto de zinco apresenta um perfil de difratograma semelhante ao do **ZnDDS** sugerindo uma estrutura similar, mas com uma molécula de água a menos [21]. Foi obtida uma distância basal de 7,8 Å, característica para este tipo de composto [44]. Estes dois difratogramas não apresentam picos que coincidem com o difratograma do sólido **ZnDDS** (Figura 12a e Figura 13c, mesmo difratograma), demonstrando que a espécie sintetizada realmente possui o **DDS** intercalado entre lamelas de $Zn_5(OH)_8$.

Em seguida, foram iniciados os processos de esfoliação do **ZnDDS**. Dentre todos os solventes testados (água, *n*-butanol e tolueno), o solvente que apresentou o melhor resultado para a esfoliação do sólido foi a água. O processo de esfoliação foi acompanhado através da difração da luz (efeito Tyndall), que permite a identificação de partículas coloidais em suspensão [42], através da passagem de luz laser pela suspensão. Antes do processo de esfoliação, não é possível observar a passagem da luz incidida, pois todo o sólido esta depositado na suspensão, com o início do processo de esfoliação, as partículas resultantes da esfoliação são suspensas e o feixe de luz incidido passa a refratar nas partículas e pode ser visualizado. Somente com água como solvente o processo de esfoliação foi efetivo. A água já foi utilizada por outros pesquisadores em reações de esfoliação [3].

Após secagem do material, foi registrado o difratograma da Figura 13d, onde se observam mudanças no perfil dos compostos antes e depois da esfoliação, entretanto ainda existe grande parte do material sem esfoliar, como observado pelo pico de grande intensidade perto de 3 (valores de 2 θ) característico da distancia basal de 31,0 Å, referente ao ânion **DDS** intercalado entre as lamelas do sólido. Entretanto, uma parte do material, que não pôde ser quantificada, sofreu esfoliação, gerando possivelmente $Zn(OH)_2$ [38].

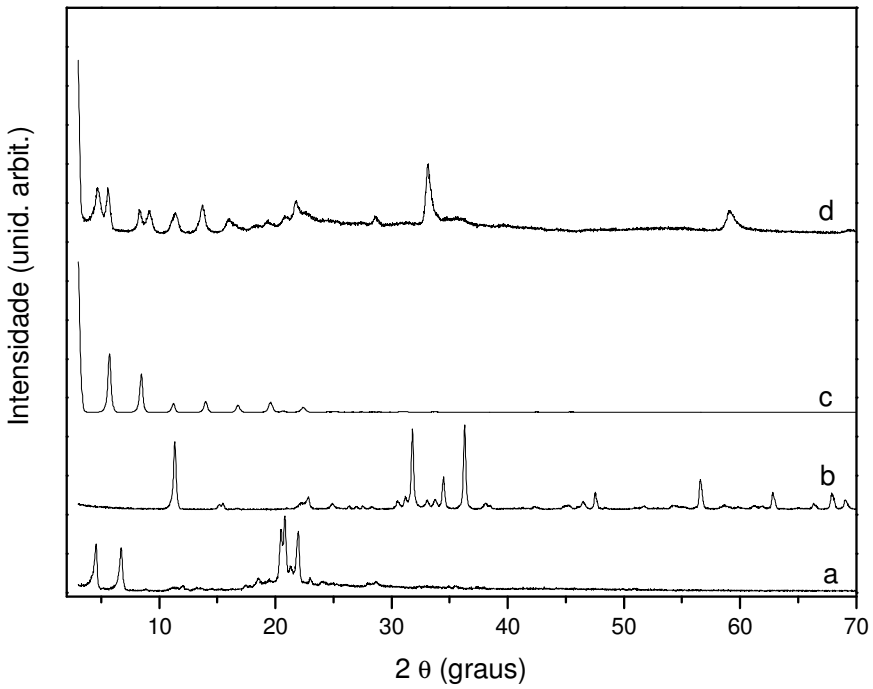

Figura 13: Difratogramas de raios X dos sólidos a) **DDS** puro, b) hidroxicloreto de zinco, c) **ZnDDS** e d) **ZnDDS** esfoliado em água.

Novas proporções de esfoliação do sólido **ZnDDS** deveriam ser investigadas para a tentativa de esfoliação de 100 % do material, criando possibilidades de uso do material esfoliado como suporte inorgânico para a imobilização de metaloporfirinas.

11. Considerações finais do Anexo 2 (Parte 3)

A intercalação do dodecilsulfato de sódio foi realizada em uma matriz de hidroxicloreto de zinco, gerando um composto com uma distância basal de 31,0 Å, típica para a intercalação de ânion de cadeia grande como o dodecilsulfato entre as lamelas do hidroxissal.

Os processo de esfoliação testados não foram promissores, ocorrendo apenas uma pequena parcela de esfoliação do material lamelar quando a água foi utilizada como solvente.

Materiais esfoliados são bastante interessantes, pois podem alterar as propriedades do material de partida original, além de aumentar consideravelmente a área superficial disponível para utilização, no caso de interesse do nosso grupo, o aumento da área

superficial contribuiria para uma imobilização mais eficaz de metaloporfirinas, gerando novos catalisadores.

12. Referências bibliográficas do Anexo 2

[1] Z. Liu, R. Ma, M. Osada, K. Takada, T. Sasaki, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 13869-13874.

[2] J.R.S. Brownson, C. Lévy-Clément, Electrochim. Acta 54 (2009) 6637-6644.

[3] C. Nethravathi, B. Viswanath, M. Sebastian, M. Rajamathi, J. Colloid Interface Sci. 345 (2010) 109-115.

[4] Y. Du, D. O'Hare, Particuology 8 (2010) 188-191.

[5] P. Elumalai, H.N. Vasan, N. Munichandraiah, J. Power Sources 93 (2001) 201-208.

[6] Y. Wang, D. Zhang, H. Liu, J. Power Sources 195 (2010) 3135-3139.

[7] T.N. Ramesh, J. Solid State Chem. 183 (2010) 1433-1436.

[8] G.S. Machado, F. Wypych, S. Nakagaki, Appl. Catal., A 413-414 (2012) 94-102.

[9] G.S. Machado, G.G.C. Arízaga, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Catal. 274 (2010) 130-141.

[10] Z.P. Xu, H.C. Zeng, Chem. Mater. 11 (1999) 67-74.

[11] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 77 (2003) 65-82.

[12] J. Gao, J. Yu, Y. Li, X. He, L. Bo, L. Pu, W. Yang, Q. Lu, Z. Yang, J. Hazardous Mat. B137 (2006) 431-436.

[13] M. Catanho, G.R.P. Malpass, A.J. Motheo, Quim. Nova 29 (2006) 983-989.

[14] A. Srikhaow, S.M. Smith, Appl. Catal., B 130-131 (2013) 84-92.

[15] H. Ma, Q. Zhao, B. Wang, Environ. Sci. Technol. 41 (2007) 7491-7496.

[16]: S.K. Bhargava, J. Tardio, J. Prasad, K. Föger, D.B. Akolekar, S.C. Grocott, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 1221-1258.

[17] Y. Zhan, X. Zhou, B. Fu, Y. Chen, J. Hazard. Mater. 187 (2011) 348-354.

[18] Y. Zhan, H. Li, Y. Chen, J. Hazard. Mater. 180 (2010) 481-485.

[19] C.S. Cordeiro, G.G.C. Arizaga, L.P. Ramos, F. Wypych Catal. Commun. 9 (2008) 2140-2143.

[20] G.S. Machado, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Colloid Interface Sci. 377 (2012) 379-386.

[21] G.G.C. Arízaga, K.G. Satyanarayana, F. Wypych, Sol. State Ion. 178 (2007) 1143-1162.

[22] C. Henrist, K. Traina, C. Hubert, G. Toussaint, A. Rulmont, R. Cloots, J. Crys. Grow. 254 (2003) 176-187.

[23] F.R. Silva, G.S. Machado, R.J. Brugnago, R. Marangoni, S. Nakagaki, C.S. Cordeiro, F. Wypych, L.P. Ramos, *"Avaliação da atividade catalítica de hidroxinitratos de zinco e cobre em reações de etanólise"*. Congresso: 6º Congresso Internacional de Bioenergia, Curitiba, 2011.

[24] T. Biswick, W. Jones, A. Pacula, E. Serwicka, J. Solid State Chem. 179 (2006) 49-55.

[25] O. García-Martínez, R.M. Rojas, E. Vila, J.L.M. Vidales, Sol. State Ion. 63 (1993) 442-449.

[26] G.G.C. Arizaga, A.S. Mangrich, J.E.F.C. Gardolinski, F. Wypych, J. Colloid Interface Sci. 320 (2008) 168-176.

[27] M. Xue, R. Chitrakar, K. Sakane, K. Ooi, S. Kobayashi, M. Ohnishi, A. Doi, J. Solid State Chem. 177 (2004) 1624-1630.

[28] S. Nakagaki, G.S. Machado, M. Halma, A.A.S. Marangon, K A.D.F. Castro, N. Mattoso, F. Wypych, J. Catal. 242 (2006) 110-117.

[29] M. Meyn, K. Beneke, C. Lagaly, Inorg. Chem. 32 (1993) 1209-1215.

[30] S. Carlino, Solid State Ionics 98 (1997) 73-84.

[31] F. Wypych, G.A. Budniak, M. Halma, S. Nakagaki, J. Coll. Int. Sci. 264 (2003) 203-207.

[32] S. Nakagaki, M. Halma, A. Bail, G.G.C. Arízaga, F. Wypych, J. Colloid Interface Sci. 281 (2004) 417-423.

[33] F. Leroux, M. Adachi-Pagano, M. Intissar, S. Chauvière, C. Forano, J. Besse, J. Mat. Chem. 11 (2001) 105-112.

[34] E.L. Crepaldi, P.C. Pavan, J.B. Valim, J. Mat. Chem. 10 (2000) 1337-1343.

[35] M.Z. Hussein, M.Y. Ghotbi, A.H Yahaya, M.Z.A. Rahman, Solid State Sci. 11 (2009) 368-375.

[36] J.E. Gardolinski, F. Wypych, M.P. Cantão, Quim. Nova 24 (2001) 761-767.

[37] F. Wypych, G.G.C. Arízaga, J.E.F.C. Gardolinski, J. Colloid Interface Sci. 283 (2005) 130-138.

[38] J. Miao, M. Xue, H. Itoh, Q. Feng, J. Mat. Chem. 16 (2006) 474-480.

[39] J. Demel, J. Pleštil, P. Bezdička, P. Janda, M. Klementová, K. Lang, J. Colloid Interface Sci. 360 (2011) 532-539.

[40] J. Machado, N. Ravishankar, M. Rajamathi, Solid State Sci. 12 (2010) 1399-1403.

[41] R. Marangoni, L.P. Ramos, F. Wypych, J. Colloid Interface Sci. 330 (2009) 303-309.

[42] A.S. Maia, W. Oliveira, V.K.L. Osório, Quim. Nova Esc. 18 (2003) 49-51.

[43] S. Ida, D. Shiga, M. Koinuma, Y. Matsumoto, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 14038-14039.

[44] T. Hongo, T. Iemura, S. Satokawa, A. Yamazaki, Appl. Clay Sci. 48 (2010) 455-459.