

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JOÃO FELIPE STIVAL

**PREPARAÇÃO DE SÓLIDOS POR MEIO DA IMOBILIZAÇÃO DE
PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS EM NANOTUBOS DE
TITANATO PARA O ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA E
FOTOCATALÍTICA**

CURITIBA

2017

JOÃO FELIPE STIVAL

**PREPARAÇÃO DE SÓLIDOS POR MEIO DA IMOBILIZAÇÃO DE
PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS EM NANOTUBOS DE
TITANATO PARA O ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA E
FOTOCATALÍTICA**

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

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Shirley Nakagaki

CURITIBA

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

ST862p

Stival, João Felipe

Preparação de sólidos por meio da imobilização de porfirinas e metaloporfirinas em nanotubos de titanato para o estudo da atividade catalítica e fotocatalítica / João Felipe Stival. – Curitiba, 2017.
85 p. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.

Orientadora: Shirley Nakagaki.

1. Metaloporfirinas. 2. Óxido de titânio. 3. Reações foto-assistidas. I. Universidade Federal do Paraná. II. Nakagaki, Shirley. III. Título.

CDD: 546

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214

TERMO DE APROVAÇÃO

**PREPARAÇÃO DE SÓLIDOS POR MEIO DA IMOBILIZAÇÃO DE
PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS EM NANOTUBOS DE TITANATO
PARA O ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA E FOTOCATALÍTICA**

por

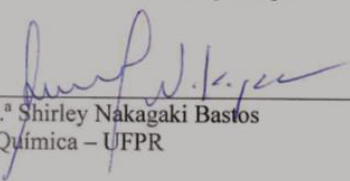
JOÃO FELIPE STIVAL

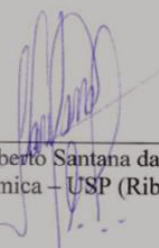
Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de

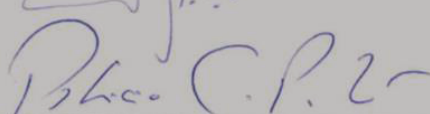
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:


Prof.^a Dr.^a Shirley Nakagaki Bastos
Dep. de Química – UFPR


Prof. Dr. Roberto Santana da Silva
Dep. de Química – USP (Ribeirão Preto)


Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta-Zamora
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 22 de fevereiro de 2017.

AGRADECIMENTOS

Ao arquiteto do universo como nós o conhecemos por fazer com que todos os eventos que me trouxeram até aqui tivessem acontecido.

Aos meus pais Rosangela Maria Martenow Stival e Antônio João Stival, que sempre fizeram o possível e o impossível para me permitir estar aqui.

À minha orientadora, professora Shirley Nakagaki por sua presença desde o início da minha graduação, e posteriormente por sua orientação desde a minha iniciação científica, pela disposição em discutir os resultados obtidos, em buscar maneiras de sempre instigar o espírito científico em mim, e em todos os colegas.

Às professoras Giovana Gioppo Nunes e Tatiana Renata Gomes Simões cujas contribuições durante a banca de qualificação foram sem medida.

Aos demais professores do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná cujos esforços também contribuíram para minha formação.

Em especial aos professores Fábio Souza Nunes e Jaísa Fernandes Soares, que também sempre estiveram por perto e prontos a oferecer qualquer ajuda a qual fosse necessária.

Ao, em breve doutor, Gabriel Kaetan Baio Ferreira, que durante minha iniciação científica foi quase que um co-orientador, sempre presente e me mostrando o caminho das pedras, não só pelos ensinamentos no laboratório, mas também pela convivência, por ser esta pessoa que preenche os ambientes com o seu bom humor.

À doutoranda Karen Mary Mantovani pela imensa colaboração neste trabalho e também pela partilha de momentos de divergência de opiniões os quais geraram discussões quase sempre produtivas.

À mestranda Ana Carolina Cons Bacilla, e ao graduando Mateus Bazan Besspalhok por compartilharem dos gostos peculiares além de encorajarem momentos de diversão espontânea e profunda.

À mestranda Mayara Inoue que também sempre esteve a disposição para discutir e dar ideias sobre os sistemas, além de compartilhar recursos e equipamentos entre nossos grupos de pesquisa.

Aos alunos de iniciação científica do grupo cujas dúvidas e curiosidades ajudam a manter frescos conceitos e raciocínios importantes.

Aos demais companheiros de laboratório que sempre estiveram prontos para me apoiar quando houve necessidade.

Aos amigos que são parte da minha "Família, estranha Família" Alexandre Alex Zezak, Dolwer Kovalski, Gabriel Adam e Renan Kleber por compartilhar momentos de

incomensurável alegria, por me fazerem sentir à vontade em sua companhia como poucos fazem.

Aos colegas de graduação e agora químicos Mariana de Oliveira, Ana Luiza Lorenzen, Helen Priscila Bassani, Rafael Jörg Bieberbach de Presbiteris, Gustavo Rodrigues, Letícia Megumi Ochiai, que continuam como colegas, agora na pós-graduação.

Aos companheiros que ainda não se formaram, Bruno Parmezan, Jessica Stival, Mayara Padovan do Santos e Shelden Maciel de Paula por estarem presentes me fazendo lembrar que enfrentamos dificuldades a cada etapa de nossas jornadas.

Aos amigos Nino Georgiev e Valentin Skrypnyk que mesmo do outro lado do mundo ainda se lembram e preocupam comigo.

Aos amigos digitais, David Robert Steinfeld, Hürkan Korkmaz, Jakeem Lloyd e Jefry F. Peña os quais planejo conhecer o mais breve possível e que também me proporcionaram momentos de reflexão e aprendizado sobre suas culturas e maneiras de viver.

Aos demais amigos, pelos momentos de convivência, caronas, conversas, encontros, desencontros e etc. sem os quais quem sabe onde eu estaria.

Aos órgãos de fomento como a CAPES e CNPq, principalmente à CAPES pela concessão da bolsa que me permitiu desenvolver este trabalho.

A todos que participaram da minha vida direta ou indiretamente me permitindo realizar este trabalho o meu muito obrigado.

RESUMO

A partir da metalação das porfirinas base livre $[H_2(T4PyP)]$ e $[H_2(T4MPyP)(l)_4]$ foram obtidas as respectivas metaloporfirinas contendo os íons $Fe^{(III)}$ e $Mn^{(III)}$, as quais foram caracterizadas por diversas técnicas espectroscópicas. Posteriormente as metaloporfirinas foram imobilizadas nos sólidos suportes nanotubos de titanado (TNT), o qual foi sintetizado por via solvotérmica em meio básico, com a finalidade de se obter catalisadores sólidos com atividade catalítica para a obtenção de produtos de oxidação considerados intermediários sintéticos. Após os testes de imobilização apenas os sólidos provenientes da imobilização das metaloporfirinas catiônicas ($[Fe(T4MPyP)(Cl)_5]$ -TNT e $[Mn(T4MPyP)(Cl)_5]$ -TNT) mostraram taxas de imobilização significativas. Os sólidos foram caracterizados por diferentes técnicas e posteriormente foram avaliados como catalisadores de processos heterogêneos frente a reações de oxidação do cicloocteno e cicloexano. Essas reações foram investigadas na ausência e na presença de radiação luminosa emitida por diferentes fontes. Os sólidos demonstraram atividade catalítica para as reações de oxidação, e elevada seletividade para a produção cicloexanol quando o substrato empregado foi o cicloexano. Em uma tentativa de otimizar os rendimentos obtidos para as reações, foram investigados diferentes condições experimentais tais como a temperatura, tempo, distância da fonte de radiação ao frasco de reação e quantidade de catalisador utilizada, visando determinar quais fatores afetam a reação. Observou-se que os rendimentos da reação de oxidação do cicloexano utilizando os catalisadores sólidos preparados com TNT superaram aqueles obtidos quando a metaloporfirina em fase homogênea foi empregada sob as mesmas condições. Tais resultados foram promissores e indicam, ainda que sob condições preliminares, que o emprego catalítico das metaloporfirinas e o suporte TNT investigado pode ser potencializado pela luz.

Palavras Chave: metaloporfirinas, imobilização, óxido de titânio, nanotubos de titanato oxidação, reações foto-assistidas.

ABSTRACT

From the metalation of the free bases porphyrins [H₂(T4PyP)] and [H₂(T4MPyP)(I)₄] were obtained the respective metalloporphyrins containing the Fe^(III) e Mn^(III) ions, whose were characterized through spectroscopic techniques. Posteriorly the metalloporphyrins were immobilized on the solid support titanate nanotubes (TNT), support which was synthesized through the solvotermic way in basic medium, with the goal of obtain solid catalysts with activity towards the obtention of oxidation products whose can be considered as synthetic intermediaries. After the immobilization tests only the solids originated from the immobilization of the cationic metalloporphyrins ([Fe(T4MPyP)(Cl)₅]-TNT and [Mn(T4MPyP)(Cl)₅]-TNT) have shown significant immobilization rates. The solids were than characterized through several techniques and posteriorly evaluated as catalysts in heterogeneous processes towards the reactions of oxidation of cyclooctene and cyclohexane. Those reactions were investigated in the absence and presence of luminous radiation emitted by different sources. The solids have shown some catalytic activity and high selectivity towards de cyclohexanol production when the substract was the cyclohexane. In an attempt to optimize the yields obtained to the reactions, were investigated different experimental conditions such as temperature, time, distance from the radiation source to the reaction flask, and amount of catalyst utilized per reaction affect the system aiming to determine wich factors affect the reaction. It was observed that the yields of the reactions using the obtained solids have overcome the yield obtained using the non-immobilized metalloporphyrin, heterogenous phase catalysis, under the same conditions. Such results are promising and can show, even under preliminary conditions, that the catalytic use of metalloporphyrins and the TNT support can be potentialized by the light.

Keywords: metalloporphyrins, immobilization, titanium oxide, titanate nanotubes, oxidation, photo-assisted reactions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da reação de oxidação da cânfora catalisada pelo CYP450 _{cam}	16
Figura 2. Representação da Ferroprotoporfirina IX.....	17
Figura 3. Estrutura representativa do macrociclo porfirínico.....	19
Figura 4. Exemplo de estruturas de diferentes gerações de porfirinas base livre. A) 1ª geração, [meso-tetrakis(fenilporfirina)] - [H ₂ (TPP)]; B) 2ª geração: [meso-tetrakis(2,6-difluorfenilporfirina)] - [H ₂ (TDFPP)] e C) 3ª geração: [meso-tetrakis(fenil-octafluorporfirina)] - [H ₂ (TPF ₈ P)] [24,27].	20
Figura 5. Representação das possíveis reações bimoleculares que podem levar à desativação de espécies cataliticamente ativas e destruição do catalisador A) Formação de espécies diméricas menos ativas na catálise (dímeros μ-oxo) e B) Destruição do anel porfirínico pelo ataque de uma molécula cataliticamente ativa.....	22
Figura 6. Possíveis reações de formação de radicais pelas espécies fotoinduzidas no TiO ₂	23
Figura 7. Representação esquemática das possíveis reações de transferências de carga ocorridas entre espécies no sistema TNT – Porfirina (reproduzido de Cai et al. [54]).	24
Figura 8. Estrutura representativa da porfirina base livre [H ₂ (T4PyP)].	30
Figura 9. Estrutura da metaloporfirina catiônica [Fe(T4MPyP)](Cl) ₅ .	33
Figura 10. Foto representativa da caixa utilizada para reações de oxidação na presença de radiação luminosa (65 cm de altura, 55 cm de largura, e 55 cm de profundidade) sob tempo controlado. Nos experimentos foi adotada a distância de 7 cm entre a lâmpada e o topo dos frascos de reação.....	35
Figura 11. Esquema de reação do par actinométrico acetato de uranila e ácido oxálico: A) formação do radical uranilo e B) transferência de energia para o ácido oxálico causando sua decomposição.....	36
Figura 12. Foto da montagem experimental utilizada na avaliação do rendimento quântico do sistema no qual as reações de fotooxidação foram executadas.....	37
Figura 13. Exemplo de curva da diminuição da concentração de ácido oxálico em função do tempo de exposição à radiação obtida para o sistema b.....	38
Figura 14. Representação esquemática da formação de um nanotubo de titanato...	40
Figura 15. Espectros de FTIR do óxido de titânio comercial (esquerda) e do sólido TNT2 preparado nesse trabalho (direita), o sólido TNT1 apresentou o mesmo perfil espectral apresentado pelo sólido TNT2.....	41
Figura 16. Difratograma de raios X de pó da amostra de TiO ₂ comercial e do cartão referência para o óxido de titânio na fase rutilo do sistema JCPDS.....	42

Figura 17. Difratoograma de raios X de pó dos sólidos TNT1 e 2 preparados: a) sólido obtido na primeira tentativa de síntese (TNT1) e b) sólido obtido na segunda tentativa de síntese (TNT2).....	42
Figura 18. Modelos representativos reproduzida de Chen et al.[78], de estrutura de (a) células unitárias 2x2 do $H_2Ti_3O_7$ na projeção [010] e (b) uma camada de $H_2Ti_3O_7$ no plano (100) a partir do qual os nanotubos são construídos. AA' e AA'' indicam vetores quirais. O diagrama esquemático (c) representa a introdução de um vetor deslocamento AA' quando uma folha é enrolada para formar o nanotubo (nanorolo) do tipo pergaminho e (d) mostra a estrutura dos nanotubos de titanato já formados. As orientações do cristal indicadas são orientações segundo a camada de $H_2Ti_3O_7$	43
Figura 19. Difratoogramas da amostra TNT2 e do cartão JCPDS 76-317 para o sólido TiO_2 fase rutilo.	44
Figura 20. Micrografias obtidas na análise de microscopia eletrônica de varredura do óxido de titânio comercial (esquerda) e do sólido TNT1 (direita).....	45
Figura 21. Micrografias obtidas na análise de microscopia eletrônica de varredura do sólido TNT2.	45
Figura 22. Micrografias obtidas nas análises de microscopia eletrônica de transmissão obtidas a partir da amostra de TiO_2 comercial.....	46
Figura 23. Micrografias obtidas nas análises de microscopia eletrônica de transmissão do sólido TNT1.	46
Figura 24. Micrografias obtidas nas análises de microscopia eletrônica de transmissão do sólido TNT2.	46
Figura 25. Micrografias obtidas nas análises de microscopia eletrônica de transmissão do sólido TNT2 em campo claro (esquerda) e em campo escuro (direita).	47
Figura 26. Espectro UVVIS de sólido obtido para o TNT (o pico em 340 nm não se refere a amostra e sim a instabilidade no momento da medida, devendo ser considerado apenas o perfil da banda).	48
Figura 27. Diagrama dos quatro orbitais de Gouterman [80].	49
Figura 28. Espectro UVVIS da porfirina base livre [$H_2(T4PyP)$].	50
Figura 29. Espectros UVVIS: (A) [$Mn(T4MPyP)(Cl)_5$], (B) [$Mn(T4PyP)(Cl)$], (C) [$Fe(T4MPyP)(Cl)_5$] e (D) [$Fe(T4PyP)(Cl)$] em solução metanólica.	50
Figura 30. Espectros FTIR: A) [$H_2(T4MPyP)(I)_4$], B) [$H_2(T4PyP)(Cl)$], C) [$Mn(T4PyP)(Cl)$] e D) [$Mn(T4MPyP)(Cl)_5$].....	51
Figura 31. Aspecto das suspensões dos sólidos resultantes da imobilização de diferentes metaloporfirinas em TNT2: sólidos [$Fe(T4PyP)(Cl)$]-TNT, [$Fe(T4MPyP)(Cl)_5$]-TNT, [$Mn(T4PyP)(Cl)$]-TNT, [$Mn(T4MPyP)(Cl)_5$]-TNT respectivamente da esquerda para a direita.	53

Figura 32. Espectro de FTIR do sólido $[\text{Mn}(\text{T4PyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT2}$ para amostra preparada em pastilha de KBr a 1% (m/m).	54
Figura 33. Difrátogramas de raios X (pó) dos sólidos $[\text{Mn}(\text{T4PyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$ e $[\text{Mn}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$	54
Figura 34. Espectros UVVIS em modo de absorbância dos sólidos em emulsão de óleo mineral do sólido TNT2, da metaloporfirina $[\text{Mn}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$ e do sólido $[\text{Mn}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$	55
Figura 35. Espectros UVVIS em modo de absorbância dos sólidos em emulsão de óleo mineral do sólido TNT2 usado na imobilização, da metaloporfirina $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$ e do sólido $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$	55
Figura 36. Espectros UVVIS em modo de absorbância dos sólidos em emulsão de óleo mineral do sólido TNT2 usado na imobilização, da porfirina $[\text{H}_2(\text{T4MPyP})(\text{I})_4]$ e do sólido $[\text{H}_2(\text{T4MPyP})(\text{I})_4]\text{-TNT}$	56
Figura 37. Representação esquemática da reação catalítica de oxidação do cicloocteno.....	58
Figura 38. Representação esquemática da reação catalítica de oxidação do cicloexano por iodossilbenzeno (PhIO).	59
Figura 39. Representação esquemática do mecanismo de oxidação de substratos orgânicos por uma manganês porfirina (reproduzido de Lôvo et al. [29]).	60
Figura 40. Espectro de emissão da lâmpada halógena (Reproduzido de Davidson et al. [95]).	63
Figura 41. Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio, nas linhas tracejadas estão representados os espectros de absorção dos bulbos de vidro e quartzo (Reproduzida de Rosa et al. [97]).	63
Figura 42. Frascos das reações resultantes dos experimentos envolvendo reações catalíticas irradiadas pela lâmpada de mercúrio e bulbo de quartzo. Em 2 a reação catalisada pelo sólido $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$, em 4 pelo sólido TNT e em 6 reação envolvendo apenas PhIO e substrato.	67
Figura 43. Diferentes substâncias expostas a radiação da lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo de quartzo: 1- apenas acetonitrila, 2- cicloexano e 3- iodossilbenzeno dissolvido em acetonitrila.	68
Figura 44. Espectro de massas do sobrenadante de uma das reações catalíticas em que se utilizou o sólido $[\text{Mn}(\text{T4PyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$ sob radiação da lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo de quartzo por uma hora empregando como fonte de radiação a lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo de quartzo.	69
Figura 45. Potência da radiação UV emitida pela lâmpada com relação à distância da lâmpada.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes e solventes utilizados para a execução deste trabalho.	27
Tabela 2. Tentativas de atribuições das bandas observadas no espectro de FTIR de porfirinas e metaloporfirinas [70].	52
Tabela 3. Resultados dos procedimentos de imobilização.....	53
Tabela 4. Constantes de velocidade da reação de degradação do oxalato por uranila nos diferentes sistemas analisados e detalhados na parte experimental.	57
Tabela 5. Resultados das reações de oxidação do cicloocteno catalisada pelos sólidos obtidos neste trabalho ^a	58
Tabela 6. Resultados das reações de oxidação do cicloexano usando iodossilbenzeno e catalisada pelos sólidos obtidos nesse trabalho ^a	60
Tabela 7. Resultados das reações de oxidação do cicloexano por iodossilbenzeno sob radiação de lâmpada halógena catalisadas pelos sólidos obtidos nesse trabalho ^a	64
Tabela 8. Resultados das reações de oxidação do cicloexano por iodossilbenzeno sob radiação da lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo de vidro catalisadas pelos sólidos obtidos nesse trabalho ^a	65
Tabela 9. Resultados das reações de oxidação do cicloexano por iodossilbenzeno sob radiação da lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo de quartzo, catalisadas pelos sólidos obtidos neste trabalho ^a	66
Tabela 10. Resultados das reações de oxidação do cicloexano por iodossilbenzeno catalisadas pelo sólido [Fe(T4MPyP)(Cl) ₅]-TNT reciclado após primeiro uso ^a	69
Tabela 11. Resultados das reações de oxidação do cicloexano por iodossilbenzeno catalisadas pelo sólido [Fe(T4MPyP)(Cl) ₅]-TNT em diversos ciclos catalíticos de reuso ^a	70
Tabela 12. Resultados das reações de oxidação do cicloexano por iodossilbenzeno catalisadas pelo sólido [Mn(T4MPyP)(Cl) ₅]-TNT em diversos ciclos catalíticos de reuso ^a	71
Tabela 13. Resultado das reações de oxidação do cicloexano catalisadas pelo sólido [Mn(T4MPyP)(Cl) ₅]-TNT variando-se a quantidade de sólido empregada na reação ^a	72
Tabela 14. Rendimento das reações de oxidação do cicloexano catalisada pelo sólido [Mn(T4MPyP)(Cl) ₅]-TNT a 7 e 14 cm da lâmpada de vapor de mercúrio e bulbo de vidro ^a . .	73
Tabela 15. Resultados das reações de oxidação catalisadas pelo sólido [Mn(T4MPyP)(Cl) ₅]-TNT em diferentes tempos de reação e distâncias entre a fonte de radiação e o sistema ^a	75
Tabela 16. Resultado da reação de oxidação do cicloexano catalisada pelo sólido [Mn(T4MPyP)(Cl) ₅] em diferentes tempos e temperaturas ^a	76

LISTA DE ABREVIATURAS

CCD – Cromatografia de camada delgada

CG – Cromatografia a gás

CG-MS – Cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massas

DQ/UFPR – Departamento de química da Universidade Federal do Paraná

DRX – Difração de raios X de amostras em pó

[Fe(T4PyP)(Cl)] – Cloreto de meso-tetrakis(piridilporfirina)ferro(III)

[Fe(T4MPyP)(Cl)₅] – Cloreto de meso-tetrakis(metilpiridilporfirina) ferro(III)

[Fe(T4PyP)(Cl)]-TNT – Cloreto de meso-tetrakis(piridilporfirina) ferro(III) imobilizada em TNT

[Fe(T4MPyP)(Cl)₅]-TNT – Cloreto de meso-tetrakis(metilpiridilporfirina) ferro (III)

imobilizada em TNT

FTIR – Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho

[H₂(TPP)] – Porfirina base livre Meso-tetrakis(fenilporfirina)

[H₂(TDFPP)] – Porfirina base livre Meso-tetrakis(2,6-difluorfenilporfirina)

[H₂(TPF₈P)] - Porfirina base livre Meso-tetrakis(fenil-octafluoporfirina)

[H₂(T4PyP)] – Porfirina base livre Meso-tetrakis(piridilporfirina)

[H₂(T4MPyP)(I)₄] – Porfirina base livre Iodeto de meso-tetrakis(metilpiridilporfirina)

[H₂(T4MPyP)(I)₄]-TNT – Iodeto de meso-tetrakis(metilpiridilporfirina) imobilizada em

TNT

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

k – constante de velocidade da reação

Mel – Iodeto de metila

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MeTos – Tosilato de metila

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

[Mn(T4PyP)(Cl)] – Cloreto de meso-tetrakis(piridilporfirina) manganês(III)

[Mn(T4MPyP)(Cl)₅] – Cloreto de meso-tetrakis(metilpiridilporfirina) manganês(III)

[Mn(T4PyP)(Cl)] -TNT – Cloreto de meso-tetrakis(piridilporfirina) manganês(III)

imobilizada em TNT

[Mn(T4MPyP)(Cl)₅]-TNT – Cloreto de meso-tetrakis(metilpiridilporfirina) manganês(III)

imobilizada em TNT

[Mn(T4PyP)(OAc)] – Acetato de meso-tetrakis(piridilporfirina) manganês(III)

MP - Metaloporfirina

NIST – National Institute of Standards and Technology

PhIO – Iodosilbenzeno

TNT – Nanotubos de titanato

TNT1 – Sólido obtido na primeira síntese de TNT

TNT2 – Sólido obtido na segunda síntese de TNT

US – Estados Unidos

UVVIS – Espectroscopia na região do ultravioleta e visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	CITOCROMO P-450.....	17
1.2	PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS	18
1.3	HETEROGENIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS.....	21
2	OBJETIVOS	26
2.1	OBJETIVO GERAL.....	26
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1	REAGENTES	27
3.2	INSTRUMENTAÇÃO	28
3.3	SÍNTESE DO SÓLIDO TNT	29
3.3.1	Primeira síntese (TNT1)	29
3.3.2	Segunda síntese (TNT2)	29
3.4	PORFIRINA BASE LIVRE [H ₂ (T4PyP)].....	30
3.5	METILAÇÃO DA [H ₂ (T4PyP)]	30
3.6	METALAÇÃO DA PORFIRINA BASE LIVRE [H ₂ (T4PyP)] COM ÍONS DE Mn ^{III}	31
3.7	PURIFICAÇÃO DA METALOPORFIRINA [Mn(T4PyP)(OAc)]	31
3.7.1	Purificação por coluna de alumina neutra.....	31
3.7.2	Purificação por troca aniônica	31
3.8	METALAÇÃO DA PORFIRINA BASE LIVRE [H ₂ (T4PyP)] COM ÍONS Fe ^{III}	32
3.9	PURIFICAÇÃO DA METALOPORFIRINA [Fe(T4PyP)(Cl)].....	32
3.10	PURIFICAÇÃO DA METALOPORFIRINA CATIONICA [Fe(T4MPyP)(Cl) ₅]	32
3.11	OBTENÇÃO DA [Mn(T4MPyP)(Cl) ₅].....	33
3.12	IMOBILIZAÇÃO DAS METALOPORFIRINAS E PORFIRINA BASE LIVRE NO SÓLIDO TNT2	33
3.13	INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA.....	34
3.13.1	Reações de oxidação do cicloocteno	34
3.13.2	Reações de oxidação do cicloexano na presença e ausência de luz.....	34

3.14	DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO QUÂNTICO DO SISTEMA	36
4	Resultados e discussão.....	39
4.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO TNT.....	39
4.1.1	Formação dos nanotubos.....	39
4.1.2	Caracterização dos sólidos de TNT.....	40
4.2	PREPARAÇÃO DE METALOPORFIRINAS	48
4.3	IMOBILIZAÇÃO DAS METALOPORFIRINAS NO SÓLIDO TNT2	52
4.4	AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO QUÂNTICO DO SISTEMA FOTOCATALÍTICO	56
4.5	INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS SÓLIDOS RESULTANTES DA IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM TNT	57
4.5.1	Oxidação de cicloocteno	58
4.5.2	Oxidação do cicloexano	59
4.5.3	Oxidação catalítica do cicloexano com irradiação de luz artificial	62
4.6	REUSO DOS CATALISADORES SÓLIDOS CONTENDO METALOPORFIRINAS ..	69
4.7	INVESTIGAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO PARA OTIMIZAÇÃO DOS RESULTADOS CATALÍTICOS DE FOTOREAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO.....	71
4.7.1	Avaliação da quantidade em massa do sólido catalisador na reação	71
4.7.2	Avaliação da distância entre a lâmpada (fonte de radiação) e os frascos de reação	73
4.7.3	Avaliação do tempo de reação	74
4.7.4	Avaliação da temperatura de reação	75
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	77
6	REFERÊNCIAS.....	80

1 INTRODUÇÃO

Segundo Sheldon *et al.* [1] não há uma definição exata ou universalmente aceita do que é um produto de química fina, uma definição em uso é a de que um produto de química fina é aquele cuja produção anual no mundo não excede 10000 toneladas e cujo preço é superior a 10 US dólar/kg. Sendo assim, a área conhecida como química fina é responsável pela produção de moléculas e produtos utilizados normalmente como intermediários sintéticos de alto valor agregado [2] e que são sinteticamente complexos, ou seja, possuem vários grupos funcionais reativos, ou grupos régio ou estereoseletivos [3]. Além disso, a estabilidade destes intermediários muitas vezes requer condições brandas para que sua obtenção seja viável [4].

A oxidação de moléculas simples mostrou-se já na década de 80 como uma classe de reações promissora para a obtenção de produtos de química fina [3–5], porém, reações de substratos orgânicos com o oxigênio molecular são geralmente não seletivas, sendo esse um dos desafios para a obtenção de tais produtos [6].

O aumento da demanda de produtos industrializados obtidos a partir dos intermediários sintéticos obtidos pela química fina, assim como a legislação mais rigorosa fez com que o interesse por catalisadores que viabilizem a obtenção desses produtos de maneira mais barata e/ou mais eficiente, aumentasse [3]. Dessa maneira o estudo de compostos capazes de catalisar diferentes reações, dentre elas as de oxidação, tem aumentado.

Metaloporfirinas (MPs), principalmente as de Fe^{III} e de Mn^{III} têm se mostrado capazes de catalisar as reações de oxidação de hidrocarbonetos de maneira eficiente [7] as quais podem ser empregadas na preparação de produtos de interesse industrial [8].

Tais metaloporfirinas apresentam também seletividade para determinados produtos de oxidação [9–12] em detrimento de outros, o que pode sugerir o seu emprego como catalisadores para química fina.

Em sistemas naturais a família de enzimas citocromo P-450, cujo centro prostético consiste de uma metaloporfirina, é responsável pela oxidação seletiva de composto endógenos e exógenos de maneira a reduzir sua toxicidade e facilitar sua excreção [13]. A Figura 1 representa um exemplo de atuação catalítica dessa família de enzima na oxidação seletiva na posição exo do anel da cânfora pelo (composto catalítico denominado de CYP450_{cam}) [14].

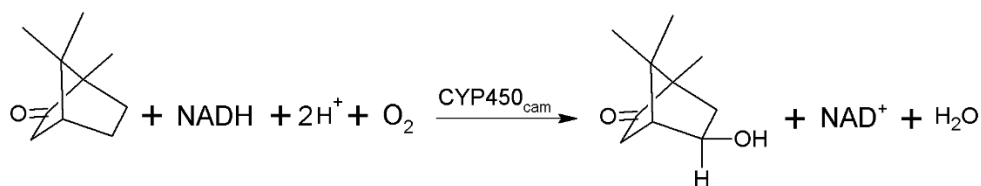


Figura 1. Representação esquemática da reação de oxidação da cânfora catalisada pelo CYP450_{cam}.

1.1 CITOCROMO P-450

Citocromo P-450 corresponde a uma família de enzimas classificada como monooxigenase visto que em reações de oxidação utilizando o oxigênio molecular observa-se a inserção de um átomo de oxigênio em um substrato orgânico (RH) enquanto o outro átomo é reduzido à água:



Essa família atua como catalisador de grande eficiência e seletividade na oxidação de diferentes compostos dentre eles compostos mais inertes tais como os alcanos.

A ação catalítica dessa família de enzimas está associada a processos de detoxificação por meio da oxidação e solubilização de compostos endógenos e xenobióticos prejudiciais aos organismos nos quais é encontrado [15–17].

Segundo Nelson *et al.* [18] enzimas são proteínas extremamente eficientes e específicas cuja atividade catalítica é muitas vezes superior à apresentada por complexos inorgânicos usados em reações similares. Para seu funcionamento, normalmente as enzimas dependem de íons inorgânicos ou de complexos e/ou metalocomplexos chamados de cofatores e coenzimas, respectivamente.

Quando a coenzima apresenta-se ligada à enzima esta pode ser chamada então de centro prostético, enquanto que o restante do envoltório protéico que compõe a enzima é chamado de apoenzima [18]. No caso das enzimas da família do citocromo P-450 o centro prostético é a ferroprotoporfirina IX, ou grupo heme (Figura 2).

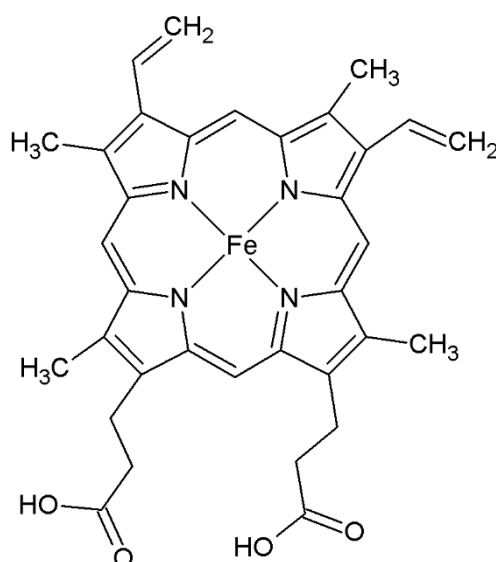


Figura 2. Representação da Ferroprotoporfirina IX.

No grupo heme o átomo de ferro encontra-se coordenado por quatro nitrogênios do anel porfirínico, sendo que a quinta e a sexta posição de coordenação estão livres para

combinação com diferentes ligantes, os quais são responsáveis por modular a reatividade do centro prostético [19]

Complexos envolvendo diferentes metais, preparados com as mais variadas formas de porfirinas sintéticas, têm sido estudados nas últimas décadas, em estudos denominados biomiméticos. Nesses estudos as metaloporfirinas atuam como modelos sintéticos funcionais e estruturais da família de enzimas do citocromo P-450, tais estudos tem a finalidade de entender a capacidade desses diferentes compostos sintéticos em reproduzir o modo de atuação catalítica do centro prostético das enzimas do citocromo P-450 [15–17,20–24] e, além disso, os mesmos têm mostrado que metaloporfirinas sintéticas são catalisadores eficientes e altamente seletivos para processos de oxidação, tal qual é essa família de enzimas.

A investigação de modelos químicos inspirados nesse sistema biológico, os quais sejam capazes de mimetizar a ação das enzimas monooxigenase é também de grande importância do ponto de vista industrial, para a idealização e obtenção de catalisadores seletivos e eficientes em reações de interesse químico e farmacêutico [3,5]. Como exemplo, tais catalisadores podem ser úteis na preparação eficiente e seletiva de álcoois a partir de alcanos inertes, epóxidos a partir de olefinas e isômeros específicos com atividade farmacológica assim como a aquisição de precursores de alta atividade biológica por vias catalíticas [25].

1.2 PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS

Porfirinas são compostos macrocíclicos altamente conjugados, que possuem quatro anéis pirrólicos ligados por ligações $-CH$ denominadas metínicas (Figura 3) [15,20]. Tais compostos possuem 22 elétrons participando de ligações π , ou seja, segundo regra de Hückel ($4n + 2 =$ número de elétrons π) são considerados aromáticos, pois quando $n = 5$ o número de elétrons é igual a 22.

Além disso, como já dito anteriormente, em meio biológico as metaloporfirinas desempenham importantes papéis nos organismos vivos, por exemplo, no transporte e armazenamento de oxigênio assim como catalítico, na oxidação seletiva de diversos substratos para facilitar sua excreção, entre outras funções [13,14].

Apesar de sua presença e ocorrência na natureza serem conhecidas desde o século XIX, a síntese de porfirinas foi relatada somente no século XX por Rothemund [26]. Nesse relato uma porfirina foi obtida por meio da condensação de pirrol com formaldeído ou aldeído acético utilizando metanol como solvente. A mistura de reação foi aquecida sob refluxo entre quinze e vinte e cinco horas, ou à temperatura de cerca de 85 °C em um tubo selado em banho de água e a respectiva porfirina foi obtida com baixos valores de rendimento.

A nomenclatura para porfirinas está relacionada com as posições dos possíveis substituintes do anel macrocíclico que representa o arcabouço básico do chamado esqueleto carbônico porfirínico (Figura 3). Quando há substituição de átomos de hidrogênio dos carbonos das posições 5, 10, 15 e 20 do anel porfirínico por grupos orgânicos, elas são chamadas de mesoporfirinas ou porfirinas meso substituídas. Quando esses substituintes são alifáticos, as porfirinas são denominadas alquilporfirinas e quando esses substituintes são aromáticos, elas são denominadas arilporfirinas. Existe também a possibilidade de substituição nas posições 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18 dos carbonos denominados de β -pirrólicos, sendo as porfirinas resultantes denominadas de protoporfirinas [24].

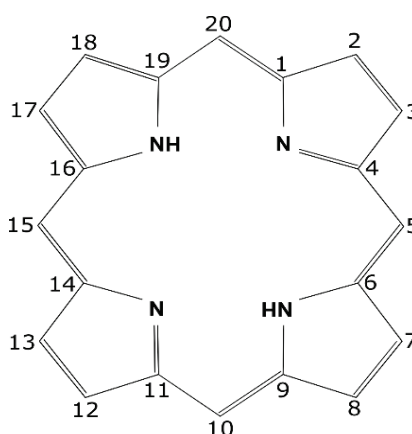


Figura 3. Estrutura representativa do macrociclo porfirínico.

Quando o centro da estrutura do anel macrocíclico não está ocupado por íons metálicos, ou seja, preenchido apenas por dois hidrogênios ligados aos nitrogênios amínicos, elas são chamadas de porfirinas base livre. O raio aproximado da cavidade no centro do anel porfirínico apresenta cerca de 70 pm sendo esse tamanho fator limitante à metalação desses ligantes com diferentes íons metálicos [22].

As porfirinas que possuem substituintes nas posições meso do anel (5, 10, 15 e 20) com grupos fenila foram as primeiras porfirinas a serem estudadas com fins catalíticos e representam a classe das porfirinas de 1ª geração representada pela Figura 4.A [24].

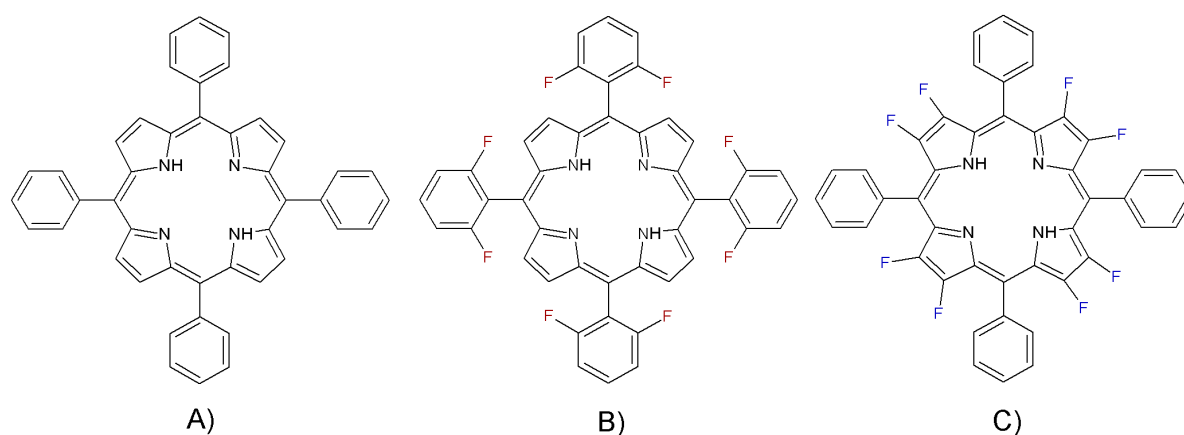


Figura 4. Exemplo de estruturas de diferentes gerações de porfirinas base livre. A) 1^a geração, [meso-tetrakis(fenilporfirina)] - [H₂(TPP)]; B) 2^a geração: [meso-tetrakis(2,6-difluorfenilporfirina)] - [H₂(TDFPP)] e C) 3^a geração: [meso-tetrakis(fenil-octafluorporfirina)] - [H₂(TPF₈P)] [24,27].

Quando os grupos fenílicos das posições meso do anel porfirínico possuem como substituintes os halogênios ou outros grupos volumosos e/ou retiradores de densidade eletrônica, os compostos obtidos são denominados de 2^a geração (Figura 4.B). Esses halogênios/grupos volumosos promovem a retirada de densidade eletrônica do anel (halogênio) ou provocam impedimento estérico para aproximação de anéis de metaloporfirina em solução (grupos volumosos). Esses dois efeitos evitam a destruição das metaloporfirinas em solução por meio de ataques eletrofílicos estabilizando o anel e, indiretamente favorecendo a formação da espécie cataliticamente ativa, resultando em uma melhora na atividade catalítica destas metaloporfirinas [24].

As porfirinas da 3^a geração (Figura 4.C) também chamadas de protoporfirinas correspondem aquelas que apresentam halogênios/grupos volumosos nas posições β-pirrólicas (2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18). Espera-se que as metaloporfirinas dessa geração apresentem maior atividade catalítica, pois os substituintes nas posições β-pirrólicas, ou seja, diretamente no macrociclo devem atuar mais efetivamente na estabilização do anel macrocíclico por efeito indutivo retirador de densidade eletrônica [24,27], porém isso não é observado, pois em muitos casos, o volume dos substituintes é tão grande que faz com que a porfirina assumira uma conformação de sela, o que pode acarretar na maior exposição da cavidade do macrociclo, viabilizando reações bimoleculares que podem desativar a espécie cataliticamente ativa, fazendo com que baixos rendimentos catalíticos geralmente sejam observados para essa geração de metaloporfirinas.

Complexos porfirínicos, principalmente os de Fe^{III} e Mn^{III}, como já dito, são catalisadores eficientes e seletivos para uma série de reações de oxidações. Embora sejam eficientes em sistemas homogêneos para a hidroxilação e epoxidação de hidrocarbonetos, alguns problemas inerentes à catalise em meio homogêneo têm sido encontrados, tais como: degradação oxidativa do catalisador durante a reação catalítica bem como sua desativação e

muitas vezes destruição por meio de interações secundárias bimoleculares passíveis de ocorrer em solução, tais como dimerização das espécies catalíticas no meio de reação [24].

O mecanismo pelo qual a transferência do átomo de oxigênio e consequente oxidação do substrato, catalisada por metaloporfirinas ocorre, passa por uma espécie de alta valência, como o proposto por Groves *et al.* [28] e outros autores [24]. Segundo a proposta o estado cataliticamente ativo consiste de uma espécie denominada ferril porfirina π -cátion ($\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{Por}^{*+}$), oxidada de dois elétrons em relação à Fe^{III} porfirina de partida. Estudos espectroscópicos tem mostrado que semelhantemente ao proposto para ferroporfirinas, para a manganês porfirina pode se concluir que uma espécie análoga é também obtida ($\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{O})\text{Por}$) [29].

Sistemas que empregam compostos macrocíclicos tais como as porfirinas são capazes de formar complexos com diferentes metais de transição com variados estados de oxidação [16,17]. Alguns metalocomplexos apresentam, por sua vez, a capacidade de mimetizar o comportamento catalítico de enzimas monooxigenases dependentes do citocromo P-450, tanto em catálise homogênea quanto heterogênea em reações de oxidação de substratos orgânicos [16,23].

1.3 HETEROGENIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS

Como já mencionado anteriormente, metaloporfirinas são estudadas como catalisadores para reações de oxidação de hidrocarbonetos em meio homogêneo e alguns problemas tendem a comprometer o bom desempenho catalítico de tais sistemas.

Esses problemas são inerentes aos sistemas de catálise em fase homogênea e estão relacionados principalmente a interações entre moléculas que podem ocorrer no meio homogêneo, como por exemplo, interações que levem a desativação de espécies catalíticas em solução seja pela oxidação destrutiva ou formação de espécies menos ativas na catalise, como por exemplo os dímeros [30] (Figura 5 A). Além disso, em meio homogêneo, existe a dificuldade de separação do catalisador para posterior reuso, o que poderia levar a um sistema catalítico economicamente menos viável.

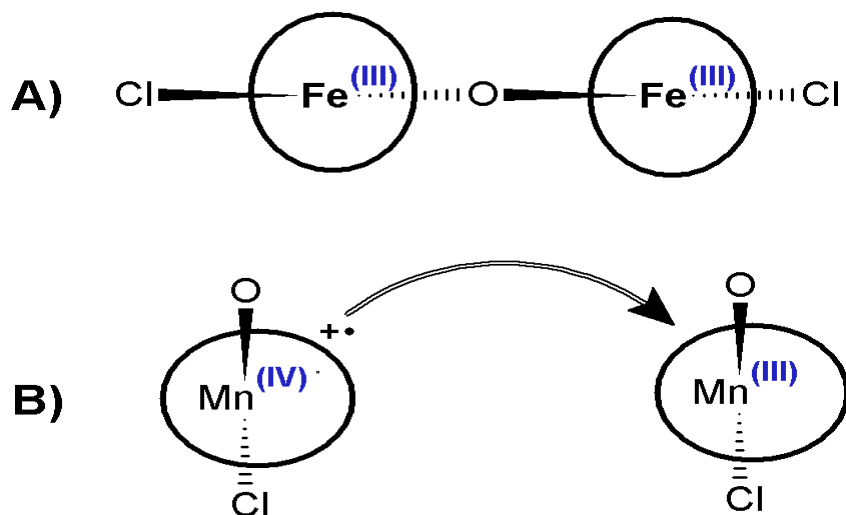


Figura 5. Representação das possíveis reações bimoleculares que podem levar à desativação de espécies cataliticamente ativas e destruição do catalisador **A)** Formação de espécies diméricas menos ativas na catálise (dímeros μ -oxo) e **B)** Destruição do anel porfirínico pelo ataque de uma molécula cataliticamente ativa.

O desenvolvimento de porfirinas sintéticas de segunda e terceira gerações foi um esforço no sentido de evitar tais problemas inerentes a catalise homogênea, estabilizando a metaloporfirina em solução e, conseqüentemente melhorando o resultado catalítico.

Além dessa estratégia, a preparação de sólidos catalíticos baseado na heterogeneização de catalisadores baseados em metaloporfirinas, por meio da sua imobilização em diferentes suportes, também tem sido adotada para melhorar a atividade catalítica por meio da prevenção da destruição das espécies cataliticamente ativas. Com a possibilidade do isolamento do centro metálico, devido a imobilização da metaloporfirina em um suporte rígido, os problemas de interação entre espécies do catalisador em solução (Figura 5), os quais poderiam levar a destruição e a dimerização, passam a ser minimizados [21]. A estratégia de imobilização pode também levar a uma catálise mais seletiva visto que o conjunto complexo-suporte pode criar estruturas com cavidades e poros que levem a seletividades inusitadas tais como as de forma e tamanho de substrato [31]. Além disso, o desenvolvimento de sólidos catalíticos de fase heterogênea com metaloporfirinas imobilizadas leva à fácil recuperação do catalisador do meio de reação, que pode ser efetuada por filtração simples e posterior lavagem do catalisador viabilizando assim seu reuso e também prolongando o tempo de vida útil do catalisador, tornando, assim o processo economicamente mais viável [23,32–41].

Os suportes inorgânicos rígidos e inertes como a sílica gel amorfa, a sílica mesoporosa, a sílica gel funcionalizada, as argilas catiônicas (montmorilonita, bentonita e caulinita), as zeólitas, os vidros porosos, os compostos lamelares sintéticos, as partículas magnéticas, entre outros, têm sido amplamente utilizados na imobilização de metaloporfirinas. Muitos desses suportes têm sido objetos de pesquisa do nosso grupo nos últimos 10 anos [21,23,32–40].

Recentemente, os nanotubos de titanato (TNT) têm sido explorados como suportes de catalisadores e como catalisadores para diferentes processos catalíticos [42,43].

Mozia [44] e Tang *et al.* [45] descrevem o uso de TNT ou de compósitos envolvendo TNT para a mineralização de poluentes por meio de sua fotodegradação por exposição a uma fonte de radiação ultravioleta, demonstrando assim a viabilidade do uso deste material na fotooxidação de diferentes substratos.

Além disso, diversos outros autores [43,46–48] relatam o emprego de TNT para degradação de corantes, porém sem especificar o produto gerado na sua degradação.

O uso desse sólido como suporte para a imobilização de metaloporfirinas tem como objetivo, além de explorar as características da robustez buscada em todos os suportes inorgânicos, valer-se da fotoatividade que esse material apresenta [49].

O potencial das vacâncias fotoinduzidas no TiO_2 pode chegar a valores em torno de 3 eV, potencial esse superior ao do hidrogênio e ozônio (1,3 eV e 2,1 eV respectivamente), o que pode ser usado como indicativo do grande potencial redox gerado no sistema.

Vacâncias (h^+) e elétrons podem reagir com espécies adsorvidas na superfície do material, formando espécies radicalares, segundo as equações exemplificadas na Figura 6.

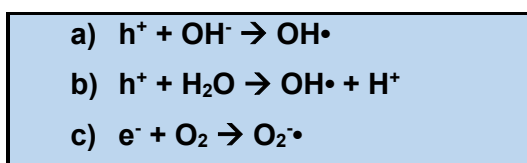


Figura 6. Possíveis reações de formação de radicais pelas espécies fotoinduzidas no TiO_2 .

Os radicais gerados por esta via foto-induzida vêm sendo utilizados para a degradação e oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos ou para outros fins como a fotólise da água [50]. Essas reações de degradação de corantes geralmente levam à chamada mineralização, ou seja, a oxidação completa e indiscriminada da estrutura química do corante levando a dióxido de carbono e água [44,45,51,52], o que é desejável no caso da remoção de poluentes de corpos hídricos, porém um problema na aplicação dos materiais baseados em TNT para a obtenção de intermediários sintéticos.

Uma característica inerente ao TiO_2 representa um obstáculo à continuação do desenvolvimento do uso deste sólido na área da fotocatalise. Essa característica é o *band-gap* desse material (a quantidade de energia necessária para efetuar a promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução, que é de cerca de 3 eV - 386 nm). Como a maior parte da radiação do espectro solar é composta por luz visível, o uso desse material em processos tecnológicos de geração e armazenamento de energia fica prejudicado visto que apenas uma pequena parte da energia proveniente da radiação solar incidente coincide com

a faixa do ultravioleta e poderá ser aproveitada, fazendo então com que o rendimento de sistemas envolvendo o TiO_2 puro não seja o melhor, quando são usadas fontes de radiação que se assemelham ao espectro de emissão solar [53].

Outro problema frequentemente citado na literatura com relação ao uso de TiO_2 nessas pesquisas é a rápida taxa de recombinação das cargas, ou seja, o tempo de vida das espécies excitadas formadas (éxciton) que é muito pequeno inviabilizando o seu aproveitamento [50].

A recombinação das espécies geradas com a excitação do material pela radiação, pode ser evitada por meio da adsorção de espécies reativas na superfície do TiO_2 , que podem impedir a recombinação pela injeção de elétrons vindos destas espécies adsorvidas excitadas como mostrado por Cai *et al.* [54] em seu esquema (Figura 7). Nesse esquema é possível observar que uma molécula de porfirina adsorvida no TiO_2 capta energia da radiação visível incidente sobre o sistema, servindo então como uma espécie de antena. Em seguida a molécula excitada de porfirina é capaz de transferir elétrons para a banda de condução do TiO_2 aumentando assim a quantidade de elétrons excitados no semiconductor capaz de reagir com as moléculas de oxigênio e água adsorvidas. Além disso, como o estado fundamental da porfirina adsorvida tem idealmente energia intermediária entre as da banda de condução e da banda de valência do TiO_2 , os elétrons excitados do semiconductor têm a possibilidade de serem transferidos para a porfirina antes de se recombinarem com as vacâncias na banda de valência, aumentando assim o tempo necessário para a recombinação.

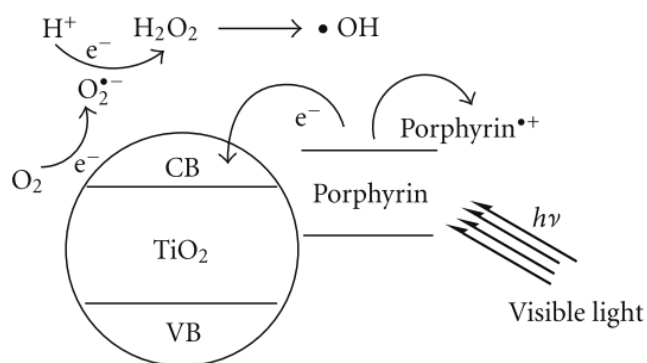


Figura 7. Representação esquemática das possíveis reações de transferências de carga ocorridas entre espécies no sistema TNT – Porfirina (reproduzido de Cai *et al.* [54]).

Para contornar o problema do *band-gap*, têm sido apresentadas na literatura soluções tal como a modulação do *band-gap* destes materiais por meio da dopagem dos mesmos de maneira a adequá-lo à faixa de energia média do espectro solar, ou também por meio da utilização dos chamados sensibilizadores. Os compostos sensibilizadores são normalmente moléculas capazes de absorver energia do espectro de emissão solar mais eficientemente, e em seguida transferí-la para um aceptor, usualmente um semiconductor [55]. Moléculas que são capazes de tal aproveitamento eficiente da radiação solar devem ser capazes de absorver

na faixa visível do espectro, por consequência esses compostos são coloridos e frequentemente empregados como corantes.

Uma classe de moléculas que atende a essa característica é a classe dos macrociclos tetrapirrólicos como, por exemplo, as porfirinas. Esses compostos muito coloridos, como ligantes ou quando metalados com diferentes íons de metais de transição vêm sendo estudados em sistemas catalíticos de oxidação nas últimas décadas como já discutido. No entanto poucos são os relatos de seu uso em reações fotocatalíticas [21,56]. Cai *et al.* [54] descreveu a fotooxidação de α -terpineno empregando um sistema porfirínico que atua como antena para captação da luz visível, sendo a energia referente a essa captação responsável pela transferência de um elétron à banda de condução do semiconductor. Essa é uma das propriedades que levam a aplicação de porfirinas em sistemas como o proposto por Tacconi *et al.* [57] onde porfirinas são utilizadas em células solares como agentes sensibilizadores.

Dessa maneira, nesse trabalho foi proposto o estudo de sistemas resultantes da interação entre metaloporfirinas e TNT, visando observar a possibilidade desses sólidos apresentarem atividade catalítica diferenciada devido a algum possível processo fotocatalítico associado [58].

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Síntese e caracterização de catalisadores sólidos e insolúveis baseados em óxido de titânio e metalo(III)porfirinas de ferro e manganês para reações de oxidação de substratos orgânicos em processos heterogêneos de catálise.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtenção e caracterização das porfirinas base livre [H₂(T4PyP)] e [H₂(T4MPyP)] além das respectivas metaloporfirinas de ferro(III) e manganês(III).
- Obtenção e caracterização do suporte baseado em óxido de titânio.
- Imobilização de metaloporfirinas nos suportes baseados em óxido de titânio.
- Utilização dos sólidos obtidos como catalisadores em reações de oxidação de substratos orgânicos em processos químicos e fotoquímicos.
- Investigação da influência das propriedades dos sólidos utilizados na imobilização de metaloporfirinas no desempenho catalítico e fotocatalítico dos materiais preparados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES

Foram utilizados para o desenvolvimento desse trabalho reagentes e solventes de grau comercial ou analítico (Tabela 1).

Tabela 1. Reagentes e solventes utilizados para a execução deste trabalho.

Reagente/Solvente	Procedência	Pureza
Acetato de Manganês	Cromato Prod. Quím.	99,0%
Acetona	Vetec	99,5%
Diclorometano	Synth	99,5%
Clorofórmio	Synth	99,0%
Hexano	Synth	98,5%
Metanol	Vetec	99,9%
Etanol	Vetec	99,9%
Acetona	Biotec	99,0%
Brometo de potássio	Aldrich	99,0%
Hidróxido de sódio	Vetec	97,0%
Cloreto de ferro (III)	Vetec	99,0%
Cloreto de ferro (II)	Aldrich	99,0%
Cicloocteno	Aldrich	95,0%
Cicloexano	Synth	99,0%
Alumina neutra	Carlo Erba	-
Iodobenzeno diacetato	Fluka	-
Dióxido de Titânio	Synth	98,0%
Acetato de uranila	Chemical Works	-
Ácido oxálico	Isofar	99,5%
Permanganato de potássio	Synth	99,9%

O oxidante iodossilbenzeno foi sintetizado a partir do iodobenzeno diacetato segundo o método proposto por Sharefkin [59].

Foram pesados 3,4984 g de Iodobenzeno diacetato e em seguida foram adicionados 17,0 mL da solução de NaOH (3 mol/L) sob agitação manual constante com o bastão de vidro observando a mudança da cor do sólido de branca para amarela. Em seguida o béquer foi protegido da luz com papel alumínio e mantido ao abrigo da luz por 45 minutos. Após isso, foram adicionados 100 mL de água ao sólido para a sua lavagem. A suspensão foi então

filtrada a vácuo com um funil de Büchner. O sólido foi lavado com mais 6 frações de 30 mL de água, seguindo o mesmo procedimento. Em seguida o sólido foi deixado sob vácuo por cerca de 10 minutos a fim de remover o máximo de água possível. Após isso, o sólido resultante foi lavado novamente com 4 frações de 1 mL cada de clorofórmio e então armazenado em dessecador a vácuo para completa secagem por 3 dias. A porcentagem de pureza do sólido foi determinada por titulação iodométrica [60], resultando num valor de 96%.

3.2 INSTRUMENTAÇÃO

Cromatografia a Gás (CG) – Os produtos das reações de oxidação foram analisados em um cromatógrafo a gás Hewlett Packard 5890A com um detector de FID (ionização em chama) acoplado ao integrador de áreas SHIMADZU C-RGA. Foi utilizada uma coluna capilar HP-1 (J&W Scientific) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 25 µm de espessura do filme, a temperatura do injetor 200 °C e do detector 250 °C. O método utilizado foi de temperatura programada, e a análise quantitativa dos produtos de reação foi feita por meio do método da padronização interna utilizando como padrão interno o bromobenzeno.

Difratometria de Raios X de amostras em pó (DRX) – As análises por difratometria de raios X foram feitas em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando a 40 kV e 40 mA, Radiação $K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, em geometria Bragg-Bretano de θ - 2θ e uma taxa de varredura de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. Para a análise as amostras foram depositadas

Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta e Visível (UVVIS) – Os espectros eletrônicos foram registrados em um espectrofotômetro Hewlett Packard 8452A com arranjo de diodos. Os espectros das amostras solúveis foram registrados em solução em uma célula de quartzo de caminho óptico de 1 cm. Os espectros das amostras sólidas foram registrados a partir da sua suspensão em óleo mineral depositada entre duas placas de quartzo.

Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR) – Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Bio-Rad 3500 GX, a faixa de varredura escolhida foi de 4000 a 400 cm^{-1} com uma resolução de 8 cm^{-1} . As amostras foram maceradas juntamente com KBr e empastilhadas em uma prensa hidráulica e então o espectro da pastilha resultante foi coletado.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) – As micrografias foram coletadas utilizando-se um microscópio eletrônico JEOL JEM-1200 do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR operando uma tensão de 110 kV. As amostras sólidas foram suspensas em acetona e depositadas sobre o porta-amostra (FCF300-CU grades 300 mesh com filme de formvire/carbon) e analisadas após a evaporação do solvente.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – As micrografias foram obtidas com um Microscópio Eletrônico de Varredura FEI Quanta 450 FEG pertencente ao CME-UFPR. As amostras foram depositadas em uma fita adesiva dupla face de cobre que foi previamente fixada sobre o suporte metálico usado como porta-amostra.

Quantificação da radiação UVA e UVC emitidas pelas fontes de radiação – As medidas foram feitas utilizando-se um radiômetro INSTRUTHERM MRUR 202, para cada medida a sonda do equipamento (parte responsável pela captação da radiação) foi mantida estática, a uma distância fixa da fonte de radiação por 1,5 minutos ou tempos superiores quando necessário à estabilização da leitura obtida.

3.3 SÍNTESE DO SÓLIDO TNT

3.3.1 Primeira síntese (TNT1)

A síntese do sólido nanotubos de titanato (TNT) foi feita seguindo metodologia adaptada da proposta por Kasuga *et al.* [61].

A uma massa do sólido TiO_2 , (64,35 mg) foram adicionados 2 mL de uma solução de NaOH (cerca de 10 mol/L). A suspensão foi mantida sob agitação magnética por 30 minutos e então transferida para um recipiente de teflon que por sua vez foi colocado dentro de um reator de aço e levado à estufa a 150 °C por uma semana.

Após esse período a temperatura foi reduzida para 100 °C e após a sua estabilização o reator foi removido e deixado na capela até atingir a temperatura ambiente. O reator foi aberto apresentando um sólido na forma de uma placa branca além de um sobrenadante incolor. A solução sobrenadante foi removida, e a placa sólida quebrada e transferida para tubos de centrifuga aos quais foram adicionados cerca de 4 mL de água desionizada. As suspensões foram então centrifugadas, e os sobrenadantes removidos. A lavagem dos sólidos contidos nos tubos foi repetida até que o pH da solução de lavagem fosse igual a 11.

Por fim, os sólidos contidos nos tubos de centrifuga foram transferidos para um béquer de 10 mL e deixados na estufa para secagem a 80 °C por 24 horas (sólido denominado TNT1, massa obtida 58,46 mg).

3.3.2 Segunda síntese (TNT2)

Uma nova quantidade de sólido TNT foi preparada utilizando-se uma escala 4,5 vezes maior, ou seja, cerca de 3 g de TiO_2 e 9 mL da solução básica. Da mesma maneira que descrito na primeira síntese o TiO_2 foi suspenso na solução de NaOH e levado a estufa a 150 °C por uma semana, no entanto, dessa vez o sólido resultante não foi lavado em etapas de

centrifugação, e sim em um funil de Büchner até que o pH da solução resultante da lavagem do sólido fosse igual a 11. O sólido foi levado à estufa para sua secagem e posteriormente denominado TNT2 (2,6 g)

3.4 PORFIRINA BASE LIVRE [$H_2(T4PyP)$]

A porfirina base livre [$H_2(T4PyP)$] (Figura 8) foi adquirida comercialmente da Sigma Aldrich e utilizada sem nenhum tratamento prévio.

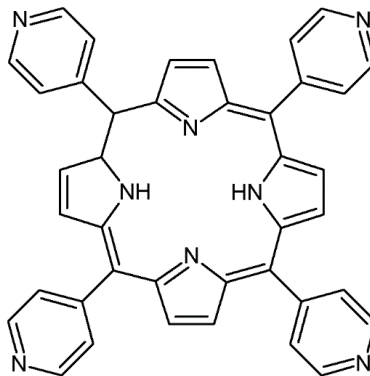


Figura 8. Estrutura representativa da porfirina base livre [$H_2(T4PyP)$].

3.5 METILAÇÃO DA [$H_2(T4PyP)$]

Foram feitos dois testes para a reação de metilação da porfirina base livre comercial [$H_2(T4PyP)$] usando dois agentes metilantes diferentes.

O primeiro teste foi feito com o *p*-toluenosulfonato de metila (MeTos) e consistiu da adição de 99,2 mg ($1,6 \cdot 10^{-4}$ mol) de [$H_2(T4PyP)$] a 100 mL de DMF com aquecimento. Após estabelecido o refluxo foram adicionados 4,0 mL (0,026 mol) do agente metilante. O progresso da reação foi acompanhado por meio de cromatografia de camada delgada até que apenas uma banda de eluição referente à porfirina tetrametilada [$H_2(T4MPyP)$] fosse observada, porém o subproduto da metilação é o ácido *p*-toluenosulfônico cuja solubilidade e ponto de ebulição inviabilizaram o isolamento da porfirina metilada.

O segundo teste foi feito utilizando-se como solvente clorofórmio e como agente metilante o iodeto de metila (MeI). A porfirina base livre (50,1 mg, $8,09 \cdot 10^{-5}$ mol) foi solubilizada em 20 mL de clorofórmio e ao sistema foi então efetuada a adição de 2,0 mL de MeI e o sistema foi deixado sob agitação ao abrigo de luz por 48 horas.

Após as 48 horas a porfirina metilada foi recuperada por meio de extração líquido-líquido em clorofórmio e água, sendo que a fração aquosa foi a que continha a porfirina de

interesse. Após a extração a água foi evaporada resultando em 30,3 mg da porfirina metilada ($[\text{H}_2(\text{T4MPyP})(\text{I})_4]$).

3.6 METALAÇÃO DA PORFIRINA BASE LIVRE $[\text{H}_2(\text{T4PyP})]$ COM ÍONS DE Mn^{III}

A metalação da porfirina foi baseada no procedimento descrito por Pinto *et al.* [62]. 100 mg da porfirina base livre ($1,6 \cdot 10^{-4}$ mol) foi dissolvida em clorofórmio e em seguida foi adicionado 400 mg acetato de manganês(II) dissolvido previamente em metanol. A solução foi levada a refluxo por 24 horas. A reação foi monitorada por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UVVIS) e cromatografia de camada delgada (CCD), utilizando como fase móvel uma mistura $\text{CHCl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (9:1 v/v) e o material resultante foi então denominado $[\text{Mn}(\text{T4PyP})(\text{OAc})]$.

3.7 PURIFICAÇÃO DA METALOPORFIRINA $[\text{Mn}(\text{T4PyP})(\text{OAc})]$

3.7.1 Purificação por coluna de alumina neutra

A alumina foi depositada na coluna por meio da passagem da sua suspensão em uma mistura $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (9:1), a qual também foi utilizada como eluente do processo e solvente para a dissolução da amostra. Após a adição da amostra de metaloporfirina, $[\text{Mn}(\text{T4PyP})(\text{OAc})]$, a ser purificada, a coluna foi periodicamente preenchida com a mistura $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ a fim de que a coluna não secasse. Ao fim do processo de purificação foram recuperadas três frações distintas da coluna sendo que a primeira e a terceira frações coletadas apresentavam além da porfirina outros contaminantes. A segunda fração apresentou a metaloporfirina mais pura.

3.7.2 Purificação por troca aniônica

Para promover a troca do contra-íon acetato (OAc), presente no complexo resultante do processo de metalação, por cloreto, uma solução etanólica da $[\text{Mn}(\text{T4PyP})(\text{OAc})]$ foi adicionada a aproximadamente o mesmo volume de solução aquosa 2,0 mol/L de NaCl. O Sistema foi levemente agitado para promover a homogeneização e, em seguida, deixado em repouso por duas horas. Houve então a precipitação de um sólido escuro o qual foi filtrado em um funil simples com papel de filtro qualitativo e lavado com água desionizada até que a solução de lavagem se apresentasse incolor. O sólido escuro $[\text{Mn}(\text{T4PyP})(\text{Cl})]$ foi seco e armazenado.

3.8 METALAÇÃO DA PORFIRINA BASE LIVRE [H₂(T4PyP)] COM ÍONS Fe^{III}

A metalação da porfirina base livre com íons de ferro(III) foi feita utilizando-se DMF como solvente e atmosfera de argônio, pois a fonte de íons ferro escolhida foi o FeCl₂. Foi utilizado num excesso molar de dez vezes do sal de ferro com relação à porfirina. O sistema foi então mantido sob agitação magnética e a temperatura de refluxo por 6 horas sendo o procedimento acompanhado por espectroscopia UVVIS.

3.9 PURIFICAÇÃO DA METALOPORFIRINA [Fe(T4PyP)(Cl)]

O sólido escuro resultante da metalação da porfirina com íons de ferro(III) foi lavado com diclorometano até que a solução de lavagem não apresentasse mais cor amarela e, então, o sólido lavado foi dissolvido em metanol. O espectro da solução metanólica mostrou uma mistura da metaloporfirina e da porfirina base livre. Sendo assim, a ferroporfirina foi purificada por cromatografia em coluna de alumina. O eluente utilizado foi uma mistura contendo 10% de metanol e 90% de clorofórmio. A primeira fração recuperada na coluna mostrou-se referente à metaloporfirina pura.

3.10 PURIFICAÇÃO DA METALOPORFIRINA CATIONICA [Fe(T4MPyP)(Cl)₅]

Esta metaloporfirina (Figura 9) foi sintetizada e metalada previamente de acordo com procedimento relatado na literatura e já adotado no grupo [62–65]. Porém sua purificação foi feita nesse trabalho.

O sólido bruto resultante da metalação foi dissolvido em metanol e purificado por cromatografia usando uma coluna com alumina neutra como fase estacionária. Duas frações foram coletadas nesse processo, a primeira fração eluída, de cor verde, cujo espectro eletrônico mostrou tratar-se da metaloporfirina pura e outra de cor marrom onde a metaloporfirina ainda apresentava contaminação dos materiais da metalação.

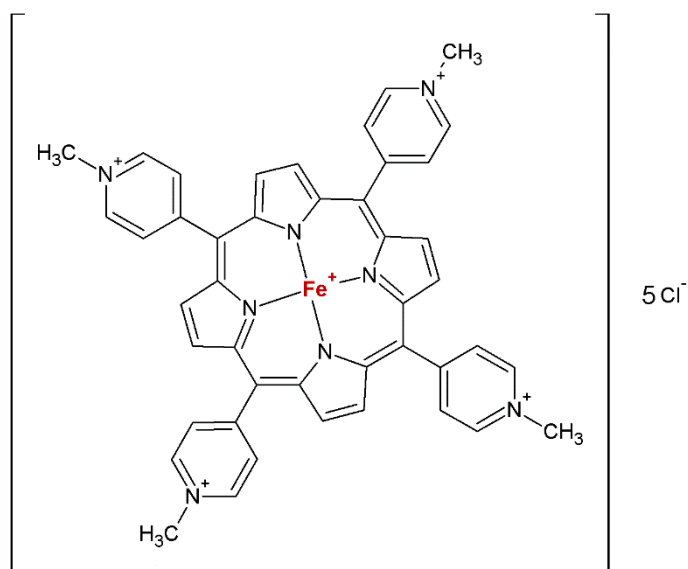


Figura 9. Estrutura da metaloporfirina catiônica $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})](\text{Cl})_5$.

3.11 OBTENÇÃO DA $[\text{Mn}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$

A metaloporfirina catiônica de manganês, assim como a ferroporfirina catiônica foi previamente sintetizada pelo grupo de pesquisa e purificada, essa metaloporfirina foi utilizada nesse trabalho sem tratamento prévio.

3.12 IMOBILIZAÇÃO DAS METALOPORFIRINAS E PORFIRINA BASE LIVRE NO SÓLIDO TNT2

Foi preparada uma solução metanólica de cerca de 1 mg da porfirina de interesse em 25 mL de metanol. A essa solução foram adicionados 100 mg do sólido TNT2 e a suspensão resultante foi mantida por meio de agitação magnética por três horas. O sólido resultante foi centrifugado e lavado com metanol até que não se observasse mais cor aparente nas soluções de lavagem. Foram utilizadas no procedimento de imobilização as seguintes metaloporfirinas: $[\text{Mn}(\text{T4PyP})(\text{Cl})]$, $[\text{Mn}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$, $[\text{Fe}(\text{T4PyP})(\text{Cl})]$, $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$ e $[\text{H}_2(\text{T4MPyP})(\text{I})_4]$ que resultaram nos sólidos denominados $[\text{Mn}(\text{T4PyP})(\text{Cl})]$ -TNT, $[\text{Mn}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$ -TNT, $[\text{Fe}(\text{T4PyP})(\text{Cl})]$ -TNT, $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$ -TNT e $[\text{H}_2(\text{T4MPyP})(\text{I})_4]$ -TNT respectivamente.

Os sólidos resultantes da imobilização das metaloporfirinas foram analisados por espectroscopia UVVIS e FTIR.

3.13 INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

3.13.1 *Reações de oxidação do cicloocteno*

Uma massa conhecida de catalisador e de iodossilbenzeno foram adicionados no frasco de reação e desaerados com argônio por 30 minutos. Após isso foi adicionado o solvente (300 μL da mistura acetonitrila/diclorometano (1:1 v/v)) e por último do substrato (6 μL de cicloocteno (previamente purificado por cromatografia em coluna utilizando alumina neutra como fase estacionária e desaerado por 30 minutos por meio de borbulhamento de argônio)). A proporção em quantidade de matéria catalisador/oxidante/substrato utilizada nas reações foi de 1:100:1000. O frasco de reação foi colocado em uma câmara escura e mantido sob agitação magnética por uma hora. A reação foi interrompida pela adição de solução saturada de sulfito de sódio preparada em acetonitrila (inibidor) e 100 μL de metanol para a completa solubilização de qualquer fração do oxidante em excesso. Após isso o frasco de reação foi centrifugado a 4000 rpm e o sobrenadante coletado em frasco volumétrico de 2,00 mL. Além disso, o sólido catalisador foi lavado por mais três vezes pela adição de 300 μL da mistura de acetonitrila/diclorometano seguida da centrifugação da suspensão e recolhimento do sobrenadante de lavagem no mesmo frasco volumétrico o qual teve, ao fim das lavagens, seu volume completado para 2,0 mL. Após isso uma alíquota de 500 μL da solução contida no frasco foi transferida para um frasco de análise juntamente de 50 μL de uma solução do padrão interno cromatográfico bromobenzeno ($6,445 \cdot 10^{-3}$ mol/L). A solução foi então analisada por cromatografia a gás e os produtos de reação determinados pelo método da padronização interna.

3.13.2 *Reações de oxidação do cicloexano na presença e ausência de luz*

Tanto para as reações de oxidação do cicloexano realizadas na presença quanto na ausência de luz, o procedimento experimental adotado foi o mesmo só se diferenciando no momento da reação, quando houve ou não exposição do frasco de reação à radiação luminosa determinada, sob tempo controlado em caixa de reação *homemade*, gentilmente cedida pelo Prof. Dr. Patricio Peralta Zamora (DQ/UFPR) conforme ilustrado na Figura 10.



Figura 10. Foto representativa da caixa utilizada para reações de oxidação na presença de radiação luminosa (65 cm de altura, 55 cm de largura, e 55 cm de profundidade) sob tempo controlado. Nos experimentos foi adotada a distância de 7 cm entre a lâmpada e o topo dos frascos de reação.

Uma massa conhecida de cerca de 10 mg do catalisador e de cerca de 1,2 mg iodossilbenzeno foram adicionados no frasco de reação e desaerados com argônio por 30 minutos. Após isso foi adicionado o solvente (540 μL da mistura acetonitrila/diclorometano (1:1 v/v) ou de acetonitrila pura) e por último do substrato (60 μL de cicloexano). A proporção em quantidade de matéria catalisador/oxidante/substrato utilizada nas reações foi de 1:50:5000. O frasco de reação foi colocado em uma câmara escura ou levado a câmara de iluminação (Figura 10) e mantido sob agitação magnética por uma hora. A reação foi interrompida pela adição de solução saturada de sulfito de sódio preparada em acetonitrila (inibidor) e 100 μL de metanol para a completa solubilização de qualquer fração do oxidante em excesso. Após isso o frasco de reação foi centrifugado a 4000 rpm e o sobrenadante coletado em frasco volumétrico de 2,00 mL. Além disso, o sólido catalisador foi lavado por três vezes pela adição de 350 μL da mistura de acetonitrila/diclorometano seguida da centrifugação da suspensão e recolhimento do sobrenadante de lavagem no mesmo frasco volumétrico, o qual teve seu volume completo para 2,0 mL ao fim das lavagens. Após isso uma alíquota de 500 μL da solução contida no frasco foi transferida para um frasco de análise contendo também 50 μL de uma solução do padrão interno cromatográfico bromobenzeno ($6,445 \cdot 10^{-3}$ mol/L). A solução foi então analisada por cromatografia a gás e os produtos de reação determinados pelo método da padronização interna.

No caso das reações na presença de radiação luminosa foram realizados experimentos com 3 diferentes fontes de radiação: lâmpada halógena, lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo de vidro e com bulbo de quartzo.

As reações na presença de luz foram mantidas em banho termostaticado para minimizar o efeito do aquecimento causado pela lâmpada. As reações ocorreram em frasco

aberto para que a radiação pudesse atingir a amostra de maneira homogênea pela superfície superior.

Por fim, foram ainda conduzidos experimentos modificando-se as condições experimentais utilizadas nas reações, com a finalidade de se observar como cada uma influenciaria o rendimento final. Todas as reações foram conduzidas da mesma maneira como as descritas anteriormente, porém foram modificados os seguintes parâmetros: tempo de reação, temperatura de reação, distância da fonte de radiação ao sistema catalítico e quantidade de catalisador (massa).

Nos experimentos envolvendo a variação do tempo de reação, como o volume total de reação não permite a coleta de alíquotas, foram feitas reações paralelas em uma mesma batelada as quais foram sendo interrompidas e finalizadas cada uma em um tempo diferente.

3.14 DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO QUÂNTICO DO SISTEMA

Para se determinar a quantidade de fótons que está sendo aproveitada para a reação no sistema de iluminação ilustrado na Figura 10, em relação ao total emitido pela lâmpada, num período de tempo para um determinado sistema, foi utilizada a técnica de actinometria [66,67]. Essa técnica consiste de se realizar uma reação de rendimento quântico conhecido no sistema catalítico que se deseja conhecer o aproveitamento da radiação. Está reação é dependente da radiação e, a partir do acompanhamento do consumo de um dos reagentes no sistema a ser estudado, pode ser calculado o rendimento quântico do sistema catalítico em questão.

Nesse estudo a reação conhecida escolhida foi a do acetato de uranila (0,8484 g) com o ácido oxálico (1,2604 g) (Figura 11). A quantificação do oxalato inicial e restante ao longo do tempo foi feita por titulação com solução de KMnO_4 previamente padronizada (0,0042 mol/L).

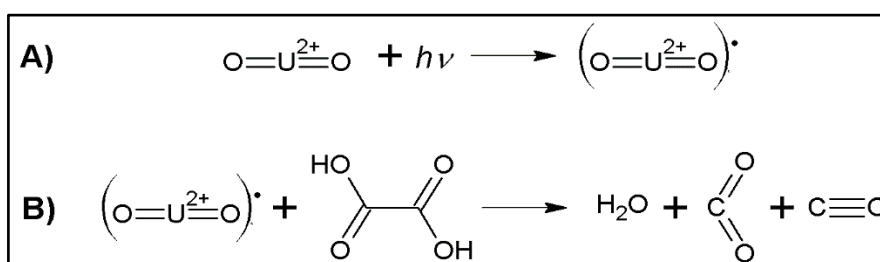


Figura 11. Esquema de reação do par actinométrico acetato de uranila e ácido oxálico: **A)** formação do radical uranilo e **B)** transferência de energia para o ácido oxálico causando sua decomposição.

Três sistemas diferentes foram utilizados nos testes para posterior comparação: (a) sistema denominado aberto que consiste em realizar a reação diretamente do copo do banho termostaticado, o qual representaria a reação em um reator com maior área de exposição à radiação; (b) sistema de reação feito em frascos de vidro de 1,5 mL colocados dentro do copo do banho termostaticado (Figura 12), onde a radiação poderia ser barrada pelas paredes de vidro de cada frasco e, teoricamente, só teria como via de acesso da radiação a pequena abertura na parte superior dos frascos e, finalmente (c) sistema onde os frascos de reação além de conter o par actinométrico uranila-ácido oxálico também contém o sólido de TNT2 suspenso no meio de reação.



Figura 12. Foto da montagem experimental utilizada na avaliação do rendimento quântico do sistema no qual as reações de fotooxidação foram executadas.

Como a equação que descreve a reação utilizada para monitorar o rendimento quântico do sistema (Figura 12) é dita de ordem zero, ou seja, independe das concentrações dos reagentes ácido oxálico e acetato de uranila, espera-se obter um comportamento linear do consumo do ácido oxálico ao longo do tempo de exposição do par actinométrico à radiação (Figura 13)

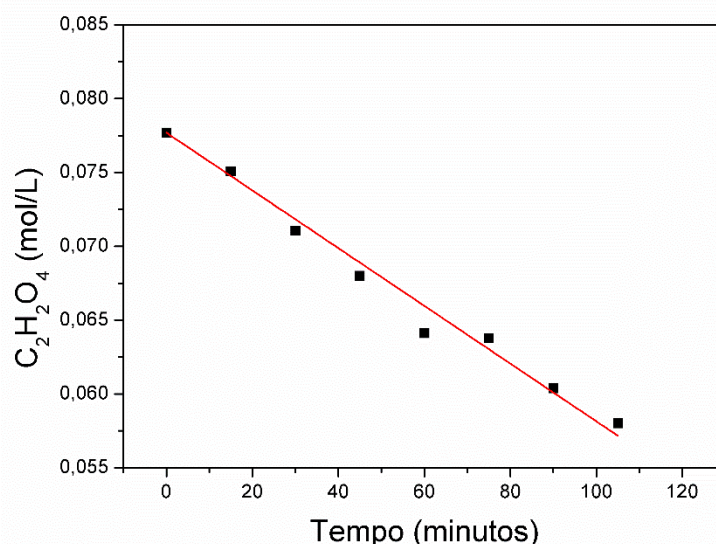


Figura 13. Exemplo de curva da diminuição da concentração de ácido oxálico em função do tempo de exposição à radiação obtida para o sistema b.

Como a velocidade da reação pode ser expressa em função da taxa de consumo do ácido oxálico, a sua concentração foi monitorada por meio da titulação de alíquotas de 1,0 mL coletadas a cada 15 minutos com solução de KMnO_4 . A inclinação da reta obtida para a taxa de consumo do ácido oxálico, permitiu então que fosse determinada a constante de velocidade (k) para cada um dos sistemas.

A fonte de radiação emite fótons com diversos comprimentos de onda e o par actinométrico escolhido também absorve fótons em uma ampla janela de comprimentos de onda. Esses fatores inviabilizam o cálculo da quantidade total de fótons emitida sobre o sistema e também os que foram absorvidos pelo sistema, ou seja, o rendimento quântico em si não pode ser calculado. Porém, o experimento pode levar à comparação das velocidades de reação e, por meio de comparação é possível dizer que o sistema com maior k deve estar apresentando maior rendimento quântico já que as mesmas condições são adotadas em ambos os experimentos, ou seja, o número de fótons emitidos pela fonte de radiação deve ser aproximadamente o mesmo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO TNT

A síntese dos nanotubos de titanato (TNT) seguiu a metodologia adaptada de Kasuga *et al.* [61].

Foram feitas duas sínteses diferentes do sólido TNT. Na primeira síntese procurou-se testar em quantidades reduzidas a metodologia selecionada para a preparação do sólido [61]. Nesse primeiro experimento foram obtidos cerca de 60 mg de sólido denominado TNT1.

A segunda síntese foi feita mantendo-se as mesmas condições adotadas na primeira tentativa, porém tentando-se aumentar a escala para que fosse obtida uma quantidade maior de sólido ao fim do processo. Foram obtidos cerca de 2,6 g do sólido denominado TNT2.

A metodologia adotada para preparar o sólido TNT [33] consiste no tratamento do óxido de titânio comercial em meio básico de uma solução de NaOH (10 mol L^{-1} , 170 horas a cerca de $160 \text{ }^\circ\text{C}$, em reator apropriadamente fechado). Essas condições solvotérmicas razoavelmente drásticas são necessárias para que haja o esfolheamento das partículas do TiO_2 e posterior enrolamento das nanofolhas dando origem aos nanotubos, sendo que temperaturas mais baixas podem resultar apenas nas nanofolhas.

O sólido preparado deve ser lavado exaustivamente com água desionizada até que o pH da solução de lavagem se iguale a 11. Segundo os autores [61] esse processo de lavagem seguido da lavagem adicional do sólido com ácido clorídrico diluído e posteriormente com água desionizada até o pH neutro novamente, garante a substituição dos íons Na^+ por H^+ . No entanto, nesse trabalho, essa etapa adicional de lavagem não foi realizada, pois a princípio não haveria nenhuma interferência dos íons sódio no material resultante frente às características catalíticas que serão exploradas com esse material.

4.1.1 Formação dos nanotubos

Originalmente, após a síntese Kasuga *et al.* propuseram que a lavagem ácida era determinante para a formação dos nanotubos, hipótese essa suportada por vários autores [68]. A veracidade dessa hipótese, no entanto não foi comprovada após experimentos envolvendo a lavagem do material com solventes orgânicos ou mesmo apenas água visto que mesmo assim ainda eram observadas partículas tubulares.

A ordem dos eventos que leva ao enrolamento que resulta nos TNT ainda não é completamente clara. No entanto, a proposta aceita é que, após a formação de um intermediário lamelar causado pela reação do óxido de titânio em suas diversas fases

cristalinas com o meio básico, esse se enrola formando assim o nanotubos *multi-wall*, que contém várias camadas de paredes em sua estrutura.

A proposta para a formação dos nanotubos mais recente é a de que no meio básico são gerados octaedros livres de titânio e oxigênio, os quais passam a se associar de maneira a compartilhar arestas e vértices formando folhas. A maneira como os grupos de octaedros se associam geram por meio de sua repetição de longo alcance o enrolamento das folhas gerando assim as estruturas tubulares [69], como pode ser observado na Figura 14..

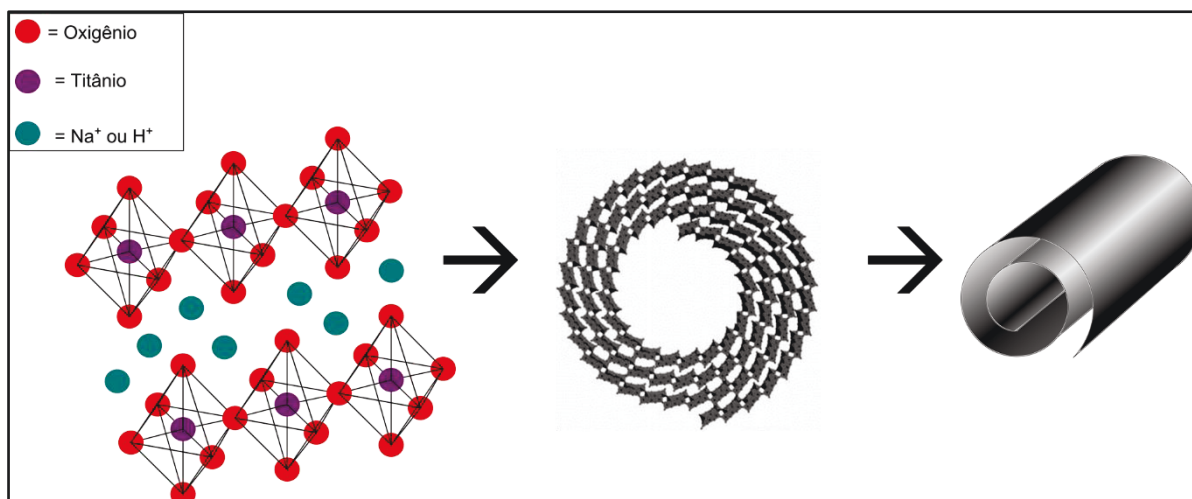


Figura 14. Representação esquemática da formação de um nanotubo de titanato.

Como ao longo da superfície da folha enrolada há resíduos de cargas negativas resultantes, entre as camadas que formam as paredes do tubo, normalmente cátions sódio ou hidrogênio, dependendo da rota sintética, acabam sendo intercalados a fim de neutralizar a carga total no sólido.

4.1.2 Caracterização dos sólidos de TNT

Os espectros vibracionais do sólido TNT2, cujo perfil espectral é similar ao do TNT1, e do seu precursor, o óxido de titânio comercial são apresentados na Figura 15..

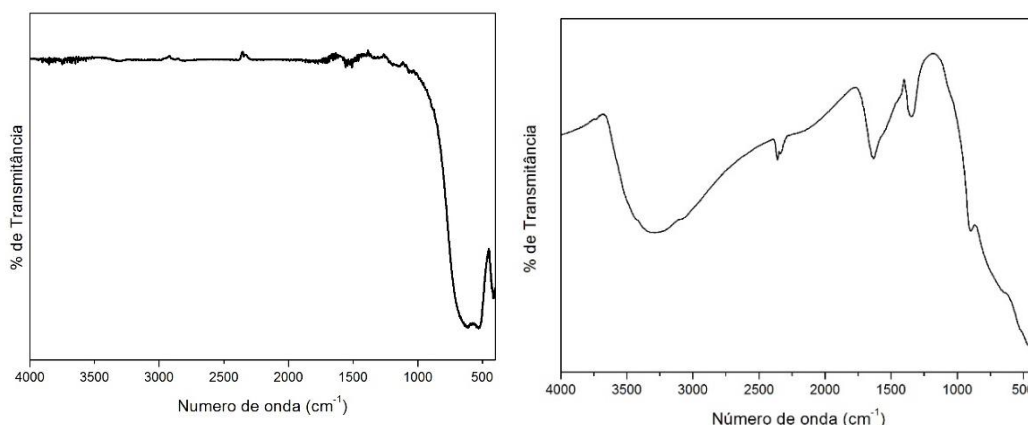


Figura 15. Espectros de FTIR do óxido de titânio comercial (esquerda) e do sólido TNT2 preparado nesse trabalho (direita), o sólido TNT1 apresentou o mesmo perfil espectral apresentado pelo sólido TNT2.

O espectro de FTIR do sólido de dióxido de titânio comercial (espectro da esquerda, Figura 15) mostra apenas uma banda na região entre 500 e 750 cm^{-1} , onde normalmente são observadas as deformações de ligação metal-oxo [70]. O espectro do sólido TNT2 produzido pelo método solvotérmico (a direita, Figura 15) apresenta bandas mais alargadas e menos definidas na mesma região. Tal diferença pode ser atribuída à mistura das bandas resultantes das vibrações Ti-O-Ti com as vibrações de espécies como Ti-O-Na. Além disso, observa-se também uma banda alargada na região de 3500 cm^{-1} , provavelmente referente às vibrações dos grupos O-H, sugerindo a presença de resíduo de NaOH ainda presente no sólido. Além disso, observa-se um conjunto de bandas próximos à região de 1500 cm^{-1} cuja origem pode ser proveniente de deformações O-H, similar ao que foi observado para os TNTs preparados por Li *et al.* [47]. Esses resultados sugerem que provavelmente houve a incorporação do NaOH ao sólido TNT obtido no processo solvotérmico, já que esse foi lavado com água em abundância antes de ser seco em estufa, e ainda assim apresenta bandas referentes aos modos vibracionais de grupos hidroxila, outra possibilidade é de que ainda possa haver água adsorvida no sólido fazendo com que estas bandas sejam apresentadas.

As diferenças observadas nos espectros de FTIR do sólido TNT e do óxido de titânio comercial sugerem que o óxido de titânio foi modificado, porém sem maiores evidências da formação dos nanotubos de titanato, além da presença do hidróxido de sódio.

Os difratogramas do sólido óxido de titânio comercial (Figura 16) e dos sólidos TNT1 e TNT2, preparados nesse trabalho (Figura 17) apontaram diferenças significativas. O óxido (TiO_2) utilizado como precursor na preparação do TNT (Figura 16) mostra um padrão de difração que contém apenas alguns picos bem definidos, o que pode ser um indicador da cristalinidade da amostra.

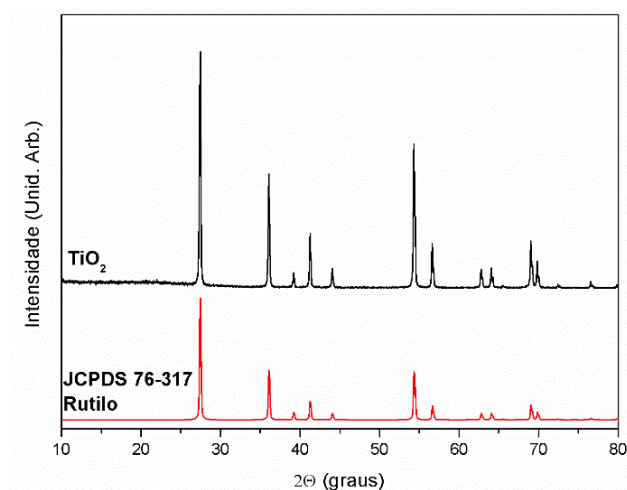


Figura 16. Difratograma de raios X de pó da amostra de TiO₂ comercial e do cartão referência para o óxido de titânio na fase rutilo do sistema JCPDS.

Todos os picos de difração observados na Figura 16 são semelhantes aos observados por Brandão [71] em amostras sintéticas e naturais de dióxidos de titânio na fase rutilo. Há, porém alguns picos em posições comparáveis aos obtidos por Hanaor *et al.* [72] durante a análise da fase anatase, sugerindo assim que pode haver uma mistura de fases cristalinas no TiO₂ comercial utilizado como precursor nesse trabalho.

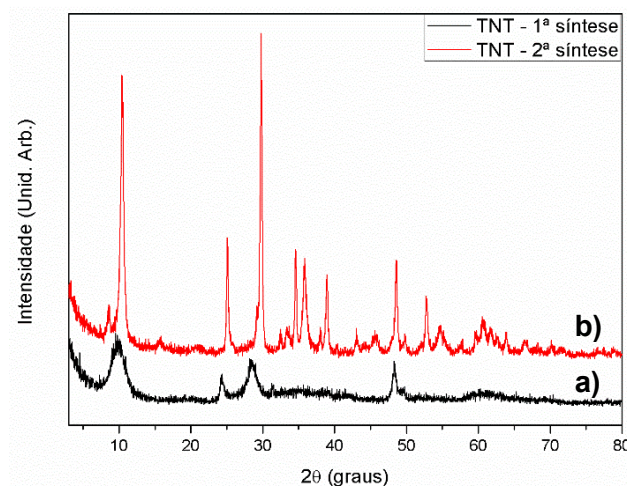


Figura 17. Difratograma de raios X de pó dos sólidos TNT1 e 2 preparados: a) sólido obtido na primeira tentativa de síntese (TNT1) e b) sólido obtido na segunda tentativa de síntese (TNT2)

Quando se compara o difratograma do sólido TiO₂ comercial (Figura 16) utilizado como material de partida para o TNT obtido na primeira síntese (Figura 17 a), pode se observar que os padrões de difração são muito diferentes sugerindo a preparação de materiais diferentes do sólido precursor. Além disso, os picos de difração antes finos e intensos no TiO₂ são agora mais largos nos sólidos TNT preparados, o que pode indicar que os materiais preparados podem apresentar cristaltos de menor tamanho em relação ao seu precursor. Observa-se

também que nos difratogramas dos sólidos TNT estão presentes novos picos que não eram observados no TiO_2 . Sendo esses picos possíveis picos dessa classe de materiais conforme já foi observado por outros autores [73–77].

Segundo Gao *et al.* [77] o padrão de difração obtido e exemplificado na Figura 17 é típico dos TNT obtidos a partir do óxido de titânio tratado em meio básico. Na região em que o valor de 2θ é aproximadamente 10 graus pode-se observar um pico de difração referente a difração entre camadas de tri-titanato ($\text{Ti}_3\text{O}_7^{2-}$) que formam os nanotubos (200), sugerindo a formação desse tipo de estrutura no sólido de TNT preparado. A partir desse pico é possível calcular, por meio da lei de Bragg, a distância entre tais camadas. Gao *et al.* [77] também afirma que o padrão de difração com poucos picos, principalmente observado no difratograma da primeira síntese (Figura 17 a) certamente não pertence a nenhum outro polimorfo natural do titânio.

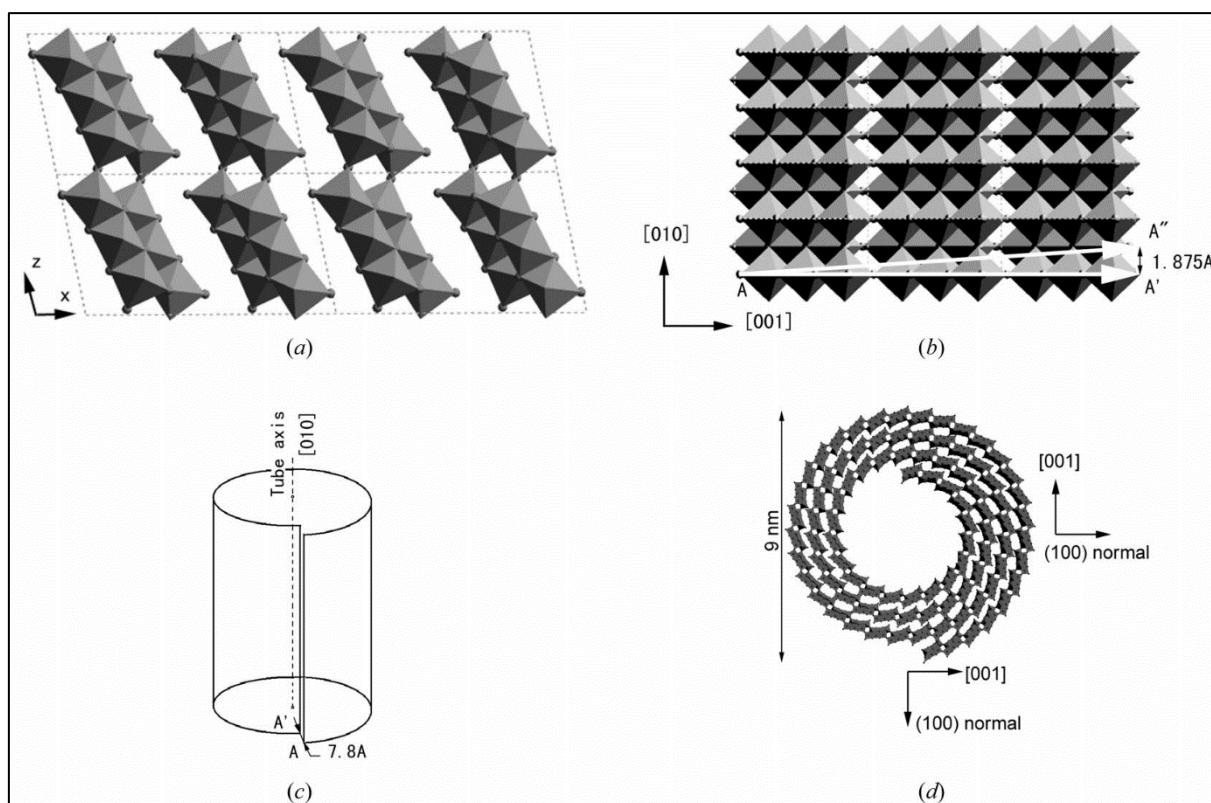


Figura 18. Modelos representativos reproduzida de Chen *et al.*[78], de estrutura de (a) células unitárias 2x2 do $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ na projeção $[010]$ e (b) uma camada de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ no plano (100) a partir do qual os nanotubos são construídos. AA' e AA'' indicam vetores quirais. O diagrama esquemático (c) representa a introdução de um vetor deslocamento AA' quando uma folha é enrolada para formar o nanotubo (nanorolo) do tipo pergaminho e (d) mostra a estrutura dos nanotubos de titanato já formados. As orientações do cristal indicadas são orientações segundo a camada de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Além disso, no sólido TNT preparado na primeira síntese (TNT1) são observados picos de difração em valores de 2θ próximos a 24° (110), 28° (211) e 48° (020) (Figura 17 a). Esses

picos foram indexados por Santos *et al.* [75] com base no trabalho de Chen *et al.* [78] e foram atribuídos à estrutura lamelar enrolada composta por camadas de trititanato ($\text{Ti}_3\text{O}_7^{2-}$) enroladas em torno de um eixo formando uma estrutura do tipo pergaminho como pode ser visto na Figura 18 (c) [78].

Ainda segundo as atribuições propostas por Chen *et al.* [78] a estrutura cristalina desse material possui célula unitária monoclinica (C2/m) e os tubos formados podem ser abertos ou fechados onde espera-se a distribuição em camadas de tri-titanato intercaladas com íons, os quais podem ser futuramente trocados por outras espécies catiônicas (Figura 18 (d)).

Por outro lado, no sólido obtido na segunda síntese (TNT2), o padrão de difração apresenta os mesmos picos observados para o sólido TNT1 só que mais bem definidos (Figura 17 b), além de alguns picos extras, no entanto picos diferentes dos observados no precursor óxido de titânio, como pode ser visto na comparação entre os difratogramas (Figura 19). Esse resultado sugere que na reação de preparação do sólido de TNT2 o material obtido é mais cristalino que o obtido na primeira síntese, além de que este também provavelmente apresenta partículas maiores do que as obtidas em TNT1 já que segundo a equação de Scherrer a largura dos picos obtidos é inversamente proporcional ao tamanho das partículas responsáveis pela difração.

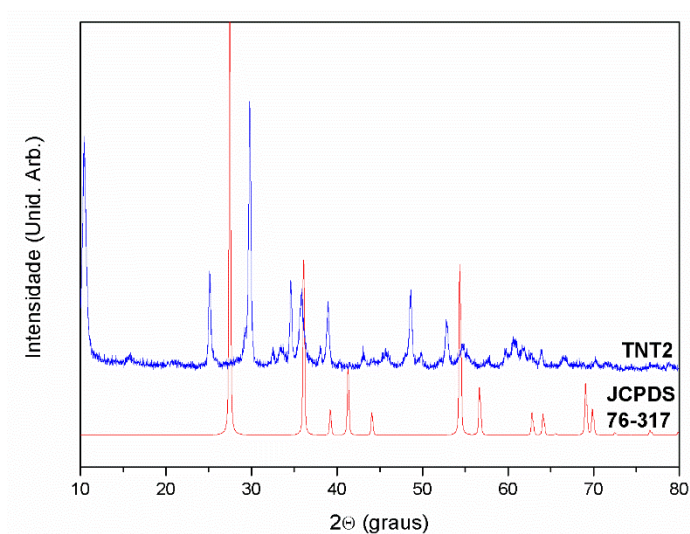


Figura 19. Difratogramas da amostra TNT2 e do cartão JCPDS 76-317 para o sólido TiO_2 fase rutilo.

A fim de melhor caracterizar a morfologia dos sólidos de TNT preparados nesse trabalho os sólidos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura MEV (Figura 20) e microscopia eletrônica de transmissão MET (Figura 22 e Figura 23). Para fins de comparação o reagente de partida, óxido de titânio, também foi analisado.

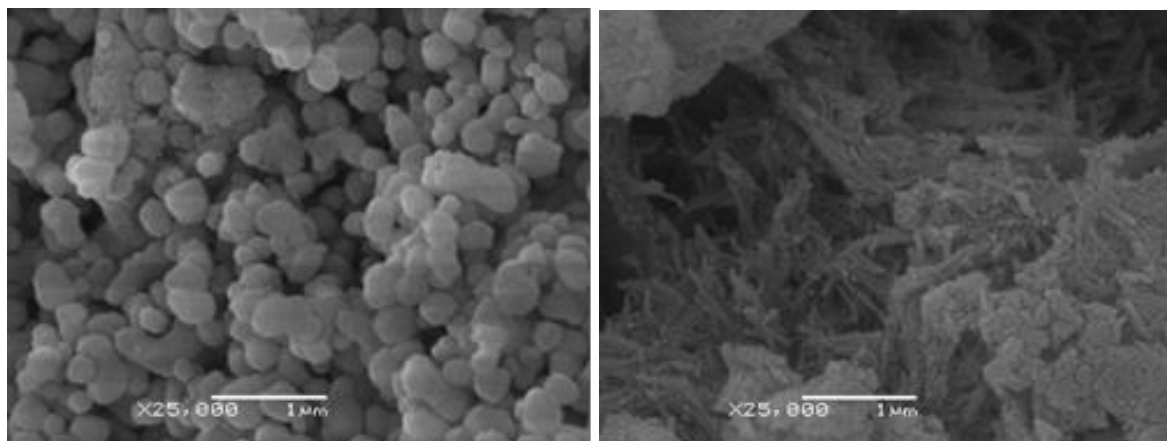


Figura 20. Micrografias obtidas na análise de microscopia eletrônica de varredura do óxido de titânio comercial (esquerda) e do sólido TNT1 (direita).

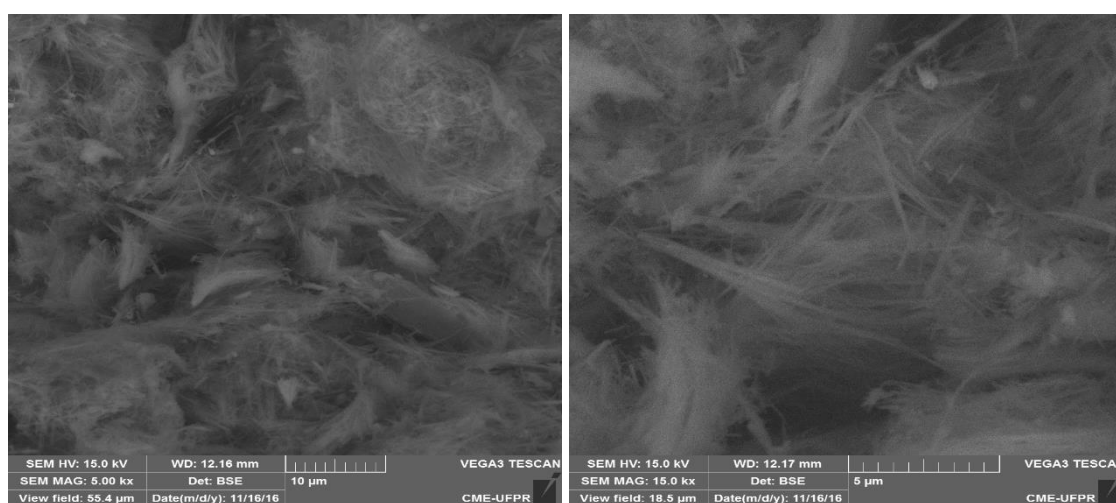


Figura 21. Micrografias obtidas na análise de microscopia eletrônica de varredura do sólido TNT2.

Quando se compara as micrografias do óxido de titânio comercial e do sólido TNT1 (Figura 20) pode ser observada grande diferença quanto à morfologia dos sólidos. No óxido de titânio comercial são predominantes as partículas pseudo esféricas, enquanto que nos sólidos TNT1 (Figura 20) e TNT 2 (Figura 21) é possível observar agregados de partículas com forma mais alongada e muitas vezes fibrosas. Porém, com base nessas imagens ainda não é possível afirmar a natureza tubular ou acicular (forma de agulhas) dos sólidos preparados, porém pode-se observar a diferença de tamanho das partículas geradas em TNT1 e TNT2.

Quando comparadas as imagens da Figura 22 e Figura 23, percebe-se que em ambas as magnificações a morfologia do sólido TiO_2 comercial é muito distinta da morfologia observada para o sólido TNT1 preparado. No sólido de TiO_2 comercial predomina a morfologia de esferas (Figura 22) enquanto que no sólido de TNT1 predomina a estrutura tubular-acicular esperada para essa família de materiais (Figura 23).

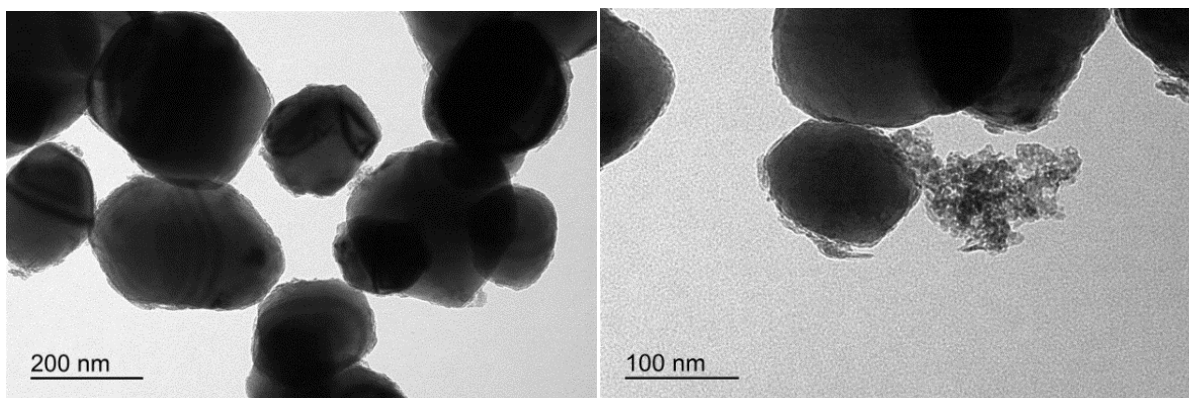


Figura 22. Micrografias obtidas nas análises de microscopia eletrônica de transmissão obtidas a partir da amostra de TiO_2 comercial.

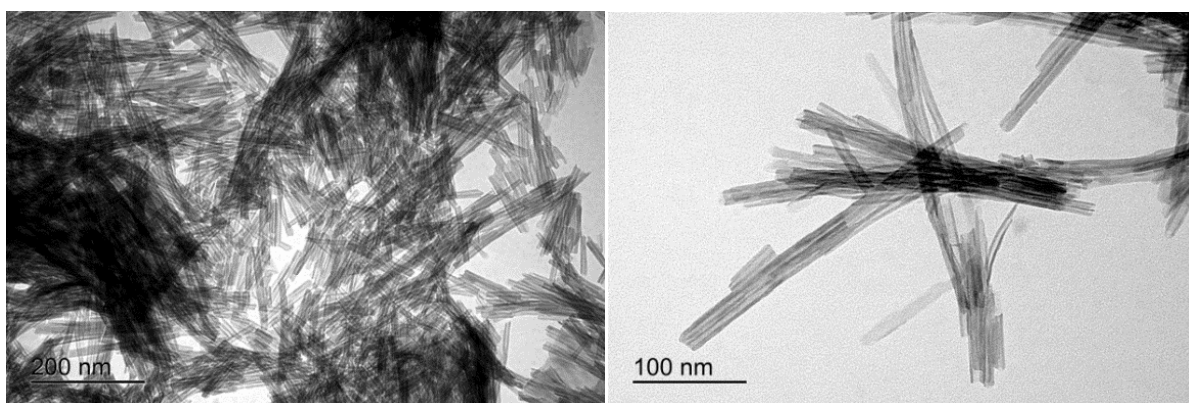


Figura 23. Micrografias obtidas nas análises de microscopia eletrônica de transmissão do sólido TNT1.

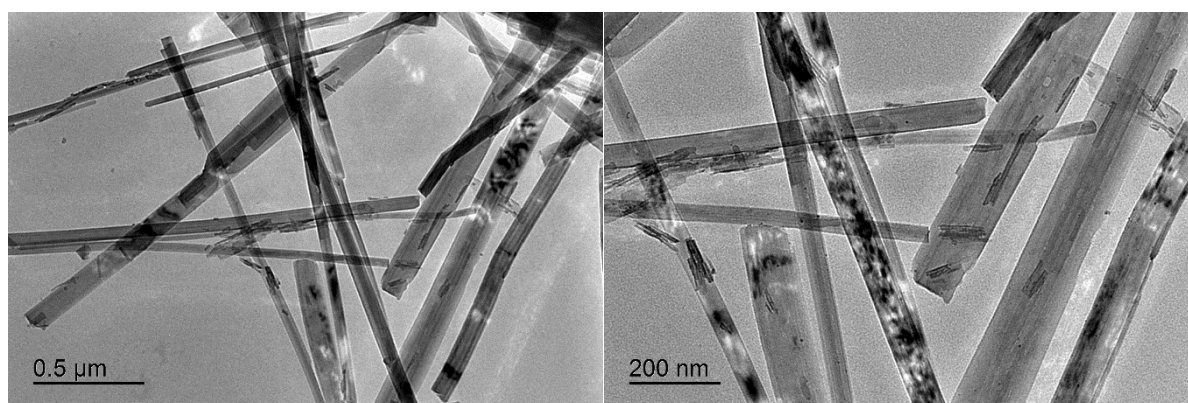


Figura 24. Micrografias obtidas nas análises de microscopia eletrônica de transmissão do sólido TNT2.

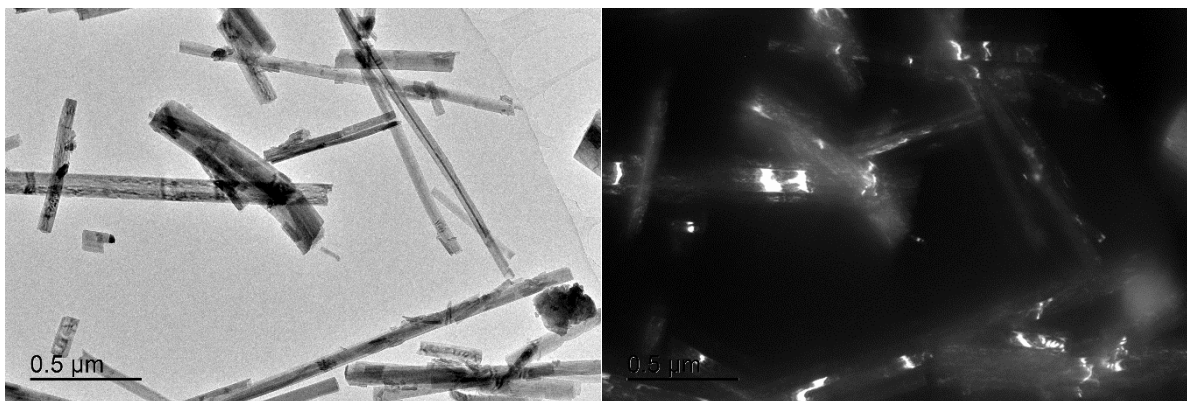


Figura 25. Micrografias obtidas nas análises de microscopia eletrônica de transmissão do sólido TNT2 em campo claro (esquerda) e em campo escuro (direita).

Com base nas imagens da Figura 23, é possível ainda notar que os tubos e/ou agulhas não apresentam paredes simples, mas sim paredes constituídas de várias camadas (*multi-wall*), como o esperado com base nos dados da difração de raios X. Esse aspecto morfológico do material, em especial, é de interesse nos estudos de imobilização de espécies catalíticas pois espécies podem ser intercaladas entre tais camadas em posteriores processos de imobilização ou troca catiônica.

Para o sólido TNT2 (Figura 24) são observadas partículas tubulares, porém em dimensão muito superior às observadas na amostra TNT1, chegando a possuir alguns micrometros de comprimento, além disso pode se observar também partículas tubulares menores dentro das partículas maiores, estas sim, de tamanho compatível com as observadas no sólido TNT1.

A grande cristalinidade da amostra causou interferência nas micrografias obtidas em campo claro, porém esta característica permitiu a obtenção de imagens de campo escuro que podem ser vistas na Figura 25. Nessa figura é possível observar os pontos claros que representam regiões cristalinas no material analisado.

O sólido TNT2 também foi analisado por meio da espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UVVIS) (Figura 26). No espectro registrado é possível observar apenas uma banda bastante alargada cujo máximo se localiza na região de 300 nm. A partir da reta tangente que pode ser traçada junto à banda e de sua interseção com o eixo das ordenadas é possível se obter um valor compatível com o esperado para a transição eletrônica relacionada ao *band-gap* ótico desse material (cerca de 3,3 eV) [53].

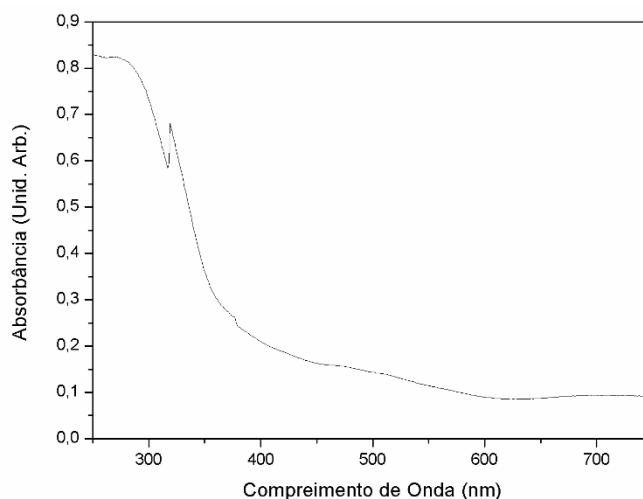


Figura 26. Espectro UVVIS de sólido obtido para o TNT (o pico em 340 nm não se refere a amostra e sim a instabilidade no momento da medida, devendo ser considerado apenas o perfil da banda).

4.2 PREPARAÇÃO DE METALOPORFIRINAS

As porfirinas e metaloporfirinas em geral exibem um perfil espectral característico quando analisadas por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UVVIS), o qual é composto por uma banda de grande intensidade de absorção na região próxima a 400-450 nm denominada de banda B, ou Soret e uma série de bandas de menor intensidade, na região acima de 500 nm, sendo estas em geral quatro para porfirinas base livre, e duas para as porfirinas metaladas (Figura 28) [79].

Segundo o que foi proposto por Gouterman [80] no seu modelo dos quatro orbitais, a transição responsável pela banda Soret é uma transição HOMO \rightarrow LUMO, sendo esses os orbitais a_{2u} e e_g respectivamente (Figura 27).

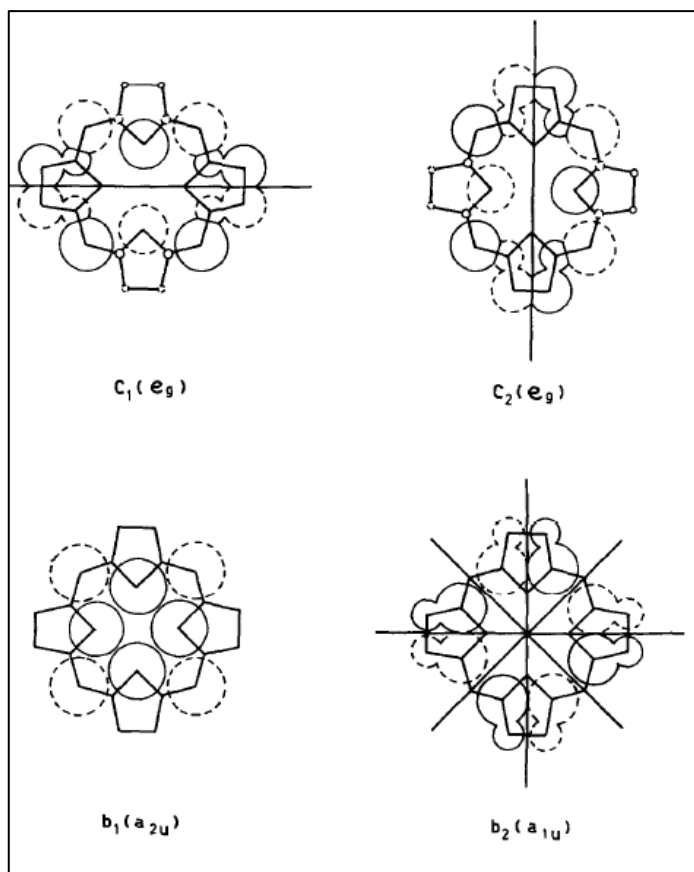


Figura 27. Diagrama dos quatro orbitais de Gouterman [80].

Normalmente o processo de metalação do macrociclo porfirínico não causa grandes perturbações na banda Soret, pois os orbitais do metal interagem fracamente com os orbitais moleculares do anel porfirínico, porém quando a metalação acontece com íons manganês (III) cujo raio é de cerca de 0,6 nm, raio similar ao do centro do anel porfirínico, a interação entre os orbitais d do íon metálico e os orbitais moleculares do anel é favorecida, causando então grande mudança na energia da transição responsável por esta banda, e por consequência a banda observada é deslocada para regiões de maior comprimento de onda (Figura 29), ou seja, menor energia é necessária para que esta transição ocorra [81].

Sendo assim, o acompanhamento do perfil espectral exibido por porfirinas e metaloporfirinas é característico e pode ser usado para acompanhar reações envolvendo modificações na estrutura porfirínica tais como o exemplo já citado da metalação do macrociclo, ou mesmo de inserções de grupos no anel macrocíclico.

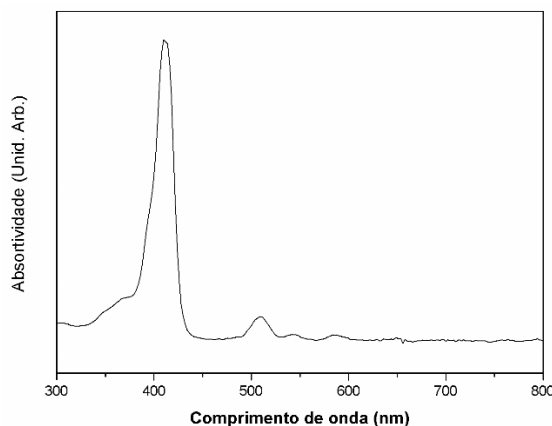


Figura 28. Espectro UVVIS da porfirina base livre [$H_2(T4PyP)$].

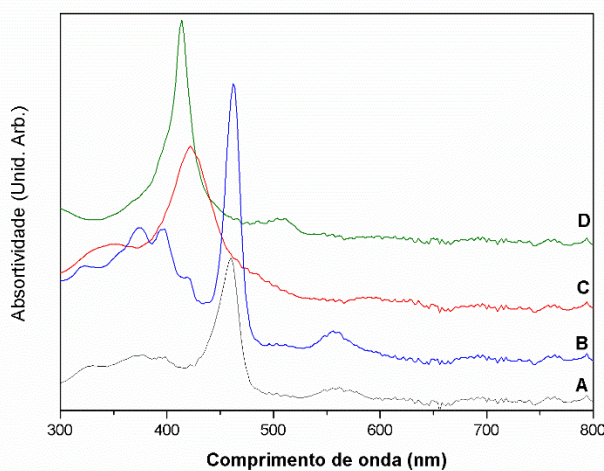


Figura 29. Espectros UVVIS: (A) $[Mn(T4MPyP)(Cl)_5]$, (B) $[Mn(T4PyP)(Cl)]$, (C) $[Fe(T4MPyP)(Cl)_5]$ e (D) $[Fe(T4PyP)(Cl)]$ em solução metanólica.

A metilação dos anéis piridila na periferia da porfirina, assim como descrito por Pinto [62], não leva a grandes alterações no perfil espectral da MP. Isso se deve ao fato de que praticamente não há alterações de energia nos orbitais π do macrociclo quando a metilação acontece e, sendo as transições eletrônicas envolvendo esses orbitais π as responsáveis pelo perfil anteriormente descrito e apresentado no UVVIS (Figura 27), não são observadas grandes alterações no espectro resultante do composto após a metilação; como pode ser visto na Figura 29 quando se compara os espectros A (metilado) em relação a B (não metilado) [82], ainda em B é possível observar o surgimento de um conjunto de bandas na região de comprimento de onda inferior a 450 nm as quais são atribuídas a transições referentes a transferência de carga entre ligante e metal [81].

De maneira geral é possível observar para a porfirina metalada (Figura 30 A e B) o mesmo perfil obtido no espectro de FTIR referente à porfirina base livre (Figura 30 C e D), visto que não há alterações no esqueleto carbônico do anel porfirínico com o processo de metalação que justifiquem o aparecimento de novas bandas referentes a novos modos

vibracionais na região em que são observadas as bandas do esqueleto carbônico. No entanto, nos compostos metalados, em regiões de maior número de onda, próximo à 3300 cm^{-1} não é possível observar a banda de estiramento N-H típico da porfirina base livre, o que sugere que o processo de metalação teve êxito, visto que a inserção do íon metálico no ligante macrocíclico acontece com a desprotonação dos átomos de nitrogênio no centro do anel, o que deve acarretar na extinção da banda acima mencionada. Por causa da similaridade entre os espectros provenientes das porfirinas de ferro e manganês, apenas os espectros das manganês porfirinas e das porfirinas base livre serão aqui apresentados.

A banda alargada na região de 3500 cm^{-1} no espectro da $[\text{Mn}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$ (Figura 30 D) pode ser proveniente de vibrações referentes a modos vibracionais de moléculas de água adsorvidas, tendo em vista que esse material é higroscópico e mesmo efetuando a sua secagem antes da análise, é possível que o material adsorva água novamente, além disso, são observadas apenas bandas referentes aos diversos modos vibracionais do esqueleto carbônico do macrocíclico na região abaixo de 1600 cm^{-1} .

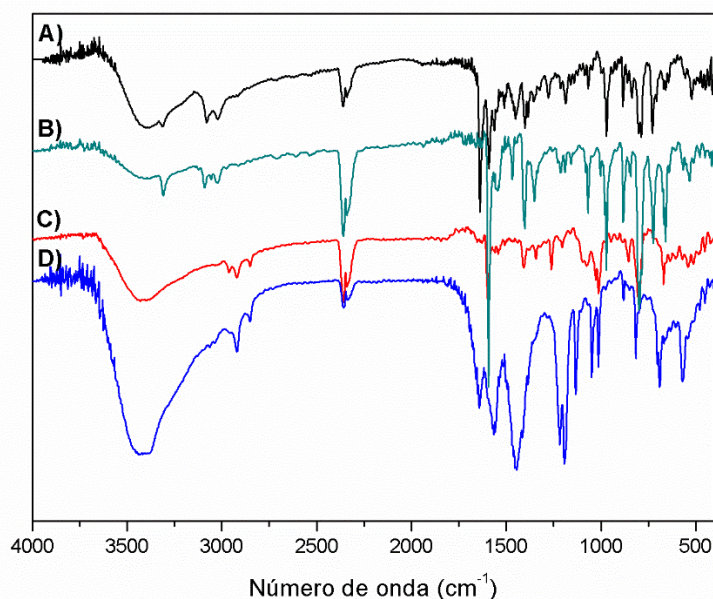


Figura 30. Espectros FTIR: A) $[\text{H}_2(\text{T4MPyP})(\text{I})_4]$, B) $[\text{H}_2(\text{T4PyP})(\text{Cl})]$, C) $[\text{Mn}(\text{T4PyP})(\text{Cl})]$ e D) $[\text{Mn}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$.

A Tabela 2 apresenta as tentativas de atribuição das principais bandas encontradas no espectro de porfirina base livre e das porfirinas metaladas apresentadas na Figura 30 [70].

Tabela 2. Tentativas de atribuições das bandas observadas no espectro de FTIR de porfirinas e metaloporfirinas [70].

Número de onda aproximado (cm ⁻¹)				Atribuição
A)	B)	C)	D)	
520	532	541	574	Deformação angular fora do plano (grupo CH do anel porfirínico)
657	657	670	688	Deformação C=C (<i>cis</i> - pirróis)
729	725	*	*	Deformação CR'R''=CHR CH fora do plano
802	798	800	815	Deformação CH=CH <i>trans</i> CH fora do plano
1064	1068	1070	1049	Estiramento C=C
1354	1352	1409	1452	Deformação axial C-N
1589	1593	1598	1586	Estiramento assimétrico C=O (acetato)
3022	3024	2852	2850	Estiramento CH (pirróis)
3313	3307	-	-	Estiramento N-H

*Banda deve estar presente, porém encoberta por outras bandas.

4.3 IMOBILIZAÇÃO DAS METALOPORFIRINAS NO SÓLIDO TNT2

Com base em trabalhos anteriores realizados em nosso grupo de pesquisa é possível observar que diferentes sólidos empregados como suportes em processos de imobilização de metaloporfirinas carregadas (aniônicas ou catiônicas) interagem fortemente quando esses suportes apresentam cargas ou resíduos de cargas. Nesses casos não são necessárias condições experimentais severas para promover a imobilização [23,32–38,58,82].

O sólido escolhido para a imobilização das metaloporfirinas nesse trabalho foi o TNT2, pois apenas uma pequena quantidade do TNT1 foi obtida inviabilizando qualquer estudo comparativo com o sólido TNT2.

O processo de imobilização das diferentes metaloporfirinas em uma dada quantidade do sólido TNT2 foi acompanhado pela técnica de UVVIS.

Foram analisadas alíquotas da solução de imobilização em tempos controlados acompanhando-se a diminuição da intensidade da banda Soret típica das metaloporfirinas, na região de 400 a 470 nm devido a sua imobilização no suporte.

Com base no conhecimento do valor da absortividade molar de cada metaloporfirina no solvente da reação, no valor da absorbância inicial da banda Soret da solução de metaloporfirina utilizada no processo de imobilização e da absorbância da banda Soret da solução restante no final do processo, foi possível estimar a porcentagem de imobilização de cada complexo no suporte. Além disso, por meio desse valor foi possível calcular o valor do *loading* de imobilização (quantidade de complexo imobilizado por massa (g) de suporte).

Como pode ser observado na Tabela 3 para as porfirinas catiônicas ([Mn(T4MPyP)(Cl)₅] e [Fe(T4MPyP)(Cl)₅]) os valores de porcentagem de imobilização (e consequentemente os de *loading*) foram muito mais elevados que os observados para as porfirinas neutras [Mn(T4PyP)(Cl)] e [Fe(T4PyP)(Cl)], sugerindo que a imobilização ocorre de

maneira muito mais eficiente quando as metaloporfirinas são carregadas. A evidente imobilização dos complexos carregados nos sólidos de TNT2 também pode ser observada pelo fato de os sólidos obtidos na imobilização das metaloporfirinas catiônicas apresentarem cor, enquanto que os outros sólidos resultantes do processo de imobilização dos complexos neutros continuam da mesma cor aparente do sólido de TNT2 puro (sólido branco) (Figura 31).

Tabela 3. Resultados dos procedimentos de imobilização.

Metaloporfirina [MP]	Aspecto do sólido resultante	Porcentagem de imobilização (%)	Loading - quantidade de MP (mol)/massa (g) de sólido ([MP]-TNT)
[Mn(T4PyP)(Cl)]	Branco	3	$3,19 \cdot 10^{-7}$
[Fe(T4PyP)(Cl)]	Branco	1,3	$1,88 \cdot 10^{-7}$
[Mn(T4MPyP)(Cl) ₅]	Amarelado	100	$1,15 \cdot 10^{-5}$
[Fe(T4MPyP)(Cl) ₅]	Amarelado	94	$0,93 \cdot 10^{-5}$
[H ₂ (T4MPyP)(I) ₄]	Amarelado	91	$8,345 \cdot 10^{-6}$

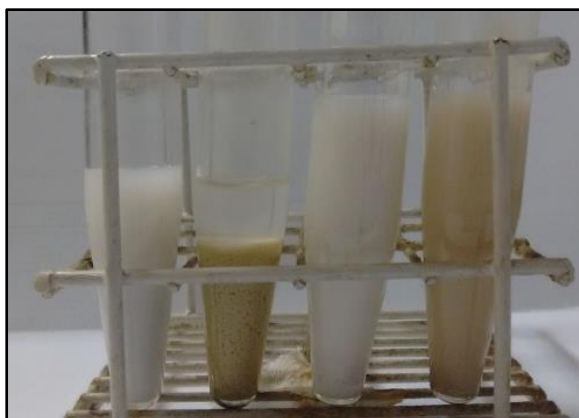


Figura 31. Aspecto das suspensões dos sólidos resultantes da imobilização de diferentes metaloporfirinas em TNT2: sólidos [Fe(T4PyP)(Cl)]-TNT, [Fe(T4MPyP)(Cl)₅]-TNT, [Mn(T4PyP)(Cl)]-TNT, [Mn(T4MPyP)(Cl)₅]-TNT respectivamente da esquerda para a direita.

Os sólidos resultantes da imobilização de MP no sólido TNT2 foram analisados por FTIR. No entanto, devido à baixa concentração de quantidade do complexo por massa de sólido (*Loading*), mesmo para os sólidos com maior concentração de metaloporfirinas, o perfil espectral é muito semelhante ao apresentado para o sólido TNT puro (Figura 15). Apenas o espectro do sólido [Mn(T4MPyP)(Cl)₅]-TNT é apresentado (Figura 32), pois este é representativo dos espectros de todo o conjunto de sólidos.

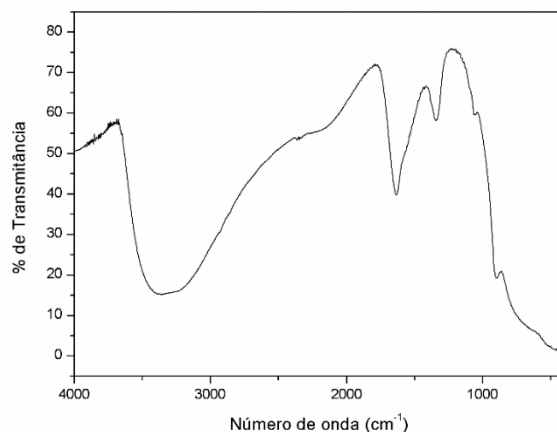


Figura 32. Espectro de FTIR do sólido $[\text{Mn}(\text{T4PyP})(\text{Cl})]$ -TNT2 para amostra preparada em pastilha de KBr a 1% (m/m).

Todos os sólidos $[\text{MP}]\text{-TNT}$ foram analisados por difração de raios X (pó). A Figura 33 apresenta os resultados referentes a imobilização das MP catiônicas nesse suporte. De maneira geral, analisando os difratogramas, não é possível notar qualquer alteração no padrão de difração apresentado pelos sólidos $[\text{Fe}(\text{T4PyP})(\text{Cl})]$ -TNT, $[\text{Mn}(\text{T4PyP})(\text{Cl})]$ -TNT (Figuras não mostradas), $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$ -TNT, e $[\text{Mn}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$ -TNT (Figura 33) com relação ao apresentado pelo sólido TNT2 puro (Figura 17 b) Esses resultados sugerem que preferencialmente a imobilização das metaloporfirina no sólido TNT deve acontecer na superfície do mesmo, por meio de interações eletrostáticas. Caso fosse diferente e alguma intercalação de complexo tivesse ocorrido entre as camadas do sólido TNT, esperava-se que fossem observadas alterações no padrão de difração do sólido, como é observado para outros compostos lamelares, a exemplo dos hidróxidos duplos lamelares quando sofrem processos de intercalação com espécies carregadas [83]. Nesses casos os picos referentes aos planos basais sofrem deslocamento indicando modificação das distâncias basais causada pela intercalação de espécies de tamanhos variados.

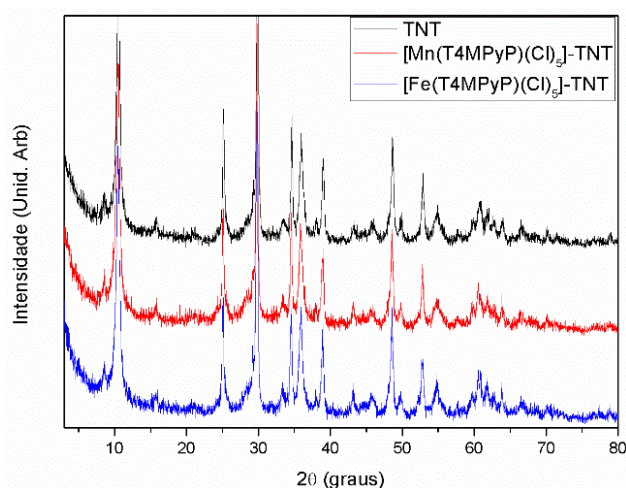


Figura 33. Difratogramas de raios X (pó) dos sólidos $[\text{Mn}(\text{T4PyP})(\text{Cl})]$ -TNT e $[\text{Mn}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$ -TNT.

Como os sólidos obtidos pela imobilização das MPs em TNT2 mostraram-se insolúveis em todos os solventes testados, para as suas análises por meio da técnica de UVVIS as amostras foram preparadas por meio da suspensão dos sólidos em óleo mineral. Embora espectros foram registrados para todos os sólidos preparados, a Figura 34 e a Figura 35 apresentam os resultados apenas das metaloporfirinas catiônicas imobilizadas em TNT visto que essas apresentaram maiores valores de *loading*.

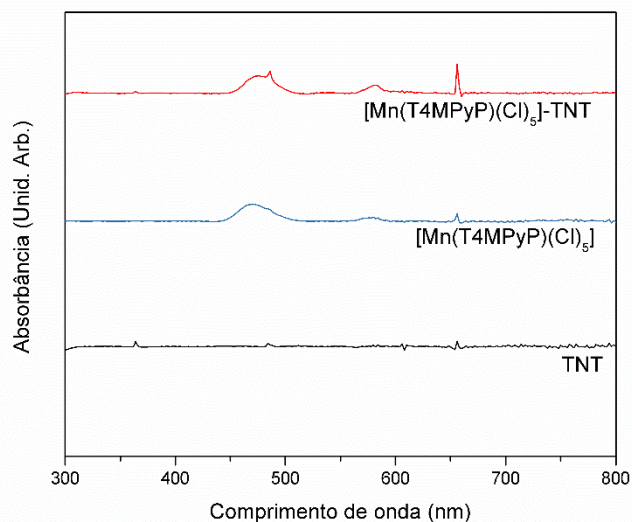


Figura 34. Espectros UVVIS em modo de absorbância dos sólidos em emulsão de óleo mineral do sólido TNT2, da metaloporfirina $[\text{Mn}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$ e do sólido $[\text{Mn}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$.

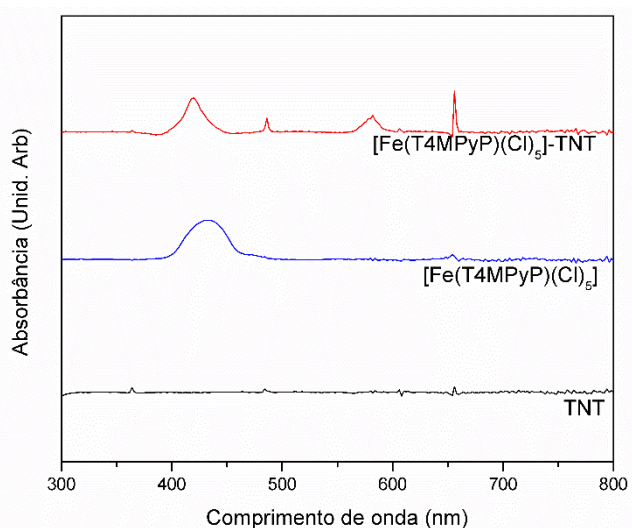


Figura 35. Espectros UVVIS em modo de absorbância dos sólidos em emulsão de óleo mineral do sólido TNT2 usado na imobilização, da metaloporfirina $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$ e do sólido $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$.

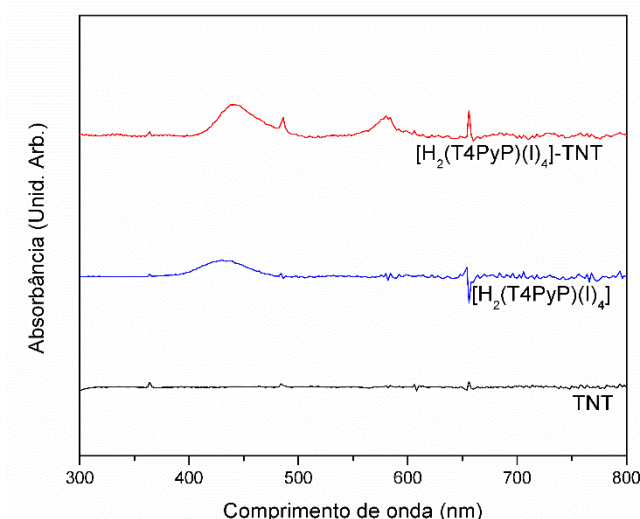


Figura 36. Espectros UVVIS em modo de absorvância dos sólidos em emulsão de óleo mineral do sólido TNT2 usado na imobilização, da porfirina $[H_2(T4MPyP)(I)_4]$ e do sólido $[H_2(T4MPyP)(I)_4]$ -TNT.

Devido a intensa banda na região de 300 nm apresentada pelo sólido TNT e também pelas limitações inerentes ao preparo da amostra em óleo mineral, poucas informações são obtidas na análise dos espectros UVVIS dos sólidos resultantes da imobilização das porfirinas e metaloporfirinas em TNT (Figura 34, Figura 35 e Figura 36). No entanto, a presença de pequeno indicio das bandas Soret típicas das metaloporfirinas podem ser observadas nos espectros UVVIS dos compostos $[H_2(T4MPyP)(I)_4]$ -TNT, $[Mn(T4MPyP)(Cl)_5]$ -TNT e $[Fe(T4MPyP)(Cl)_5]$ -TNT, confirmando o sucesso da imobilização desses complexos catiônicos nos sólidos obtidos.

4.4 AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO QUÂNTICO DO SISTEMA FOTOCATALÍTICO

Com base nos experimentos de actinométrica, ou seja, no progresso da reação dependente da radiação e determinação da taxa de consumo do oxalato, foi possível determinar a ordem da reação bem como sua constante de velocidade (Tabela 4). Foi constatado que a reação é de ordem zero, pois depende somente da quantidade de fótons incidida sobre a reação. Com isso, por meio da regressão linear dos dados de concentração de ácido oxálico plotados em função do tempo, se determinou a taxa de consumo de ácido oxálico cujo módulo é igual à constante de velocidade. Dividindo-se o valor da constante de velocidade pela eficiência fotônica do par actinométrico, cujo valor é 0,5, foi possível estimar a quantidade de fótons incidida sobre a reação por minuto (Tabela 4).

Tabela 4. Constantes de velocidade da reação de degradação do oxalato por uranila nos diferentes sistemas analisados e detalhados na parte experimental.

Sistema		Constante de velocidade (k) ($10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
(a)	Reator Grande	1,06
(b)	Frascos de reação dentro do reator grande	1,95
(c)	Frascos de reação contendo suspensão de TNT dentro do reator grande	1,45

Quando comparadas as constantes de velocidade para os sistemas contendo os frascos (b), e o contendo os frascos com suspensão de TNT2 (c) uma redução da constante de velocidade é observada, o que sugere que as partículas sólidas em suspensão podem estar bloqueando a perfeita passagem da radiação pelo meio da reação, seja por causar o seu espalhamento ou por absorvê-la, fazendo com que as reações em que não haja sólido em suspensão possam absorver fótons mais facilmente ou em maior quantidade.

4.5 INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS SÓLIDOS RESULTANTES DA IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM TNT

Para avaliar a possível atividade catalítica de alguns dos sólidos preparados nesse trabalho (particularmente $[\text{Mn}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$ e $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$) foram feitos testes envolvendo as reações de oxidação do cicloocteno e de cicloexano por iodosilbenzeno e a reação de oxidação de cicloexano por iodosilbenzeno sob irradiação artificial.

As reações foram conduzidas empregando-se os sólidos $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$ e $[\text{Mn}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$. Em consequência da pequena quantidade de metaloporfirinas apresentada pelos sólidos $[\text{Fe}(\text{T4PyP})(\text{Cl})]\text{-TNT}$ e $[\text{Mn}(\text{T4PyP})(\text{Cl})]\text{-TNT}$, eles não foram investigados como catalisadores.

Esses testes foram realizados em condições ainda preliminares não otimizadas para os catalisadores aqui preparados. Foram utilizadas condições experimentais já adotadas para outros sólidos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa. A determinação da atividade catalítica dos sólidos preparados foram proporções em quantidade de catalisador/oxidante/substrato escolhidas de 1:100:1000, respectivamente, sendo o oxidante escolhido o iodosilbenzeno e o substrato o cicloocteno e o cicloexano.

4.5.1 Oxidação de cicloocteno

O cicloocteno é sempre usado como substrato diagnóstico em nosso grupo de pesquisa, quando novos sólidos com fins catalíticos envolvendo reações de oxidação são preparados. Como sua oxidação acontece facilmente, e devido a restrições mecanísticas, o único produto esperado quando os catalisadores são baseados em metaloporfirinas é o ciclooctenóxido (Figura 37) [82].

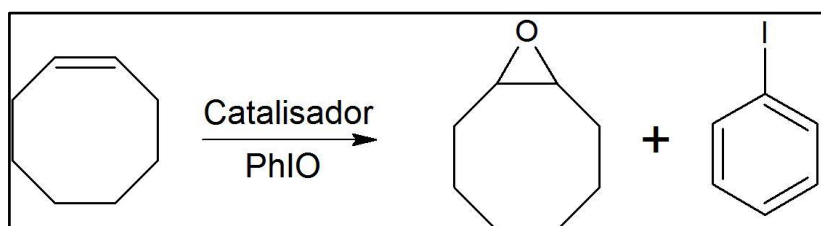


Figura 37. Representação esquemática da reação catalítica de oxidação do cicloocteno.

Os resultados obtidos nas reações preliminares de investigação da atividade catalítica dos sólidos preparados pela imobilização das MPs em TNT estão apresentados na Tabela 5..

Tabela 5. Resultados das reações de oxidação do cicloocteno catalisada pelos sólidos obtidos neste trabalho^a.

Catalisador	Rendimento de epóxido ^b (%)
[Mn(T4MPyP)(Cl) ₅]-TNT	41,15 ± 4,10
[Fe(T4MPyP)(Cl) ₅]-TNT	34,40 ± 4,60
TNT	4,5 ± 1,50

^aCondições de reação: proporção em quantidade de catalisador/oxidante/substrato = 1:100:1000 solvente: acetonitrila:diclorometano (1:1), tempo de reação: uma hora, agitação magnética, atmosfera de argônio. ^bRendimento de epóxido baseado na quantidade de iodossilbenzeno utilizada na reação.

Pode se observar na Tabela 5 que os sólidos contendo as MP mostraram atividade catalítica elevada comparada à apresentada pela reação realizada somente com o suporte TNT. além disso, também é possível observar que apesar de próximos, os valores de rendimento obtidos com o sólido [Mn(T4MPyP)(Cl)₅]-TNT são ligeiramente superiores aos obtidos com o sólido [Fe(T4MPyP)(Cl)₅]-TNT. Resultados similares já foram observados anteriormente quando comparadas metaloporfirinas de ferro (III) e manganês (III) imobilizadas em diversos suportes [82,84–86], porém com rendimentos em geral um pouco menores que os descritos para a epoxidação do cicloocteno.

Quando comparados aos valores obtidos para o rendimento obtido com os processos catalíticos homogêneos (FePor, 70% de rendimento de epóxido e MnPor, 72% [8], para

condições de reação 1:50:5000 (catalisador/oxidante/substrato), temperatura ambiente, uma hora de reação), os resultados aqui obtidos são modestos [82,85], porém as condições utilizadas ainda são preliminares, devendo ser otimizadas para o sistema em estudo. Além disso, quando o catalisador está heterogeneizado a difusão dos reagentes até o sítio cataliticamente ativo pode fazer com que os rendimentos em reações curtas, como as de uma hora, sejam prejudicados. Para tentar otimizar os resultados de atividade catalítica, outras condições estão sendo investigadas, a fim de se obter um referencial mais preciso para se verificar o efeito da imobilização sobre a atividade catalítica dessas metaloporfirinas.

4.5.2 Oxidação do cicloexano

O cicloexano é um alcano cíclico saturado, ou seja, um substrato mais difícil de se oxidar, se comparado a hidrocarbonetos que contêm insaturações, tendo em vista a alta energia de ativação de suas ligações (341-486 kJ/mol) [82]. Além disso, sua oxidação catalisada por metaloporfirinas (MPs) leva preferencialmente à formação de dois produtos, a cicloexanona e o cicloexanol (Figura 38).

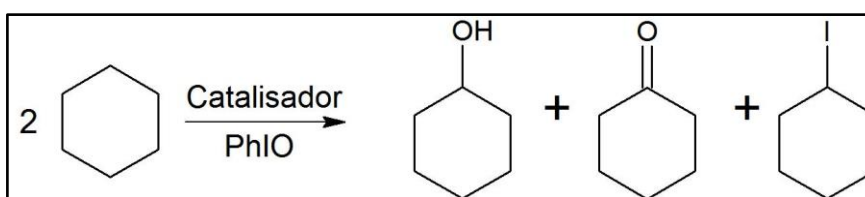


Figura 38. Representação esquemática da reação catalítica de oxidação do cicloexano por iodossilbenzeno (PhIO).

Segundo o mecanismo proposto pela literatura para a oxidação desse substrato por MPs (Figura 39), após a abstração de um átomo de hidrogênio do substrato pela espécie cataliticamente ativa ($O=Fe^V P$), dois eventos podem acontecer: a transferência de uma hidroxila para o substrato, gerando o cicloexanol (*oxygen rebound*) ou o escape do radical e posterior encontro com outra espécie cataliticamente ativa que lhe transfere um átomo de oxigênio gerando a cicloexanona (*radical scape*) [29,58,82,87]. O uso desse substrato permite avaliar um catalisador de oxidação não só quanto a eficiência catalítica, mas também quanto a sua seletividade com relação a um ou outro produto.

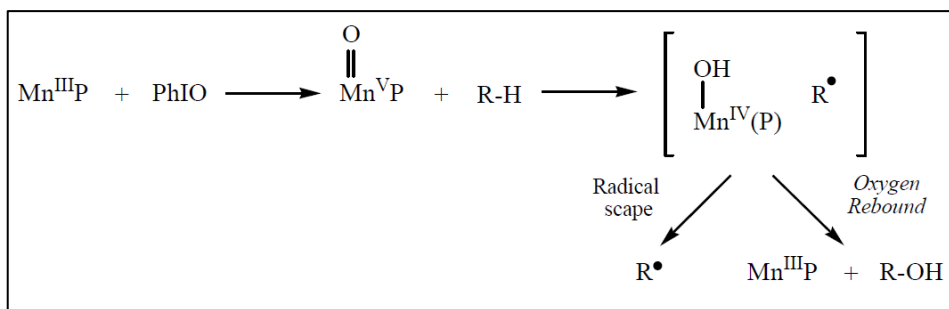


Figura 39. Representação esquemática do mecanismo de oxidação de substratos orgânicos por uma manganês porfirina (reproduzido de Lôvo *et al.* [29]).

Os resultados obtidos para as reações de oxidação do cicloexano por iodossilbenzeno empregando os sólidos obtidos neste trabalho como catalisadores são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados das reações de oxidação do cicloexano usando iodossilbenzeno e catalisada pelos sólidos obtidos nesse trabalho^a.

Catalisador	Rendimento (%) ^d		Seletividade para o produto álcool (%) ^e
	C-OH	C=O	
[Fe(T4MPyP)(Cl) ₅]-TNT ^b	3,76 ± 0,08	0	100
[Fe(T4MPyP)(Cl) ₅]-TNT ^c	2,21 ± 0,05	0	100
[Mn(T4MPyP)(Cl) ₅]-TNT ^b	3,02 ± 0,11	0,91 ± 0,02	76,84
[Fe(T4MPyP)(Cl) ₅] (homogênea) ^b	0	0	-
[Mn(T4MPyP)(Cl) ₅] (homogênea) ^b	0,31 ± 0,01	0	100
TNT ^{b,c}	0,50 ± 0,02	0	100
Sem catalisador ^{b,c}	0	0	-

^aCondição de reação: proporção em quantidade de catalisador/oxidante/substrato = 1:50:5000, Solvente: ^bacetoneitrila/diclorometano (1:1, v/v) e ^cacetoneitrila. ^dRendimento baseado na quantidade de oxidante PhIO; C-OH = cicloexanol e C=O = cicloexanona. ^eSeletividade = [%C-OH x 100]/(%C-OH+%C=O)

Com esse substrato foi investigada a proporção de catalisador/oxidante/substrato de 1:50:5000 em face aos resultados baixos obtidos com a proporção 1:100:1000 adotada para o substrato cicloocteno (Tabela 5) [84,85]. Além disso, foram testadas também diferentes solventes (mistura de volumes iguais de acetoneitrila e diclorometano ou acetoneitrila pura), pois observam-se relatos de reações semelhantes apresentando rendimentos diversos dependendo do solvente empregado na reação [84].

Pode se observar nos resultados apresentados na Tabela 6 que o rendimento da reação feita na mistura de solventes é levemente superior ao da reação feito apenas em acetoneitrila. Esse fato pode estar relacionado à baixa solubilidade do substrato em acetoneitrila

pura [88]. Sendo assim seu acesso a espécie catalítica ativa fica dificultado em um solvente menos adequado, levando a rendimentos inferiores.

Além disso, quando comparado ao rendimento da mesma reação catalisada pela $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$ imobilizada em sílica magnética [8], que apresentou rendimento de álcool de 7% e de cetona de 0% (solvente acetonitrila/diclorometano, proporção 1:50:5000 de catalisador/PhIO/cicloexano, reações de uma hora, temperatura ambiente), podemos observar que o sólido $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$ -TNT apresentou resultados da mesma magnitude [8]. Esses resultados mostram que a mesma ferroporfirina pode apresentar resultados catalíticos diferenciados, dependendo do suporte ao qual estejam imobilizadas, sugerindo ou um efeito estabilizador do suporte sobre a metaloporfirina e a espécie catalítica ativa ou mesmo uma ação catalítica do próprio suporte somado a metaloporfirina imobilizada. No entanto, essa última hipótese pode ser parcialmente descartada uma vez observado o baixo rendimento da reação quando apenas o sólido TNT foi utilizado como catalisador (Tabela 6).

Tem sido observado na literatura [89] que os rendimentos catalíticos para diferentes substratos empregando metaloporfirinas em solução apresentam alguma dependência da insolubilidade do substrato no solvente de reação. No entanto essa dependência não é pronunciada pois pode ser minimizada pela agitação da solução, que facilita o contato do substrato e a espécie catalítica. Em catálise homogênea a insolubilidade da metaloporfirina [11,34,89,90] e do doador de oxigênio no meio de reação parece ser fator mais predominante afetando negativamente o desempenho catalítico, o que pode ajudar a explicar os baixos rendimentos obtidos nas reações em que as metaloporfirinas não imobilizadas foram utilizadas como catalisador, tendo em vista que elas não foram completamente solúveis no meio de reação.

Por outro lado, quando se trata de catalisadores metaloporfirínicos imobilizados, pode ser observado que o rendimento catalítico pode ser afetado pela maior ou menor solubilidade do substrato no meio de reação [91] e também por características próprias do suporte (caráter mais ou menos polar, morfologia, textura, etc.) [92,93].

No entanto, recentemente Ucoski [8] observou em condições semelhantes (catalisador/oxidante/substrato 1:50:5000, uma hora de reação, temperatura ambiente e atmosfera de argônio) rendimentos de 3% de álcool e cerca de 1% de cetona quando utilizou a $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$ na oxidação do cicloexano em fase homogênea, e mesmo esses rendimentos foram ligeiramente inferiores aos observados para a reação empregando como catalisador o sólido $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$ -TNT na mistura de solventes (Tabela 6). Esse fato sugere que quando imobilizada pode haver maior estabilização dessa porfirina no suporte e da espécie cataliticamente ativa formada pela reação com iodosilbenzeno. A rigidez do suporte pode inviabilizar, por exemplo, a desativação de moléculas do catalisador por processos de oxidação destrutiva e também dimerização [21,27].

Além disso, é possível notar que a reação catalítica empregando o sólido $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$ é amplamente seletiva para o produto cicloexanol. Uma das possíveis rotas para a obtenção da cicloexanona é a reoxidação de uma molécula do cicloexanol que permaneça nas imediações dos sítios catalíticos, em lugar da oxidação do cicloexano. Nesse caso, a matriz na qual os sítios catalíticos estão presentes (sólido de TNT) pode não estar favorecendo a presença de moléculas de álcool na vizinhança destes sítios, impedindo a sua re-oxidação a cetona e desta maneira aumentando a seletividade para o cicloexanol [8].

As reações envolvendo o sólido $[\text{Mn}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$ e a respectiva metaloporfirina em solução seguem o mesmo comportamento observado para a ferroporfirina mostrando pouca influência do íons metálico presente no complexo em relação aos resultados catalíticos.

4.5.3 Oxidação catalítica do cicloexano com irradiação de luz artificial

Os sólidos preparados $[\text{Fe}(\text{TM4PyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$ e TNT foram preliminarmente investigados como catalisadores em reação de oxidação de cicloexano com irradiação de luz artificial a fim de se estudar se o suporte em conjunto com o catalisador imobilizado apresenta alguma foto-atividade nesse processo catalítico, visto que alguns relatos recentes mostram que compostos semelhantes aos aqui sintetizados, contendo moléculas que absorvem luz visível imobilizadas em TNTs, apresentaram ganhos catalíticos quando utilizadas em sistema fotocatalíticos [73,76,94].

O cicloexano foi escolhido como substrato para esta reação pois é estável o suficiente para que não seja observada formação de produtos de oxidação causada por sua decomposição frente a radiação presente no ambiente e na presença de oxigênio do ar, visto que as reações foram realizadas em ambiente aberto sem prévio desaeramento do substrato. Além disso, o uso do mesmo substrato propicia comparar os resultados catalíticos obtidos na presença e ausência de luz, visando estudar a influência do suporte no processo catalítico.

Nas reações na presença de luz foram mantidas as mesmas condições utilizadas para as reações de oxidação do cicloexano, empregando acetonitrila como solvente, exceto que essas reações foram realizadas em uma câmara de madeira fechada (65 cm de altura, 55 cm de largura e 55 cm de profundidade), contendo uma lâmpada centralizada em seu interior como fonte de radiação. Os testes catalíticos foram todos feitos mantendo-se uma distância de 7 cm do topo dos frascos de reação até a lâmpada (Figura 10). Posteriormente, as reações também foram feitas na mistura de solventes acetonitrila e diclorometano (1:1 v/v).

Nesse trabalho foram testadas duas lâmpadas como fontes de radiação, uma lâmpada halógena (250 W) e outra de vapor de mercúrio (125 W), sendo que a lâmpada de vapor de mercúrio foi utilizada com um bulbo de vidro e também com um bulbo de quartzo. As duas lâmpadas foram escolhidas visto que a lâmpada halógena tem um espectro de emissão mais

acentuado na região do visível (Figura 40) [95,96]; adequado ao envolvimento da metaloporfirina no processo fotoativo desempenhando um papel de antena, captando então a radiação visível e gerando espécies excitadas capazes de transferir elétrons para a banda de condução dos TNTs, tornando-os também ativos para a catálise [54].

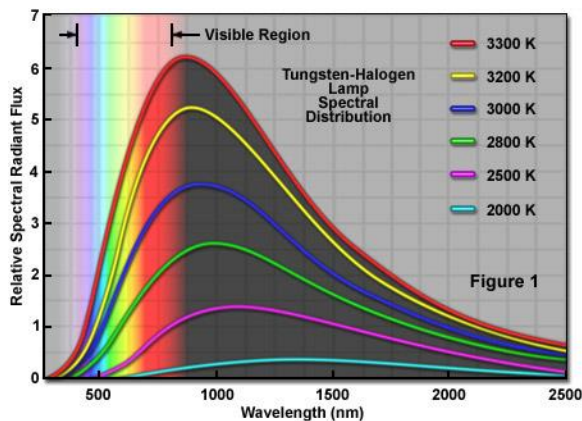


Figura 40. Espectro de emissão da lâmpada halógena (Reproduzido de Davidson *et al.* [95]).

A lâmpada de vapor de mercúrio, cujo espectro de emissão inclui alguns comprimentos de onda na faixa do ultravioleta (Figura 41), faixa de comprimento de onda adequado para absorção pelo sólido de TNT diretamente tornando-o ativo para a catálise. No entanto, como a radiação UV-C (abaixo dos 270 nm) é muito energética, essa lâmpada foi utilizada com um bulbo de vidro para filtrar essa faixa da radiação.

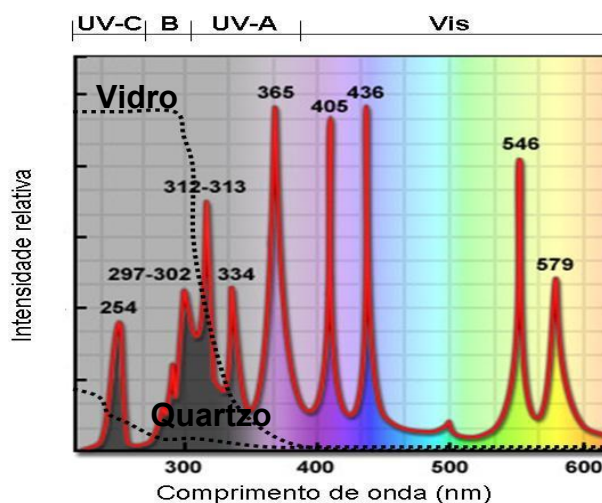


Figura 41. Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio, nas linhas tracejadas estão representados os espectros de absorção dos bulbos de vidro e quartzo (Reproduzida de Rosa *et al.* [97]).

Para evitar o aquecimento da reação causado pelo longo tempo de exposição do sistema a irradiação de cada lâmpada, os frascos de reação foram colocados dentro de um banho termostatizado de vidro a temperatura ambiente com circulação constante de água.

Os resultados obtidos na oxidação de cicloexano estão apresentados nas Tabela 7, 7 e 8.

Tabela 7. Resultados das reações de oxidação do cicloexano por iodosilbenzeno sob radiação de lâmpada halógena catalisadas pelos sólidos obtidos nesse trabalho^a.

Catalisador	Rendimento (%) ^b		Seletividade para o produto álcool (%) ^e
	C-OH	C=O	
[Fe(T4MPyP)(Cl) ₅]-TNT ^c	2,59 ± 0,10	0	100
TNT ^c	0	0	-
Sem catalisador ^c	0	0	-
[Fe(T4MPyP)(Cl) ₅]-TNT ^d	2,55 ± 0,04	0,14 ± 0,001	94
[Mn(T4MPyP)(Cl) ₅]-TNT ^d	3,82 ± 0,01	1,21 ± 0,02	75
TNT ^d	0,72 ± 0,08	0,89 ± 0,13	46
Sem Catalisador ^d	0,86 ± 0,77	0,37 ± 0,004	69
[Fe(T4MPyP)(Cl) ₅] (homogênea) ^d	0,97 ± 0,10	0,47 ± 0,05	67
[Mn(T4MPyP)(Cl) ₅] (homogênea) ^d	5,42 ± 0,04	3,03 ± 0,02	64

^aCondição de reação: proporção em quantidade de catalisador/oxidante/substrato = 1:50:5000, temperatura: 25 °C, ^bRendimento baseado na quantidade de oxidante PhIO; C-OH = cicloexanol e C=O = cicloexanona. ^cSolvente: acetonitrila, ^dSolvente: Acetonitrila:diclorometano (1:1 v/v). ^eSeletividade = [%C-OH x 100]/(%C-OH+%C=O).

Quando comparadas as reações em que empregou-se a metaloporfirina em fase homogênea, com aquelas em que empregou-se a MP heterogeneizada em TNT (fase heterogênea), pode-se notar um aumento no rendimento da reação que pode ser explicado, como já dito anteriormente, pela possível estabilização das moléculas cataliticamente ativas, quando imobilizadas na superfície do suporte, evitando a sua desativação.

O uso dos sólidos [Fe(T4MPyP)(Cl)₅]-TNT e [Mn(T4MPyP)(Cl)₅]-TNT como catalisadores na reação de oxidação do cicloexano sob irradiação pela lâmpada halógena apresentou rendimento de álcool muito semelhante (Tabela 7) ao que foi observado na reação catalítica realizada na ausência de luz (Tabela 6). Esses resultados sugerem que usando essa fonte de irradiação e nas condições experimentais adotadas, nenhum ganho catalítico significativo foi observado.

O uso dessa fonte de radiação também não causou qualquer efeito nas reações controle efetuadas: utilizando TNT como catalisador ou na ausência de qualquer espécie catalítica (sem catalisador).

Sendo assim as reações catalíticas foram repetidas empregando uma outra fonte de radiação (Figura 41), uma lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo de vidro cujo espectro de emissão inclui radiação mais energética que a emitida pela lâmpada halógena, podendo assim causar incremento da atividade catalítica dos sólidos estudados.

Como pode ser visto na Tabela 8 e também nos resultados apresentados na Tabela 7, quando se compara as duas lâmpadas empregadas, é observado um incremento nos

rendimentos de cicloexanol nas reações catalíticas utilizando os sólidos $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$ -TNT e $[\text{Mn}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$ -TNT bem como nos controles utilizando apenas o sólido TNT e na reação onde nenhum catalisador foi empregado. Esses resultados sugerem um efeito fotoativo positivo da lâmpada de mercúrio em relação a lâmpada halógena.

Além disso, também é observado grande incremento catalítico nas reações em fase homogênea empregando as metaloporfirinas em solução, se comparado as reações empregando como catalisadores as metaloporfirinas imobilizadas em TNT. Tal incremento nas reações em fase homogênea sugere que em fase heterogênea onde há suspensão de sólido de TNT, uma menor porção de todos os fótons emitidos pela lâmpada seja efetivamente utilizada para promover a reação. Esse fato pode fazer com que o rendimento quântico do sistema seja reduzido de acordo com o observado na Tabela 4 quando foi introduzida a suspensão de TNT no sistema (c) e houve um decréscimo no valor de k .

Tabela 8. Resultados das reações de oxidação do cicloexano por iodossilbenzeno sob radiação da lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo de vidro catalisadas pelos sólidos obtidos nesse trabalho^a.

Catalisador	Rendimento (%) ^b		Seletividade para o produto álcool (%) ^e
	C-OH	C=O	
$[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$ -TNT ^c	3,83 ± 0,16	0	100
TNT ^c	0	0	-
Sem catalisador ^c	0	0	-
$[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$ -TNT ^d	4,87 ± 0,93	0,93 ± 0,25	83
$[\text{Mn}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$ -TNT ^d	6,55 ± 0,23	1,21 ± 0,03	84
TNT ^d	2,77 ± 0,30	2,24 ± 0,01	53
Sem catalisador ^d	5,50 ± 0,13	3,81 ± 0,12	59
$[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$ (homogênea) ^d	9,73 ± 0,10	0,47 ± 0,05	95
$[\text{Mn}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$ (homogênea) ^d	14,76 ± 0,11	10,31 ± 0,12	58

^aCondição de reação: proporção em quantidade de catalisador/oxidante/substrato = 1:50:5000, temperatura: 25 °C ^bRendimento baseado na quantidade de oxidante PhIO; C-OH = cicloexanol e C=O = cicloexanona. ^cSolvente: acetonitrila, ^dSolvente: acetonitrila:diclorometano (1:1 v/v). ^eSeletividade = $[\% \text{C-OH} \times 100] / (\% \text{C-OH} + \% \text{C=O})$.

Pode-se perceber, no entanto que apesar de haver incremento do rendimento catalítico para todas as reações investigadas com o uso lâmpada de vapor de mercúrio, incluindo as reações controles, apenas aquelas que utilizaram como catalisador as metaloporfirinas imobilizadas em TNT apresentam seletividade maior que 80% para a produção de álcool, enquanto que no geral as reações controle não apresentam seletividade.

Por fim foi utilizada como fonte de radiação a lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo de quartzo (Tabela 9). Esse bulbo não é capaz de filtrar nenhum componente da radiação emitida pela lâmpada (Figura 41) como ocorre com o de bulbo de vidro. O uso dessa lâmpada permite que, a fração mais energética da radiação seja incidida sobre os sistemas de reação.

Tabela 9. Resultados das reações de oxidação do cicloexano por iodosilbenzeno sob radiação da lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo de quartzo, catalisadas pelos sólidos obtidos neste trabalho^a.

Catalisador	Rendimento (%) ^b		Seletividade para o produto álcool (%) ^c
	C-OH	C=O	
[Fe(T4MPyP)(Cl) ₅]-TNT ^d	7,54 ± 0,63	3,72 ± 0,45	65
TNT ^d	8,19 ± 0,47	4,88 ± 0,43	62
Sem catalisador ^d	13,08 ± 0,24	8,85 ± 0,13	59
[Fe(T4MPyP)(Cl) ₅]-TNT ^e	14,19 ± 0,88	6,46 ± 0,15	62
[Mn(T4MPyP)(Cl) ₅]-TNT ^e	13,62 ± 0,14	5,99 ± 0,09	69
TNT ^e	8,12 ± 3,63	4,63 ± 2,06	63
Sem Catalisador ^e	28,95 ± 0,25	17,86 ± 0,08	61
[Fe(T4MPyP)(Cl) ₅] (homogênea) ^e	8,10 ± 0,04	5,90 ± 1,20	58
[Mn(T4MPyP)(Cl) ₅] (homogênea) ^e	4,21 ± 0,16	3,84 ± 0,01	52

^aCondição de reação: proporção em quantidade de catalisador/oxidante/substrato = 1:50:5000, temperatura: 25 °C ^dSolvente: acetonitrila ^eSolvente: acetonitrila:diclorometano (1:1 v/v).

^bRendimento baseado na quantidade de oxidante PhIO; C-OH: cicloexanol e C=O: cicloexanona.

^cSeletividade = [%C-OH x 100]/(%C-OH+%C=O)

Os resultados catalíticos obtidos com o emprego desse tipo de fonte de radiação mostram, para todas as reações, maior produção de álcool se comparado às reações onde outro tipo de lâmpada foi utilizada (Tabela 7 e 7). Isso se verifica mesmo nas reações controle empregando como catalisador o sólido TNT e nas reações utilizando apenas iodosilbenzeno e substrato, ou seja, na ausência de catalisador. Além disso, todas as reações mostram que além do álcool foi obtido também grande quantidade de cetona, fato não observado com o emprego das outras lâmpadas.

Observa-se que a seletividade do sistema em relação à produção de álcool empregando essa fonte de radiação é modificada para valores médios de cerca de 60%, tanto para as reações com catalisadores em fase homogênea, quanto em fase heterogênea. O mesmo se repete para as reações controle.

Tais resultados de seletividade estão abaixo do observado anteriormente para as reações utilizando lâmpada de vapor de mercúrio e bulbo de vidro (

Tabela 8) e também as que utilizaram a lâmpada halógena (Tabela 7) indicando que apesar de proporcionar grande incremento catalítico a lâmpada de vapor de mercúrio e bulbo de quartzo reduz a seletividade do sistema.

Nessas reações catalíticas envolvendo metaloporfirinas (Tabela 9) o produto da reação de oxidação cicloexanona pode ser obtido pela reoxidação do cicloexanol, por meio do envolvimento de uma espécie catalítica ativa metaloporfirina de alta valência denominada ferril porfirina π -cation, como já discutido [21,29,98]. A oxidação do cicloexano a cicloexanol acontece pela abstração de um átomo de hidrogênio por parte de uma molécula da espécie catalítica ativa, gerando assim o radical do substrato, o que acontece em uma “gaiola de

solvente” [99]. Posteriormente ocorre a transferência da hidroxila para o radical resultando no álcool (Figura 39).

No entanto, outra rota já descrita para a produção de cetona [98] é a que envolve o escape do radical da gaiola de solvente antes do processo de transferência da hidroxila, levando a produção da molécula de cicloexanona, se este radical encontrar uma nova espécie catalítica ativada (Figura 39).

Devido à grande produção de cetona observada nas reações na presença da radiação luminosa com a lâmpada de mercúrio e bulbo de quartzo (Tabela 9), é razoável supor que a radiação de maior energia incidida sobre a reação poderia ser capaz de gerar, por si só, espécies radicais do substrato que poderiam ser levados a cetonas mesmo na ausência das espécies porfirínicas, em uma rota que não envolvesse a gaiola de solvente.

Observa-se também que nas reações contendo como catalisadores os sólidos TNT puro (reação controle) ou $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$ os rendimentos foram inferiores aos observados na reação controle onde foi empregado apenas iodossilbenzeno e substrato (ausência de catalisador). Nas reações contendo os sólidos a presença de partículas em suspensão no meio de reação pode bloquear parcialmente ou causar o espalhamento de parte da radiação emitida pela lâmpada e, nesse caso, menor quantidade de espécies radicais seriam formadas e, portanto, menor rendimento de produtos seria obtido. Após o término do tempo de reação observou-se que os sobrenadantes resultantes das reações se apresentavam amarelados (Figura 42).

Já há alguns relatos de fotooxidação de hidrocarbonetos empregando como substrato o cicloexano, e como catalisadores metaloporfirinas imobilizadas [100–102]. No entanto as diferenças dos sistemas catalíticos e das condições experimentais de reação inviabilizam comparações diretas entre tais sistemas e o sistema aqui discutido.

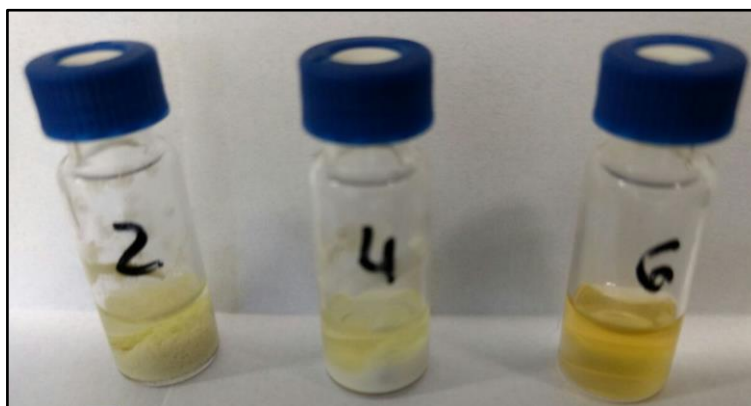


Figura 42. Frascos das reações resultantes dos experimentos envolvendo reações catalíticas irradiadas pela lâmpada de mercúrio e bulbo de quartzo. Em 2 a reação catalisada pelo sólido $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$, em 4 pelo sólido TNT e em 6 reação envolvendo apenas PhIO e substrato.

A fim de investigar a origem da cor amarelada observada na solução resultante das reações (Figura 42), um frasco contendo o solvente (acetonitrila) (Frasco 1), um frasco contendo o substrato (cicloexano) (Frasco 2), e um frasco contendo o oxidante PhIO dissolvido no solvente acetonitrila (Frasco 3) foram expostos à radiação da lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo de quartzo, pelo mesmo tempo empregado na reação catalítica, conforme apresentado na Figura 43. Após uma hora de radiação apenas o frasco contendo o iodossilbenzeno (Frasco 3) apresentava o seu conteúdo amarelado.

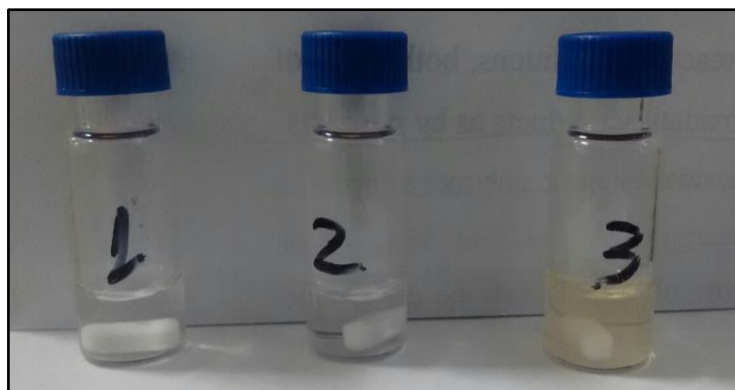


Figura 43. Diferentes substâncias expostas a radiação da lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo de quartzo: **1-** apenas acetonitrila, **2-** cicloexano e **3-** iodossilbenzeno dissolvido em acetonitrila.

Com base nos resultados dos testes apresentado na Figura 43 é possível concluir que o oxidante iodossilbenzeno é a espécie responsável pelo surgimento de cor no sobrenadante. Esse resultado sugere que o iodossilbenzeno, sob irradiação da lâmpada de mercúrio com bulbo de quartzo pode estar atuando na reação catalítica de maneira diferenciada daquela sob outras fontes de radiação, levando a espécies as quais podem estar interferindo no rendimento final observado [103].

Após a análise do sobrenadante de uma das reações catalíticas em que se utilizou o sólido $[\text{Mn}(\text{T4PyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$ sob radiação da lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo de quartzo por uma hora, por meio da técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massas (GC-MS), pôde-se observar um pico cromatográfico bastante proeminente cujo espectro de massa pode ser visto na Figura 44, e é consistente com o espectro apresentado pelo National Institute of Standards and Technology (NIST) [104] como pertencente ao composto iodocicloexano também conhecido como iodeto de cicloexila.

Dois picos se destacam no espectro, um com relação carga-massa (m/z) igual a 83 o qual seria proveniente do íon cicloexano, e outro com m/z igual a 210 coerente com o íon molecular sem demais fragmentações.

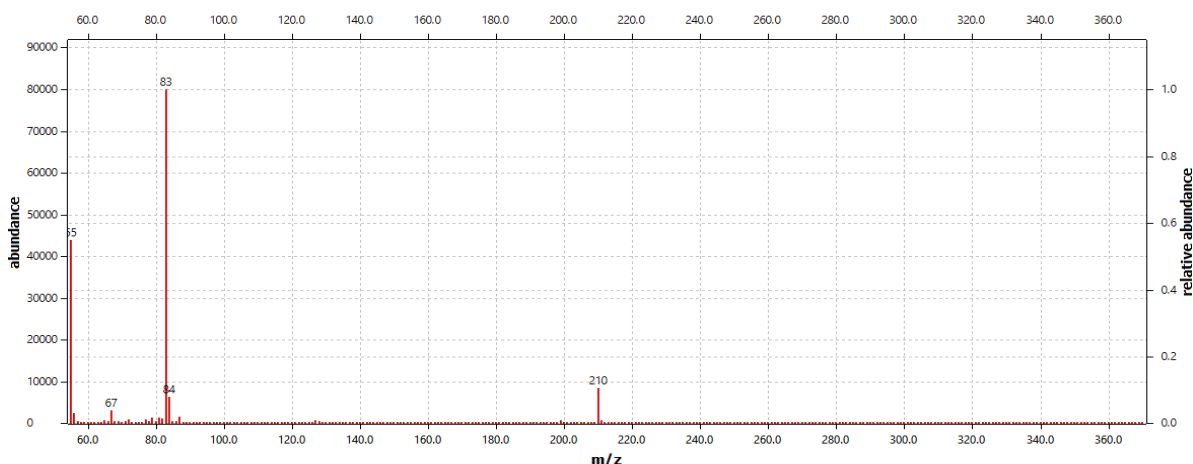


Figura 44. Espectro de massas do sobrenadante de uma das reações catalíticas em que se utilizou o sólido $[\text{Mn}(\text{T4PyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$ sob radiação da lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo de quartzo por uma hora empregando como fonte de radiação a lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo de quartzo.

A formação desse produto pode ser justificada pela presença de radicais iodeto no meio de reação, provenientes do reagente iodossilbenzeno, gerados pela radiação incidente no sistema bem como a presença de radicais cicloexila gerados pela abstração de um hidrogênio do substrato cicloexano pelas espécies cataliticamente ativas (Figura 39) de maneira a competir com a formação dos produtos álcool e cetona analisados neste trabalho.

4.6 REUSO DOS CATALISADORES SÓLIDOS CONTENDO METALOPORFIRINAS

Para verificar a integridade dos catalisadores obtidos após seu uso, além de verificar o seu potencial de reuso, os sólidos $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$ e $[\text{Mn}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$ foram recuperados e empregados novamente como catalisadores em reações subsequentes ao primeiro uso.

Inicialmente todas as condições de reação foram novamente testadas no reuso do sólido $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$ (Tabela 10).

Tabela 10. Resultados das reações de oxidação do cicloexano por iodossilbenzeno catalisadas pelo sólido $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$ reciclado após primeiro uso^a.

Fonte de Radiação	Rendimento (%) ^b	
	C-OH	C=O
Sem fonte de radiação	1,70 ± 0,78	0,11 ± 0,04
Lâmpada Halógena	3,70 ± 0,09	0,89 ± 0,01
Lâmpada de vapor de mercúrio e bulbo de vidro	6,10 ± 0,01	2,24 ± 0,02
Lâmpada de vapor de mercúrio e bulbo de vidro	11,93 ± 0,13	5,87 ± 0,42

^aCondição de reação: proporção em quantidade de catalisador/oxidante/substrato = 1:50:5000, Solvente: acetonitrila:diclorometano (1:1 v/v). ^bRendimento baseado na quantidade de oxidante PhIO; C-OH: cicloexanol e C=O: cicloexanona.

Os resultados obtidos a partir do reuso do sólido $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$ sugerem que não houve degradação da metaloporfirina quando imobilizada no TNT após seu primeiro uso como catalisador, pois os resultados de rendimento apresentados pelo catalisador em seu primeiro reuso são próximos aos que foram observados no seu primeiro uso, inclusive para a condição mais drástica proporcionada pela radiação UV-C emitida pela lâmpada de vapor de mercúrio e bulbo de quartzo.

A resistência do sólido $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$ frente a mais ciclos catalíticos também foi investigada (Tabela 11) e como em todas as condições de reação testadas anteriormente o sólido mostrou-se íntegro e apresentou resultados catalíticos semelhantes ao primeiro uso, sob a radiação da lâmpada halógena. Nessas condições o sólido catalítico mostrou potencial para reuso, por pelo menos quatro ciclos de uso, sem que sua capacidade catalítica fosse significativamente afetada e sem que etapas complexas de tratamento fossem necessárias para a recuperação e reativação do catalisador para o reuso; tendo em vista que os sólidos passaram apenas por lavagem com metanol e o solvente da reação antes de serem secos e utilizados novamente.

Tabela 11. Resultados das reações de oxidação do cicloexano por iodossilbenzeno catalisadas pelo sólido $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$ em diversos ciclos catalíticos de reuso^a

Uso do catalisador	Rendimento (%) ^b	
	C-OH	C=O
Primeiro uso	2,55 ± 0,04	0,14 ± 0,01
Primeiro reuso	3,70 ± 0,09	0,89 ± 0,01
Segundo reuso	4,16 ± 0,06	0,26 ± 0,03
Terceiro reuso	3,47 ± 0,83	0,21 ± 0,03

^aCondição de reação: proporção em quantidade de catalisador/oxidante/substrato = 1:50:5000, Solvente: acetonitrila-diclorometano (1:1 v/v) Fonte de radiação: Lâmpada halógena. ^bRendimento baseado na quantidade de oxidante PhIO; C-OH: cicloexanol e C=O: cicloexanona.

Posteriormente a reutilização do sólido $[\text{Mn}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$ também foi investigada (Tabela 12). Semelhantemente ao observado com o sólido $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$ (Tabela 11), esse sólido também mostrou-se estável ao reuso, apresentando resultados catalíticos semelhantes ao primeiro uso.

Tabela 12. Resultados das reações de oxidação do cicloexano por iodossilbenzeno catalisadas pelo sólido $[Mn(T4MPyP)(Cl)_5]$ -TNT em diversos ciclos catalíticos de reuso^a

Uso do catalisador	Rendimento (%) ^b	
	C-OH	C=O
Primeiro uso	3,82 ± 0,01	1,21 ± 0,02
Primeiro reuso	3,78 ± 0,33	1,36 ± 0,14
Segundo reuso	3,44 ± 0,03	1,41 ± 0,02
Terceiro reuso	4,10 ± 0,01	1,48 ± 0,02

^aCondição de reação: proporção em quantidade de catalisador/oxidante/substrato = 1:50:5000, Solvente: acetonitrila-diclorometano (1:1 v/v) Fonte de radiação: Lâmpada halógena. ^bRendimento baseado na quantidade de oxidante PhIO; C-OH: cicloexanol e C=O: cicloexanona.

4.7 INVESTIGAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO PARA OTIMIZAÇÃO DOS RESULTADOS CATALÍTICOS DE FOTOREAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO

Como discutido previamente, apesar de apresentar resultados catalíticos os sólidos investigados apresentam baixos valores de rendimento para a formação de álcool e cetona. Sendo assim foram elencados alguns parâmetros os quais poderiam ser investigados para tentar se otimizar as condições de reação visando melhorar o desempenho catalítico. Por questões de disponibilidade de material apenas o sólido $[Mn(T4MPyP)(Cl)_5]$ -TNT foi utilizado nas investigações. As condições investigadas visando otimizar os resultados catalíticos serão discutidas a seguir.

4.7.1 Avaliação da quantidade em massa do sólido catalisador na reação

O primeiro parâmetro que foi investigado foi a quantidade de catalisador empregado por reação considerando que a avaliação do rendimento quântico mostrou que sólido em suspensão pode influenciar a absorção da radiação pelas espécies de interesse, afetando o resultado catalítico de forma negativa. Para avaliar a influência da quantidade de catalisador sólido empregada foram feitas reações utilizando-se cerca de 10 mg, 1 mg (10% da quantidade explorada nas condições iniciais) e 0,2 mg de catalisador (2% da quantidade explorada nas condições iniciais) (Tabela 13).

Tabela 13. Resultado das reações de oxidação do cicloexano catalisadas pelo sólido $[\text{Mn}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$ -TNT variando-se a quantidade de sólido empregada na reação^a.

Fonte de Radiação	Quantidade de sólido (mg)	Proporção ^b	Rendimento (%) ^c		Seletividade para o álcool (%) ^d
			C-OH	C=O	
Lâmpada de vapor de mercúrio e bulbo de vidro	10	1:50:5000	6,55 ± 0,23	1,21 ± 0,03	84
	1	0,1:50:5000	9,80 ± 0,87	7,34 ± 0,69	57
	0,2	0,02:50:5000	12,01 ± 0,16	9,3 ± 0,10	56
Sem fonte de radiação	10	1:50:5000	3,02 ± 0,11	0,91 ± 0,02	77
	1	0,1:50:5000	0,12 ± 0,04	0	100
	0,2	0,02:50:5000	0	0	-

^aCondições de reação solvente: acetonitrila:diclorometano (1:1 v/v), tempo de reação: 1 hora, temperatura: 25 °C. ^bProporção de Catalisador:oxidante:substrato em quantidade de matéria. ^cRendimento baseado na quantidade de oxidante PhIO_2 . ^dSeletividade = $[\% \text{C-OH} \times 100] / (\% \text{C-OH} + \% \text{C=O})$ C-OH: cicloexanol e C=O: cicloexanona

Os resultados apresentados na Tabela 13 mostram que as reações ocorrem com maior rendimento de produto quando uma fonte de radiação é utilizada, independente da massa de catalisador. Por outro lado, quando nenhuma fonte de radiação foi utilizada e a massa de catalisador foi reduzida de 10 mg para 0,2 mg praticamente nenhum rendimento de álcool ou cetona foi observado sugerindo que a fonte de radiação é importante bem como a quantidade de catalisador visto que a redução da quantidade de sólido faz com que a probabilidade de encontro do substrato com os sítios ativos do catalisador diminua.

Nas reações empregando a lâmpada de vapor de mercúrio e bulbo de vidro apesar da redução da quantidade de sólido houve acréscimo de rendimento com relação às reações com maior quantidade de sólido catalisador e também sem o emprego de fonte de radiação sugerindo que a menor quantidade de sólido provavelmente possibilita o melhor acesso da radiação ao sistema causando efeito positivo no incremento catalítico.

Como a reação utilizando 0,2 mg de catalisador apresentou um rendimento superior ao que havia sido obtido anteriormente com as outras proporções de catalisador/oxidante substrato, para os próximos experimentos de investigação das condições ideais de reação foi utilizada essa quantidade de sólido catalítico.

4.7.2 Avaliação da distância entre a lâmpada (fonte de radiação) e os frascos de reação

Com o auxílio do radiômetro monitorou-se a potência da radiação emitida pela lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo de vidro em função da distância da lâmpada ao sistema catalítico (Figura 10). Pode se observar que com o aumento da distância a potência da radiação emitida cai, ou seja, menos energia por unidade de tempo é incidida sobre o sistema.

Para se verificar os efeitos desta redução de potência incidida sobre o sistema foram feitos experimentos utilizando distâncias de 7 e 14 cm da lâmpada até o sistema de reação. Os resultados são apresentados na Tabela 14.

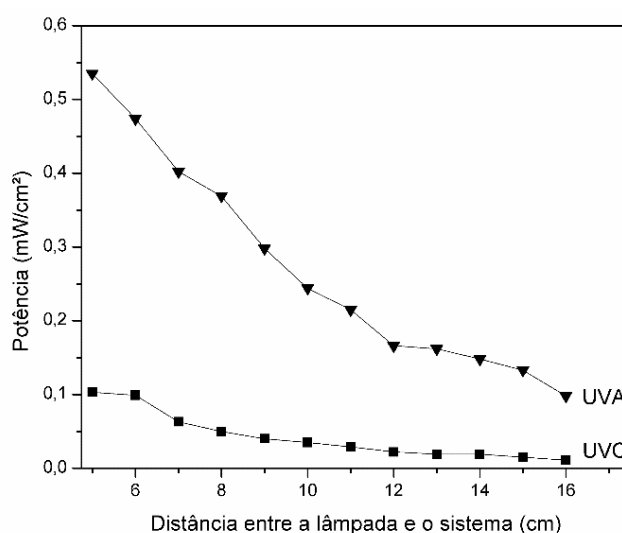


Figura 45. Potência da radiação UV emitida pela lâmpada com relação à distância da lâmpada

Tabela 14. Rendimento das reações de oxidação do cicloexano catalisada pelo sólido $[\text{Mn}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$ -TNT a 7 e 14 cm da lâmpada de vapor de mercúrio e bulbo de vidro^a.

Distância da lâmpada (cm)	Rendimento (%) ^b			Seletividade para o álcool (%) ^d
	C-OH	C=O	Total ^c	
14	7,55 ± 0,03	5,95 ± 0,07	13,5	56
7	16,81 ± 0,03	10,91 ± 0,93	27,7	61

^aCondições de reação solvente: acetonitrila:diclorometano (1:1 v/v), tempo de reação: 1 hora, temperatura: 25 °C, Proporção de Catalisador:oxidante:substrato. 1:2500:25000. ^bRendimento baseado na quantidade de oxidante PhIO ^cTotal = C-OH+C=O, ^d Seletividade = $[\% \text{C-OH} \times 100] / (\% \text{C-OH} + \% \text{C=O})$, C-OH: cicloexanol e C=O: cicloexanona.

Os resultados mostram que aproximadamente o dobro de rendimento é obtido quando a reação é realizada com a distância de 7 cm entre a lâmpada e o sistema de reação. Além disso, esse aumento de rendimento é acompanhado de um ligeiro aumento da seletividade

da reação para o produto álcool. Esses resultados sugerem que na distância de 14 cm a radiação incidida sobre o sistema catalítico parece não ser suficiente para causar a saturação de maneira eficiente a reação catalítica, sendo que na distância de 7 cm há acréscimo de rendimento.

Distâncias inferiores a 7 cm não foram investigadas devido a limitações inerentes do sistema catalítico utilizado, ou seja, utilizando a caixa onde a reação catalítica foi realizada (Figura 10) não foi viável aproximar mais a lâmpada do sistema catalítico, e assim investigar o efeito de distâncias menores sobre o sistema. Além disso, o aquecimento do sistema provocado pela aproximação da lâmpada poderia afetar o sistema catalítico e provocar a evaporação dos reagentes mudando as condições de reação.

4.7.3 Avaliação do tempo de reação

Para se avaliar o tempo ótimo de reação foram feitas reações com tempos inferiores e superiores a uma hora (condição utilizada anteriormente) a fim de se avaliar se o rendimento total obtido no tempo de uma hora poderia ser atingido em tempos inferiores de reação, ou se em uma hora de reação o máximo rendimento ainda não foi alcançado.

A longa exposição do sistema ao aquecimento gerado pela lâmpada em tempos superiores a uma hora, no entanto acarreta em uma nova situação visto que, mesmo com a refrigeração proporcionada pelo banho termostatizado, observou-se a evaporação de solvente fazendo com que os resultados obtidos em tempos maiores do que uma hora sejam valores que talvez não representem a realidade do sistema.

Os resultados apresentados na Tabela 15 mostram que em tempos inferiores a uma hora de reação não é atingido o máximo de rendimento sugerindo que o tempo ideal de reação parece ser mesmo 60 minutos. Após esse tempo há um pequeno decréscimo nos rendimentos, que pode ser atribuído a modificação das condições experimentais causada pela evaporação do solvente. Observa-se também que com o aumento do tempo de reação há diminuição da seletividade para o álcool. Esse fato corrobora a afirmação de que pode estar havendo processo de evaporação de solvente. Sob essa nova condição, em meio mais concentrado, além do substrato o álcool poderia também estar sendo oxidado.

Além disso, também pode ser notado que quando a distância entre a lâmpada e o sistema de reação é menor, é possível se observar produtos já nos primeiros 5 minutos de reação, ou seja, a maior quantidade de energia incidida no sistema é prontamente utilizada para realizar a reação, eliminando o período de indução aparentemente observado no sistema com distância de 14 cm.

Tabela 15. Resultados das reações de oxidação catalisadas pelo sólido [Mn(T4MPyP)(Cl)₅]-TNT em diferentes tempos de reação e distâncias entre a fonte de radiação e o sistema^a.

Distância da lâmpada (cm)	Tempo (minutos)	Rendimento (%) ^b		Seletividade para o produto álcool (%) ^c
		C-OH	C=O	
14	15	0	0	-
	30	0,61 ± 0,01	0	100
	45	0,4 ± 0,04	0	100
	60	7,55 ± 0,03	5,95 ± 0,07	55
	240	5,95 ± 0,27	4,74 ± 0,16	55
	480	5,99 ± 0,09	4,63 ± 0,03	56
	7	15	0,07 ± 0,02	0
30	0,39 ± 0,001	0	100	
45	0,59 ± 0,16	0,11 ± 0,01	84	
60	16,81 ± 0,03	10,91 ± 0,93	60	
240	10,26 ± 1,67	7,98 ± 1,40	56	
480	14,82 ± 1,04	13,4 ± 1,01	52	

^aCondições de reação solvente: acetonitrila:diclorometano (1:1 v/v), temperatura: 25 °C, Proporção de Catalisador:oxidante:substrato.1:2500:25000 ^bRendimento baseado na quantidade de oxidante PhIO

^cSeletividade = [%C-OH x 100]/(%C-OH+%C=O) C-OH: cicloexanol e C=O: cicloexanona

4.7.4 Avaliação da temperatura de reação

A fim de se verificar os efeitos do aumento de temperatura sobre o sistema catalítico, foram feitos experimentos a 40 e a 60 °C monitorando-se os rendimentos a cada 15 minutos até ser completada uma hora de reação.

Para as reações a 40 °C (Tabela 16) observou-se alguma evaporação do solvente, porém as reações foram continuadas. Por outro lado, para as reações realizadas a 60 °C (Tabela 16), já aos 45 minutos de reação foi observado que todo o meio líquido da reação já havia sido evaporado. Sendo assim, o monitoramento da reação a 60 minutos não pode ser realizado.

Os rendimentos observados para as reações de 15 minutos na Tabela 16 são superiores aos observados anteriormente para as reações realizadas a 25 °C, o que já era esperado considerando que os processos difusionais necessários à reação catalítica em meio heterogêneo são facilitados com o aumento de temperatura e, além disso, também pode ocorrer o aumento de energia total do sistema.

Tabela 16. Resultado da reação de oxidação do cicloexano catalisada pelo sólido [Mn(T4MPyP)(Cl)₅] em diferentes tempos e temperaturas^a.

Tempo de reação (minutos)	Rendimento (%) ^b		Seletividade para o produto álcool (%) ^c	Temperatura
	C-OH	C=O		
15	1,86 ± 0,04	0,93 ± 0,001	66	40 °C
30	8,57 ± 0,17	6,14 ± 0,08	58	
45	10,81 ± 0,001	8,15 ± 0,02	57	
60	9,36 ± 0,11	7,04 ± 0,13	57	
15	1,71 ± 0,51	1,63 ± 0,4	51	60 °C
30	0,85 ± 0,01	1,26 ± 0,33	40	
45	0,55 ± 0,03	1,35 ± 0,04	28	

^aCondições de reação solvente: acetonitrila:diclorometano (1:1 v/v), temperatura: 25 °C, Proporção de Catalisador:oxidante:substrato.1:2500:25000 ^bRendimento baseado na quantidade de oxidante PhIO

^cSeletividade = [%C-OH x 100]/(%C-OH+%C=O) C-OH: cicloexanol e C=O: cicloexanona

Para as reações realizadas a 60 °C é observado também a inversão da seletividade apresentada até então pelo catalisador, sendo que a inversão da seletividade é acompanhada pela redução da quantidade de cicloexanol formado, o que pode sugerir que a cicloexanona deve estar sendo formada a partir da reoxidação do produto álcool causada pelo meio mais concentrado desse produto nesse tempo de reação.

Após estudadas todas essas variáveis de condições experimentais pode-se concluir que a reação catalítica investigada ainda pode ser otimizada, sendo que apenas com os estudos iniciais de otimização já foi possível alcançar rendimentos superiores ao da reação realizada em fase homogênea nas reações conduzidas com quantidades menores de catalisador, além da possibilidade de modular a seletividade do sistema por meio do aumento da temperatura na qual as reações foram feitas.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho foram preparados catalisadores sólidos a partir da imobilização de diferentes MPs catiônicas no suporte sólido composto de nano e microtubos de titanato denominados aqui de TNT, cuja morfologia foi confirmada pelas técnicas de microscopia eletrônica, além de outras caracterizações.

Os sólidos TNT foram obtidos a partir do enrolamento de estruturas lamelares obtidas no tratamento do óxido de titânio comercial em meio básico e condições solvotérmicas. Os sólidos resultantes da imobilização das MPs foram caracterizados por diferentes técnicas, sendo que a presença das MPs no suporte foi confirmada pela espectroscopia eletrônica na região do UVVIS.

Quando comparados os resultados das imobilizações das MPs catiônicas e neutras, é possível concluir que a força de interação que mantém as MPs adsorvidas no suporte deve ser eletrostática tendo em vista que praticamente não foi observada a imobilização das metaloporfirinas neutras.

Os sólidos preparados denominados $[\text{Mn}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$ e $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]$ foram investigados como catalisadores frente a reações de oxidação de substratos orgânicos na ausência e na presença de radiação luminosa provida por diferentes fontes; sendo que cada fonte possuía um espectro de emissão diferente possibilitando observar diferenças com base na radiação que incidida sobre o sistema e o resultado catalítico.

Observou-se que os sólidos preparados pela imobilização de MPs em TNT apresentaram atividade catalítica na reação de oxidação do cicloocteno e do cicloexano utilizando como solventes acetonitrila ou uma mistura de acetonitrila e diclorometano e que quanto mais energética a radiação proveniente da fonte luminosa maiores foram os rendimentos para a obtenção de álcool e cetona em uma hora. Além disso pode ser observado que para todos os sólidos, quando aplicados para a oxidação do cicloexano, houve elevada seletividade no sentido da produção preferencial do produto álcool nas condições inicialmente testadas.

Os resultados de rendimentos de álcool e cetona nas reações de oxidação do cicloexano empregando os sólidos $[\text{Mn}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$ e o $[\text{Fe}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$ foram similares aos obtidos por Ucoski *et al.* [8], na oxidação de cicloexano, empregando como catalisadores as mesmas metaloporfirinas utilizadas nesse trabalho, porém imobilizadas em partículas de magnetita revestidas por sílica, em reações na ausência de luz. No entanto, o suporte utilizado neste trabalho (TNT) aparentemente é mais facilmente obtido (sintetizado em uma única etapa) além de proporcionar a possibilidade da intervenção da luz de forma positiva auxiliando o processo catalítico.

Por outro lado, a recuperação dos sólidos obtidos com base nos TNT não pode ser realizada de forma eficiente do meio de reação como se observa quando o suporte contendo partículas magnéticas é empregado no trabalho de Ucoski *et al.*

Ainda sob condições preliminares, foi investigada a oxidação de cicloexano na presença de diferentes fontes de radiação luminosa e diferentes resultados foram obtidos dependendo da fonte utilizada. Observou-se incremento no rendimento dos produtos de reação conforme se utilizava fontes luminosas que promovessem o aumento da energia da radiação incidida sobre o sistema. Quando empregada à lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo de quartzo observou-se grande produção de cetona em relação ao produto álcool, diminuindo a seletividade da reação para esse produto, seletividade esta a qual é frequentemente observada quando se emprega catalisadores de oxidação baseados em MPs. Nessa situação acredita-se que a fração de radiação na região do UV-C, mais energética pode ter propiciado a formação de espécies radicalares que levaram à formação de cicloexanona.

Além disso, nas reações empregando como fonte luminosa auxiliar da catálise a lâmpada de vapor de mercúrio e bulbo de quartzo foi observada também a presença de subprodutos coloridos (amarelos) provavelmente proveniente da interação do iodossilbenzeno com a radiação. A análise dos produtos de reação pela técnica de CG-MS mostrou tratar-se do iodeto de cicloexila, ou seja, o produto colorido é derivado da halogenação do substrato cicloexano, o que faz com que os rendimentos da reação de oxidação sejam menores do que poderiam ser já que essa reação de halogenação consome o substrato, competindo assim com a reação de oxidação que tem como produtos o álcool e cetona.

À exceção das reações que utilizaram a lâmpada de vapor de mercúrio e bulbo de quartzo, foram observados altos valores de seletividade no sentido da obtenção do cicloexanol, demonstrando assim a potencialidade dos catalisadores sólidos preparados nesse trabalho para a obtenção de intermediários sintéticos úteis.

No estudo do reuso dos catalisadores preparados não foi observada queda de rendimento em pelo menos três ciclos de reuso catalítico quando comparado ao primeiro uso, demonstrando assim a viabilidade e o potencial de reuso dos sólidos preparados e a estabilização das metaloporfirinas quando imobilizadas no suporte TNT.

Quando utilizadas as mesmas proporções de catalisador/oxidante/substrato para a reação catalítica na presença e ausência de fonte luminosa em condição homogênea (usando como catalisador a MnP) e heterogênea (empregando como catalisador o sólido $[\text{Mn}(\text{T4MPyP})(\text{Cl})_5]\text{-TNT}$) foi observado um rendimento inferior para a catalise heterogênea em comparação com a homogênea, o que provavelmente se deve aos fatores difusionais, e de acesso do substrato as moléculas do catalisador que como já dito é inerente à catálise em fase heterogênea.

Comparando apenas as reações catalíticas sem uso de fonte de radiação com aquelas usando fonte de radiação, é possível notar que as reações catalíticas onde fontes de radiação foram empregadas levaram a incremento na atividade catalítica em todos os casos, mas como nos sistemas envolvendo apenas a metaloporfirina em meio homogêneo são observados grande incrementos, enquanto que não são observados incrementos catalíticos nos controles utilizando-se o sólido TNT, pode-se sugerir que a origem do incremento catalítico pode ser proveniente de interações das MPs com a radiação incidente no sistema.

Após feitos os testes variando-se as condições de reação foi possível observar que as reações empregando-se menor quantidade de catalisador (proporção catalisador/oxidante/substrato de 0,2:50:5000) foram obtidos os melhores valores de rendimento dos produtos de oxidação. Além disso, quando as reações foram feitas a 60 °C foi observado uma inversão de seletividade quanto aos produtos de oxidação do cicloexano, do álcool para a cetona demonstrando a versatilidade dos catalisadores para obtenção de intermediários sintéticos diferenciados, dependendo das condições experimentais empregadas.

6 REFERÊNCIAS

- [1] R.A. Sheldon, H. van Bekkum, *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, 2000.
- [2] N.B. De Oliveira, *Quim. Nova*. 28 (2005) 79.
- [3] R. Sheldon, *Catal. Today*. 1 (1987) 351.
- [4] R. Sheldon, *Bull. Des Sociétés Chim. Belges*. 94 (1985) 651.
- [5] R.. Sheldon, I.W.C.. Arends, A. Dijkstra, *Catal. Today*. 57 (2000) 157.
- [6] R.A. Sheldon, *J. Mol. Catal.* 20 (1983) 1.
- [7] R.A. Sheldon, J. Dakka, *Catal. Today*. 19 (1994) 215.
- [8] G.M. Ucoski, F.S. Nunes, G. Defreitas-Silva, Y.M. Idemori, S. Nakagaki, *Appl. Catal. A Gen.* 459 (2013) 121.
- [9] S. Nakagaki, G. Ferreira, G. Ucoski, K. Dias de Freitas Castro, *Molecules*. 18 (2013) 7279.
- [10] G.S. Machado, P.B. Groszewicz, K.A.D. de F. Castro, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Colloid Interface Sci.* 374 (2012) 278.
- [11] S. Nakagaki, K.A.D.F. Castro, G.M. Ucoski, M. Halma, V. Prévot, C. Forano, F. Wypych, *J. Braz. Chem. Soc.* 25 (2014) 2329.
- [12] G.S. Machado, G.G.C. Arízaga, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Catal.* 274 (2010) 130.
- [13] S. Shaik, Y. Wang, H. Chen, J.S.A. Song, R. Meir, *Faraday Discuss.* 145 (2010) 49.
- [14] J. Zurek, N. Foloppe, J.N. Harvey, A.J. Mulholland, *Org. Biomol. Chem.* 4 (2006) 3931.
- [15] V.W. Rodwell, R.K. Murray, *Porphyrins & Bile Pigments*, in: *Harper's Illus. Biochem.*, McGraw-Hill Education, New York, NY, 2015.
- [16] D. Mansuy, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 741.
- [17] D. Mansuy, *Comptes Rendus Chim.* 10 (2007) 392.
- [18] D.L. Nelson, M.M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*, 4th ed., Freeman and Company, New York, NY, 2005.
- [19] E. Antonini, *Physiol. Rev.* 45 (1965) 123.
- [20] R.J. Fiel, *J. Biomol. Struct. Dyn.* 6 (1989) 1259.
- [21] J.T. Groves, *J. Inorg. Biochem.* 100 (2006) 434.

- [22] W. Kaim, B. Schwederski, A. Klein, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, John Wiley and Sons INC., New York, NY, 1994.
- [23] M. Halma, F. Wypych, S.M. Drechsel, S. Nakagaki, *J. Porphyr. Phthalocyanines*. 6 (2002) 502.
- [24] D. Dolphin, T.G. Traylor, L.Y. Xie, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 251.
- [25] W.A. Reiter, A. Gerges, S. Lee, T. Deffo, T. Clifford, A. Danby, K. Bowman-James, *Coord. Chem. Rev.* 174 (1998) 343.
- [26] P. Rothemund, *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935) 2010.
- [27] B. Meunier, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1411.
- [28] J.T. Groves, T.E. Nemo, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5786.
- [29] L.P.B. Lôvo, F.C. Skrobot, G.C. Azzellini, Y. Iamamoto, I.L. V. Rosa, *Mod. Res. Catal.* 2 (2013) 47.
- [30] V. Schünemann, A.X. Trautwein, I.M.C.M. Rietjens, M.G. Boersma, C. Veeger, D. Mandon, R. Weiss, K. Bahl, C. Colapietro, M. Piech, R.N. Austin, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 4901.
- [31] J.M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 191.
- [32] F. Wypych, G.A. Bubniak, M. Halma, S. Nakagaki, *J. Colloid Interface Sci.* 264 (2003) 203.
- [33] F.L. Benedito, S. Nakagaki, A.A. Saczk, P.G. Peralta-Zamora, C.M.M. Costa, *Appl. Catal. A Gen.* 250 (2003) 1.
- [34] S. Nakagaki, F.L. Benedito, F. Wypych, *J. Mol. Catal. A Chem.* 217 (2004) 121.
- [35] S. Nakagaki, K.A.D.F. Castro, G.S. Machado, M. Halma, S.M. Drechsel, F. Wypych, *J. Braz. Chem. Soc.* 17 (2006) 1672.
- [36] S. Nakagaki, G.S. Machado, M. Halma, A.S. Maragon, K.A.D. de F. Castro, F. Wypych, N. Mattoso, *J. Catal.* 242 (2006) 110.
- [37] M. Halma, A. Bail, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Mol. Catal. A Chem.* 243 (2006) 44.
- [38] S. Nakagaki, M. Halma, A. Bail, G.G.C. Arízaga, F. Wypych, *J. Colloid Interface Sci.* 281 (2005) 417.
- [39] S. Nakagaki, A.R. Ramos, F.L. Benedito, P.G. Peralta-Zamora, A.J.G. Zarbin, *J. Mol. Catal. A Chem.* 185 (2002) 203.

- [40] A.M. Machado, F. Wypych, S.M. Drechsel, S. Nakagaki, *J. Colloid Interface Sci.* 254 (2002) 158.
- [41] L. Barloy, J.P. Lallier, P. Battioni, D. Mansuy, *New J. Chem.* 16 (1992) 71.
- [42] C. Wang, X.X. Ma, J. Li, L. Xu, F. xing Zhang, *J. Mol. Catal. A Chem.* 363–364 (2012) 108.
- [43] X. Li, L. Liu, S.Z. Kang, J. Mu, G. Li, *Catal. Commun.* 17 (2012) 136.
- [44] S. Mozia, *Catal. Today.* 156 (2010) 198.
- [45] Z.R. Tang, F. Li, Y. Zhang, X. Fu, Y.J. Xu, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 7880.
- [46] X.Q. Li, L.F. Liu, S.Z. Kang, J. Mu, G.D. Li, *Adv. Mater. Res.* 239–242 (2011) 2403.
- [47] X. Li, L. Liu, S.Z. Kang, J. Mu, G. Li, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 5950.
- [48] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, *Catalysts.* 3 (2013) 36.
- [49] G.G. Rao, *Soil Sci.* 38 (1934) 143.
- [50] Y. Lan, Y. Lu, Z. Ren, *Nano Energy.* 2 (2013) 1031.
- [51] W.C. Lin, W.D. Yang, Z.J. Chung, H.J. Chueng, *Appl. Mech. Mater.* 2015 (2011).
- [52] A. Sandoval, C. Hernández-Ventura, T.E. Klimova, *Fuel.* (2016).
- [53] J.S. Souza, K. Krambrock, M.V.B. Pinheiro, R.A. Ando, S. Guha, W.A. Alves, *J. Mol. Catal. A Chem.* 394 (2014) 48.
- [54] J.H. Cai, J.W. Huang, H.C. Yu, L.N. Ji, *Int. J. Photoenergy.* 2012 (2012) 1.
- [55] A. Lim, N.T.R.N. Kumara, A.L. Tan, A.H. Mirza, R.L.N. Chandrakanthi, M.I. Petra, L.C. Ming, G.K.R. Senadeera, P. Ekanayake, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 138 (2015) 596.
- [56] M. Costas, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2912.
- [57] N.R. De Tacconi, W. Chanmanee, K. Rajeshwar, J. Rochford, E. Galoppini, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 2996.
- [58] G.M.U. Alberti, *Imobilização de Metaloporfirinas em Sílica e em Magnetita revestida com Sílica. Investigação da atividade catalítica em reações de oxidação de substratos orgânicos, Universidade Federal do Paraná, 2014.*
- [59] J.G. Sharefkin, H. Saltzman, *Org. Synth.* 43 (1963) 62.
- [60] G.H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, R.C. Denney, *Quantitative Chemical Analysis,*

- 1989.
- [61] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir*. 14 (1998) 3160.
- [62] V.H. Pinto, Mn(III)-porfirinas como catalisadores biomiméticos: Estabilidade térmica e imobilização em vermiculita e sílica gel funcionalizada para hidroxilação de alcanos, Universidade Federal da Paraíba, 2013.
- [63] A.M.R. Gonsalves, M.M. Pereira, *J. Heterocycl. Chem.* 22 (1985) 931.
- [64] A.M.R. Gonsalves, J.M.T.B. Varejão, M.M. Pereira, *J. Heterocycl. Chem.* 28 (1991) 635.
- [65] J.S. Lindsey, I.C. Schreiman, H.C. Hsu, P.C. Kearney, A.M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 827.
- [66] K.L. Willett, R.A. Hites, *J. Chem. Educ.* 77 (2000) 900.
- [67] K.V. De Souza, P. Peralta-Zamora, S.F. Zawadzki, *Quim. Nova*. 31 (2008) 1145.
- [68] D. V. Bavykin, F.C. Walsh, *Titanate and Titania Nanotubes*, RSC Publishing, Cambridge, 2009.
- [69] C.L. Wong, Y.N. Tan, A.R. Mohamed, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 1669.
- [70] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganica and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, 6th ed., 2009.
- [71] F. Brandão, *Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO₂*, Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
- [72] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 855.
- [73] B.C. Viana, O.P. Ferreira, A.G. Souza Filho, C.M. Rodrigues, S.G. Moraes, J. Mendes Filho, O.L. Alves, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 20234.
- [74] J.H. Jang, K.-S. Jeon, S. Oh, H.-J. Kim, T. Asahi, H. Masuhara, M. Yoon, *Chem. Mater.* 19 (2007) 1984.
- [75] N.M. Dos Santos, J.M. Rocha, J.M.E. Matos, O.P. Ferreira, J.M. Filho, B.C. Viana, A.C. Oliveira, *Appl. Catal. A Gen.* 454 (2013) 74.
- [76] X. Li, Y. Cheng, J. Mu, *J. Nanoparticle Res.* 12 (2010) 2521.
- [77] T. Gao, H. Fjellvåg, P. Norby, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 1423.
- [78] Q. Chen, G.H. Du, S. Zhang, L.M. Peng, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 58 (2002) 587.

- [79] L.R. Milgrom, *The Colours of Life: An introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*, Oxford University Press, New York, United States of America, 1997.
- [80] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* 6 (1961) 138.
- [81] L.J. Boucher, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1969) 2725.
- [82] G.M.U. Alberti, *Síntese, caracterização, estudo da imobilização em sílica obtida pelo processo sol-gel e investigação catalítica de metaloporfirinas.*, Universidade Federal do Paraná, 2009.
- [83] A. Zimmermann, S. Jaerger, F. Wypych, S.F. Zawadski, *Polímeros.* 24 (2014) 332.
- [84] G.S. 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*, Universidade Federal do Paraná, 2013.
- [85] K.A.D.F. Castro, M.M.Q. Simoes, M.G.P.M.S. Neves, J.A.S. Cavaleiro, F. Wypych, S. Nakagaki, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 129.
- [86] P. Battioni, J.P. Renaud, J.F. Bartoli, M. Reina-Artiles, M. Fort, D. Mansuy, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8462.
- [87] G.S. Nunes, I. Mayer, H.E. Toma, K. Araki, *J. Catal.* 236 (2005) 55.
- [88] V. Vani, S. Guha, E.S.R. Gopal, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 3999.
- [89] 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.
- [90] K.A.D. de F. Castro, *Desenvolvimento de sólidos catalíticos para reações de oxidação de alcanos e alcenos baseados em metaloporfirinas quimicamente modificadas e hidróxidos duplos lamelares*, 2013.
- [91] J.R.L. Smith, D.N. Mortimer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1985) 410.
- [92] Y. Xiang, L. Kong, P. Xie, T. Xu, J. Wang, X. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 2197.
- [93] T. Fu, J. Lv, Z. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 1342.
- [94] M. Hodos, E. Horváth, H. Haspel, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi, *Chem. Phys. Lett.* 399 (2004) 512.
- [95] M.W. Davidson, *Zeiss - Education in Microscopy and Digital Imaging Disponível em:* <<http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/lightsources/tungstenhalogen.html>>.

- [96] V.M.M. Vargas, Departamento Acadêmico De Mecânica Programa De Pós-Graduação Em Engenharia De Manufatura, Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, 2015.
- [97] S.M.C. Rosa, Prepara, caracterização e uso de nanocompósitos contendo TiO₂ e carvão ativado, visando a degradação de estrogênios por fotocatalise heterogênea, Universidade Federal do Paraná, 2014.
- [98] M.J. Nappa, R.J. McKinney, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3740.
- [99] A.J. Appleton, S. Evans, J.R.L. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II.* (1996) 281.
- [100] C.M. Lewandowski, *Metalloporphyrins Catalyzed Oxidations*, Springer-Science+Business Media, B.V., 1994.
- [101] K. Kurimoto, T. Yamazaki, Y. Suzuri, Y. Nabetani, S. Onuki, S. Takagi, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, *Photochem. Photobiol. Sci.* 13 (2014) 154.
- [102] B. Gao, Y. Chen, Q. Lei, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 74 (2012) 455.
- [103] D.R. Leanord, J.R.L. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* (1990) 1917.
- [104] National Institute of Standard and Technology, Iodocyclohexane Disponível em:<<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C626620&Mask=200#Mass-Spec>>.