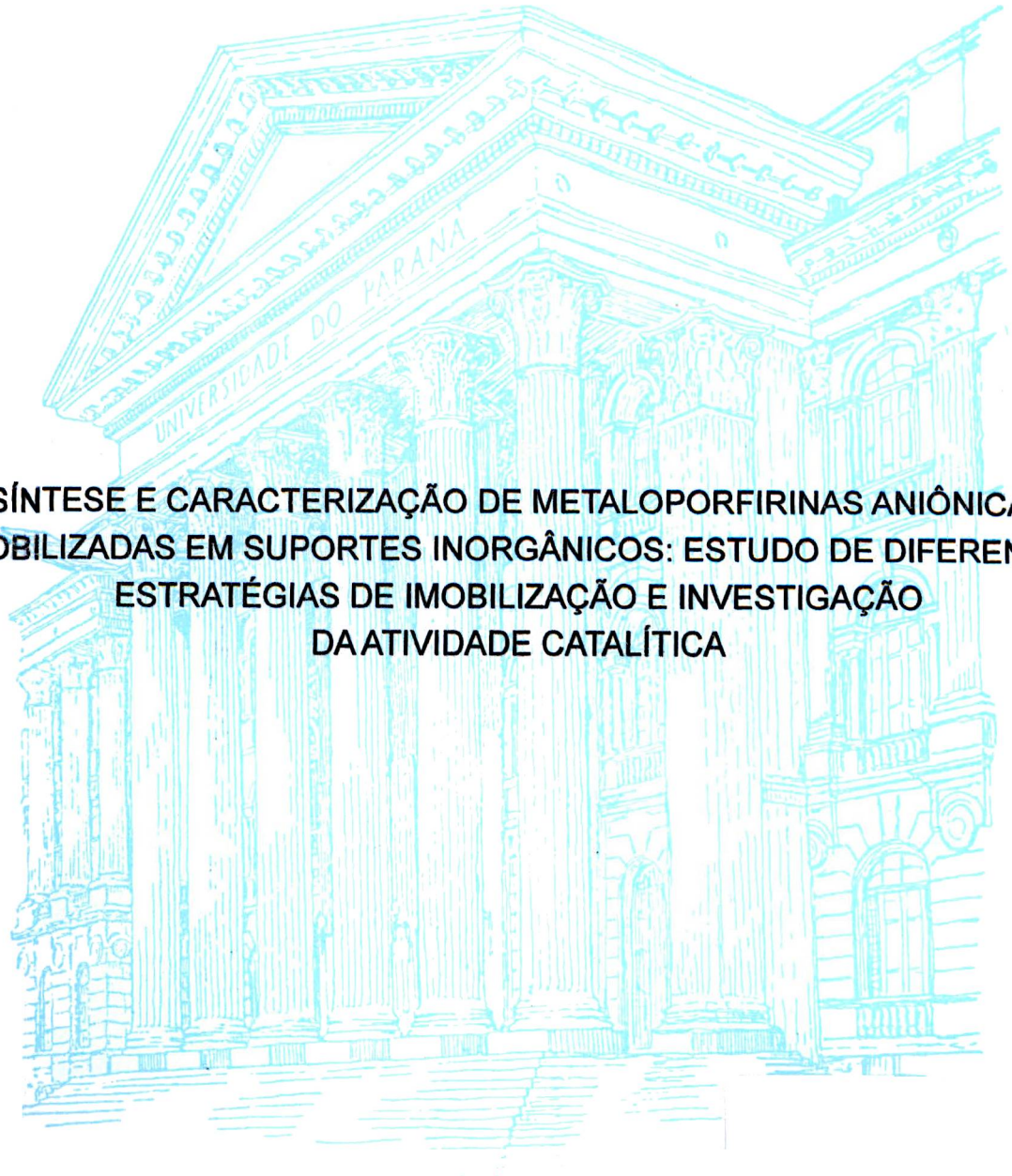
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MATILTE HALMA



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS ANIÔNICAS IMOBILIZADAS EM SUPORTES INORGÂNICOS: ESTUDO DE DIFERENTES ESTRATÉGIAS DE IMOBILIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

CURITIBA

2008

MATILTE HALMA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS ANIÔNICAS IMOBILIZADAS EM SUPORTES INORGÂNICOS: ESTUDO DE DIFERENTES ESTRATÉGIAS DE IMOBILIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós- Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná para obtenção do grau de Doutor em Química - Área de Concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Profª. Drª. Shirley Nakagaki

Co-Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

Curitiba

2008

TERMO DE APROVAÇÃO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS ANIÔNICAS DE SEGUNDA GERAÇÃO IMOBILIZADAS EM SUPORTES INORGÂNICOS: ESTUDO DE DIFERENTES ESTRATÉGIAS DE IMOBILIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

por

MATILTE HALMA

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

Orientador: Profª. Drª. Shirley Nakagaki
Dep. de Química – UFPR

Prof. Dr. Claude Forano
Universidade Blaise Pascal – Clemont Ferrant – FR

Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem
Inst. de Química – UNICAMP

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

Profª. Drª. Sueli Maria Drechsel
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 27 de junho de 2008

Eu só peço a Deus

(Leon Gieco/Raul Ellwanger)
Beth Carvalho e Mercedes Sosa

Eu só peço a Deus
Que a dor não me seja indiferente
Que a morte não me encontre um dia
Solitário sem ter feito o que eu queria

Eu só peço a Deus
Que a injustiça não me seja indiferente
Pois não posso dar a outra face
Se já fui machucado brutalmente

Eu só peço a Deus
Que a guerra não me seja indiferente
É um monstro grande e pisa forte
Toda pobre inocência desta gente

Eu só peço a Deus
Que a mentira não me seja indiferente
Se um só traidor tem mais poder que um povo
Que este povo não o esqueça facilmente

Eu só peço a Deus
Que o futuro não me seja indiferente
Sem ter que fugir desenganado
Para viver uma cultura diferente

Dedico este trabalho

Ao meu pai Paulo Halma (*in memoriam*), minha mãe Helena e meus irmãos, meus primeiros, contínuos e melhores professores de minha vida, modelos de inspiração, de comportamento e de ética.

Ao Bruno Bachelet que mesmo distante, tem me apoiado, dado forças e palavras de incentivo.

Agradecimento Especial

A professora Drª. **Shirley Nakagaki**, manifesto minha gratidão por ter possibilitado ampliar meus conhecimentos e ter tornado prazeroso assimilar seus ensinamentos.

E acima de tudo pela paciência e tolerância nas minhas incertezas, orientando cada passo deste trabalho de forma brilhante, além da confiança depositada em mim.

Por sua amizade, principalmente. Pela compreensão silenciosa dos momentos difíceis pelos quais passei, permitindo que meu tempo interno fluísse, respeitosamente.

Pela alegria de trabalharmos juntas.

Muito obrigada.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fernando Wypych por ter estado sempre disponível para discutir e contribuir com ricas sugestões para este trabalho.

Ao Prof. Dr. Claude Forano (Laboratoire des Matériaux Inorganiques - França) por ter me acolhido em seu laboratório e auxiliado no desenvolvimento do trabalho durante um ano. E também por ter aceitado julgar e dar contribuições a este trabalho.

Aos professores doutores Márcio Peres de Araújo e Herbert Winnischofer pelas contribuições apresentadas no exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. Fabio Souza Nunes pelas contribuições neste trabalho através de sua participação no exame de qualificação e por ter aceitado julgar meu trabalho final.

A professora Drª. Sueli M. Drechsel pelos mais de oito anos de convivência e constante apoio e pelas contribuições sugeridas a partir de sua participação no exame de defesa.

Ao professor doutor Yoshitaka Gushikem (UNICAMP) por ter aceitado participar da banca e contribuir com este trabalho.

A Kelly Aparecida Dias de Freitas Castro, por todas as suas contribuições neste trabalho, por nunca ter se cansado de ouvir a frase "preciso de mais um favorzinho seu" e principalmente por sua amizade sincera.

Ao Guilherme Sippel Machado, pela especial amizade, pela companhia e pela sua incansável disposição em ajudar.

A Vanessa Prévot (LMI - França), pela amizade, apoio e incentivo.

Ao Mustapha Bouhent por ter tornado mais fácil minha adaptação no laboratório francês e por sua amizade.

A Christine Taviot-Gueho (LMI - França) pelos estudos de Densidade Eletrônica.

A professora Drª. Katia Jorge Ciuffi (Universidade de Franca) pela realização das medidas de análise térmica.

A Vera Regina Fontana Piontike, Rosângela Borges Freitas e Sergio Tokunaga - CME-UFPR, pelas análises de TEM e de SEM.

Aos Integrantes (professores, pesquisadores e alunos) do LMI - França.

A todos os integrantes (professores e alunos) do Laboratório de Bioinorgânica - UFPR pela ótima convivência.

Aos amigos: Alessandra Tonietto, Kamila Seki, Silvana Teresinha Castaman, Heron Vrubel, Ângela Cristina Raimondi, Dayane Mey Reis, Léa e Liana Iankilevich, Alessandra Machado Baron, Geani Ucoski, Gregório Garbajal, Rafael Marangoni, Maurício Caiut, Vinciane Tardif, Laíse Pontes, Mustapha Bouhent, Erwan Géraud, Maurício Schimmelpfeng, ...

Aos órgãos Pronex, Fundação Araucária, UFPR, PADCT e CAPES pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

ORGANIZAÇÃO DA TESE..... i
NOMENCLATURA DAS PORFIRINAS BASE LIVRE UTILIZADAS OU CITADAS NESTE TRABALHO..... ii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS GERAIS..... iii
ILUSTRAÇÕES..... v
TABELAS..... ix
RESUMO..... xi
ABSTRACT..... xiii
RÉSUMÉ..... xv
I - INTRODUÇÃO..... 01
I.1 - Citocromo P-450..... 02
I.1.1 - Ciclo catalítico do citocromo P-450..... 03
I.2 - Sistemas biomiméticos: metaloporfirinas sintéticas..... 04
I.2.1 - Oxidante iodosilbenzeno (PhIO)..... 08
I.2.2 - Catalisadores suportados..... 09
I.2.2.1 - Suportes Inorgânicos..... 11
I.2.2.1.1 - Crisotila..... 11
I.2.2.1.2 - Sílica gel..... 13
I.2.2.1.3 - Hidróxidos duplos lamelares..... 13
I.3 - Catálise..... 17
I.3.1 - Oxidação de alcenos..... 17
I.3.1.1 - Reações de oxidação do cicloocteno..... 17
I.3.1.2 - Reações de oxidação do cicloexeno..... 18
I.3.2 - Oxidação de alcanos cíclicos e lineares..... 19
I.3.2.1 - Reações de oxidação do cicloexano..... 19
I.3.2.2 - Reações de oxidação do heptano..... 20
II - OBJETIVOS..... 22
II.1 - OBJETIVOS GERAIS..... 22
II.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... 22
III - REAGENTES, EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

(comuns a todos os capítulos)..... 24
III.1 - Reagentes e solventes..... 24
III.2 - Obtenção de porfirinas e ferroporfirinas..... 26
III.3 - Técnicas experimentais..... 26
III.4 - Processos catalíticos..... 28

CAPÍTULO 1 - IMOBILIZAÇÃO DE FERROPORFIRINAS DE SEGUNDA GERAÇÃO EM CRISOTILA PURA (CRIS), CRISOTILA FUNCIONALIZADA (CRIS-3APTS) E SÍLICA FIBROSA FUNCIONALIZADA DERIVADA DA CRISOTILA(SI-3APTS)..... 29
1.1 - EXPERIMENTAL..... 30
1.1.1 - Funcionalização da crisotila (Cris) com 3-APTS..... 30
1.1.2 - Imobilização das ferroporfirinas [Fe(TDCSPP)], [Fe(TDFSPP)] e [Fe(TCFSPP)] em crisotila funcionalizada (Cris-3APTS) e crisotila (Cris)..... 30
1.1.3 - Obtenção de sílica fibrosa derivada da crisotila e sua funcionalização com 3-APTS..... 31
1.1.4 - Imobilização das ferroporfirinas [Fe(TCFSPP)] e [Fe(TDFSPP)] em sílica fibrosa funcionalizada derivada da crisotila (Si-3APTS)..... 31
1.2 - RESULTADOS E DISCUSSÕES..... 33
1.2.1 - Funcionalização da crisotila e imobilização das ferroporfirinas [Fe(TDCSPP)], [Fe(TDFSPP)] e [Fe(TCFSPP)]..... 33
1.2.2 - Funcionalização da sílica fibrosa derivada da crisotila e imobilização das ferroporfirinas [Fe(TCFSPP)] e [Fe(TDFSPP)]..... 34
1.2.3 - Caracterizações..... 35
1.2.3.1 - Difratometria de raios-X (pó) (PXRD)..... 35
1.2.3.2 - Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)..... 37
1.2.3.3 - Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)..... 39
1.2.3.4 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)..... 40
1.2.3.5 - Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)..... 43
1.2.3.6 - Análise elementar..... 44
1.2.3.7 - Análise térmica (TG/DTA)..... 45
1.2.4 - Estudos catalíticos..... 48
1.2.4.1 - Estudo da atividade catalítica dos sólidos obtidos pela

imobilização de ferroporfirinas em Cris e Cris-3APTS..... 48
1.2.4.2 - Estudo da atividade catalítica dos catalisadores imobilizados em Si-3APTS..... 54
1.3 - CONCLUSÕES PARCIAIS..... 59

CAPÍTULO 2 - OBTENÇÃO DE SÍLICA PELO PROCESSO SOL-GEL NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE FERROPORFIRINA CATIÔNICA..... 60
2.1 - EXPERIMENTAL..... 61
2.1.1 - Obtenção da sílica pelo processo sol-gel..... 61
2.2 - RESULTADOS E DISCUSSÕES..... 63
2.2.1 - Caracterizações..... 64
2.2.1.1 - Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)..... 64
2.2.1.2 - Difratometria de raios-X (pó) (PXRD)..... 66
2.2.1.3 - Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)..... 67
2.2.1.4 - Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)..... 68
2.2.1.5 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)..... 70
2.2.2 - Estudos catalíticos..... 71
2.3 - CONCLUSÕES PARCIAIS..... 74

CAPÍTULO 3 - INTERCALAÇÃO DE PORFIRINAS E FERROPORFIRINAS EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (ZN_XAL-HDL) PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO A pH CONSTANTE..... 75
3.1 - EXPERIMENTAL..... 76
3.1.1 - Síntese de Zn_2Al-[H_2(TSPP)] pelo método da micro co-precipitação a pH constante..... 76
3.2 - RESULTADOS E DISCUSSÕES..... 78
3.2.1 - Caracterizações..... 80
3.2.1.1 - Difratometria de raios-X (pó) (PXRD)..... 80
3.2.1.2 - Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)..... 84
3.2.1.3 - Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)..... 85
3.2.1.4 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier e atenuação de refletância (ATR-FTIR)..... 86
3.2.2 - Estudos catalíticos..... 88

3.3 – CONCLUSÕES PARCIAIS..... 97

CAPÍTULO 4 - IMOBILIZAÇÃO DE FERROPORFIRINAS EM MATRIZES DE HDL MACROPOROSAS PELOS MÉTODOS DE RECONSTRUÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS E TROCA IÔNICA..... 98

4.1 - EXPERIMENTAL..... 99

4.1.1 Síntese de matrizes HDL macroporosas..... 99

4.1.1.1 - Síntese do molde de esferas macroporosas de poliestireno (PS1)..... 99

4.1.1.2 - Impregnação do molde PS2 com sais dos metais Mg e Al e base (NaOH) para obtenção do HDL macroporoso..... 100

4.1.1.3 - Eliminação do molde PS2 por calcinação e obtenção dos óxidos mistos (MOX) com estrutura macroporosa..... 101

4.1.2 - Reconstrução dos Óxidos mistos (MOX) com o ânion ferroporfirínico ou dodecilsulfato (DDS)..... 101

4.1.3 - Troca iônica dos ânions DDS por ânions ferro(III)porfirínicos..... 102

4.2 - RESULTADOS E DISCUSSÕES..... 104

4.2.1 - Caracterizações..... 106

4.2.1.1 - Tamanho e potencial Zeta (ζ) das esferas PS1..... 106

4.2.1.2 - Difratometria de raios-X (pó) (PXRD)..... 107

4.2.1.3 - Microscopia eletrônica de varredura (SEM)..... 109

4.2.1.4 - Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)..... 114

4.2.1.5 - Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)..... 115

4.2.1.6 - Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)..... 117

4.2.1.7 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier e atenuação de refletância (ATR-FTIR)..... 117

4.2.2 - Estudos catalíticos..... 119

4.4 - CONCLUSÕES PARCIAIS..... 126

IV - CONCLUSÕES GERAIS 128

V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 133

VI - APÊNDICE..... 144

ORGANIZAÇÃO DA TESE

Com o objetivo de melhorar a distribuição do conteúdo, bem como de facilitar a leitura, este trabalho foi dividido em **Introdução**, **Objetivos**, **Reagentes e Medidas Físicas, quatro Capítulos, Conclusão Geral, Referências Bibliográficas e Apêndice**.

Os tópicos referentes à Introdução, Objetivos, Reagentes, Medidas Físicas e Referências bibliográficas são comuns a todos os capítulos. Esses tópicos foram agrupados para se evitar repetições desnecessárias.

Cada capítulo é dividido em **Experimental**, **Resultados e Discussões** e **Conclusões Parciais**.

NOMENCLATURA DAS PORFIRINAS BASE LIVRE UTILIZADAS OU CITADAS NESTE TRABALHO

Abreviatura	Nomenclatura
$[H_2(TSPP)]^{4-}$	íon [5, 10, 15, 20 -Tetrakis (4 - sulfonatofenilporfirinato)]
$[H_2(TDFSPP)]^{4-}$	íon [5, 10, 15, 20 - Tetrakis (2, 6 - difluor - 3 - sulfonatofenilporfirinato)]
$[H_2(TCFSPP)]^{4-}$	íon [5, 10, 15, 20 - Tetrakis (2 - cloro, 6 - fluor - 3 - sulfonatofenilporfirinato)]
$[H_2(TDCSPP)]^{4-}$	íon [5, 10, 15, 20 - Tetrakis (2, 6 - dicloro - 3 - sulfonatofenilporfirinato)]
$[H_2(TM_4PyP)]^{4+}$	íon [5, 10, 15, 20 - Tetrakis (1 - metil - 4 - piridilporfirina)]
$[H_2(TPP)]$	[5, 10, 15, 20 - Tetrakis (fenilporfirina)]
$[H_2(TDCPP)]$	[5, 10, 15, 20 - Tetrakis (2, 6 - dicloro - fenilporfirina)]
$[H_2(TDFPF_8P)]$	2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 - octafluor - [5, 10, 15, 20 - Tetrakis (2, 6 - difluor fenilporfirina)]

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS GERAIS

ACN	acetonitrila
3-APTS	3-aminopropiltrietoxisilano
ATR-FTIR	espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier e atenuação de refletância
CG	cromatografia gasosa
CTA	capacidade de troca aniônica
DCM	diclorometano
DDS^-	ânions dodecilsulfato monovalente
DMF	N,N'-dimetilformamida
EPR	ressonância paramagnética eletrônica
EtOH	etanol
FePor	ferroporfirina
FTIR	espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier
HDL	hidróxido duplo lamelar
HDL macro	hidróxido duplo lamelar macroporoso
HDL-DDS	hidróxido duplo lamelar contendo ânions DDS intercalados
k	kitassato
KPS	persulfato de potássio
M	metal de transição
M^{II}	íon metálico divalente
M^{III}	íon metálico trivalente
MeOH	metanol
MOX	óxidos mistos macroporosos
ODL	óxido duplo lamelar
ol	cicloexanol
ona	cicloexanona
PhIO	iodosilbenzeno
PhI	iodobenzeno

P-450	citocromo P-450
PS	poliestireno
rpm	rotações por minuto
SEM	microscopia eletrônica de varredura
Si	sílica
TEM	microscopia eletônica de transmissão
TEOS	tetraetoxisilano
UV-Vis	espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível
PXRD	difratometria de raios-X (pó)

Obs. 1: para simplificar, os contra-íons das porfirinas e ferroporfirinas deste trabalho serão omitidos.

Obs. 2: As técnicas utilizadas serão representadas utilizando-se o nome (por extenso) em português e as correspondentes siglas em inglês.

ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática do sítio ativo do citocromo P-450..... 02
Figura 2 - Representação esquemática de algumas das inúmeras reações catalisadas pelo citocromo P-450..... 03
Figura 3 - Representação esquemática do mecanismo de reação para o citocromo-P450..... 04
Figura 4 - Desativação de metaloporfirinas de primeira geração 06
Figura 5 - Estruturas **(A)** metaloporfirina de segunda geração, [M(TDCPP)] e **(B)** metaloporfirina de terceira geração, [M(TDFPF$_8$P)])..... 07
Figura 6 - Esquema de clivagem da ligação O-O do H_2O_2..... 08
Figura 7 - Representação da lateral de parte de uma parede de um tubo da crisotila, mostrando a folha tetraédrica (superior) e a folha octaédrica (inferior)..... 12
Figura 8 - Representação esquemática da sílica funcionalizada pelo grupo 3-aminopropiltrietoxisilano (3-APTS)..... 13
Figura 9 - Representação esquemática de um hidróxido duplo lamelar (HDL). Vista lateral do cristal (a) e visão superior da lamela (b)..... 14
Figura 10 - Representação esquemática das etapas de formação da matriz HDL macroporosa..... 17
Figura 11 - Estruturas das porfirinas e ferroporfirinas utilizadas neste trabalho..... 22
Figura 12 - Representação esquemática do processo de lixiviação da crisotila e obtenção da sílica fibrosa derivada..... 34
Figura 13 - Funcionalização da sílica fibrosa com o grupo 3-APTS: sílica **(A)** e sílica funcionalizada **(B)**..... 35
Figura 14 - Reação esquemática da imobilização de ferroporfirina em Si-3APTS..... 35
Figura 15 - Difração de raios-X (pó): crisotila, Cris (a); Cris-3APTS (b); [Fe(TCFSPP)]-Cris (c); [Fe(TCFSPP)]-Cris-3APTS (d); [Fe(TDFSPP)]-Cris (e) e [Fe(TDFSPP)]-Cris-3APTS (f) * = talco, contaminante da crisotila..... 36
Figura 16 - Espectros de EPR (sólidos, 77K) **(A)**: [Fe(TCFSPP)]; **(B)**: sílica fibrosa desordenada (a), Si-3APTS (b) e [Fe(TCFSPP)]-Si-3APTS (c)..... 38

Figura 17 - Espectros de UV-Vis (emulsão de óleo Nujol) [Fe(TCFSPP)] (a) e [Fe(TCFSPP)]-Cris-3APTS (b)..... 39
Figura 18 - Espectros de FTIR da crisotila, Cris (a); Cris-3APTS (b); [Fe(TCFSPP)]-Cris (c); [Fe(TCFSPP)]-Cris-3APTS (d); [Fe(TDFSPP)-Cris (e) e [Fe(TDFSPP)]-Cris-3APTS (f) e das ferroporfirinas (Fe(TDFSPP)] (g) e [Fe(TCFSPP)] (h)..... 41
Figura 19 - Espectros de FTIR da sílica fibrosa derivada da crisotila, Si (a); Si-3APTS (b); [Fe(TDFSPP)]-Si-3APTS (c) e [Fe(TCFSPP)]-Si-3APTS (d)..... 43
Figura 20 - Imagens de TEM dos sólidos [Fe(TCFSPP)]-Cris-3APTS (a) e (c) e [Fe(TCFSPP)]-Cris (b) e (d)..... 44
Figura 21 - Curvas de análise térmica (TG e DTA) para Cris **(A)**; Cris-3APTS **(B)**; [Fe(TDCSPP)]-Cris **(C)**; [Fe(TDCSPP)]-Cris-3APTS **(D)**; [Fe(TCFSPP)]-Cris **(E)** e [Fe(TCFSPP)]Cris-3APTS **(F)**..... 46
Figura 22 - Imagens de TEM para **E2**..... 64
Figura 23 - Imagem de TEM para **E1**..... 65
Figura 24 - Difração de raios-X (pó) para os sólidos **E5** (a); **E1** (b) e **E3** (c)..... 66
Figura 25 - Espectros de EPR (sólidos, 77 K) E5 (a); E1 (b); E2 (c); e E3 (d)..... 68
Figura 26 - Espectros de UV-Vis da ferroporfirina [Fe(TMPyP)] (a), efetuados em emulsão de óleo Nujol e das esferas contendo a [Fe(TMPyP)]: **E3** (b); **E2** (c) e **E1** (d), efetuados em suspensão de CCl_4..... 69
Figura 27 - Espectros de FTIR das esferas de sílica, sílica sem FePor - E5 (a); E4 (b) e E2 (c)..... 70
Figura 28 - Mini-reator usado nas sínteses de Por/HDL. O reator contém quatro aberturas: uma para entrada de solução de sais, outra para entrada de base e outras duas para entrada e saída de gás inerte..... 79
Figura 29 - Difração de raios-X (pó) da fase HDL (Zn_2Al-Cl) (a); Zn_2Al-[H_2(TSPP)] (b); Zn_2Al-[Fe(TSPP)] (c) e Zn_4Al-[Fe(TSPP)] (d)..... 82
Figura 30 - Densidade eletrônica 1D ρ(z) para a fase Zn_2Al-[H_2(TSPP)]$_{hid}$..... 82
Figura 31 - Difrações de raios-X (pó) da fase HDL (Zn_2Al-Cl) (a) e das ferroporfirinas de segunda geração imobilizadas no HDL: Zn_2Al-[Fe(TDFSPP)] (b) e Zn_2Al-[Fe(TDCSPP)] (c)..... 83
Figura 32 - Espectros de UV-Vis, efetuados em emulsão de glicerina, dos sólidos:

[(FeTSPP)] (a); Zn_4Al-[(FeTSPP)] (b); Zn_2Al-[Fe(TSPP)] (c); [Fe(TDFSPP)] (d); Zn_2Al-[Fe(TDFSPP)] (e); [Fe(TDCSPP)] (f) e Zn_2Al-[Fe(TDCSPP)] (g)..... 84
Figura 33 - Espectros de EPR (sólido, a 77 K) da ferroporfirina [Fe(TCFSPP)] **(A)** e das diferentes ferroporfirinas intercaladas no HDL **(B)** Zn_2Al-[Fe(TSPP)] (a); Zn_4Al-[Fe(TSPP)] (b); Zn_2Al-[Fe(TDFSPP)] (c) e Zn_2Al-[Fe(TDCSPP)] (d)..... 86
Figura 34 - Espectros de ATR-FTIR **(A)** Zn_2Al-Cl (a); Zn_2Al-[Fe(TSPP)] (b); Zn_4Al-[Fe(TSPP)] (c) e [Fe(TSPP)] (d). **(B)** Zn_2Al-Cl (a); Zn_2Al-[Fe(TDFSPP)] (b); [Fe(TDFSPP)] (c); Zn_2Al-[Fe(TDCSPP)] (d) e [Fe(TDCSPP)] (e)..... 87
Figura 35 - Espectros de ATR-FTIR das fases Zn_2Al-Cl (a); Zn_2Al-[Fe(TDFSPP)] (b); [Fe(TDFSPP)] (c); Zn_2Al-[Fe(TDCSPP)] (d) e [Fe(TDCSPP)] (e)..... 88
Figura 36 - Esquema de síntese para polimerização do estireno em emulsão..... 99
Figura 37 - Representação esquemática da polimerização radicalar do estireno..... 104
Figura 38 - Difratogramas de raios-X (pó) das fases PS2 (a); [Fe(TSPP)]-HDL macro (b); [Fe(TDFSPP)]-HDL macro (c); [Fe(TCFSPP)]-HDL macro (d); [Fe(TDCSPP)]-HDL-DDS (e); [Fe(TCFSPP)]-HDL-DDS (f) e [Fe(TDFSPP)]-HDL-DDS (g)..... 108
Figura 39 - Figura esquemática do possível processo de imobilização de FePor na fase HDL-DDS..... 109
Figura 40 - Micrografias de SEM dos cristais de PS (**A**) e HDL/PS (**B**)..... 110
Figura 41 - Micrografia de SEM dos óxidos mistos formados a partir da calcinação da fase HDL/PS2..... 111
Figura 42 - Micrografia de SEM da fase [Fe(TCFSPP)]-HDLmacro e representação de uma unidade HDL presente em óxidos mistos reconstruídos em uma solução aquosas contendo o ânion de interesse..... 111
Figura 43 - Micrografias de SEM das fases [Fe(TSPP)]-HDLmacro e [Fe(TDFSPP)]-HDLmacro..... 112
Figura 44 - Micrografias de SEM da fase DDS/HDLmacro..... 113
Figura 45 - Micrografia de SEM da fase [Fe(TCFSPP)]-HDL-DDS..... 113
Figura 46 - Imagens de TEM dos óxidos mistos (MOX) resultantes da calcinação da fase HDL/PS2..... 114
Figura 47 - Imagens de TEM dos sólidos **(A)** [Fe(TCFSPP)]-HDLmacro e **(B)**

[Fe(TDCSPP)]-HDLmacro..... 115
Figura 48 - Espectros de EPR (sólidos, 77 K) **(A)** [Fe(TCFSPP)] e **(B)** [Fe(TDCSPP)]-HDL-DDS (a); [Fe(TCFSPP)]-HDL-DDS (b); [Fe(TDFSPP)]-HDL-DDS (c); [Fe(TDFSPP)]-HDL-macro (d) e [Fe(TCFSPP)]-HDL-macro (e)..... 116
Figura 49 - Espectros de UV-Vis (emulsão de glicerina) das diferentes ferroporfirinas antes e após processos de imobilização no HDL: [Fe(TSPP)] (a); [Fe(TSPP)]-HDL-macro (b); [Fe(TDFSPP)] (c); [Fe(TDFSPP)]-HDL-macro (d); [Fe(TDFSPP)]-HDL-DDS (e); [Fe(TDCSPP)] (f); [Fe(TDCSPP)]-HDL-DDS (g); [(Fe(TCFSPP)]-HDL-macro (h) e [Fe(TCFSPP)]-HDL-DDS (i)..... 117
Figura 50 - Espectros de ATR-FTIR **(A)** esferas PS2 (a); MOX (b); NaDDS (c); [Fe(TDCSPP)]-HDL-DDS (d); [Fe(TCFSPP)]-HDL-DDS (e) e [Fe(TDFSPP)]-HDL-DDS (f). **(B)** esferas PS2 (a); MOX (b); [Fe(TSPP)]-HDLmacro (g); [Fe(TCFSPP)]-HDLmacro (h) e [Fe(TDFSPP)]HDLmacro (i)..... 118

TABELAS

Tabela 1 - Valores de capacidades de troca aniônica em função da taxa de substituição..... 15
Tabela 2 - Porcentagens de Hidrogênio (H), Carbono (C) e Nitrogênio (N), razão C/N observada e calculada nas amostras..... 45
Tabela 3 - Resultados obtidos na análise térmica dos sólidos com crisotila..... 47
Tabela 4 - Oxidação do cicloocteno por PhIO catalisada pelas ferroporfirinas [Fe(TDFSPP)], [Fe(TDCSPP)] e [Fe(TCFSPP)] em solução (catálise homogênea) ou imobilizadas (catálise heterogênea)..... 48
Tabela 5 - Oxidação do cicloexano por PhIO catalisada pela ferroporfirina [Fe(TCFSPP)] em solução (catálise homogênea) ou imobilizada (catálise heterogênea)..... 50
Tabela 6 - Oxidação do cicloexano por PhIO catalisada pela ferroporfirina [Fe(TDFSPP)] em solução (catálise homogênea) ou imobilizada (catálise heterogênea)..... 51
Tabela 7 - Oxidação do cicloexano por PhIO catalisada pela ferroporfirina [Fe(TDCSPP)] em solução (catálise homogênea) ou imobilizada (catálise heterogênea)..... 52
Tabela 8 - Oxidação do cicloexano por PhIO catalisada pela ferroporfirina [Fe(TDFSPP)] em solução (catálise homogênea) ou imobilizada (catálise heterogênea)..... 55
Tabela 9 - Oxidação do cicloexano por PhIO catalisada pela ferroporfirina [Fe(TCFSPP)] em solução (catálise homogênea) ou imobilizada (catálise heterogênea)..... 57
Tabela 10 - Condições de síntese dos sólidos **E1** a **E5**..... 62
Tabela 11 - Oxidação do cicloexano por PhIO catalisada pela ferroporfirina [Fe(TMPyP)] em solução (catálise homogênea) ou heterogenizada em sílica (catálise heterogênea)..... 72
Tabela 12 - Condições de síntese de diferentes fases HDL contendo porfirinas e

ferroporfirinas..... 77
Tabela 13 - Diferentes fases obtidas pelo método de micro co-precipitação a pH constante..... 80
Tabela 14 - Oxidação do cicloocteno por PhIO catalisada pelas ferroporfirinas [Fe(TSPP)], [Fe(TDFSPP)] e [Fe(TDCSPP)] em solução (catálise homogênea) ou intercaladas no HDL (catálise heterogênea)..... 89
Tabela 15 - Oxidação de cicloexano por PhIO catalisada pelas ferroporfirinas [Fe(TSPP)], [Fe(TDFSPP)] e [Fe(TDCSPP)] em solução (catálise homogênea) ou intercaladas no HDL (catálise heterogênea)..... 91
Tabela 16 - Oxidação do cicloexeno por PhIO catalisada pelas ferroporfirinas [Fe(TDFSPP)] e [Fe(TDCSPP)] em solução (catálise homogênea) ou intercaladas no HDL (catálise heterogênea)..... 93
Tabela 17 - Resultados finais da oxidação do cicloexeno por PhIO catalisada pelas ferroporfirinas [Fe(TDFSPP)] e [Fe(TDCSPP)] em solução (catálise homogênea) ou intercaladas no HDL (catalise heterogênea)..... 94
Tabela 18 - Porcentagem de conversão (conv.) do cicloexeno em processos envolvendo ferroporfirinas em solução e imobilizadas no HDL e em reações de auto-oxidação. Transformação dos resultados finais e % de rendimento baseados no PhIO..... 96
Tabela 19 - Diferentes fases ferroporfirinas/HDLmacroporoso obtidas..... 106
Tabela 20 - Oxidação do cicloocteno catalisada pelas ferroporfirinas [Fe(TDFSPP)], [Fe(TDCSPP)] e [Fe(TCFSPP)] em solução (catálise homogênea) ou imobilizadas no HDL macroporoso (catálise heterogênea)..... 120
Tabela 21 - Oxidação do cicloexano por PhIO catalisada pelas ferroporfirinas [Fe(TDFSPP)], [Fe(TDCSPP)] e [Fe(TCFSPP)] em solução (catálise homogênea) ou imobilizadas no HDL macroporoso (catálise heterogênea)..... 122
Tabela 22 - Oxidação do heptano por PhIO catalisada pelas ferroporfirinas [Fe(TDFSPP)], [Fe(TDCSPP)] e [Fe(TCFSPP)] em solução (catálise homogênea) ou imobilizadas no HDL macroporoso (catálise heterogênea)..... 124
Tabela 23 - Oxidação do cicloexano catalisada por PhIO utilizando-se diferentes ferroporfirinas em catálise homogênea e heterogênea..... 130

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho está focado na obtenção de catalisadores heterogêneos capazes de promover reações de oxidação de diferentes substratos orgânicos, de forma seletiva e eficiente.

Diferentes porfirinas de ferro de primeira geração {[Fe(TSPP)] (aniônica) e [Fe(TMPyP] (catiônica)} e de segunda geração {[Fe(TDFSPP)], [Fe(TCFSPP)] e [Fe(TDCSPP], todas aniônicas} foram sintetizadas e submetidas à diferentes processos de imobilização em diferentes suportes. Diferentes materiais inorgânicos foram utilizados como suporte para as ferroporfirinas: (1) a crisotila, usada na sua forma natural e quimicamente modificada pelo processo de funcionalização; (2) a sílica fibrosa desordenada obtida a partir da crisotila lixiviada e funcionalizada; (3) as esferas de sílica obtidas pelo processo sol-gel; (4) os hidróxidos duplos lamelares e (5) os hidróxidos duplos lamelares macroporosos. As ferroporfirinas foram imobilizadas nos diferentes suportes pelos seguintes processos (a) interação das ferroporfirinas aniônicas com o grupo NH_2 protonado, proveniente do grupo funcionalizante 3-APTS; (b) síntese das esferas de sílica na presença da ferroporfirina catiônica; (c) intercalação de anions ferroporfirínicos em HDL; (d) reestruturação de óxidos mistos macroporosos na presença do ânion ferroporfirínico e (e) troca iônica direta com anions DDS intercalados no HDL macroporoso. Todos os sólidos obtidos foram caracterizados por: difratometria de raios-X (pó), ressonância paramagnética eletrônica, espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível e vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier ou atenuação de refletância, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura, análise elementar e análise térmica.

Os sólidos obtidos pelos processos de heterogenização foram utilizados como catalisadores (catálise heterogênea) na oxidação de alcenos cíclicos e de alcanos cíclico e linear. Como oxidante foi utilizado o Iodosilbenzeno. As ferroporfirinas utilizadas neste trabalho também foram utilizadas como catalisadores antes de serem imobilizadas (catálise homogênea). Os catalisadores heterogêneos que foram utilizados na oxidação do cicloocteno apresentaram bons rendimentos catalíticos (até 100 % do

epóxido correspondente). Para a ferroporfirina [Fe(TCFSPP)], melhores rendimentos foram obtidos em catálise heterogênea, quando comparados à catálise homogênea, efetuadas nas mesmas condições. Quando os catalisadores foram utilizados na oxidação do cicloexano, uma grande seletividade para o álcool foi observada para todos os sistemas. Cada sistema apresentou resultados particulares para a formação dos produtos. A partir dos diferentes sistemas obtidos, foi possível investigar algumas das inúmeras variáveis que interferem no rendimento catalítico quando se utiliza ferroporfirinas como catalisador. Observou-se que o desempenho do catalisador pode ser controlado pelo suporte, dependendo em qual ambiente o catalisador se encontra (intercalado, aprisionado em esferas ou imobilizado na superfície). A proporção FePor/oxidante também é importante. Observou-se, também, que o tamanho dos substituintes pode facilitar ou bloquear o acesso dos reagentes ao sítio catalítico ativo. Os sistemas FePor/HDL macro e FePor/HDL-DDS foram utilizados na oxidação de um alcano linear, o heptano, apresentando seletividade para formação de álcoois, principalmente para o 1-heptanol, raramente formado. Estudos realizados utilizando-se os sistemas FePor/HDL-Zn_xAl como catalisadores e cicloexeno como substrato mostraram que produtos alílicos (álcool + cetona) podem ser formados por diferentes rotas. Os catalisadores utilizados nas reações de catálise foram recuperados, lavados, secos e reutilizados apresentando rendimentos semelhantes ou superiores à primeira utilização.

Palavras-Chave: Citocromo P-450, Ferro(III)porfirinas, Suportes Inorgânicos, Imobilização, Catálise Heterogênea, Oxidação.

ABSTRACT

The main goal of this work was focused on obtaining heterogeneous catalysts capable of promoting selective and efficient oxidation reactions of different organic substrates.

Different iron(III)porphyrins of first generation {[Fe(TSPP)] (anionic ion) and [Fe(TMPyP] (cationic ion)} and of second generation {[Fe(TDFSPP)], [Fe(TCFSPP)] and [Fe(TDCSPP], anionic ions} were synthesized and immobilized in different supports by several methods. Different inorganic materials were used as support for the iron(III)porphyrins immobilization: (1) the raw chrysotile and chrysotile chemically modified by the functionalization process (2) the fibrous disordered silica obtained from the leached chrysotile and functionalized; (3) the silica spheres obtained by the sol-gel process; (4) the layered double hydroxides and (5) the macroporous layered double hydroxides. The iron(III)porphyrins were immobilized in different supports by the following processes (a) electrostatic interaction of the negative groups of the iron(III)porphyrins with the protoned NH_2 from the 3-APTS group; (b) synthesis of the silica spheres in the presence of a cationic iron(III)porphyrins; (c) synthesis of the LDH with the iron(III)porphyrins anions by a co-precipitation reaction; (d) restructuring of the macroporous mixed oxides in the presence of the iron(III)porphyrins anions and (e) direct ionic exchange with the DDS anions intercalated into macroporous LDHs. The solids obtained by the immobilization processes were characterized by: powder X-ray diffraction, electron paramagnetic resonance, ultraviolet-visible spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy or attenuated total reflection Fourier transform infrared, transmission electronic microscopy, scanning electron microscopy, elementar and thermal analysis.

The resulting solids were used as catalysts (heterogeneous catalysis) in the oxidation of the alkenes and cyclic and linear alkanes. The Iodosilbenzeno was used as oxidant. The iron(III)porphyrins used in this work were used also as catalysts before their immobilization (homogeneous catalysis). The heterogeneous catalysts were used in the oxidation reactions of the cyclooctene, presenting a good catalytic yield (up to 100 % of

the corresponding epoxide). For the iron(III)porphyrin [Fe(TCFSPP)], better yields were obtained in heterogeneous catalysis, when compared to the homogeneous catalysis. When the catalysts were used in the cyclohexane oxidation, a big selectivity for the alcohol was observed for all of the systems. Each system presented special results for the formation of the products. From the different obtained systems, it was possible to investigate some of the numerous variables that interfere in the catalytic yield when iron(III)porphyrins are used as catalysts. It was observed that the action of the catalyst can be controlled by the support, depending on the atmosphere the catalyst is retained in the support (intercalated, confined in spheres or immobilized in the surface). It was also observed, that the size of the substituent groups on the iron(III)porphyrins rings can facilitate or block the access of the reagents to the catalytic active site. The macroporous FePor/LDH and FePor /LDH-DDS systems were used for a linear alkane oxidation (heptane), presenting selectivity for alcohols formation, mainly for the 1-heptanol, rarely formed. Catalytic studies using the systems FePor/LDH-Zn_xAl as catalysts and cyclohexene as substrat showed that alilic products (alcohol + ketone) can be formed by the different means. The catalysts used in the catalysis reactions were recovered, washed, dried and reused presenting similar or superior yields to the first use.

KEYWORDS: Cytochrome P-450, Iron(III)porphyrins, Inorganic Supports, Immobilization, Heterogeneous Catalysis, Oxidation.

RÉSUMÉ

L'objectif principal du travail présenté dans ce mémoire est l'obtention de catalyseurs hétérogènes pour les réactions d'oxydation sélective et effective de différents substrats organiques.

Différentes porphyrines de fer de première génération {[Fe(TSPP)] (anionique) et [Fe(TMPyP] (cationique)} et de deuxième génération {[Fe(TDFSPP)], [Fe(TCFSPP)] et [Fe(TDCSPP], anioniques} ont été synthétisées et immobilisées dans différents supports par diverses méthodes. Différents matériaux inorganiques ont été utilisés comme support pour l'immobilisation des porphyrines de fer: (1) la chrysotile, utilisée dans sa forme naturelle et modifiée chimiquement par la fonctionnalisation; (2) la silice fibreuse, obtenue à partir d'un traitement chimique de la chrysotile et functionnalisée; (3) les sphères de silice, obtenues par le processus sol-gel; (4) les hydroxydes doubles lamellaires et (5) les hydroxydes doubles lamellaires macroporeux. Les porphyrines de fer ont été immobilisées dans les supports par les méthodes suivantes (a) interaction des porphyrines de fer anioniques avec le NH_2 (protoné) du groupe 3-APTS; (b) synthèse des sphères de silice avec la porphyrine de fer cationique; (c) synthèse des HDL avec l'anion porphyrine de fer par co-précipitation à pH constant; (d) restructuration des oxydes mixtes macroporeux avec la porphyrine de fer (e) échange ionique avec les anions DDS intercalés dans des HDL macroporeux. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par les techniques suivantes: diffraction des rayons-X (poudre), résonance paramagnétique electronique, caractérisation par UV-visible et infrarouge, microscopie électronique de transmission, microscopie électronique de balayage, analyse chimique et thermique.

Les solides obtenus ont été utilisés en catalyse hétérogène pour l'oxydation d'alcènes et d'alcanes cyclique et linéaire. Le Iodosylbenzene a été utilisé comme donneur d'oxygène pour les réactions d'oxydation. Les porphyrines de fer ont aussi été usées dans la catalyse homogène. Les catalyseurs hétérogènes qui ont été utilisés pour l'oxydation du cyclooctène, ont présentanté de bons résultats catalytiques (jusqu'à 100 % de formation pour l'époxyde correspondant). Pour la porphyrine de fer [Fe(TCFSPP)],

les meilleurs rendements ont été obtenus dans la catalyse hétérogène en comparison avec la catalyse homogène. Quand les catalyseurs ont été utilisés pour l'oxydation du cyclohexane, une grande sélectivité pour l'alcool a été observée dans tous les systèmes. Chaque système a présenté des résultats différents pour la formation des produits d'oxydation. A partir des systèmes obtenus il a été possible d'enquêter sur quelques-unes des variables qui perturbent les résultats catalytiques quand les porphyrines de fer sont utilisées comme catalyseurs. Il a été observé que l'action du catalyseur peut-être commandée par le support, selon l'atmosphère que le catalyseur est retenu (intercalé, emprisonné dans des sphères ou immobilisé dans des surfaces). Le rapport FePor/oxydant est aussi important. Il a été observé, aussi, que la dimension des groupes présents dans les structures de porphyrines de fer peut faciliter ou bloquer l'accès des réactifs au site catalytique. Les systèmes de catalyseurs hétérogènes FePor/HDL macroporeux et FePor/HDL-DDS ont été utilisés pour l'oxydation d'un alcane linéaire, l'heptane, en présentant une sélectivité pour la formation d'alcools, principalement pour le 1-heptanol, rarement formé. Les études de la catalyse du cyclohexène en utilisant les systèmes FePor/ HDL-ZnxAl ont montré que les produits alcool + ketone, présents parmi les produits d'oxydation, peuvent être formés pour de différentes manières.Les catalyseurs utilisés ont été lavés, séchés et réutilisés. Le recyclage, par exemple, pour les systèmes FePor/HDL macroporeux et FePor/HDL-DDS, a présenté des rendements semblables ou supérieurs au premier usage.

MOTS-CLÉS: Cytochrome P-450, porphyrines de Fer (III), Supports Inorganiques, Immobilisation, Catalyse Hétérogène, Oxydation.

I - INTRODUÇÃO

Estudos envolvendo a oxidação catalítica de hidrocarbonetos tanto a nível acadêmico quanto a nível industrial estão em grande expansão. Os hidrocarbonetos saturados são bastante abundantes na natureza (encontrados na composição do gás natural, alcanos leves, ou produzidos nas refinarias de petróleo) [1]. São compostos relativamente baratos e constituem 50% dos insumos produzidos pelas indústrias petroquímicas. Tais compostos são utilizados basicamente como combustíveis e solventes, pois sua baixa reatividade impede seu melhor aproveitamento [2]. A alta estabilidade apresentada por estes compostos se caracteriza pela alta energia de ativação das ligações covalentes C-H (90-104 Kcal/mol) [1, 3].

Tem se observado um contínuo aumento na demanda de oxidações catalíticas tanto em química fina quanto na indústria de manufatura química [2, 4]. Porém, a descoberta de catalisadores eficientes para oxidação de substratos orgânicos sob condições brandas [5, 6] continua sendo um grande desafio para os químicos, pois poucos sistemas têm capacidade de reagir com alcanos em condições brandas [1, 7].

A oxidação de hidrocarbonetos saturados, gerando álcoois ou cetonas é de difícil controle. A formação da ligação C-O envolve radicais livres como intermediários quando a reação ocorre na presença de traços de metais de transição. Tais radicais diminuem a seletividade da reação, pois reagem rapidamente com o oxigênio (autooxidação) levando a uma reação de oxidação de alcanos não efetiva e pouco seletiva [1, 8]. Dificuldades como estas levam a um grande interesse pelo desenvolvimento de sistemas catalíticos eficientes e seletivos na oxifuncionalização de hidrocarbonetos, capazes de promover diferentes reações de oxidação sob condições brandas [5, 6, 8].

Por outro lado, a ativação biológica de alcanos promovida por diferentes enzimas (peroxidades, desidrogenases, monooxigenases e dioxigenases) ocorre com grande seletividade [5]. Em particular, as monooxigenases dependentes do citocromo P-450 têm sido amplamente estudadas nas últimas décadas [5, 8] o que deixa evidente a necessidade do melhor conhecimento desses sistemas catalíticos.

I.1 - Citocromo P-450

Os Citocromos P-450 correspondem a uma grande família de enzimas heme-cisteinato que estão presentes em todas as formas de vida (plantas, bactérias e mamíferos). Nos mamíferos, eles estão presentes em vários tecidos e órgãos, principalmente no fígado, desempenhando o papel fundamental na transformação de moléculas endógenas e exógenas como drogas e poluentes [2, 4, 5, 8-12].

O sítio ativo destas enzimas constitui-se em uma grande e relativamente aberta cavidade hidrofóbica contendo um grupo prostético, a protoporfirina IX (Figura 1). A protoporfirina IX (também denomina hemina ou grupo heme) está ligada, através do íon ferro, a um ligante axial cisteinato [4-8, 13]. Essas enzimas são oxidantes potentes, sendo capazes de promover reações de oxidação em seres vivos com bons rendimentos, seletividade e estereoespecificidade [4, 5, 7, 8, 12, 14].

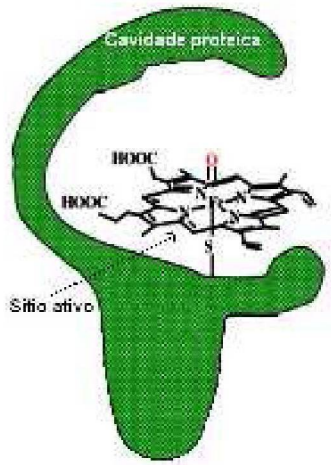


Figura 1 - Representação esquemática do sítio ativo do citocromo P-450 [4].

As principais funções da cavidade protéica são: (a) controlar a posição do substrato (composto a ser oxidado) com relação ao grupo heme, induzindo a estereoseletividade da reação; (b) modular o potencial redox do grupo prostético e (c) proteger o grupo heme de degradações oxidativas [4].

Entre as inúmeras reações catalisadas pelo citocromo P-450 (Figura 2) as mais importantes, do ponto de vista químico, são as oxidações (de alcanos,

compostos aromáticos, alcenos e arenos); N-, S- e O-desalquilações e clivagem oxidativa de ligações C=S, C=N e C-C [5, 7, 11, 12, 14-16].

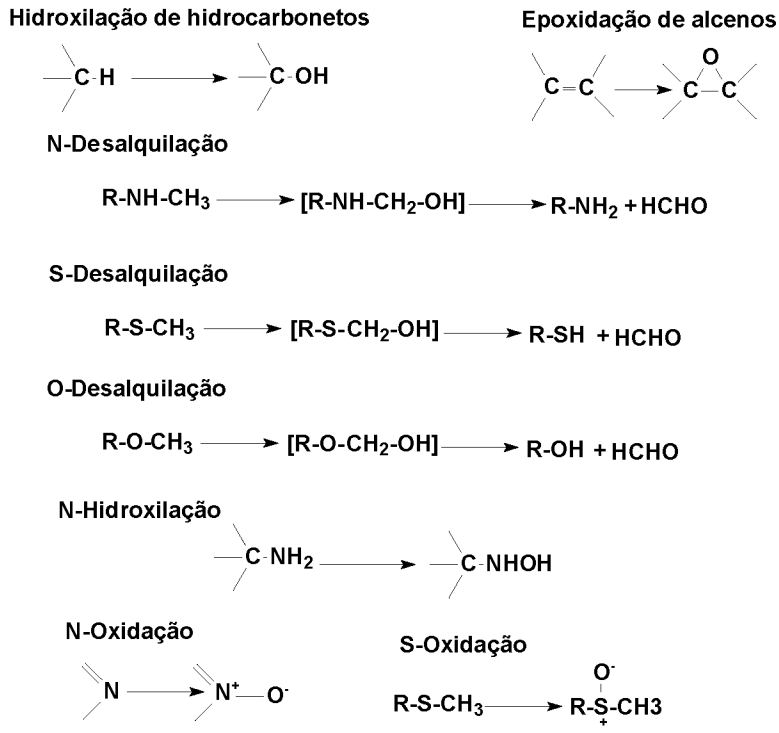


Figura 2 - Representação esquemática de algumas das inúmeras reações catalisadas pelo citocromo P-450 [12, 16].

I.1.1 - Ciclo catalítico do citocromo P-450

O citocromo P-450 promove a oxidação de diferentes substratos orgânicos (R-H), sob condições fisiológicas, a partir da transferência de um átomo de oxigênio proveniente do oxigênio molecular (O_2) e utilizando o NADH (Nicotinamida adenina dinucleotídeo) ou NADPH (Nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato) como doador de elétrons. O segundo oxigênio proveniente do O_2 é reduzido à água (Equação I.1.1). Devido a esta característica, esta família de enzima também é chamada de monooxigenase [2, 4, 5, 7, 8, 11, 14, 17, 18].

$$\mathbf{R\text{-}H + O_2 + NAD(P)H + 2H^+ \rightarrow R\text{-}OH + H_2O + NAD(P)^+} \text{ (Equação I.1.1)}$$

O ciclo catalítico, desta família de enzimas, tem sido intensamente estudado há mais de três décadas, a partir de diferentes estudos baseados em sistemas biológicos, sínteses de sistemas modelo e análises espectroscópicas. Atualmente várias propostas têm sido descritas [2, 4-10, 12-15, 19-21] (Figura 3).

O ciclo catalítico envolve a redução do metal do estado férrico (estado fundamental) para ferroso, sendo este, capaz de se ligar ao oxigênio molecular.

Baseado em algumas evidências espectroscópicas, acredita-se que nesta etapa do ciclo se forme uma espécie intermediária de alta valência, um complexo radical ferril porfirina π-cátion, $\mathbf{[Fe^{IV}(O)(P)]^{+\cdot}}$ ou seu análogo eletrônico $\mathbf{[Fe^{V}(O)(P)]^{+}}$, freqüentemente denominada espécie ferro-oxo. Acredita-se que este complexo seja a espécie catalítica ativa, responsável pela oxidação de substratos pelo citocromo P-450 [4, 5, 9, 11, 13, 16, 19].

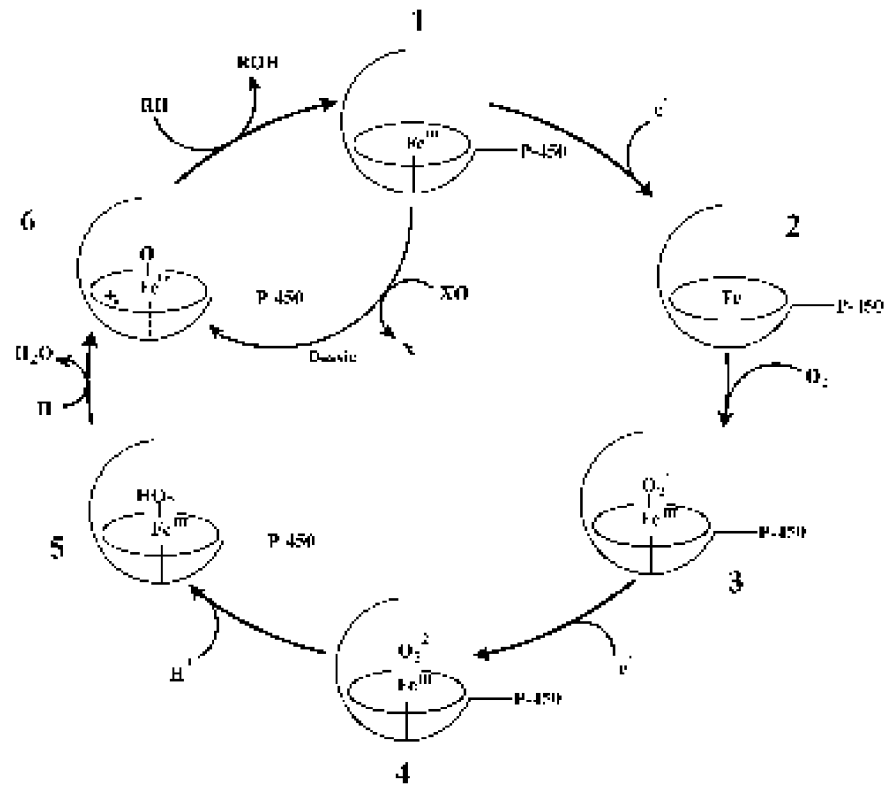


Figura 3 - Representação esquemática do mecanismo de reação para o citocromo-P450 [20].

Desde a sua descoberta, em meados da década de 60 [5, 6, 8], o citocromo P-450 tem atraído grande interesse de pesquisadores. Inúmeros estudos, tanto com citocromo P-450 como com sistemas modelo, utilizando-se ferro(III)porfirinas, têm

sido desenvolvidos. Estes estudos têm auxiliado na compreensão mais detalhada dos mecanismos das reações de oxidação (ciclo catalítico) [4, 5, 7, 12, 19-22].

As principais contribuições do uso de ferro(III)porfirinas como sistemas modelo para o citocromo P-450 são (1) a melhor compreensão da estrutura e reatividade dos complexos de ferro envolvidas no ciclo catalítico do citocromo P-450 e (2) a natureza dos complexos de ferro envolvidos nas etapas intermediárias do ciclo catalítico principalmente a espécie catalítica ativa (espécie 6, Figura 3) [5, 19-21]. Além disso, tem se estudado metaloporfirinas como catalisadores para a reprodução das reações típicas promovidas pelo citocromo P-450 que atua em reações de oxidação e redução de forma eficiente e seletiva sob condições brandas [5].

O citocromo P-450 pode catalisar não somente reações de oxidação aeróbicas na presença do NADPH, mas também, reações de oxidação anaeróbicas a partir do uso de diferentes oxidantes [4]. Os oxidantes utilizados, principalmente em sistemas modelo, são o iodosilbenzeno (PhIO), alquilhidroperóxidos (ROOH), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), peroxiácidos (R-CO-OOH), entre outros [4, 7, 16, 20]. Estes oxidantes são capazes de substituir o conjunto NAD(P)H/O_2, permitindo assim, a abreviação de algumas etapas do ciclo catalítico (rota catalítica denominada desvio do peróxido, Figura 3) [4, 7, 16, 20]. Este foi o primeiro grande passo para a utilização de sistemas modelo metaloporfirínicos. O conceito do desvio do peróxido foi postulado, pela primeira vez, em 1979, para a epoxidação de olefinas e a partir disso, grande número de sistemas similares aos biológicos têm sido desenvolvidos [4, 5, 7, 12, 19-21].

I.2 - Sistemas biomiméticos: metaloporfirinas sintéticas

Sistemas catalíticos biomiméticos ou também mais recentemente denominados de bio-inspirados (baseados em sistemas biológicos) têm sido intensamente estudados há mais de três décadas. Estes sistemas, que compreendem diferentes compostos, têm se mostrado bastante eficientes na oxidação seletiva de moléculas orgânicas sob condições brandas. Metaloporfirinas, um exemplo clássico destes compostos, são complexos macrocíclicos que catalisam reações típicas das monooxigenases do tipo citocromo P-450 [5, 17, 23-25].

No período de 1975-1980 foram publicados os primeiros dados do uso de ferroporfirinas (a) para melhor entendimento dos mecanismos das enzimas do tipo citocromo P-450 e (b) mimetizar a oxidação de substratos promovidos por enzimas dependentes do citocromo P-450 [5, 7, 19].

O primeiro sistema catalítico biomimético, envolvendo metaloporfirinas como modelos de citocromo P-450, foi descrito por Groves e colaboradores, em 1979, utilizando a ferroporfirina [Fe(TPP)Cl] como catalisador e iodosilbenzeno (PhIO) como doador de oxigênio. Com este sistema, Groves promoveu reações de hidroxilação de hidrocarbonetos saturados e epoxidação de olefinas [19, 26-28].

Após os trabalhos publicados por Groves, inúmeros estudos utilizando-se sistemas metaloporfirínicos como modelo do citocromo P-450 foram descritos [5, 15, 17, 23, 25, 29-50].

As metaloporfirinas do tipo da tetrafenil porfirina (TPP), denominada por Dolphin de catalisador de primeira geração [15], apresentam, em geral, baixo rendimento catalítico na oxidação de substratos orgânicos em geral, embora sejam seletivas para o álcool na oxidação de alcanos cíclicos [26, 28]. Esta baixa eficiência catalítica foi inferida à destruição ou inativação do catalisador no meio de reação, independente do oxidante utilizado na reação [5, 14, 29-31, 51-53].

Foi observado que os catalisadores de primeira geração podem ser desativados principalmente por três processos: (1) formação irreversível de dímeros μ-oxo [52]; (2) ataque oxidativo das posições *meso* e/ou das posições β-pirrólicas [16, 52] e (3) N-alquilação do pirrol por intermediários presentes no meio de reação (inibição suicida) [53]. Tais processos são ilustrados na Figura 4.

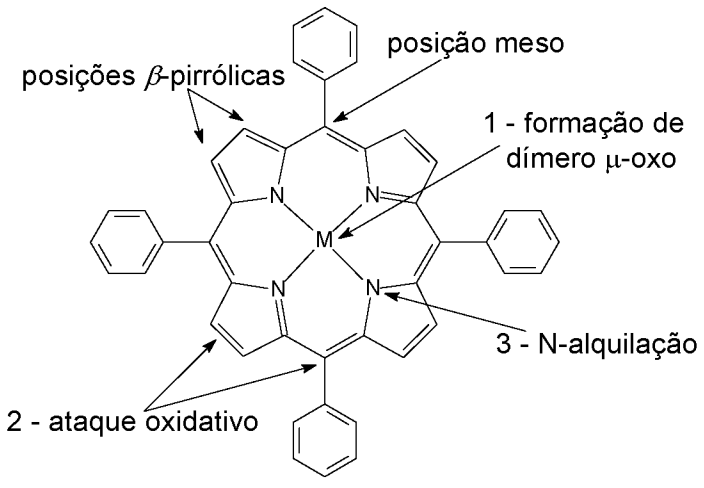


Figura 4 - Desativação de metaloporfirinas de primeira geração

Visando minimizar os fatores que contribuíam para a desativação do catalisador, na década de 80 e 90 foi intensificada a síntese de novas porfirinas contendo nos substituintes *meso* do anel, grupo retiradores eletrônicos. Estes grupos, principalmente os eletronegativos, minimizam os ataques eletrofílicos de espécies oxidantes sobre as posições *meso* e/ou sobre as posições β-pirrólicas [15]. Além disso, a presença destes grupos eletro-retiradores, quando com grande volume estérico, poderia também aumentar a estabilidade dos macrocíclicos frente à formação de dímeros μ-oxo, promovendo um impedimento estérico à aproximação de dois anéis porfirínicos durante as reações catalíticas.

Metaloporfirinas contendo substituintes volumosos e/ou eletro-retiradores nas posições *orto* dos *meso* substituintes do anel porfirínico foram denominadas de porfirinas de segunda geração [15, 54] [Figura 5(A)]. Quando estes grupos se encontram também nas posições β-pirrólicas, estas são chamadas de porfirinas de terceira geração [Figura 5(B)]. [15]. Tem sido observado que, de fato, estas modificações estruturais têm contribuído para a melhoria do desempenho catalítico de tais compostos [26-28, 55-58]. Devido ao efeito estéreo-eletrônico exercido por estes substituintes no ligante porfirina, observa-se um aumento do tempo de vida da espécie catalítica ativa metalo-oxo, além da inibição da formação de espécies diméricas inativas e destruição auto-oxidativa do anel porfirínico [5, 7, 16, 28, 56, 58-61].

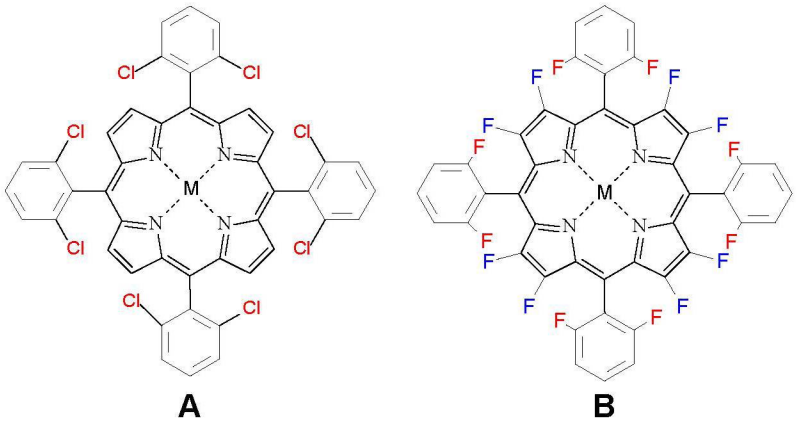


Figura 5 - Estruturas **(A)** metaloporfirina de segunda geração, [M(TDCPP)] e **(B)** metaloporfirina de terceira geração, [M(TDFPF_8P)] [15].

I.2.1- Oxidante iodosilbenzeno (PhIO)

O iodosilbenzeno (PhIO) foi utilizado por Groves pela primeira vez, como um agente de transferência de oxigênio para mimetizar a atividade catalítica observada para o citocromo P-450 [26].

Este oxidante foi escolhido principalmente por possuir um único oxigênio e ser capaz de gerar uma espécie catalítica oxidada de dois elétrons. Com isso, o uso deste reagente faz com que haja somente a formação do intermediário de interesse, responsável pela oxidação de alcanos e olefinas, a espécie comprovada em sistemas biomiméticos, ferril porfirina π-cation, onde o metal ferro encontra-se no estado de oxidação IV e o anel porfirínico oxidado ao radical π-cation (espécie formalmente representada por $Fe^{V}O$).

Este composto difere de doadores de oxigênio como, por exemplo, os alquilperóxidos (ROOH ou H_2O_2) que possuem dois átomos de oxigênio e durante o processo catalítico pode dar origem a diferentes tipos de intermediários, devido principalmente aos dois tipos de clivagem possíveis da ligação oxigênio-oxigênio: heteroítica ou homolítica [16, 19, 62-64]. Somente a clivagem da ligação O-O de forma heterolítica conduz à formação da espécie catalítica ativa $Fe^{V}O$. A clivagem homolítica leva a espécies radicalares como, por exemplo, $RO^{\cdot}$ e a espécie Fe^{IV}-OH (Figura 6), as quais são inativas em processos catalíticos ou conduzem a baixa seletividade da reação catalítica [19, 63-66].

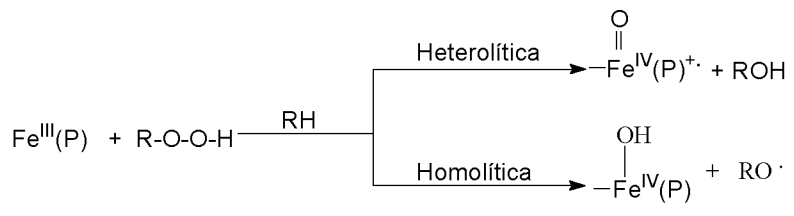


Figura 6 - Esquema de clivagem da ligação O-O do H_2O_2 [63].

Além disso, o iodosilbenzeno possui um bom grupo abandonador (*leaving group*). É um reagente de fácil manuseio e bastante inerte frente à maior parte dos substratos orgânicos. Por isso, tem sido bastante estudado e utilizado como oxidante

para sistemas biomiméticos de monooxigenases do tipo citocromo P-450 [19, 28, 67, 68].

I.2.2 - Catalisadores suportados

O objetivo de se reproduzir a atividade oxidante das monooxigenases do tipo P-450, a partir de sistemas químicos, tem resultado em inúmeros e importantes estudos. Melhores resultados foram observados quando catalisadores mais robustos, estáveis em condições oxidantes, foram preparados como discutido no Item 1.2.

Reações de oxidação em condições brandas, rápidas, eficientes e seletivas (inclusive enantiosseletivas) são observadas nestes sistemas biomiméticos, o que torna o uso de metaloporfirinas um sistema catalítico interessante para a síntese de compostos orgânicos [69], visando inclusive a sua futura aplicação industrial, bem como a produção de fármacos e outros compostos químicos mais elaborados. No entanto, para que isso seja possível, é necessário que o catalisador possa ser recuperado no final de cada reação para ser reutilizado (o que não ocorre nos sistemas homogêneos utilizando metaloporfirinas) e/ou reciclado.

Um fator importante a considerar no uso de metaloporfirinas é que a reação catalítica seja seletiva e regiosseletiva. Nos sistemas biológicos, a regioseletividade da reação de catálise é possível devido à parte protéica que envolve a protoporfirina IX que, além de permitir a fácil separação do catalisador hemeprotéico dos produtos de oxidação, também é responsável pelo reconhecimento do substrato e sua oxidação regioseletiva [4, 43, 70].

Com o objetivo de se obter catalisadores recicláveis, têm-se observado um aumento considerável nos estudos de imobilização dos catalisadores metaloporfirínicos em diferentes suportes sólidos orgânicos como os polímeros orgânicos amorfos, bem como inorgânicos a exemplo da sílica [32-35, 71, 72] argilominerais, zeólitas [29, 36, 37, 39, 73-76], hidróxidos duplos lamelares [40, 45, 48] dentre outros [20, 46, 47, 49, 50, 77-84].

O uso de metaloporfirinas de segunda geração [14, 54] e sua imobilização em diferentes suportes têm resultado em catalisadores eficientes e seletivos para reações de oxidação. Estes resultados podem estar relacionados ao fato do suporte promover um ambiente adequado para favorecer a aproximação do substrato à espécie catalítica ativa, muitas vezes conduzindo à seletividade desejada [5, 33-35,

47, 48, 85]. Além disso, a imobilização pode prevenir a agregação molecular e reações autodestrutivas que levam à desativação das espécies cataliticamente ativas das metaloporfirinas.

Além da prevenção de efeitos desativantes da ação do catalisador, duas grandes vantagens da imobilização de metaloporfirinas em sólidos rígidos e sua utilização como catalisadores justificam a intensa pesquisa observada com estes sistemas: a) possibilidade real de reutilização do catalisador, visto que, o sistema complexo-suporte quando estável, pode ser recuperado (filtração), reutilizado (lavagem e secagem) e reciclado, barateando possíveis usos [43]; b) o conjunto complexo-suporte pode se comportar como um catalisador mais eficiente e principalmente apresentar seletividade não observada na catálise homogênea.

Thomas e colaboradores [31] observaram que zeólitas contendo íons cobalto em sua estrutura apresentaram seletividade para a oxidação de hexano nas posições terminais. Tal oxidação e seletividade até então não haviam sido observadas com complexos de cobalto em solução.

Em nosso grupo de pesquisas, tem-se investigado a imobilização de diferentes metaloporfirinas de manganês e ferro em suportes inorgânicos tais como vidros porosos [49], argilominerais naturais catiônicos (como é o caso da montmorilonita [39], da caulinita [50] e a haloisita [77]); sílica [32, 33]; compostos lamelares aniônicos sintéticos, como é o caso dos hidróxidos duplos lamelares [23, 40, 41, 43, 45] dentre outros [23]. Nestes estudos observou-se que as metaloporfirinas apresentam maior eficiência catalítica, se comparadas à catálise homogênea; resistência à degradação e principalmente grande capacidade de reutilização dos catalisadores suportados viabilizando a sua futura utilização comercial.

Metaloporfirinas imobilizadas em suportes orgânicos e inorgânicos [32, 33, 36, 43, 50, 77] têm sido estudadas na tentativa de se desenvolver novos sistemas catalíticos que, de maneira prática e eficiente, possam ser facilmente recuperados no final de cada reação por simples filtração. Também porque, dependendo do ambiente metalocomplexo-suporte criado, pode haver favorecimento de uma maior seletividade e eficiência nos processos catalíticos. O processo de imobilização de catalisadores em suportes sólidos muitas vezes é chamado de heterogenização do catalisador, visto que, tais sólidos atuam como catalisadores em meio heterogêneo.

I.2.2.1 - Suportes Inorgânicos

Suportes inorgânicos, em especial minerais altamente organizados, são excelentes matrizes para a imobilização das metaloporfirinas [87], tais como minerais da classe dos filosilicatos (argila montmorilonita) ou zeólitas, que são muito resistentes à degradação oxidativa [20, 36, 37].

Embora metaloporfirinas e outros metalocomplexos em geral também já tenham sido suportados em polímeros orgânicos, tais como resinas de troca iônica [88], ou sólidos inorgânicos como sílica gel [33, 89-91], alumina [92-94], argilominerais [15, 70, 95-99], materiais lamelares sintéticos [40-44, 48, 78] zeólitas [39, 87] ou vidros porosos [49, 56], a resistência a ataques destrutivos dos catalisadores quando imobilizados, a versatilidade catalítica para diferentes reações (dependendo do metal selecionado para o metalocomplexo) bem como sua fácil recuperação para reutilização faz com que seja grande o interesse em se estudar metalocomplexos cíclicos e não-cíclicos imobilizados como catalisadores em reações de oxidação. Neste trabalho, serão focalizados alguns sólidos como suportes para a imobilização/heterogenização de espécies catalíticas. Tais sólidos são discutidos a seguir.

I.2.2.1.1 - Crisotila

O argilomineral crisotila, encontrado naturalmente na região do estado de Goiás, é um silicato de magnésio hidratado de hábito fibroso. Apresenta a composição: $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$ com uma estrutura única e altamente organizada, constituída de folhas com uma estrutura tipo brucita $Mg(OH)_2$ e sílica (SiO_2), enroladas coaxialmente, formando nanotubos concêntricos (Figura 7).

A crisotila pertence à classe dos filossilicatos e possui o tipo de lamela 1:1, ou seja, uma folha tetraédrica ligada a uma folha octaédrica (Figura 7). A micrografia do sólido mostra que muitos tubos encontram-se vazios, mas outros são preenchidos em parte por diferentes materiais amorfos [20, 23, 99-102]. Considerando-se que a

parte externa do tubo é constituída de grupamentos hidroxila, a crisotila pode ser funcionalizada por diferentes silanos obtendo-se assim diferentes suportes para a imobilização de metaloporfirinas o que a torna ainda mais interessante.

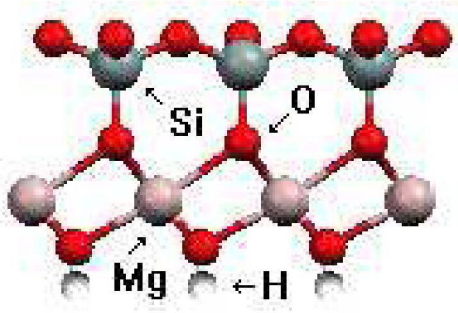


Figura 7 - Representação da lateral de parte de uma parede de um tubo da crisotila, mostrando a folha tetraédrica (superior) e a folha octaédrica (inferior).

Ao ser lixiviada com HCl a quente, a crisotila perde átomos de magnésio e conseqüentemente a folha octaédrica, resultando em um sólido de composição semelhante a sílica, porém com estrutura altamente hidroxilada (basicamente $SiO_x(OH)_y$ [20, 100-102], mantendo a morfologia fibrosa da crisotila. Tal modificação química também resulta em um sólido interessante como suporte de imobilização, visto que, a sílica gel e sílica gel modificada foram utilizadas como suporte de metaloporfirinas [33].

I.2.2.1.2 - Sílica gel

A sílica é uma das substâncias mais comuns da terra, sendo um constituinte da maioria das rochas e também se apresenta na forma de quartzo. Ela está presente nas plantas como o bambu, o arroz e a cevada [103]. A sílica compreende uma vasta classe de compostos com a formula geral SiO_2 ou $SiO_2.xH_2O$. Embora bastante abundante na natureza, a maior parte da sílica utilizada em aplicações químicas tem origem sintética, devido principalmente, a sua maior pureza [91, 104]. A forma mais comum para compostos de sílica é a coordenação tetraédrica do silício, onde o átomo é cercado por quatro átomos de oxigênio. Porém, a sílica é

encontrada também na forma amorfa na qual os átomos não se encontram de forma regular, ainda que as razões atômicas sejam as mesmas [103]. A sílica amorfa tem apresentado papel importante em diferentes aplicações como, por exemplo, em catálise [33, 73, 103, 105, 106].

A sílica gel (ou materiais obtidos a partir da sua modificação química com silanos, Figura 8) tem se mostrado um material bastante atrativo para uso como suporte de catalisadores. Além da sua grande estabilidade e inércia, permite vastas possibilidades de funcionalização por diferentes grupos orgânicos e diferentes mecanismos de imobilização. Isso possibilita a síntese de materiais com diferentes e interessantes propriedades [33]

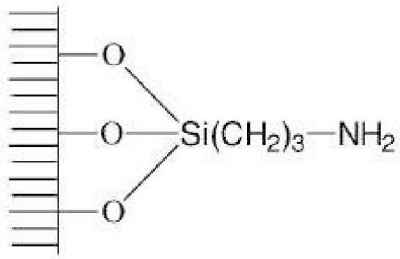


Figura 8 - Representação esquemática da sílica funcionalizada pelo grupo 3-aminopropiltrietoxisilano (3-APTS) [33].

Além disso, estudos têm mostrado que a imobilização de complexos ferroporfirínicos em compostos rígidos como a sílica gel inibe a formação do dímero devido à diminuição das interações entre as partículas do complexo fixadas sobre a superfície do suporte, estabilizando assim, a espécie de Fe (II) com o oxigênio molecular. Este aumento da estabilidade é uma das vantagens de se ancorar metaloporfirinas em suportes rígidos [33].

I.2.2.1.3 - Hidróxidos duplos lamelares (HDL)

Hidróxidos duplos lamelares (Figura 9), também conhecidos como argilas aniônicas, são compostos formados por lamelas bidimensionais de cátions metálicos (M^{II}/M^{III}), de raios similares, coordenados por seis grupamentos hidroxila, formando um octaedro $M^{II}/M^{III}(OH)_6$. São compostos representados pela fórmula geral [M^{II}_{1-}

$_xM^{III}_x(OH)_2\ ]^{x+}[A^m_{x/m}.nH_2O]^{x-}$, onde M^{II} e M^{III} são íons de metais divalentes e trivalentes, respectivamente e A^m representa um ânion [20, 107-123]. Nos HDL, uma parte dos íons metálicos M^{II} é substituída pelos íons M^{III} levando a lamelas carregadas positivamente, as quais podem ser compensadas pela intercalação de diferentes ânions como CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_4^{-2}, Cl^-, Br^-, ClO_3^-, OH^-, CrO_4^{2-} entre outros [111, 121, 124, 125].

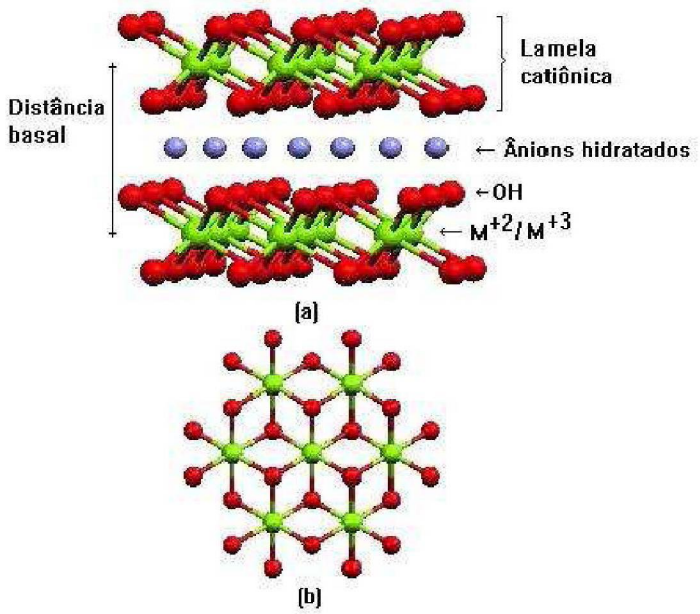


Figura 9 - Representação esquemática de um hidróxido duplo lamelar (HDL) [40, 43]. Vista lateral do cristal (a) e visão superior da lamela (b).

Uma das características interessantes dos HDL é a possibilidade de adotar uma grande variedade de composições somente pela combinação de diferentes íons metálicos. Observa-se na literatura diferentes combinações possíveis usando como metal divalente M^{II} íons de Mg, Ca, Cd, Fe, Ni, Co, Zn, Mn ou Cu e metal trivalente M^{III} íon de Al, Cr, Mn , Fe, Co ou Ga [42, 43,121,124-134]. Razões entre 1 e 7 para M^{II}/ M^{III} são possíveis [42, 43, 124-134].

Para a maior parte das estruturas, a coesão estrutural das lamelas dá-se a partir de ligações do tipo covalente entre os átomos. Já interações entre duas lamelas são mais fracas como: eletrostáticas, van der Waals ou ligações de hidrogênio, dependendo da natureza química dos grupos superficiais. As ligações fracas que unem duas lamelas permitem ao material uma grande capacidade de

intercalar diferentes ânions e moléculas de água [107-110, 135]. A distância entre as lamelas é determinada pelo número, tamanho, orientação dos ânions e sua força de ligação com os grupos OH^- das lamelas [112, 123, 136].

A capacidade de troca aniônica (CTA) é outra característica importante desta classe de materiais [123]. Ela pode ser expressa pela equação: CTA = $q/Mx10^5$ (meq/100g), sendo M a massa de cada unidade octaédrica e q a carga da lamela. A taxa de substituição (proporção M^{II}/M^{III}) faz, portanto, variar fortemente a capacidade de troca aniônica, bem como a carga das lamelas [125]. (Tabela 1).

Tabela 1 - Valores de capacidades de troca aniônica em função da taxa de substituição.

Razão M^{II}/M^{III}	$x=M^{III}/(M^{II}+M^{III})$	CTA (meq/100 g)
1	0,50	511
2	0,33	339
3	0,25	253
4	0,20	202
5	0,17	169

A eficiência da troca iônica dos HDL é afetada fortemente pelas propriedades dos íons interlamelares. O composto lamelar geralmente possui maior afinidade por ânions com maior densidade de carga, por exemplo, CO_3^{2-}, que é preferencialmente intercalado dificultando a troca iônica [43, 123, 127, 137-140]. Sendo assim, na obtenção de HDL para uso em processos de troca iônica, este ânion intercalado não é desejável. A síntese dos HDL livres de ânions carbonato é bastante difícil e limitada requerendo total exclusão do CO_2 no primeiro estágio de síntese (preparo de soluções de sais e de base) [43, 128, 132].

Outra forma de se eliminar o ânion CO_3^{2-}, é através da calcinação e reconstrução do HDL. Os sólidos são submetidos a uma calcinação moderada (temperaturas na faixa de 300 °C para fases contendo o íon Zn e 450 ºC para demais fases), resultando no óxido duplo lamelar (ODL). Baseando-se na capacidade que os HDL possuem de se reconstruírem em soluções aquosas (efeito memória) [42, 43, 127, 130-132, 137-145]. Estes óxidos formados são reconstruídos em soluções contendo os ânions desejados.

Existe ainda, o método de síntese de co-precipitação a pH constante que consiste num controle automático da velocidade de adição dos reagentes (soluções de sais de metais M^{II} e M^{III} e de base). O sistema é mantido sob atmosfera inerte, evitando a contaminação com ânions carbonato [42, 113, 137]. A vantagem deste método de síntese é a obtenção de compostos puros e cristalinos favorecida pela adição lenta dos reagentes.

Os HDL foram inicialmente sintetizados na década de 30 e têm atraído cada vez mais o interesse devido a suas aplicações em materiais nanocompósitos poliméricos quando melhora as propriedades mecânicas, aumenta estabilidade térmica e diminui a permeabilidade gasosa [115]. Estes materiais possuem um vasto campo de aplicação, como por exemplo, trocadores iônicos, adsorção, intercalação, na química verde para seqüestro de poluentes, como suporte para catalisadores, retardante de chamas em polímeros, em aplicações médicas, farmacêuticas e cosméticas, precursores cerâmicos, em reações eletroquímicas, dentre outros [42, 43, 115, 116, 118-120, 140, 146].

Matrizes de HDL macroporosas

Os hidróxidos duplos lamelares têm sido preparados pelo método de co-precipitação [42, 113, 137, 147] envolvendo misturas de sais de metais divalentes e trivalentes a um pH fixo em solução aquosa. Este método conduz à formação de partículas com distribuição de tamanhos e formas não uniforme e uma agregação incontrolável. O controle de propriedades como morfologia, tamanho de partículas, área específica e estrutura dos poros têm se mostrado interessante na síntese de novos materiais para inúmeras aplicações [148]. Neste sentido, estudos têm sido direcionados ao desenvolvimento de rotas sintéticas eficientes, principalmente para obtenção de materiais nanoestruturados com diferentes propriedades [148-153].

Um dos métodos de síntese recentemente empregado na obtenção de HDL nanoestruturados baseia-se no uso de um cristal coloidal como molde (*template*), também denominado "Método das opalas inversas" [149, 150]. Este método consiste na impregnação de precursores do HDL nos interstícios de esferas chamadas "opalas", no caso do estudo aqui realizado, as esferas são de poliestireno (Figura 10). O cristal coloidal é usado como molde e removido na seqüência. Em termos simples, um empilhamento ordenado das esferas serve de molde para a solidificação

do material (HDL). Em seguida, a esfera do polímero é eliminada para liberar espaço, deixando o material com uma arquitetura macroporosa [149-151].

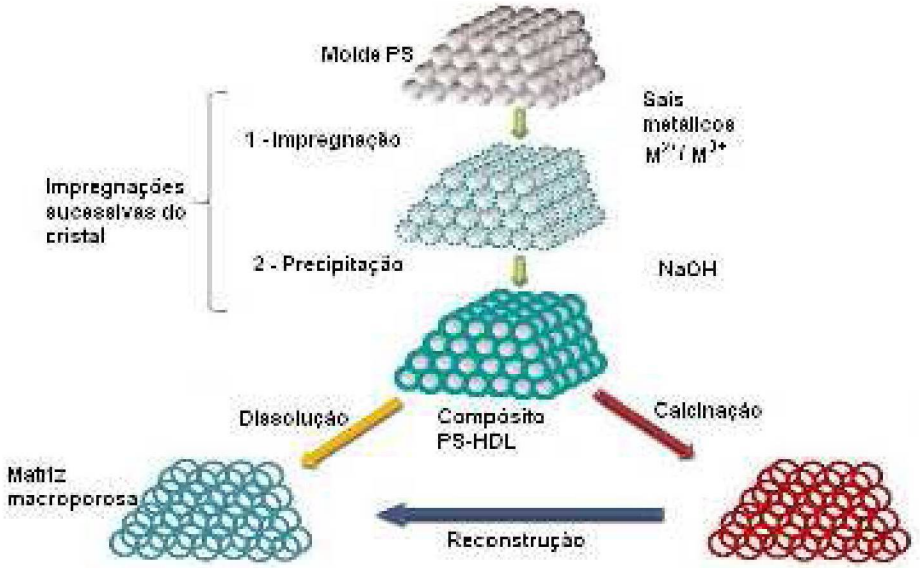


Figura 10 - Representação esquemática das etapas de formação da matriz HDL macroporosa [150].

A síntese de materiais macroporosos ordenados (diâmetro dos poros ϕ superior a 50 nm) é de grande interesse devido a sua vasta aplicação em meios que exploram grandes áreas superficiais como, por exemplo, em catálise, obtenção de peneiras moleculares, filtração, sensores ou biosensores químicos. A construção e ordenamento estrutural desses materiais permitem a modificação de certas propriedades (ópticas, elétricas mecânicas, químicas, etc.) o que os torna versáteis e interessantes [150, 153-155].

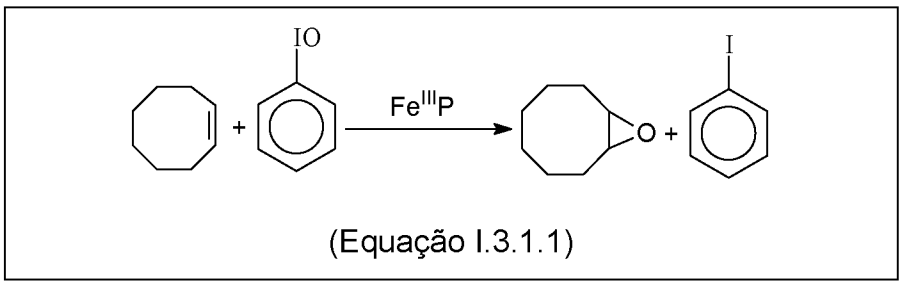
I.3 - Catálise

I.3.1 - Oxidação de alcenos

I.3.1.1 - Reações de oxidação do cicloocteno

Em reações de oxidação do cicloocteno promovidas pelo sistema metaloporfirina/PhIO, obtém-se o ciclooctenóxido como produto (Equação I.3.1.1),

sem traços de produtos alílicos (álcool e cetona correspondentes). Este comportamento é justificado pela baixa estabilidade do radical alila, (se comparado a outras olefinas cíclicas) que seria o intermediário formado na conversão do substrato a produtos alílicos [156].

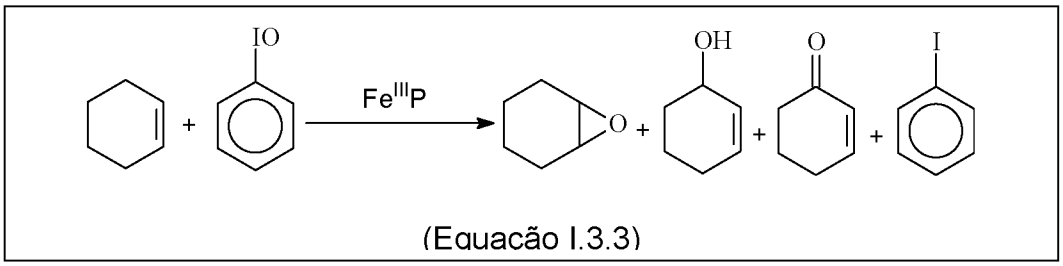


(Equação I.3.1.1)

Diante de tal característica, o cicloocteno é freqüentemente utilizado como substrato diagnóstico da atividade catalítica em sistemas catalíticos envolvendo metaloporfirinas. Neste trabalho, o cicloocteno foi utilizado para investigar a eficiência e a estabilidade das ferroporfirinas aniônicas imobilizadas, utilizadas como catalisadores na oxidação de alcenos pelo PhIO. Além disso, informações sobre a acessibilidade do substrato ao sítio catalítico ativo dos catalisadores heterogêneos, podem ser obtidas.

I.3.1.2 - Reações de oxidação do cicloexeno

Os produtos obtidos a partir da oxidação do cicloexeno utilizando-se o sistema FePor/PhIO são resultantes de uma competição entre grupos C=C e grupos alílicos C-H do alceno para a espécie ativa eletrofílica radical ferril porfirina π-cation, formada na reação entre uma ferroporfirina e o iodosilbenzeno [19]. A oxidação destes grupos pode levar a cicloexenóxido e/ou álcool alílico (1-cicloexen-3-ol) e cetona (1-cicloexen-3-ona), respectivamente (Equação I.3.3) [19, 26, 28, 156].



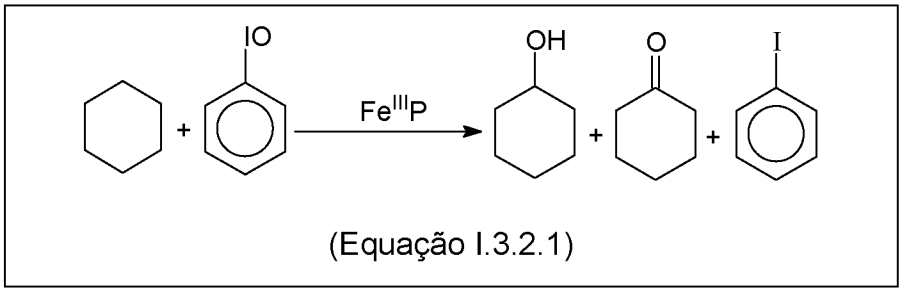
(Equação I.3.3)

Sistemas homogêneos FePor/PhIO conduzem a rendimentos de produtos alílicos em menor quantidade se comparados ao epóxido correspondente. Tem sido observado que a eficiência e seletividade das reações catalíticas que conduzem à formação de epóxido são controladas pelas diferentes condições de reação (solvente, temperatura, atmosfera inerte e proporções molares de reagentes) [157]. A estrutura do anel porfirínico e a presença de ligantes axiais coordenados ao centro do ferro também podem controlar a formação de produtos [157-159].

I.3.2 - Oxidação de alcanos cíclicos e lineares

I.3.2.1 - Reações de oxidação do cicloexano

Nas reações de oxidação do cicloexano, utilizando-se metaloporfirinas como catalisadores e iodosilbenzeno (PhIO) como oxidante, freqüentemente tem sido observado alta seletividade da reação para o produto cicloexanol independente da eficiência catalítica da reação. A obtenção de pequena quantidade de cicloexanona com taxa de seletividade da ordem de 10:1 álcool:cetona freqüentemente são observadas. Além destes produtos, o iodobenzeno também é obtido como subproduto [5] (Equação I.3.2.1).



(Equação I.3.2.1)

O grande interesse na obtenção dos produtos da oxidação do cicloexano se dá principalmente pela sua imediata aplicabilidade industrial. O álcool e a cetona correspondentes são utilizados na produção das fibras têxteis Nylon 6 e Nylon 6.6. O processo usual de oxidação (em meio homogêneo) efetuado na indústria requer condições drásticas (pressão = 15 bar e temperatura em torno de 150 °C) e sal de cobalto como catalisador. Essas condições levam à apenas 4% de rendimento total dos produtos de reação sendo que 80% deste total se referem à mistura de álcool e

cetona (chamado de óleo K+A) e os outros 20% são referentes a subprodutos formados na reação como, por exemplo, ácido n-butírico, ácido n-valérico e ácido adípico, que são provenientes da re-oxidação do álcool e da cetona formados no processo [160].

Tem-se observado que o uso de metaloporfirinas como catalisadores na oxidação do cicloexano favorece a formação dos produtos álcool e cetona em condições brandas. Nesta reação não são formados os subprodutos observados na catálise com cobalto [69].

Em todos os sistemas estudados em nosso grupo de trabalho, utilizando-se diferentes metaloporfirinas como catalisadores, tem-se observado apenas formação dos produtos álcool e cetona. Além disso, observam-se rendimentos de até 90% para a formação destes produtos com grande seletividade para o álcool [23, 32, 33, 39, 40, 43, 45, 50, 77].

I.3.2.2 - Reações de oxidação do heptano

Hidrocarbonetos saturados constituem-se nas mais abundantes moléculas orgânicas de ocorrência natural. Se por um lado elas podem ser rapidamente oxidadas através da combustão completa em altas temperaturas, por outro lado elas estão entre as moléculas mais difíceis de serem oxofuncionalizadas em condições controladas e brandas (temperatura ambiente).

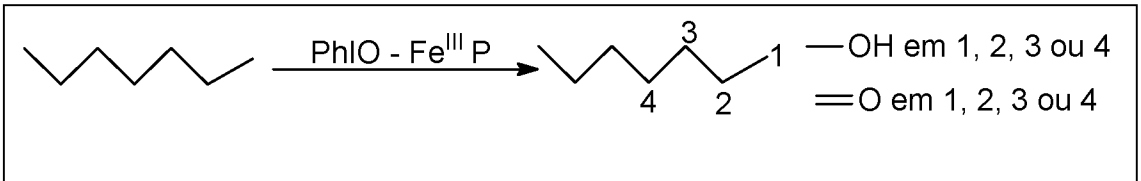
Alcanos lineares como, por exemplo, o heptano e o hexano, são resistentes a ataques oxidativos de ácido nítrico a quente, ácido sulfúrico concentrado, ácido crômico e permanganato de potássio. No entanto, algumas condições catalíticas mostram modestos resultados de ativação [1]. A dificuldade de oxidação de alcanos lineares, principalmente as posições terminais, é explicada pela grande energia de dissociação das ligações C-H que diminuem na seqüência de 104 para 95 para 91 kcal mol^{-1} quando se considera as ligações C-H em carbonos primário, secundário e terciário respectivamente [1]. Sendo assim, sistemas catalíticos para a oxidação de alcanos lineares quando adequados a este substrato freqüentemente mostram baixa seletividade para as posições terminais.

Apesar da dificuldade de se obter sistemas eficientes e seletivos para a oxidação desta classe de compostos, a quantidade de pesquisa nesta direção é

volumosa visto que a demanda industrial para produtos da oxidação de alcanos terminais, tais como álcoois e ácidos, é alta. Tal necessidade pode ser representada pelo "Desafio de Barton" [161] colocado em 1999 por J. R. Roberts, que reconhecendo a importância e necessidade do desenvolvimento de rotas catalíticas eficientes e seletivas de oxidação de alcanos lineares, convidou a comunidade científica, principalmente aquelas atuantes na área de oxidações químicas e bioquímicas, à proposição de sistemas catalíticos de oxidação de hexano que levassem principalmente ao ácido adípico.

Muitos sistemas catalíticos de oxidação de alcanos cíclicos e lineares baseados em metaloporfirinas foram propostos nos últimos 30 anos. Notavelmente, apenas o sistema apresentado por Suslick e Cook atendeu parcialmente o Desafio de Barton. Utilizando um catalisador adequado, os autores conseguiram oxidar preferencialmente as posições terminais de alcanos lineares, embora com baixa eficiência catalítica [162].

A oxidação do heptano e outros alcanos lineares pode levar a diferentes álcoois e cetonas correspondentes (nas posições 1, 2, 3 e 4 da cadeia carbônica) (Equação I.3.2.2).



(Equação I.3.2.2)

Em catálise heterogênea, a análise dos resultados pode fornecer importantes informações sobre o sistema catalítico. Através da análise da regioseletividade da reação, informações sobre a influência do suporte no direcionamento do substrato ao centro catalítico podem ser inferidas bem como o posicionamento do catalisador no suporte imobilizante [50, 163].

II - OBJETIVOS

II.1 - OBJETIVOS GERAIS:

II.1.1 - Contribuir para o entendimento da química de compostos metaloporfirínicos imobilizados em suportes inorgânicos e investigar a atividade catalítica de metaloporfirinas em solução e imobilizadas em diferentes suportes inorgânicos, frente a reações de oxidação de substratos orgânicos.

II.1.2 - Promover um estudo comparativo da atividade catalítica de diferentes ferroporfirinas imobilizadas em diferentes suportes por métodos diversos.

II.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

II.2.1 - Sintetizar e caracterizar diferentes ferroporfirinas com potencial catalítico (Figura 11).

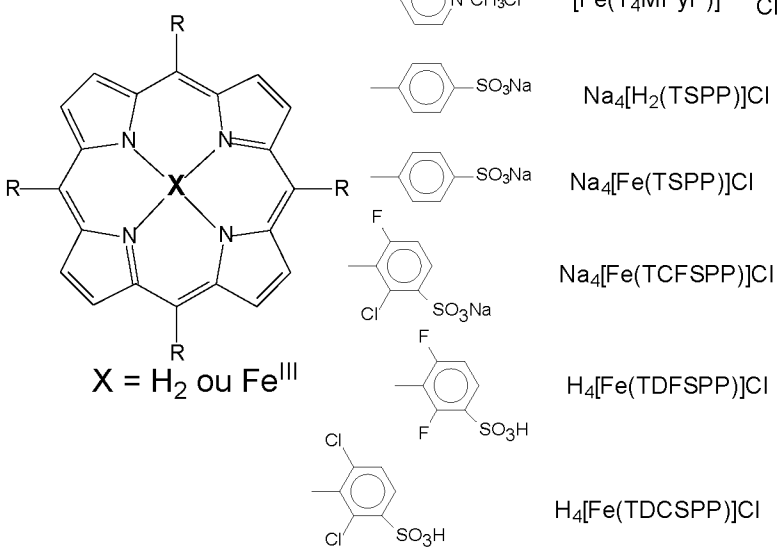


Figura 11 - Estruturas das porfirinas e ferroporfirinas utilizadas neste trabalho.

II.2.2 - Desenvolver condições para a imobilização de metaloporfirinas de segunda geração em suportes inorgânicos (crisotila, sílica fibrosa derivada da crisotila, sílica obtida pelo método sol-gel, hidróxidos duplos lamelares e HDL macroporoso) de tal forma a se obter diferentes arranjos do sistema catalisador/suporte que possam influenciar na atividade catalítica do material final.

II.2.3 - Caracterizar as diferentes ferroporfirinas, antes e após processos de imobilização, nos diferentes suportes por diferentes técnicas de análise.

II.2.4 - Estudo da eficiência catalítica dos compostos obtidos em solução (catálise homogênea) e imobilizados em suportes inorgânicos (catálise heterogênea) frente a reações de oxidação de diferentes substratos orgânicos.

III - REAGENTES, EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS (comuns a todos os capítulos)

III.1 - Reagentes e solventes

Em geral, os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram de grau comercial ou analítico (Merck, Aldrich, Acros Organics, Fluka, Sigma e Vetec) e utilizados sem qualquer tratamento prévio ou tratados quando necessário. Amostras de compostos padrão para cromatrografia (alcoóis, cetonas e epóxidos, de grau espectroscópico) foram adquiridas e usadas como recebidas. Todos os substratos das reações de oxidação foram armazenados a 5 °C e desaerados com argônio antes de serem utilizados. Após o uso, todos os reagentes foram descartados em um recipiente apropriado para posterior tratamento para sua reutilização ou descarte final.

Acetona - Merck.

Acetonitrila (ACN) - Merck. Após confirmação de sua pureza por CG (cromatografia gasosa) (99,9%) foi armazenada em frasco escuro a 5 °C e desaerada antes do uso.

Ácido clorídrico (HCl) - Merck.

Alumina - óxido de alumínio pH básico, tipo E - Merck.

Aminopropiltrietoxisilano - 3-APTS, $NH_2(CH_2)_3Si(CH_2CH_2O)_3$ - Aldrich.

Carbonato de sódio decahidratado ($Na_2CO_3.10H_2O$), (99%) - Acros Organics.

Cicloexano, cicloexanol, cicloexanona, n-octanol - Aldrich. Foram utilizados sem tratamento prévio após terem suas purezas confirmadas por cromatografia gasosa.

Cicloocteno - Aldrich. Foi purificado em coluna cromatográfica preenchida com alumina neutra, para retenção de contaminantes tais como peróxidos, antes da utilização.

Cloreto ferroso trihidratado ($FeCl_2.3H_2O$), (99%) - Aldrich.

Cloreto de alumínio hexahidratado ($AlCl_3.6H_2O$), (99%) - Acros Organics.

Cloreto de zinco ($ZnCl_2$), (99%) - Acros Organics.

Crisotila - fibras de comprimento inferior a 2,0 mm (SAMA7MF) obtida de SAMA S/A - Minerações Associadas em Uruaçu, Goiás, Brasil. O sólido branco de sílica fibrosa desordenada foi obtido pelo tratamento da crisotila com ácido clorídrico a quente, como descrito por F. Wypych e colaboradores [100].

Diclorometano (DCM) - Merck. Pureza determinada por CG (99,9%).

Dodecilsulfato de sódio ($C_{12}H_{23}NaH_2SO_4$), (99%) - Acros Organics.

Estireno (99%) - Acros Organics.

Etanol (95%) - Nuclear.

Glicerina (98%) - Prolabo.

Hidróxido de amônio (25%) - Q. M.

Hidróxido de sódio (NaOH), (97%) - Aldrich.

Iodosilbenzeno (PhIO) - Foi sintetizado em nosso laboratório através da hidrólise alcalina do iodobenzeno diacetato, a partir do método descrito por Sharefkin [164]. A determinação de sua pureza (97%) foi efetuada por titulação iodométrica [165] e o produto estocado a 5 °C sob abrigo da luz.

Iodobenzeno (PhI) - Foi sintetizado em nosso laboratório a partir da anilina com grau de pureza de 87% [166].

Isopropanol (P. A.) - Nuclear.

Metanol (CH_3OH), (99,8%) - Nuclear.

Metanol (grau espectroscópico) - J. T. Baker.

N,N' - Dimetilformamida (DMF), (99,8%) - Nuclear.

Nitrato de alumínio nonahidratado (99%) - Acros Organics.

Nitrato de zinco hexahidratado (98%) - Acros Organics.

Peneiras moleculares - Merck. Utilizadas para secagem de solventes. Foram previamente ativadas em mufla a 300 °C por um período de 3 h e mantidas em dessecador a vácuo até o uso.

Resina de troca iônica (40-120μ - Sephadex SPC-25) - Aldrich.

Tetracloreto de carbono (CCl_4) - Merck.

Tolueno - Synth.

Em todos os procedimentos experimentais utilizou-se somente água desionizada.

III.2 - Obtenção de porfirinas e ferroporfirinas

As porfirinas base livre, de primeira geração, $[H_2(TMPyP)]^{4+}$ e $[H_2(TSPP)]$ foram adquiridas comercialmente (Aldrich) e utilizadas como recebidas. As porfirinas de segunda geração $[H_2(TDFSPP)]$, $[H_2(TCFSPP)]$ e $[H_2(TDCSPP)]$ foram sintetizadas e purificadas em nosso laboratório com base no método descrito por Lindsey [50, 163, 167].

As porfirinas base livre utilizadas neste trabalho foram metaladas com $FeCl_2.3H_2O$, (excesso de 5-10 vezes) no solvente N,N' - Dimetilformamida (DMF) conforme metodologia usual [43, 168, 169]. Todo o processo de metalação foi periodicamente acompanhado por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis e cromatografia em camada delgada.

A purificação das ferroporfirinas obtidas foi efetuada por cromatografia em coluna utilizando-se uma resina trocadora de íons (40-120μ - Sephadex - SPC-25) e como solvente, água desionizada [143].

III.3 - Técnicas experimentais

As análises de difratometria de raios-X (pó) foram realizadas nos difratômetros Shimadzu XRD-6000 (DQUI-UFPR) e Siemens D501 (LMI-CNRS-França), operando a 40 kV e 40 mA (radiação Cu-Kα, λ = 1,5418 Å) e uma velocidade de varredura de 2 e 0,8° min^{-1}, respectivamente, 2-70°, na geometria Bragg-Bretano de θ-2θ. As amostras foram preparadas a partir da disposição do sólido sobre uma placa de vidro na forma de filme.

Espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR) foram obtidos em um espectrofotômetro BIO-RAD, 3500 GX na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} usando pastilhas de KBr. Os espectros foram coletados com uma resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 32 varreduras em média (DQUI-UFPR). Os espectros vibracionais na região do Infravermelho por refletância atenuada (ATR/FTIR) foram obtidos no espectrofotômetro NICOLET, 5700 na faixa de 400 a 4000 cm^{-1}, coletados com uma resolução de 8 cm^{-1} e acumulação de 120 varreduras em média (LMI-CNRS-França).

As medidas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foram realizadas, em amostras sólidas pulverizadas, a 77K (Espectrômetro Bruker ESP300-E, banda X (9,5 GHz) no Laboratório Regional Sul de EPR - DQUI-UFPR).

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foram obtidos em soluções com diferentes solventes ou a partir de emulsões dos sólidos em óleo Nujol, glicerina ou em suspensão de tetracloreto de carbono em espectrofotômetros HP 8452 (DQUI-UFPR) e NICOLET evolution 500 Diode-Array (LMI-CNRS-França).

As medidas de análise elementar foram realizadas na Alemanha, através de um equipamento EUROVECTOR modelo EA 3000 CHNS.

As análises térmicas foram realizadas em um analisador da TA Instruments SDT Q 600 (simultâneo DTA-TGA-DSC), em nitrogênio (vazão 100 mL/min), com taxa de aquecimento 20 ^{o}C/min (na faixa de 25 ^{o}C a 1000 ^{o}C). As análises foram efetuadas na Universidade de Franca - UNIFRAN- SP.

Aa análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram efetuadas em um equipamento JEOL-JEM 1200-100 KV. Uma pequena quantidade de amostra foi suspensa em água, onde foi mergulhada uma pequena grade em cobre (300 mesh), revestida de formvar/carbon. A amostra depositada sobre a grade foi analisada no modo transmissão.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram feitas nos microscópios JEOL 5190 a 15 keV (CASAMIR-CNRS-França) e JEOL JSM-6360LV (CME-UFPR) com uma voltagem de aceleração de 15kV em vácuo de $5x10^{-6}$ torr. As amostras foram metalizadas a vácuo de 0,1 torr.

As análises de granulometria e potencial Zeta foram efetuadas dispersando-se a amostra em água, utilizando-se um equipamento ZETASIZER nano series Nano-ZS (LMI-CNRS-França).

Os produtos obtidos em reações catalíticas foram identificados e quantificados nos cromatógrafos a gás Shimadzu GC-14B (detector de ionização em chama), acoplado ao integrador de áreas e SHIMADZU C-RGA e GC-17A coluna capilar DB-WAX (polietileno glicol), detector de ionização de chama com interface Shimadzu CBM-102, pacote software Class-GC10. Empregou-se uma coluna capilar DB-WAX (J&W Scientific) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μm de espessura do filme (DQUI-UFPR).

III.4 - Processos catalíticos

As atividades catalíticas dos diferentes compostos obtidos foram investigadas em condições de reação adotadas baseando-se nos trabalhos experimentais anteriores realizados em nosso grupo [23, 32, 40, 43]. As reações de oxidação catalisadas por metaloporfirinas (catálise homogênea e heterogênea) foram efetuadas em reatores de vidro de 2,0 mL (Wheaton) equipado com uma barra magnética. Em um experimento padrão, dentro do frasco, o catalisador sólido e o iodosilbenzeno (oxidante) (em proporção molar FePor:PhIO 1:50, 1:100 e 1:500) foram desaerados com argônio por 10 min e suspensos em solvente (diclorometano-acetonitrila 1:1 v/v) previamente desaerado. A mistura foi escolhida, pois, para melhor efeito catalítico, o substrato e o iodosilbenzeno devem ser solúveis ou parcialmente solúveis no meio de reação [43]. Adicionou-se, então, o substrato (cicloocteno, cicloexeno, cicloexano ou heptano), desaerados antes do seu uso, em proporção molar de FePor:substrato igual a 1:1000 ou 1:5000. As reações foram efetuadas variando-se tempos de 1, 3, 6, 12, 24 e 48 h, sob agitação magnética, a temperatura ambiente e ausência de luz. Para interromper a reação foi utilizado o sulfito de sódio, um conhecido inibidor da ação oxidante do iodosilbenzeno.

Os dados que serão apresentados neste trabalho referem-se às médias de três ou mais reações de catálise homogênea ou heterogênea das diferentes ferroporfirinas. Após cada reação os catalisadores foram recuperados para posterior reutilização. Para isto, foram lavados em extrator soxhlet com diferentes solventes (DCM, ACN e MeOH), em torno de 8 h com cada solvente. Após secos foram reutilizados nas mesmas condições da primeira utilização.

CAPÍTULO 1

IMOBILIZAÇÃO DE FERROPORFIRINAS DE SEGUNDA GERAÇÃO EM CRISOTILA PURA (CRIS), CRISOTILA FUNCIONALIZADA (CRIS-3APTS) E SÍLICA FIBROSA FUNCIONALIZADA DERIVADA DA CRISOTILA (SI-3APTS)

1.1 - EXPERIMENTAL

1.1.1 - Funcionalização da crisotila (Cris) com 3-APTS [33]

A crisotila (4,9 g), previamente seca em estufa (12 h, a 65 ºC), foi transferida para um balão de três bocas e suspensa em 70,0 mL de tolueno sob atmosfera de argônio. Ao balão foi adaptado um sistema de refluxo e um agitador mecânico. Após o início do refluxo (~ 60 °C), adicionou-se 81,0 mmol (7,4 mL) de 3-aminopropil-trietoxisilano (3-APTS, o grupo funcionalizante, o que corresponde à proporção molar de 1:1 em relação à quantidade de matéria de crisotila) em intervalos de 1 h, durante 7 h. Após a reação, o produto foi lavado com tolueno, centrifugado e seco em estufa a 65 ºC durante 12 h. **Código: Cris-3APTS**.

1.1.2 - Imobilização das ferroporfirinas [Fe(TDCSPP)], [Fe(TDFSPP)] e [Fe(TCFSPP)] em crisotila funcionalizada (Cris-3APTS) e crisotila (Cris)

A crisotila funcionalizada (Cris-3APTS - 500,0 mg) foi suspensa em 20,0 mL de água desionizada sob agitação magnética. Adicionou-se gotas de HCl 5% até pH = 5,0. Deixou-se sob agitação por aproximadamente 15 minutos. Dissolveu-se cerca de $8{,}0 \times 10^{-6}$ mol da FePor [Fe(TDCSPP)] em 5,0 mL de H_2O desionizada (cerca de $1{,}6 \times 10^{-3}$ mol/L) a qual foi adicionada aos poucos ao balão contendo a suspensão da Cris-3APTS acidificada. Após o término da adição da FePor, a suspensão foi deixada em refluxo por 5 h a uma temperatura em torno de 100 °C. Procedimento semelhante foi utilizado para a imobilização das ferroporfirinas [Fe(TCFSPP)] e [Fe(TDFSPP)].

A imobilização das ferroporfirinas [Fe(TDCSPP], [Fe(TDFSPP] e [Fe(TCFSPP)] em crisotila pura (Cris) foi efetuada da mesma forma, porém, sem adição de ácido.

Os sólidos foram deixados em repouso na solução mãe por dois dias na geladeira. Posteriormente, foram lavados com água desionizada e centrifugados a 3500 rpm. Os sólidos obtidos, de cor verde-clara, foram secos em estufa a 70 °C. **Códigos: (1) [Fe(TDCSPP)]-Cris-3APTS**; **(2) [Fe(TCFSPP)]-Cris-3APTS**; **(3)**

[Fe(TDFSPP)]-Cris-3APTS; **(4) [Fe(TDCSPP)]-Cris**; **(5) [Fe(TDFSPP)]-Cris** e **(6) [Fe(TCFSPP)]-Cris**.

As concentrações das ferroporfirinas nos suportes Cris e Cris-3APTS, após término do processo de imobilização, foram determinadas utilizando-se a espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis e o conhecimento da absortividade molar das espécies ferroporfirinicas nos solventes em estudo, a partir da comparação das concentrações de ferroporfirinas nas soluções iniciais e finais. As soluções finais foram obtidas a partir da avolumação de todos os extratos obtidos nos processos de lavagem.

Os sólidos obtidos foram caracterizados por difratometria de raios-X (pó) (PXRD), espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e vibracional na região do infravermelho (FTIR), ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

1.1.3 - Obtenção de sílica fibrosa derivada da crisotila e sua funcionalização com 3-APTS

A crisotila sólida foi lixiviada com ácido clorídrico (37%), a quente, por metodologia usual [100, 102], resultando em uma sílica fibrosa desordenada e de alta pureza.

A sílica resultante do processo de lixívia da crisotila (702,0 mg) foi ativada sob vácuo e aquecimento (100 ºC) por aproximadamente 8 h e posteriormente, funcionalizada conforme método descrito acima [33]. Utilizou-se 4,5 mL de 3-APTS e o sistema foi mantido nessas condições por 10 h. Após reação, o sólido foi lavado com tolueno, etanol e água desionizada e seco em estufa a 70 °C. **Código: Si-3APTS.**

1.1.4 - Imobilização das ferroporfirinas [Fe(TCFSPP)] e [Fe(TDFSPP)] em sílica fibrosa funcionalizada derivada da crisotila (Si-3APTS)

A imobilização da [Fe(TCFSPP)] foi efetuada suspendendo-se a sílica (500,0 mg) em 20,0 mL de água desionizada sob agitação. Acidificou-se a suspensão com

HCl (1,0%) até pH ~ 5,0-6,0. Deixou-se sob agitação por 15 min. Dissolveu-se a ferroporfirina ($7,6x10^{-6}$ mol) em 5,0 mL de H_2O desionizada ($1,5x10^{-3}$ mol/L) e a solução foi adicionada aos poucos ao sistema contendo sílica. A suspensão foi mantida por 5 h sob refluxo a 100-110 °C e deixada em repouso por 15 h (em geladeira). Posteriormente, o sólido verde obtido foi centrifugado (10 min a 3000 rpm), lavado com água (repetidas vezes) e seco em estufa a 70 °C. **Código: [Fe(TCFSPP)]-Si-3APTS**.

Da mesma forma, a ferroporfirina [Fe(TDFSPP)], $1,2x10^{-5}$ mols ($2,4x10^{-3}$ mol/L), foi imobilizada em sílica (500,0 mg), mantendo-se o refluxo por 5,5 h. **Código: [Fe(TDFSPP]-Si-3APTS**.

Os sólidos obtidos foram caracterizados por difratometria de raios-X (pó) (PXRD), ressonância paramagnética eletrônica (EPR), espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e vibracional na região do infravermelho (FTIR), análise elementar e análise térmica (TG/DTA).

1.2 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

1.2.1 - Funcionalização da crisotila e imobilização das ferroporfirinas [Fe(TDCSPP)], [Fe(TDFSPP)] e [Fe(TCFSPP)]

O processo de modificação da superfície da sílica ou outros materiais como a crisotila, denominado organofuncionalização, tem sido bastante utilizado para modificação de superfícies [23, 32, 33, 101, 170-172]. Tal processo consiste na reação dos grupos silanóis da superfície do material com um alcoxisilano. O agente funcionalizante pode ser quimicamente representado por $(RO)_3Si(CH_2)_3X$, sendo R um radical alquila e X representa uma função orgânica do tipo NH_2, $NH(CH_2)_2NH_2$, Cl, NCO, SH, entre outros [101].

A aplicabilidade dos silanos é determinada pela reatividade dos grupos situados no extremo da cadeia orgânica. Eles reagem facilmente com substratos hidroxilados, formando uma ligação covalente entre as moléculas do silano e a superfície hidroxilada de um suporte, com eliminação do correspondente álcool.

A crisotila pode sofrer funcionalização de um ou mais grupos hidroxila. Neste trabalho, a crisotila foi quimicamente modificada com o agente funcionalizante 3-aminopropiltrietoxisilano (3-APTS). O produto da reação foi caracterizado por análise química elementar de CHN (Tabela 2). O resultado da análise de CHN mostrou que a estrutura que mais se aproxima dos valores experimentais é dada pela seguinte fórmula molecular: $Mg_3Si_2O_5(OH)_2O_2SiOEt(CH_2)_3NH_2$.

A imobilização das ferroporfirinas na crisotila antes e após processo de funcionalização foi efetuada baseada na prévia experiência do nosso grupo de trabalho utilizando metaloporfirinas neutras, catiônicas e aniônicas através da adaptação de métodos descritos [5, 14, 173], sendo que modificações aos métodos foram introduzidas em função das diferentes metaloporfirinas utilizadas.

Obteve-se as seguintes concentrações de ferroporfirinas por grama de sólido:

[**Fe(TDCSPP)]-Cris** = $1,56x10^{-5}$ mol/g.

[**Fe(TDCSPP)]-Cris-3APTS** = $1,53x10^{-5}$ mol/g.

[**Fe(TDFSPP)]-Cris** = $2,39x10^{-5}$ mol/g.

[**Fe(TDFSPP)]-Cris-3APTS** = $2,94x10^{-5}$ mol/g.

[**Fe(TCFSPP)]-Cris** = $2,37x10^{-5}$ mol/g.

[**Fe(TCFSPP)]-Cris-3APTS** = 2,55x10^{-5} mol/g.

1.2.2 - Funcionalização da sílica fibrosa derivada da crisotila e imobilização das ferroporfirinas [Fe(TCFSPP)] e [Fe(TDFSPP)]

A sílica gel é um típico exemplo de polímero inorgânico que apresenta grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior e uma grande população de grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície [32, 33, 101, 171].

Existe uma desigualdade na distribuição da densidade eletrônica dos grupos Si-OH, fazendo com que estes possuam um comportamento ácido (conhecido como ácido de Brönsted) [171]. Como a reatividade da sílica é determinada pelos sítios ácidos da superfície, é importante que os grupos silanóis estejam livres de quaisquer interações. Por isso, faz-se necessário ativar a superfície da sílica, aquecendo-a a uma temperatura em torno de 100 °C (temperaturas superiores podem promover desidratação da sílica). Tal processo permite a eliminação de água adsorvida na superfície (por interações do tipo van der Waals), tornando o material mais reativo [171].

A partir do processo de lixívia da crisotila, onde ocorre a perda da folha octaédrica, e conseqüentemente o magnésio da estrutura, obtém-se uma sílica fibrosa, hidroxilada e altamente desordenada (Figura 12).

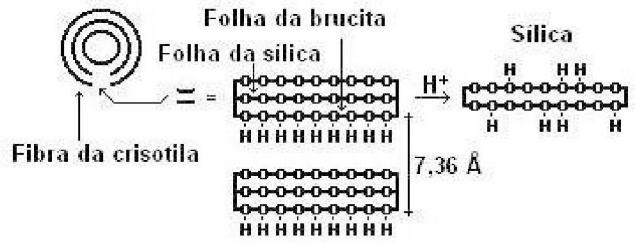


Figura 12 - Representação esquemática do processo de lixiviação da crisotila e obtenção da sílica fibrosa derivada [100].

Neste trabalho, a sílica foi quimicamente modificada com o agente funcionalizante 3-aminopropiltrietoxisilano (3-APTS) e depois utilizada como suporte para imobilização de ferroporfirinas, conforme representações esquematizadas (Figuras 13 e 14).

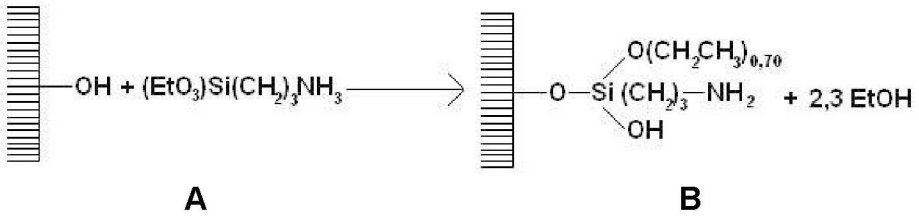


Figura 13 - Funcionalização da sílica fibrosa com o grupo 3-APTS: sílica **(A)** e sílica funcionalizada **(B)**.

Espera-se que a amina terminal do grupo 3-APTS tenha sido protonada com HCl diluído (pH~5-6) para tornar possível a interação do suporte com a ferroporfirina aniônica.

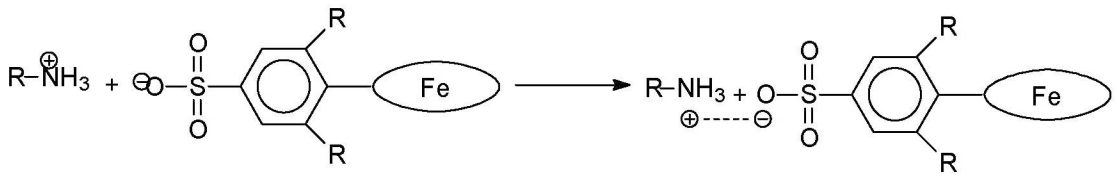


Figura 14 - Reação esquemática da imobilização de ferroporfirina em Si-3APTS.

Neste processo, foram obtidos os sólidos [**Fe(TCFSPP)]-Si-3APTS** ($1,33x10^{-5}$mol/g) e [**Fe(TDFSPP)]-Si-3APTS** ($2,28x10^{-5}$mol/g).

1.2.3 - Caracterizações

1.2.3.1 - Difratometria de raios-X (pó) (PXRD)

Na Figura 15 estão apresentados os resultados da análise de difratometria de raios-X (pó) dos sólidos crisotila antes e após processo de funcionalização e os respectivos materiais obtidos após imobilização das ferroporfirinas usadas neste estudo.

Os resultados das análises para os sólidos denominados de [Fe(TDCSPP)]-Cris e [Fe(TDCSPP)]-Cris-3APTS foram semelhantes e portanto não são apresentados.

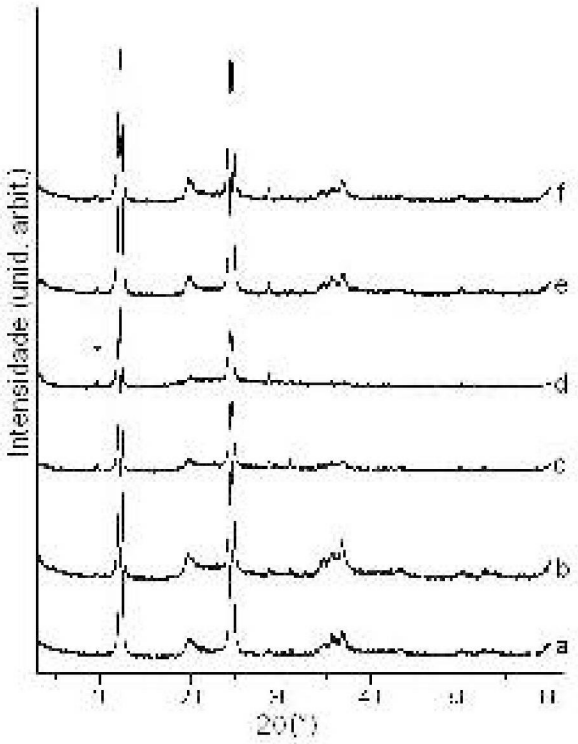


Figura 15 - Difração de raios-X (pó): crisotila, Cris (a); Cris-3APTS (b); [Fe(TCFSPP)]-Cris (c); [Fe(TCFSPP)]-Cris-3APTS (d); [Fe(TDFSPP)]-Cris (e) e [Fe(TDFSPP)]-Cris-3APTS (f). * = talco, contaminante da crisotila.

Em todos os casos, foram observados nos difratogramas de raios-X picos de difração característicos da crisotila. O pico de difração posicionado em 11,5 graus (2θ) corresponde ao espaçamento basal de 7,36 Å, encontrado na crisotila [23, 100, 101, 174, 175].

Como esperado para os fenômenos superficiais de funcionalização e imobilização, estes não interferem na cristalinidade do suporte. A crisotila possui uma morfologia em forma de nanotubos concêntricos, com grupos hidroxilas dispostos na superfície externa. Esta característica facilita a modificação da superfície deste suporte por diferentes espécies químicas [20, 102, 175]. Embora os tubos possuam um diâmetro interno de 20-50 Å [20] e as metaloporfirinas em torno de 15 Å [176], espera-se que estes ânions liguem-se na superfície do material, que

após processo de funcionalização com o grupo 3-APTS e protonação do grupo amino (Figura 14), deve possuir cargas positivas.

Para todos os sólidos obtidos, observou-se um pico de difração posicionado em 9,5 graus (2θ), atribuído a uma pequena contaminação do suporte, com talco [100, 175].

A crisotila lixiviada (sílica fibrosa desordenada) é um material amorfo e devido a sua morfologia fibrosa foi denominada de sílica fibrosa desordenada. Em todos os casos, foram observados difratogramas de raios-X típicos de amostras amorfas [32, 173, 175] (Figuras não apresentadas).

1.2.3.2 - Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

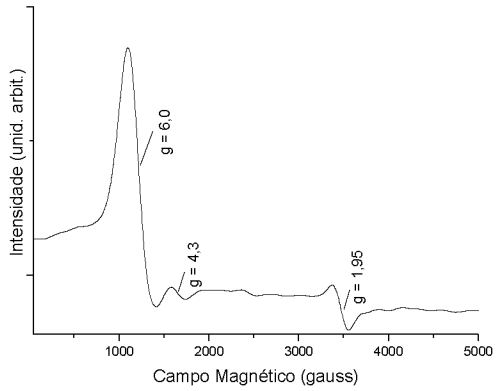
Grande parte dos complexos de ferro (III) em sistemas porfirínicos possui simetria axial devido ao ligante macrocíclico. Tais complexos, freqüentemente são pentacoordenados com ferro localizado um pouco acima do plano porfirínico, com simetria C_{4V}. Um típico espectro de EPR de ferroporfirinas de spin alto exibe dois sinais denominados de $g_{\perp} = 6,0$ e de $g_{//} = 2,0$ referente à simetria axial e um sinal em $g = 4,3$, relacionado à simetria rômbica [43, 177].

O espectro de EPR da ferroporfirina [Fe(TCFSPP)] (sólido, a 77 K) mostra um sinal com g = 6,0 (próximo a 1000-1200 gauss), típico dos complexos de ferro(III)porfirina spin alto com S = 5/2 [36, 43, 177] (Figura 16 A). Para a sílica fibrosa derivada da crisotila antes e após funcionalização [Figura 16 B (a) e (b), respectivamente] o sólido mostra um sinal referente a uma pequena contaminação por íons de ferro (III) spin alto, em simetria rômbica (g = 4,3 - próximo de 1500 gauss).

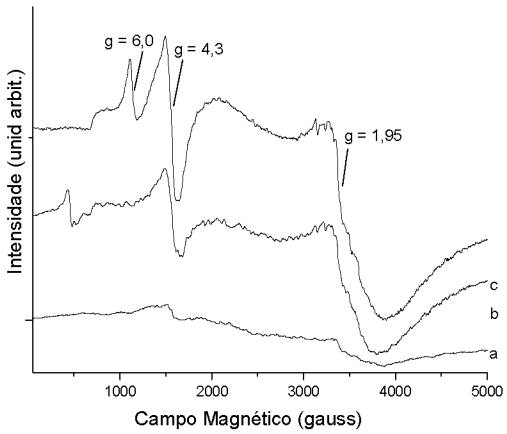
A presença de sinal de EPR típico de ferro(III)porfirinas no sólido [Fe(TCFSPP)]-Si-3APTS [Figura 16 B (c)] confirma que durante o processo de imobilização não ocorre desmetalação [38, 39]. Os sinais de g = 6,0 e g = 4,3 observados são um indicativo da presença da [Fe(TCFSPP)] no suporte Si-3APTS.

Os resultados de EPR para a fase [Fe(TDFSPP)]-Si-3APTS mostraram sinais semelhantes aos observados para a [Fe(TCFSPP)]-Si-3APTS (Figura não apresentada).

Os espectros das FePor/Si-3APTS indicam que o processo de imobilização causou alguma distorção da molécula que é caracterizada pela presença do sinal g = 4,3 gauss.



A



B

Figura 16 - Espectros de EPR (sólidos, 77K) **(A)**: [Fe(TCFSPP)]; **(B)**: sílica fibrosa desordenada (a); Si-3APTS (b) e [Fe(TCFSPP)]-Si-3APTS (c).

A presença de cargas negativas nas ferroporfirinas sugere que estas podem ser imobilizadas na superfície da sílica por interações eletrostáticas entre os grupos terminais amino, carregados positivamente, provenientes da protonação dos grupos funcionalizantes -NH_2 do 3-APTS e dos grupos sulfonato carregados negativamente proveniente do anel porfirínico. Neste caso, o meio ácido é necessário para o processo de imobilização. Por outro lado, a interação coordenativa entre grupos amino terminais e o complexo ferroporfirínico também é possível, uma vez que se observa imobilização na ausência do ácido. Nos dois casos, a distorção do anel

porfirínico é esperada e o sinal de g = 4,3 referente ao Fe (III) spin alto, simetria rômbica, foi observado [50].

A técnica de EPR não foi conclusiva na detecção da presença das ferroporfirinas nos suportes Cris e Cris-3APTS. Este fato deve-se à presença de ferro (III) estrutural já no suporte inorgânico. Tal presença é evidenciada pelos sinais de ferro (III) spin alto em g = 8,0, g = 6,0 e g = 4,3 (espectros não apresentados) que coincidem com os sinais do complexo. Porém, esta contaminação não interfere no desempenho catalítico, isso foi observado em reações de oxidação com a crisotila na presença e ausência do catalisador.

1.2.3.3 - Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A Espectroscopia Eletrônica na Região do UV-Vis foi utilizada para caracterizar os macrociclos porfirínicos imobilizados. Seus espectros são característicos e podem servir de identificação para essas moléculas. Os espectros apresentam bandas intensas asociadas a transições eletrônicas entre os níveis energéticos $\pi \rightarrow \pi^*$, situadas entre 380 e 700 nm (banda Soret, região de 380-450 nm e bandas Q, região do visível, entre 450-700 nm) [42, 43].

A presença das ferroporfirinas nos sólidos FePor/Cris e FePor/Cris-3APTS foram confirmadas pela espectroscopia no UV-Vis (emulsão em óleo Nujol, Figura 17).

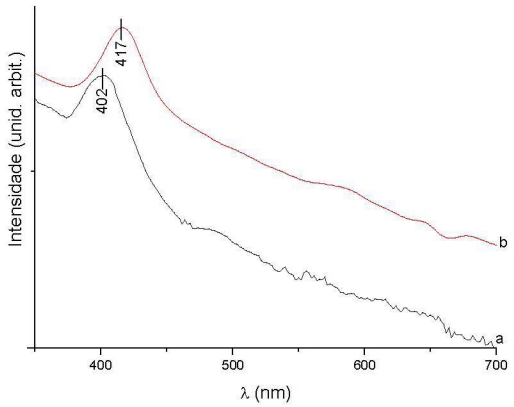


Figura 17 - Espectros de UV-Vis (emulsão de óleo Nujol) [Fe(TCFSPP)] (a) e [Fe(TCFSPP)]-Cris-3APTS (b).

As análises sugerem que não há desmetalação da metaloporfirina, caracterizada por deslocamentos da banda Soret para região de menor comprimento de onda que são associados a uma significante quantidade de porfirina base livre [32, 48-50] com significante troca de íons ferro (III) com o suporte [32].

A banda Soret (λ_{Soret} = 417 nm) para [Fe(TCFSPP)]-Cris-3APTS [Figura 17 (b)] foi deslocada para a região de maior comprimento de onda quando comparada com a ferroporfirina analisada antes de ser imobilizada, [Fe(TCFSPP)], λ_{Soret} = 402 nm [Figura 17 (a)]. Para os demais sólidos obtidos o mesmo comportamento foi observado: **(1)** [Fe(TCFSPP)]-Cris, λ_{Soret} = 417 nm e [Fe(TCFSPP)]-Si-3APTS, λ_{Soret} = 412 nm. **(2)** [Fe(TDFSPP)]-Cris e [Fe(TDFSPP)]-Cris-3APTS, λ_{Soret} = 411 nm; [Fe(TDFSPP)]-Si-3APTS, λ_{Soret} = 412 nm e [Fe(TDFSPP)], λ_{Soret} = 406 nm. **(3)** [Fe(TDCSPP)]-Cris e [Fe(TDCSPP)]-Cris-3APTS, λ_{Soret} = 414 nm e [Fe(TDCSPP)], λ_{Soret} = 404 nm (Figuras não apresentadas).

Um comportamento semelhante foi observado anteriormente [43], quando metaloporfirinas foram imobilizadas em diferentes suportes [32, 38, 45, 48-50, 178]. Este comportamento é atribuído ao impedimento estérico causado pelo suporte, que modifica substancialmente a estrutura da ferroporfirina, causando sua distorção [178].

As bandas características observadas a partir da análise dos sólidos por essa técnica (Figura 17) e para os demais compostos obtidos indicaram a presença de ferroporfirina no suporte. Portanto, há um forte indicativo de que houve imobilização do catalisador e este ficou retido no suporte, visto que não foi removido nos processos de lavagem em extrator soxhlet.

1.2.3.4 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

A Figura 18 apresenta espectros de FTIR da crisotila, Cris [18 (a)], crisotila funcionalizada com 3-APTS [18 (b)], e dos sólidos obtidos a partir da imobilização de ferroporfirinas nestes suportes [Figura 18 (c-f)]. A título de comparação, também são apresentados os espectros FTIR das ferroporfirinas efetuados antes do processo de imobilização: [Fe(TDFSPP)] e [Fe(TCFSPP)] (Figura 18 (g) e (h), respectivamente).

A principal característica do espectro da crisotila [Figura 18 (a)] é a presença das bandas em 3686 e 3644 cm^{-1}, atribuídas à típica vibração da ligação Mg-OH da superfície interna da crisotila, ligada à camada estrutural inorgânica [100, 101]. As bandas largas em 3451 e 1630 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de moléculas de água ligadas à estrutura. A presença das bandas em 1076, 1024 e 955 cm^{-1} podem ser coletivamente atribuídas às vibrações de estiramento simétrico das ligações Si-O-Si e Si-O [101]. A banda em 610 cm^{-1} foi atribuída a vibrações internas Mg-O.

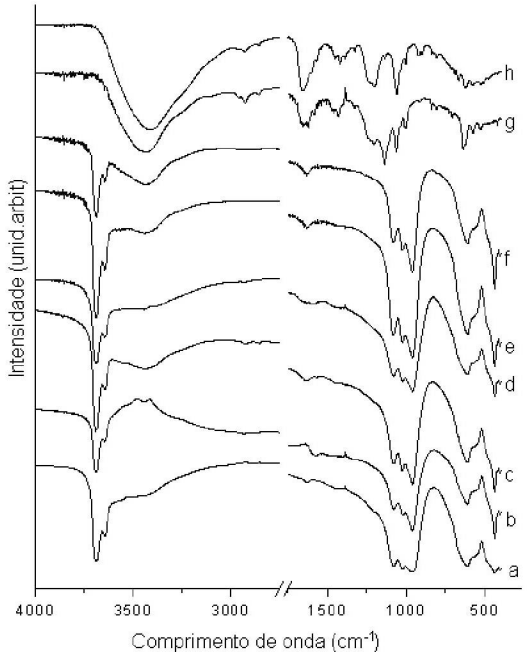


Figura 18 - Espectros de FTIR da crisotila, Cris (a); Cris-3APTS (b); [Fe(TCFSPP)]-Cris (c); [Fe(TCFSPP)]-Cris-3APTS (d); [Fe(TDFSPP)-Cris (e) e [Fe(TDFSPP)]-Cris-3APTS (f) e das ferroporfirinas (Fe(TDFSPP)] (g) e [Fe(TCFSPP)] (h).

Para a crisotila funcionalizada [Figura 18 (b)] esperava-se observar uma banda em 2928 cm^{-1}, referente aos modos vibracionais típicos de estiramento da ligação C-H, a qual caracterizaria a reação do agente funcionalizador com a superfície da crisotila. Devido à ausência desta banda pronunciada no espectro obtido supõe-se, portanto, que pouca quantidade de porção orgânica resultante da funcionalização com 3-APTS está presente na crisotila e também, provavelmente durante o processo de imobilização da ferroporfirina, houve lixívia de grande parte

dos grupos funcionais do silano da superfície da crisotila, visto que esse processo pode ocorrer parcialmente em meio aquoso.

Os espectros de FTIR dos sólidos obtidos após processos de imobilização [Fe(TCFSPP)]-Cris, [Fe(TCFSPP)]-Cris-3APTS, [Fe(TDFSPP)-Cris e [Fe(TDFSPP)]-Cris-3APTS (Figura 18 (c-f), respectivamente) apresentam as bandas características do suporte crisotila. As bandas características das ferroporfirinas na região de 1600-1370 cm^{-1}, referentes a vibrações das ligações νC=C e νC=N; região de 1200-1020 cm^{-1}, típicas de vibrações simétricas e assimétricas νS-C(ϕ) dos grupos fenila presentes em todos os grupamentos (ϕ)C-SO_3 ou na região de 720-640 cm^{-1}, ligações C-H [42, 137, 179] não foram observadas devido a grande intensidade das bandas do suporte e da baixa concentração dos complexos na matriz [43] (da ordem de 10^{-5} mol de FePor/g crisotila).

Para os sistemas FePor/Si-3APTS, a espectroscopia FTIR foi utilizada como uma ferramenta para obter informações da região dos grupos silanóis na superfície da sílica fibrosa desordenada (Figura 19).

A principal característica do espectro da sílica fibrosa desordenada é a completa ausência das bandas em 3686 e 3644 cm^{-1}, atribuídas à vibração típica da ligação Mg-OH da superfície interna da crisotila, ligada à lamela estrutural inorgânica [100, 101]. As bandas largas em 3447 e 1640 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento dos átomos de hidrogênio ligados aos grupos silanóis e a moléculas de água presentes na estrutura. A banda larga em 1088 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de estiramento simétrico da ligação Si-O-Si [101]. O espectro relacionado ao precursor da sílica apresenta uma banda em 955 cm^{-1} [Figura 19 (a)] que foi atribuída à vibração da ligação Si-OH e a banda existente 463 cm^{-1}, associada à deformação Si-O.

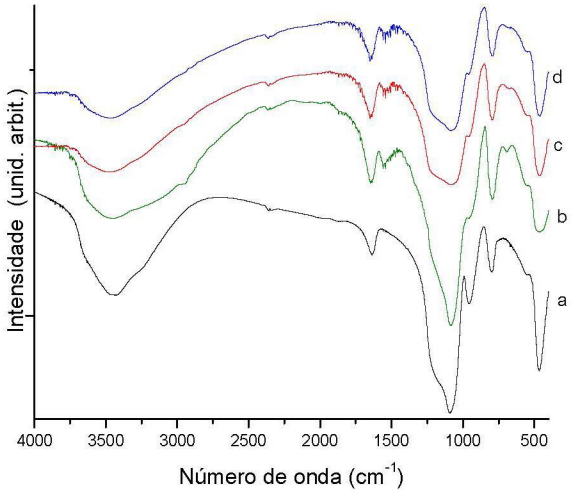


Figura 19 - Espectros de FTIR da sílica fibrosa derivada da crisotila, Si (a); Si-3APTS (b); [Fe(TDFSPP)]-Si-3APTS (c) e [Fe(TCFSPP)]-Si-3APTS (d).

No espectro da sílica modificada pelo grupo funcionalizante 3-APTS [Figura 19 (b)] foi observada a redução da intensidade da banda em 955 cm^{-1} e a presença de pequenas bandas na região de 2800-3000 cm^{-1}, atribuídas aos modos típicos de estiramento da ligação C-H, ambas, caracterizando a efetiva reação do agente organofuncional à superfície da sílica hidratada.

A Figura 19 (c) e 19 (d) apresenta, respectivamente, os espectros dos sólidos [Fe(TDFSPP)]-Si-3APTS e [Fe(TCFSPP)]-Si-3APTS. As bandas características das ferroporfirinas não são observadas, provavelmente devido a sua baixa concentração na matriz [43] (da ordem de 10^{-5} mol de FePor/g sílica).

1.2.3.5 - Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As análises da morfologia dos sólidos com crisotila obtidos neste trabalho utilizando a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (Figura 20) mostram partículas com estrutura tubular fibrosa, indicando, portanto, que o suporte não sofre alterações morfológicas [100] significativas quando utilizado como suporte [23]. Imagens em maior resolução [Figura 20 (c) e (d)] apresentam uma superfície rugosa, atribuída aos processos de funcionalização e imobilização [23]. Para os sólidos

[Fe(TDFSPP)]-Cris-3APTS e [Fe(TDFSPP)]-Cris, resultados semelhantes foram obtidos (Figura não apresentada).

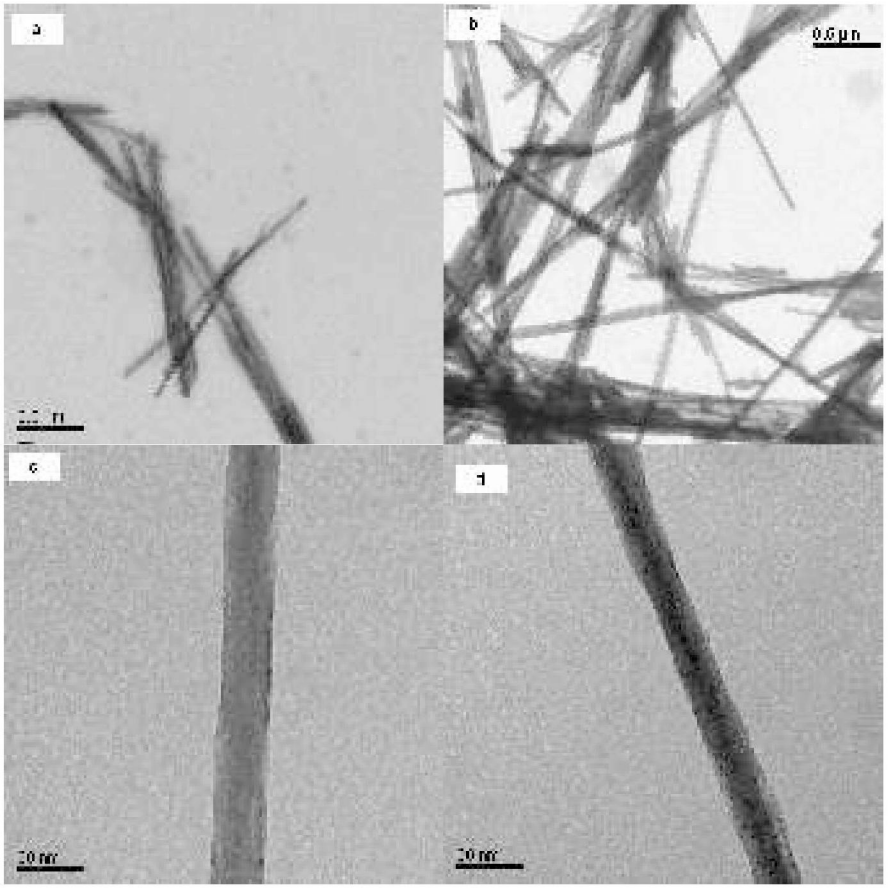


Figura 20 - Imagens de TEM dos sólidos [Fe(TCFSPP)]-Cris-3APTS (a) e (c) e [Fe(TCFSPP)]-Cris (b) e (d).

1.2.3.6 - Análise elementar

Outra ferramenta utilizada para caracterização dos sistemas FePor/Si-3APTS foi a análise elementar de CHN. Os resultados de tal análise apresentaram para a sílica valores coerentes com os valores calculados. A sílica derivada da crisotila apresentou cerca de 50% de átomos de silício ligados aos grupos hidróxidos ($SiO_{1,75}(OH)_{0,5}$) [100, 175]. De acordo com a Tabela 2, após a reação de funcionalização, os valores da análise química sugerem que cerca de 25% dos grupos hidróxidos reagiram com o grupo 3-APTS. Sendo assim uma proporção

adequada de átomos de silício em relação a grupos hidroxila seria 1,7 OH e 0,3 de grupos etóxido (correspondendo a 1 ligação na superfície da sílica) [23, 101]. Após a adição do ácido e da imobilização da ferroporfirina, uma hidrólise parcial ocorreu e apenas 0,2% de ferroporfirinas ficaram retidas no suporte. Tais resultados foram obtidos a partir de cálculos da razão C/N, comparando-se ao resultado (C/N) obtido na análise (Tabela 2).

Tabela 2 - Porcentagens de Hidrogênio (H), Carbono (C) e Nitrogênio (N), razão C/N observada e calculada nas amostras.

Amostra	Observado				Calculado
	C (%)	N (%)	H (%)	C/N	C/N
Sílica (Si)	0,10	0	1,48	0	0
Si-3APTS	6,80	2,21	2,06	3,08	3,09
[Fe(TCFSPP)]-Si-3APTS	5,04	1,70	1,67	2,97	2,72

1.2.3.7 - Análise térmica (TG/DTA)

As curvas obtidas na análise térmica [termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA)] dos sólidos referentes à crisotila estão mostradas na Figura 21.

Medidas de análise térmica (TG/DTA) foram efetuadas com intuito de se obter informações sobre a estabilidade térmica do grupo orgânico 3-aminopropiltrietoxisilano funcionalizado na crisotila. Além disso, através da análise dos resultados pode-se avaliar a percentagem de perda de massa causada tanto pelo grupo funcionalizante como pelo complexo ferroporfirínico e consequentemente, as relações de massa que estes grupos guardam com o suporte, conforme apresentado na Tabela 3.

A crisotila pura (Figura 21 A) apresentou uma curva de TG com perda de massa de 1,46% entre 0 e 200 ºC, correspondente à perda de umidade e outros solventes adsorvidos/absorvidos. Na faixa de temperatura de 200-820 °C foi observada uma perda de massa de 11,38% (cálculo baseado no material seco), atribuída à desidroxilação da estrutura de crisotila (semelhante ao valor teórico esperado,13%) [100].

O pico exotérmico observado em 820 ºC na curva de DTA (Figura 21 A) é atribuído à cristalização do Mg_2SiO_4 [100].

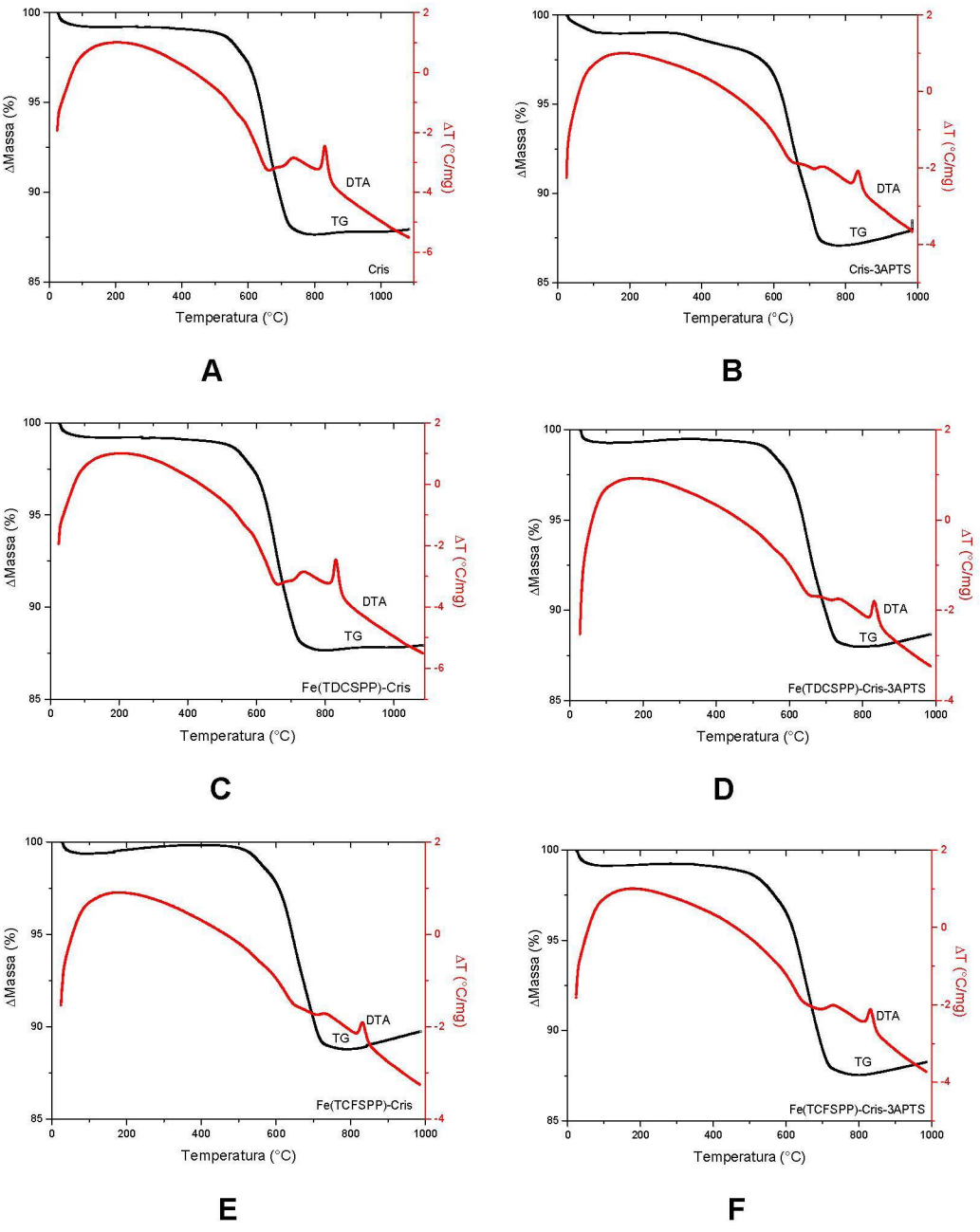


Figura 21 - Curvas de análise térmica (TG e DTA) para Cris **(A)**; Cris-3APTS **(B)**; [Fe(TDCSPP)]-Cris **(C)**; [Fe(TDCSPP)]-Cris-3APTS **(D)**; [Fe(TCFSPP)]-Cris **(E)** e [Fe(TCFSPP)]Cris-3APTS **(F)**.

A crisotila modificada com o grupo orgânico 3-APTS [Cris-3APTS - Figura 21 (b)] apresentou perfil semelhante à crisotila natural [Figura 21 (a)]. Observou-se

perdas de massa de 1,05% entre 0 e 180 ºC, referente à perda de umidade, 11,74% entre 180 e 790 ºC devido a desidroxilação e um pico exotérmico na curva de DTA em 830 ºC, referente à cristalização do material. Acredita-se que a diferença de perda de massa entre a crisotila antes e após o processo de funcionalização (0,36%) corresponde a moléculas do grupo 3-APTS.

Tabela 3 - Resultados obtidos na análise térmica dos sólidos com crisotila.

Amostra	Faixa de T (ºC)	Atribuição	Perda de massa (%)
Cris	0 - 200	perda de umidade	1,46
	200 - 820	perda de OH	11,38
Cris-3APTS	0 - 180	perda de umidade	1,05
	180 - 790	perda OH e 3-APTS	11,74
[Fe(TDCSPP)]-Cris	0 - 160	perda de umidade	0,81
	160 - 800	perda OH	11,49
[Fe(TDCSPP)]-Cris-3APTS	0 - 120	perda de umidade	0,93
	120 - 800	perda OH e 3-APTS	10,96
[Fe(TCFSPP)]-Cris	0 - 100	perda de umidade	0,63
	100 - 790	perda OH	10,52
[Fe(TCFSPP)]-Cris-3APTS	0 - 130	perda de umidade	0,86
	130 - 800	perda OH e 3-APTS	11,49

A decomposição do grupo organo-funcional 3-APTS ocorre em torno de 400 ºC [171], porém, o processo não ficou bem definido (Figura 21), mas diferenças claras são observadas no perfil de cada gráfico nessa região. Para os sólidos contendo ferroporfirinas imobilizadas [Figura 21 (c), (d) (e) e (f)], os perfis e os valores obtidos são bastante semelhantes aos discutidos acima (Tabela 3). A baixa concentração das ferroporfirinas nos suportes (10^{-5} mol FePor/g suporte) parece não influenciar expressivamente na percentagem de massa perdida nos sólidos.

Em todos os casos, na região de 800 ºC, observou-se um pequeno ganho de massa, quando o contrário deveria acontecer. Esse fenômeno pode estar associado, por exemplo, ao efeito da densidade do ar, o qual pode ter sua densidade reduzida a

elevadas temperaturas, fator esse que não foi compensado pela curva de calibração do equipamento.

1.2.4 - Estudos catalíticos

1.2.4.1 - Estudo da atividade catalítica dos sólidos obtidos pela imobilização de ferroporfirinas em Cris e Cris-3APTS

As ferroporfirinas [Fe(TDFSPP)], [Fe(TDCSPP)] e [Fe(TCFSPP)] e os sólidos obtidos a partir de processos de imobilização, [Fe(TDFSPP)]-Cris; [Fe(TDFSPP)]-Cris-3APTS; [Fe(TDCSPP)]-Cris; [Fe(TDCSPP)]-Cris-3APTS; (Fe(TCFSPP)]-Cris e [Fe(TCFSPP)]-Cris-3APTS foram inicialmente investigados como catalisadores de reações de oxidação do cicloocteno (Tabela 4).

Tabela 4 - Oxidação do cicloocteno por PhIO catalisada pelas ferroporfirinas [Fe(TDFSPP)], [Fe(TDCSPP)] e [Fe(TCFSPP)] em solução (catálise homogênea) ou imobilizadas (catálise heterogênea)[a].

Catalisador	Reação (n°)	Ciclooctenóxido (%)[c]
[Fe(TDFSPP)][b]	1	76
[Fe(TDFSPP)]-Cris	2	78
[Fe(TDFSPP)]-Cris-3APTS	3	87
[Fe(TDCSPP)][b]	4	72
[Fe(TDCSPP)]-Cris	5	61
[Fe(TDCSPP)]-Cris-3APTS	6	55
[Fe(TCFSPP)][b]	7	76
[Fe(TCFSPP)]-Cris	8	100
[Fe(TCFSPP)]-Cris-3APTS	9	89

[a]Condições típicas de reação: atmosfera de argônio; proporção em quantidade de matéria de catalisador:PhIO:cicloocteno (1:50:5000); mistura de solventes DCM:ACN (1:1, v/v); temperatura ambiente. [b]Catálise homogênea, efetuada nas mesmas condições que a catálise heterogênea. [c]ciclooctenóxido - rendimentos baseados no PhIO inicial, obtidos após 1h de reação.

Em geral, rendimentos superiores a 50% para a produção de ciclooctenóxido tanto na catálise homogênea (reações 1, 4 e 7 - Tabela 4) quanto na heterogênea (reações 2, 3, 5, 6, 8 e 9 - Tabela 4) foram obtidos. Observa-se também que, para o caso das ferroporfirinas [Fe(TDFSPP)] e [Fe(TCFSPP)], quando imobilizadas (catálise heterogênea) os rendimentos catalíticos são superiores (reações 2-3 e 8-9 - Tabela 4) se comparados às reações realizadas com as ferroporfirinas em solução (catálise homogênea, reações 1 e 7- Tabela 4).

Os resultados expressos na Tabela 4 indicam que as ferroporfirinas imobilizadas nos suportes inorgânicos (crisotila ou crisotila funcionalizada) não devem sofrer processos de desativação como, por exemplo, bloqueio do acesso dos reagentes ao sítio catalítico ou ainda, coordenação axial de partes do suportes ao ferro que dificultaria a formação da espécie ativa na catálise, através da interação axial do iodosilbenzeno ao centro de ferro.

Sendo as ferroporfirinas ativas na oxidação do cicloocteno, partiu-se para a utilização do substrato pouco reativo, o cicloexano. Este substrato é bastante útil e freqüentemente submetido à oxidação com ferro(III)porfirinas por iodosilbenzeno (PhIO) [23, 26, 27, 35, 38]. A utilização deste substrato tem por objetivo a observação não só da eficiência catalítica dos compostos, mas também a existência de seletividade para algum produto, visto que, majoritariamente observa-se nesta reação catalítica a produção de cicloexanol e a cicloexanona. Os resultados de catálise estão apresentados nas Tabelas 5 a 7.

Foram observados para as ferroporfirinas, [Fe(TDFSPP)] e [Fe(TDCSPP)], que a imobilização nos suportes favoreceu a catálise de oxidação de cicloexano (resultados de catálise homogênea, reação 10 - Tabela 6 e reação 17 - Tabela 7 comparados com a catálise heterogênea, reações 12, 15, 19 e 22 - Tabelas 6 e 7). Para a ferroporfirina [Fe(TCFSPP)] imobilizada na crisotila (Cris) os resultados para a catálise heterogênea (reações 2 e 3 - Tabela 5) foram semelhantes à catálise homogênea (reação 1 - Tabela 5). Porém, resultado superior foi observado em catálise heterogênea quando esta ferroporfirina é imobilizada na crisotila funcionalizada (reação 5 - Tabela 5), indicando que neste caso, o processo de funcionalização favoreceu o desempenho catalítico da ferroporfirina [Fe(TCFSPP)].

É importante ressaltar que os rendimentos para a catálise homogênea efetuada em 24 h de reação foram semelhantes aos obtidos em uma hora para todas as ferroporfirinas (resultados não apresentados).

Tabela 5 - Oxidação do cicloexano por PhIO catalisada pela ferrroporfirina [Fe(TCFSPP)] em solução (catálise homogênea) ou imobilizada (catálise heterogênea)[a].

Catalisador	Reação (n°)	Tempo (h)	Cicloexanol (%)[c]
[Fe(TCFSPP)][b]	1	1	48
[Fe(TCFSPP)]-Cris	2	1	49
	3	24	44
1ª Reciclagem[d]	4	1	22
[Fe(TCFSPP)]-Cris-3APTS	5	1	60
	6	24	42
1ª Reciclagem[d]	7	1	23
controle Cris[e]	8	1	2
controle Cris-3APTS[e]	9	1	2

[a]Condições típicas: atmosfera de argônio; proporção em quantidade de matéria de catalisador:oxidante:cicloexano (1:50:5000); mistura de solventes DCM/ACN (1:1 v/v) e temperatura ambiente. [b]Catálise homogênea, efetuada nas mesmas condições que a catálise heterogênea. Rendimentos para a catálise homogênea efetuada em 24 h de reação foram semelhantes aos obtidos em 1h (resultados não apresentados). [c]Rendimentos de cicloexanol (ol), baseados na quantidade de PhIO inicial, obtidos após 1 ou 24 h de reação. Rendimentos de cicloexanona (ona) foram inferiores a 5% em todas as reações. [d]Reações de reciclagem dos catalisadores hetrogêneos e [e]Reações controle (ausência do catalisador FePor), efetuadas nas mesmas condições descritas em (a).

A baixa solubilidade das ferroporfirinas na mistura de solventes DCM:ACN (1:1 v/v) na catálise homogênea certamente é um importante fator responsável pelo rendimento baixo observado neste meio. Estudos têm mostrado a possibilidade de interações moleculares em solução, principalmente para a ferroporfirina [Fe(TDFSPP)]. Esta pode ser outra razão para a baixa atividade catalítica observada na catálise homogênea, pois essas interações podem ser acompanhadas pela formação do complexo μ-oxo inativo [14, 26, 27].

A degradação oxidativa do catalisador em solução é freqüentemente responsável pelos baixos rendimentos em reações catalíticas usando metaloporfirinas [54]. No entanto, não se espera que isso ocorra em escala significativa quando ferroporfirinas de segunda geração são utilizadas principalmente quando utilizando-se baixas proporções molares FePor/PhIO (1:50) [23]. Portanto,

os rendimentos inferiores observados em catálise homogênea, comparados à catálise heterogênea não devem ser associados a este fato.

O uso dos diferentes sólidos obtidos como catalisadores na oxidação do cicloexano conduziu à formação seletiva para o álcool correspondente (cálculo baseado no PhIO inicial) em 1 e 24 horas de reação, para todos os catalisadores heterogêneos, sugerindo serem estes catalisadores, eficientes e seletivos mesmo para este substrato menos reativo (Tabelas 5 a 7). O consumo de PhIO em todas as reações foi monitorado pela presença do sub-produto iodobenzeno (PhI).

Tabela 6 - Oxidação de cicloexano por PhIO catalisada pela ferroporfirina [Fe(TDFSPP)] em solução (catálise homogênea) ou imobilizada (catálise heterogênea)[a].

Catalisador	Reação (n°)	Tempo (h)	Cicloexanol (%)[c]
[Fe(TDFSPP)][b]	10	1	13
[Fe(TDFSPP)]-Cris	11	1	12
	12	24	35
1ª Reciclagem[d]	13	24	3
[Fe(TDFSPP)-]Cris-3APTS	14	1	16
	15	24	25
1ª Reciclagem[d]	16	24	3
controle Cris[e]		1	2
controle Cris-3APTS[e]		1	2

[a]Condições típicas: atmosfera de argônio; proporção em quantidade de matéria de catalisador:oxidante:cicloexano (1:50:5000); mistura de solventes DCM/ACN (1:1 v/v) e temperatura ambiente. [b]Catálise homogênea, efetuada nas mesmas condições que a catálise heterogênea. Rendimentos para a catálise homogênea efetuada em 24 h de reação foram semelhantes aos obtidos em 1h (resultados não apresentados). [c]Rendimentos de cicloexanol (ol), baseados na quantidade de PhIO inicial, obtidos após 1 ou 24 h de reação. Rendimentos de cicloexanona (ona) foram inferiores a 5% em todas as reações. [d]Reações de reciclagem dos catalisadores hetrogêneos, efetuadas nas mesmas condições descritas em (a). [e]Reações controle (ausência do catalisador FePor), efetuadas nas mesmas condições descritas em (a).

Na análise dos resultados, se observa uma tendência na direção do comportamento catalítico das ferroporfirinas de segunda geração [Fe(TDFSPP)] e [Fe(TDCSPP)]. As duas ferroporfirinas apresentam desempenhos semelhantes tanto

em catálise homogênea (~ 13% de álcool, reações 10 e 17 - Tabelas 6 e 7) como em catálise heterogênea, para o sistema FePor/Cris-3APTS (reações 14 e 21 - Tabela 6 e 7). Diferentemente da ferroporfirina [Fe(TCFSPP)], o sólido [Fe(TCFSPP)]-Cris-3APTS apresenta um desempenho muito superior (60% de rendimento para o álcool, reação 5 - Tabela 5) se comparado aos catalisadores [Fe(TDFSPP)]-Cris-3APTS e [Fe(TDCSPP)]-Cris-3APTS. Essa diferença de comportamento para as três ferroporfirinas imobilizadas no mesmo suporte pode estar relacionada à estrutura de cada macrociclo.

Tabela 7 - Oxidação de cicloexano por PhIO catalisada pela ferroporfirina [Fe(TDCSPP)] em solução (catálise homogênea) ou imobilizada (catálise heterogênea)[a].

Catalisador	Reação (n°)	Tempo (h)	Cicloexanol (%)[c]
Fe(TDCSPP)[b]	17	1	12
Fe(TDCSPP)/Cris	18	1	12
	19	24	24
1ª Reciclagem[d]	20	24	14
Fe(TDCSPP)/Cris-3APTS	21	1	11
	22	24	23
1ª Reciclagem[d]	23	24	11
controle Cris[e]		1	2
controle Cris-3APTS[e]		1	2

[a]Condições típicas: atmosfera de argônio; proporção em quantidade de matéria de catalisador:oxidante:cicloexano (1:50:5000); mistura de solventes DCM/ACN (1:1 v/v) e temperatura ambiente. [b]Catálise homogênea, efetuada nas mesmas condições que a catálise heterogênea. Rendimentos para a catálise homogênea efetuada em 24 h de reação foram semelhantes aos obtidos em 1h (resultados não apresentados). [c]Rendimentos de cicloexanol (ol), baseados na quantidade de PhIO inicial, obtidos após 1 ou 24 h de reação. Rendimentos de cicloexanona (ona) foram inferiores a 5% em todas as reações. [d]Reações de reciclagem dos catalisadores hetrogêneos, efetuadas nas mesmas condições descritas em (a). [e]Reações controle (ausência do catalisador FePor), efetuadas nas mesmas condições descritas em (a).

Para os catalisadores [Fe(TDCSPP)]-Cris e [Fe(TDCSPP)]-Cris-3APTS, observa-se que o rendimento catalítico dobra quando compara-se reações efetuadas em 1 h (reações 18 e 21 -Tabela 7) e em 24 h de reação (reações 19 e 22 -Tabela

7). Este resultado sugere que o acesso do substrato e do oxidante ao sítio ativo do ferro é um fator efetivo ao desempenho catalítico da ferroporfirina imobilizada. Nesse caso, os cloretos, que são substituintes volumosos da ferroporfirina e o suporte podem estar dificultando este acesso e o maior tempo de reação pode promover um melhor desempenho catalítico.

Para todos os catalisadores, o aumento de álcool foi acompanhado por um modesto aumento de cetona (rendimentos inferiores a 6% em todas as reações, portanto não foram incluídos nas Tabelas 5 a 7), sugerindo uma boa seletividade para o álcool, em todas as condições de reação.

Comparando-se os resultados catalíticos de uma mesma ferroporfirina imobilizada na crisotila antes e após o processo de funcionalização, em reações efetuadas nas mesmas condições, não se observam diferenças no desempenho de um sólido para outro (reações 18 e 21 - Tabela 7). Tais resultados sugerem que pode haver grande semelhança entre a crisotila antes e após o processo de funcionalização, uma vez que se acredita haver pequena quantidade de grupos 3-APTS funcionalizando a superfície da crisotila e esta quantidade de 3-APTS talvez não seja significativa a ponto de promover grandes diferenças no desempenho do catalisador imobilizado.

É importante ressaltar que nas reações controle efetuadas usando o suporte Cris e Cris-3APTS sem a ferroporfirina (reações 8 e 9 - Tabela 5), praticamente não houve formação de produtos (2% de álcool), indicando que o efeito catalítico na oxidação do cicloexano pode ser atribuído à presença da ferroporfirina imobilizada, independente da forma de imobilização.

Os resultados da reutilização dos catalisadores na segunda reação (reações 4, 7, 13, 16, 20 e 23 - Tabelas 5 a 7); mostraram menores rendimentos quando comparados à primeira reação, sugerindo que o catalisador pode sofrer parcial desancoragem da superfície após o primeiro uso, pelos processos de centrifugação e lavagem em extrator Soxhlet ou ainda, sofrer rearranjo na estrutura do suporte, de tal forma a se tornar menos acessível aos reagentes de reação. As reações utilizando os sólidos resultantes da imobilização da ferroporfirina [Fe(TCFSPP)] apresentaram melhores resultados catalíticos (reações 4 e 7 - Tabela 5) mostrando-se mais eficientes em processos de reutilização.

Para reações de oxidação do cicloexano, observou-se que a ferroporfirina [Fe(TCFSPP)] mostrou melhor desempenho catalítico, tanto em catálise homogênea quanto em heterogênea, bem como em processos de reutilização.

1.2.4.2 - Estudo da atividade catalítica dos catalisadores imobilizados em Si-3APTS

A atividade catalítica das ferroporfirinas [(Fe(TDFSPP)] e [(Fe(TCFSPP)] em solução e imobilizadas na sílica fibrosa derivada da crisotila e funcionalizada {[Fe(TDFSPP)]-Si-3APTS e [Fe(TCFSPP)]-Si-3APTS}, foi investigada em reações de oxidação do cicloexano (Tabelas 8 e 9).

Quando se utilizou um porporção FePor:substrato de 1:5000 (1,4 mmol do substrato) na mistura de solventes DCM:ACN (1:1 v/v), o catalisador imobilizado não foi lixiviado do suporte. Diferentes excessos de PhIO relativo à Fepor conduziram à formação seletiva de álcool (baseado no PhIO inicial) em 1, 3, 6 e 24 h de reação. O consumo de PhIO em todas as reações foi monitorado pela presença do subproduto iodobenzeno (PhI).

Para o catalisador [Fe(TDFSPP)]-Si-3APTS (reações 3 a 11 - Tabela 8) 63% de rendimento de álcool foi observada na melhor condição experimental.

Este catalisador apresentou melhores resultados (reações 3 e 6 - Tabela 8) que a mesma ferroporfirina em solução na mesma quantidade de oxidante e mesmo tempo de reação (reações 1 e 2 Tabela 8), indicando que a imobilização neste suporte favorece a atividade catalítica desta ferroporfirina. A baixa solubilidade e possíveis interações moleculares podem justificar os baixos rendimentos desta ferroporfirinas em meio homogêneo.

Os resultados de catálise para a ferroporfirina em solução [Fe(TCFSPP)] e imobilizada [Fe(TCFSPP)]-Si-3APTS estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 8 - Oxidação de cicloexano por PhIO catalisada pela ferroporfirina [Fe(TDFSPP)] em solução (catálise homogênea) ou imobilizada (catálise heterogênea)[a].

Catalisador	Reação (n°)	FePor:PhIO[c]	Tempo (h)	Cicloexanol (%)[d]
[Fe(TDFSPP)][b]	1	1:50	1	13
	2	1:50	24	14
[Fe(TDFSPP)]-Si-3APTS	3	1:50	1	36
	4	1:50	3	57
	5	1:50	6	63
	6	1:50	24	61
	7	1:100	1	25
	8	1:100	3	48
	9	1:100	6	50
	10	1:100	24	48
	11	1:500	1	8
1ª Reciclagem[e]	12	1:50	24	22
	13	1:100	24	9
2ª Reciclagem[e]	14	1:50	24	9
	15	1:100	24	2
controle Si-3APTS[f]	16	1:50	1	<1

[a]Condições típicas: atmosfera de argônio; proporções molares catalisador:oxidante:cicloexano (1:50:5000, 1:100:5000 e 1:500:5000); mistura de solventes DCM/ACN (1:1 v/v) e temperatura ambiente. [b]Catálise homogênea, efetuada nas mesmas condições da catálise heterogênea. [c]FePor:PhIO proporção molar (mol:mol). [d]Rendimentos do cicloexanol (ol), baseados no PhIO inicial, obtidos após 1, 3, 6 ou 24 h de reação. Rendimentos inferiores a 5% foram observados para formação de cicloexanona (ona). [e]Reações de reciclagem do catalisador hetrogêneo e [f]Reação controle (ausência do catalisador FePor) foram efetuadas nas mesmas condições descritas em (a).

Observa-se que o melhor rendimento para o sistema imobilizado foi obtido na reação 22 - Tabela 9 (33% de álcool). Este comportamento foi oposto ao observado para o catalisador [Fe(TDFSPP)] (reaçao 6 - Tabela 8). A [Fe(TCFSPP)] apresentou substancialmente melhores rendimentos em catálise homogênea (reações 17 e 18 - Tabela 9) quando comparados à mesma ferroporfirina imobilizada sob condições de reação idênticas (reações 19 e 22 - Tabela 9). A diferença de comportamento para

cada ferroporfirina onde se observou, para a [Fe(TDFSPP)], rendimentos superiores em catálise heterogênea quando comparados à catálise homogênea e o contrário para a [Fe(TCFSPP)] (rendimentos maiores em catálise homogênea que em catálise heterogênea), pode estar relacionada à diferenças estruturais de cada ferroporfirina. Na catálise homogênea, um substituinte *orto*-cloreto em cada grupo *meso*-fenila do anel porfirínico na [Fe(TCFSPP)] pode evitar interações moleculares (formação de dímeros), que podem desativar o catalisador [32], se comparado a [Fe(TDFSPP)] que contém dois substituintes *orto*-fluor (que é relativamente menor que o cloro) em cada grupo *meso*-fenil do anel porfirínico e portanto, está mais sujeita a interações em solução. Ao contrário, após a imobilização, o melhor resultado de catálise observado para a [Fe(TDFSPP)] pode ser devido ao fácil acesso do PhIO e do substrato ao sítio de ferro, baseado no pequeno tamanho dos dois substituintes *orto*-fluor em comparação com a presença de um substitituinte *orto*-cloro da [Fe(TCFSPP)] [36]. Além disso, o processo de imobilização pode também evitar qualquer interação molecular do catalisador, principalmente quando baixa porcentagem de ferroporfirina imobilizada no sólido Si-3APTS é usada.

Os catalisadores utilizados mostraram-se seletivos para a formação de álcool (rendimentos de cetona inferiores a 5%, resultados não apresentados) em todas as reações em quaisquer condições de reação (Tabelas 8 e 9).

Com base nos resultados apresentados na Tabelas 8 e 9, observa-se que melhores rendimentos de catálise foram obtidos quando as proporções molares ferroporfirina:PhIO foram de 1:50 e os piores resultados para proporções 1:500. Isso ocorre porque a elevada quantidade de PhIO pode estar bloqueando o acesso dos reagentes e do substrato ao sítio catalítico ativo e/ou destruindo o catalisador. Tal fenômeno é mais pronunciado para a [Fe(TCFSPP)], que tem substituintes mais volumosos em sua estrutura (Figura 11). Este resultado sugere, portanto, que o acesso dos reagentes ao sítio catalítico ativo é um fator importante para a atividade catalítica quando as ferroporfirinas são imobilizadas em Si-3APTS.

Por outro lado, devido ao fato de ferroporfirinas de segunda geração apresentaram alta resistência às severas condições de oxidação [54] podendo resistir à destruição oxidativa devido sua estrutura eletrônica [40, 43, 50]. Entretanto, alguma destruição do catalisador pode ocorrer em elevadas proporções molares catalisador/oxidante. De fato, foram observadas reduções nos rendimentos de reação nas proporções mais elevadas (reações 11 e 27 - Tabelas 8 e 9).

Tabela 9 - Oxidação do cicloexano por PhIO catalisada pela ferroporfirina [Fe(TCFSPP)] em solução (catálise homogênea) ou imobilizada (catálise heterogênea)[a].

Catalisador	Reação (n°)	FePor:PhIO[c]	Tempo (h)	Cicloexanol(%)[d]
[Fe(TCFSPP)][b]	17	1:50	1	48
	18	1:50	24	47
[Fe(TCFSPP)]-Si-3APTS	19	1:50	1	15
	20	1:50	3	25
	21	1:50	6	30
	22	1:50	24	33
	23	1:100	1	6
	24	1:100	3	16
	25	1:100	6	20
	26	1:100	24	26
	27	1:500	1	1
1ª Reciclagem[e]	28	1:50	24	8
	29	1:100	24	8
2ª Reciclagem[e]	30	1:50	24	4
	31	1:100	24	2
controle Si-3APTS[f]		1:50	1	<1

[a]Condições típicas: atmosfera de argônio; proporções molares catalisador:oxidante:cicloexano (1:50:5000, 1:100:5000 e 1:500:5000); mistura de solventes DCM/ACN (1:1 v/v) e temperatura ambiente. [b]Catálise homogênea, efetuada nas mesmas condições da catálise heterogênea. [c]FePor:PhIO proporção molar (mol:mol). [d]Rendimentos do cicloexanol (ol), baseados no PhIO inicial, obtidos após 1, 3, 6 ou 24h de reação. Rendimentos inferiores a 5% foram observados para formação de cicloexanona (ona). [e]Reações de reciclagem do catalisador hetrogêneo, efetuadas efetuadas nas mesmas condições descritas em (a). [f]Reação controle (ausência do catalisador FePor) foram efetuadas nas mesmas condições descritas em (a).

Em geral, foi observado que o rendimento de conversão de cicloexano ao álcool correspondente aumenta com o aumento do tempo de reação de 1 h para 24 h para as duas ferroporfirinas. O mesmo comportamento foi observado nas condições de proporção molar de FePor:PhIO igual a 1:100. O rendimento do álcool tornou-se constante após 6 h de reação. A observação de que em proporções

molares da ordem de 1:100, aumenta-se o rendimento de álcool sugere que o acesso ao ferro é um fator efetivo ao desempenho catalítico da ferroporfirina imobilizada. Normalmente, nesta alta proporção molar de oxidante, uma redução do rendimento da reação pode ser esperada com o aumento do tempo de reação, como uma conseqüência de alguma destruição da ferroporfirina.

Em reações controle efetuadas usando o suporte Si-3APTS sem a ferroporfirina, praticamente não houve formação de produtos (inferior a 1% de álcool, reação 16 - Tabela 8), novamente confirmando que a atividade catalítica dos sólidos é atribuída à presença das ferroporfirinas imobilizadas.

Os resultados referentes à primeira e segunda reciclagens dos catalisadores mostraram diminuição dos rendimentos se comparados à primeira reação, sugerindo que o catalisador pode sofrer parcial desancoragem da superfície após o primeiro uso, pelos processos de centrifugação e lavagem em extrator Soxhlet.

1.3 - CONCLUSÕES PARCIAIS

Diferentes ferro(III)porfirinas aniônicas foram imobilizadas em crisotila em sua forma natural e funcionalizada com 3-APTS e em sílica fibrosa derivada da crisotila e funcionalizada. A imobilização das ferroporfirinas no suporte ocorre principalmente através de interações eletrostáticas entre grupos amino-terminais protonados e grupos sulfonato do anel porfirínico.

O conjunto de resultados obtidos a partir das diferentes análises dos sólidos evidencia a presença das ferroporfirinas nos suportes, após os processos de imobilização. Além da mudança de cor observada nos sólidos obtidos, os dados de espectroscopia UV-Vis (dos sólidos, em suspensão de CCl_4) evidenciam a imobilização das ferroporfirinas no suporte (presença da banda Soret característica de ferroporfirinas na região dos 400 nm). Na análise de FTIR, as principais bandas que caracterizam a ferroporfirina ficam pouco evidenciadas diante da grande intensidade das bandas do suporte. No entanto, tal técnica foi importante na caracterização do processo de funcionalização da sílica. Sinais de ferro (III) em simetria axial (g = 6,0) e rômbica (g = 4,3) foram observados a partir da análise de EPR para os compostos obtidos após processos de imobilização, indicando certa distorção do anel ferroporfirínico quando imobilizado. A técnica de difratometria de raios-X (pó) dos sólidos mostrou resultados típicos de material amorfo, como esperado para a sílica, que possui estrutura altamente desordenada.

Pôde-se verificar a influência dos substituintes periféricos do anel porfirínico nos processos catalíticos homogêneos e heterogêneos. Grupos eletronegativos volumosos ajudam a prevenir a dimerização e também, por conseguinte, a destruição do catalisador em catálise homogênea, porém, em sistemas imobilizados podem dificultar a reação por impedimento estérico. O processo de imobilização favorece a habilidade catalítica da metaloporfirina [Fe(TDFSPP)] provavelmente porque o catalisador imobilizado parece apresentar menor susceptibilidade à inativação através de interações moleculares se comparado à ferroporfirina em solução.

Utilizando-se a crisotila como suporte, em alguns casos, o processo de imobilização favoreceu a habilidade catalítica das ferroporfirinas mostrando que este suporte é um sólido interessante para a imobilização de ferroporfirinas evitando processos de inativação do catalisador.

CAPÍTULO 2

OBTENÇÃO DE SÍLICA PELO PROCESSO SOL-GEL NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE FERROPORFIRINA CATIÔNICA

2.1 - EXPERIMENTAL

Para os experimentos relatados neste capítulo, utilizou-se a ferroporfirina penta catiônica [Fe(TMPyP)Cl_5] (Figura 11) que muitas vezes, para simplificação será denominada apenas de [Fe(TMPyP)].

2.1.1 - Obtenção da sílica pelo processo sol-gel [180]

Inicialmente, preparou-se uma solução alcoólica de amônia (NH_3). Em um kitassato (k1, 250 mL) adicionou-se 200 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH, 25%) e este foi conectado, através de uma mangueira de silicone (de aproximadamente 35 cm), a um outro kitassato (k2, 125 mL) contendo etanol (EtOH) em banho de gelo. K1 foi aquecido (em torno de 60 °C) e os vapores de NH_3 gerados foram borbulhados no EtOH contido em k2. O borbulhamento da NH_3 permaneceu por aproximadamente 6 h. A concentração da amônia no etanol foi determinada por titulação volumétrica com solução de HCl previamente padronizada (0,1920 mol/L), utilizando-se vermelho de metila como indicador [181] (solução alcoólica de NH_3 igual a 2,200 mol/L).

Diferentes sólidos (**E1**, **E2**, **E3**, **E4** e **E5**) foram preparados pelo processo sol-gel hidrolítico, utilizando-se os procedimentos descritos a seguir [180]. A sílica foi preparada na presença e ausência de ferroporfirina.

Para a síntese de **E1**, os reagentes foram adicionados em um frasco erlenmeyer de 125 mL na seguinte ordem: (1) adicionou-se 2,00 mL de TEOS (tetraetoxisilano, $Si(OC_2H_5)_4$), com auxílio de uma pipeta graduada de 2,00 mL); (2) 0,50 mL de etanol (pipeta graduada de 1,00 mL); (3) 0,60 mL de amônia alcoólica (2,200 mol/L de NH_3, pipeta graduada de 1,00 mL). Observou-se o início da formação de uma suspensão coloidal branca. A ferroporfirina [Fe(TMPyP)] (10,00 mg - $1,05x10^{-5}$ mol) foi dissolvida em 8,0 mL de água desionizada ($9,16x10^{-4}$ mol/L) e adicionada ao meio de reação. Uma suspensão verde-escura foi formada. O sistema de reação foi tampado com septo de borracha (revestido por fita teflon) e mantido sob agitação magnética em banho de H_2O por 30 minutos a 40 °C (temperatura controlada). Após esta etapa, o frasco de erlenmeyer foi aberto e a barra magnética retirada. A suspensão verde-escura foi coberta com um filme plástico com pequenos

furos e deixada para evaporação do solvente sobre uma estufa a 70 °C. O vapor de H_2O condensado nas paredes do frasco erlenmeyer foi periodicamente removido com papel toalha. Após 20 dias, obteve-se um sólido verde escuro, de aspecto vítreo. Este sólido foi lavado sob vácuo, em funil de placa sinterizada, com diferentes solventes (EtOH, MeOH e H_2O) até que nenhuma cor fosse observada no sobrenadante de lavagem. Por último, o sólido foi lavado com diclorometano (DCM) e seco em estufa a 70 °C por 24 h.

As sínteses dos sólidos **E2**, **E3**, **E4** e **E5** foram efetuadas de maneira semelhante a **E1**. As condições de síntese são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Condições de síntese dos sólidos **E1** a **E5**.

Sólido	Amônia	Álcool	[Fe(TMPy)P] (mol/L)	Cor
E1	alcoólica (2,200 mol/L)	EtOH	$9{,}16 \times 10^{-4}$ (H_2O)	verde
E2	alcoólica (2,200 mol/L)	EtOH	$1{,}26 \times 10^{-3}$ (MeOH + H_2O)	verde
E3	NH_4OH (25%)	*iso*-propanol	$1{,}26 \times 10^{-3}$ (H_2O)	verde
E4	alcoólica (3,300 mol/L)	EtOH	$1{,}26 \times 10^{-3}$ (H_2O)	verde
E5	alcoólica (2,200 mol/L)	EtOH	-	branco

Os sobrenadantes de cor amarelada, resultantes das lavagens dos sólidos em diferentes solventes, foram coletados quantitativamente e analisados por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis. Baseando-se nos espectros obtidos e no conhecimento da absortividade molar da ferroporfirina nos diversos solventes foram determinadas as concentrações da ferroporfirina [Fe(TMPyP)] retida na sílica nos diferentes sólidos **E1**, **E2**, **E3** e **E4**.

Os sólidos obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), difratometria de raios-X de pó (PXRD), ressonância paramagnética eletrônica (EPR), espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e vibracional na região do infravermelho (FTIR).

2.2 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

O processo sol-gel baseia-se na hidrólise e condensação de alcóxidos de metais [103, 106, 180, 182-186]. Este método de síntese de diferentes materiais inorgânicos a temperatura ambiente vem sendo utilizado a cerca de 150 anos [103, 106, 186]. O processo sol-gel tem atraído grande atenção por possibilitar a obtenção de materiais de alta pureza e por ser conveniente na imobilização de uma grande variedade de moléculas orgânicas e inorgânicas, biomoléculas, microorganismos, entre outros [91, 103, 104].

A síntese da sílica pelo processo sol-gel envolve a formação de uma suspensão coloidal (sol) e gelação (transformação de uma solução, resultante de uma reação de agentes químicos, em geral alcóxidos e água, em gel) do sol para formar o gel (uma matriz sólida globalmente conectada) com posterior secagem formando o estado "gel seco" (xerogel) [103]. A estrutura do gel úmido é estabelecida inicialmente pela polimerização inorgânica de uma suspensão coloidal formada pela hidrólise e condensação de um precursor, por exemplo, um alcóxido de silício [187]. No processo sol-gel hidrolítico em meio básico, utiliza-se amônia como catalisador para formação da sílica [180].

O processo sol-gel abre perspectivas para controle do ambiente químico e principalmente, as propriedades morfológicas como área superficial, porosidade e tamanho dos poros [182]. Essas características podem ser drasticamente modificadas dependendo das condições de síntese e secagem do material [103, 187, 188].

Ferroporfirinas encapsuladas em esferas de sílica, preparadas pelo processo sol-gel podem apresentar atividade e seletividade catalítica semelhantes às ferroporfirinas em solução (catálise homogênea) ou imobilizadas em diferentes suportes por métodos diversos, como, por exemplo, imobilizadas na superfície da sílica [188]. As maiores vantagens dos catalisadores encapsulados são o controle das condições do meio de reação, prevenção da degradação química, redução do custo do catalisador devido à possibilidade de reutilização e aumento da sua estabilidade [91].

Materiais seletivos cataliticamente podem ser obtidos a partir da formação controlada de cada estrutura do material poroso ou da rede estrutural tridimensional.

Portanto, a obtenção de partículas contendo catalisadores e controladas morfologicamente, como é o caso das obtidas pelo processo sol-gel, é um dos maiores desafios para o uso industrial da sílica [91, 180, 189].

Na imobilização da ferroporfirina pentacatiônica [$Fe(TMPyP)^{5+}$] em sílica utilizando-se o processo sol-gel, foram obtidos os sólidos **E1** ($1,96x10^{-5}$ mol FePor/g sílica); **E2** ($2,05x10^{-5}$ mol FePor/g sílica); **E3** ($2,26x10^{-5}$ mol FePor/g sílica) e **E4** ($1,16x10^{-6}$mol FePor/g sílica).

2.2.1 - Caracterizações

2.2.1.1 - Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As imagens de TEM para a [Fe(TMPyP)]/sílica (**E2** - Figura 22) mostram que os materiais obtidos na síntese da sílica na presença da ferroporfirina através da metodologia sol-gel apresentaram morfologia esférica, com dimensões sub-micrométricas, conforme relatado por Stöber [180], embora se apresentem na forma de aglomerados.

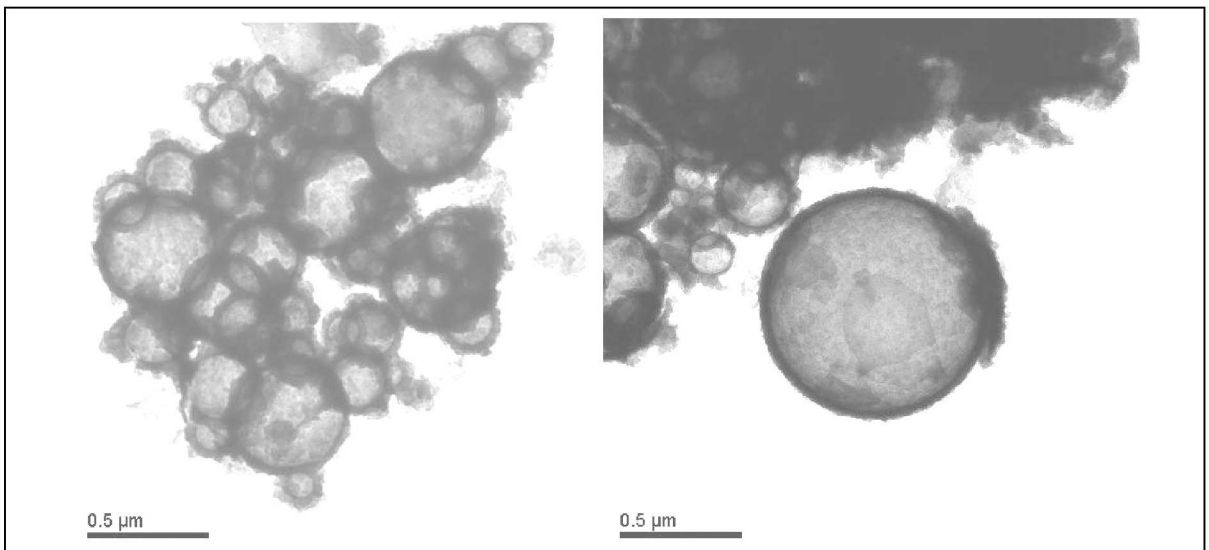


Figura 22 - Imagens de TEM para **E2**.

A hidrólise de alquilssilicatos seguida de condensação em pH apropriado é conhecida como um método de síntese de partículas de sílica de alta pureza [180]. Muitos estudos têm sido direcionados ao mecanismo de formação das partículas devido seu potencial de uso em diferentes áreas [91, 103, 106, 182, 183, 185, 186, 190].

Quando uma esfera é quebrada, pode-se observar que ela é formada de uma superfície fina na forma de casca, sendo a esfera oca (Figura 23). Esta característica é interessante, pois a ferroporfirina pode encontrar-se aprisionada no interior da esfera e apresentar um comportamento diferenciado quando utilizada como catalisador.

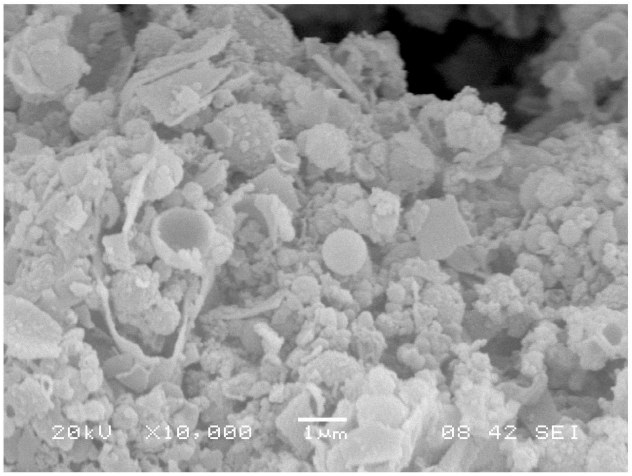


Figura 23 - Imagem de TEM para **E1**.

Resultados semelhantes foram obtidos para **E3** e **E4** (Figuras não apresentadas). Entretanto, o sólido obtido na ausência da ferroporfirina (**E5**, Figura não apresentada), não apresentou nenhuma partícula esférica, interessantemente sugerindo que a ferroporfirina contribui para a formação da morfologia esférica das partículas nas condições experimentais adotadas neste trabalho.

A estabilidade, a morfologia e a dispersão das partículas formadas são fortemente dependentes da quantidade de água e da concentração de amônia no meio de reação [91]. Porém, observou-se, nas mesmas condições de síntese, formação de partículas esféricas somente na presença de ferroporfirina. Certamente, as condições de síntese é um dos fatores que influenciam as características do material formado.

Com base nas Figuras 22 e 23, pode-se observar que a imagem da região da esfera ("casca"), apresenta uma superfície irregular, o que pode contribuir para aumentar a área superficial do material e tal efeito pode ser benéfico para a catálise usando este material, caso a ferroporfirina esteja imobilizada na superfície.

Durante o processo de gelação, as partículas coloidais tendem a se aglomerar e devido ao processo de evaporação do solvente não ser drástico, elas tendem a manter a morfologia obtida durante a gelação. Foi observado também que se há solvente, as partículas coloidais vão se redissolvendo e vão ficando maiores e monodispersas até não existirem mais partículas, o número de partículas diminui, mas o tamanho aumenta. No caso dos sólidos aqui preparados, como existem espécies positivas da ferroporfirina, elas podem estar favorecendo a aglomeração das esferas [91] o que explicaria a obtenção de esferas apenas na presença do complexo nas condições experimentais deste trabalho.

2.2.1.2 - Difratometria de raios-X (pó) (PXRD)

Os sólidos obtidos a partir da imobilização da ferroporfirina [Fe(TMPyP)] em sílica pelo processo sol gel (**E1**, **E2**, **E3** e **E4**) e síntese da sílica na ausência da ferroporfirina (**E5)** foram submetidos a análises por PXRD (Figura 24).

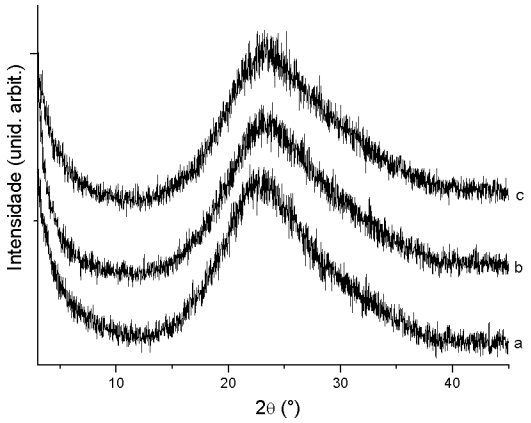


Figura 24 - Difração de raios-X (pó) para os sólidos **E5** (a); **E1** (b) e **E3** (c).

Em todos os casos foi observado um difratograma de raios-X típico de amostras amorfas, contendo o halo característico de materiais amorfos na região de 20 a 30º em 2θ (Figura 24). Resultados semelhantes foram obtidos para os sólidos **E2** e **E4** (Figura não apresentada).

2.2.1.3 - Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

O espectro típico de EPR da [Fe(TMPyP)] mostra um sinal com g = 6,0 (próximo a 1000 - 1200 gauss), característico dos complexos de ferro(III)porfirina spin alto com S = 5/2 (Figura não apresentada) [36, 39, 49, 191]. A esfera de sílica pura **E5** [Figura 25 (a)] não apresenta nenhum sinal a não ser uma larga linha na região de g = 2,0 que pode indicar uma pequena contaminação de ferro (III) no material obtido.

A presença de sinal de EPR típico de Fe (III) nos sólidos **E1**, **E2** e **E3** (Figura 25 (b) (c) e (d), respectivamente), confirma que durante o processo de imobilização não ocorre desmetalação da ferroporfirina causada pela coordenação do íon metálico por algum sítio coordenante presente no sólido derivado da presença de grupos hidroxila [38, 43]. O sinal de g = 6,0 observado para Fe (III) é um indicativo da presença da [Fe(TMPyP)] nas esferas de sílica em simetria axial, sinal este bem típico de ferroporfirinas. O resultado de EPR para o sólido **E4** foi semelhante aos resultados obtidos para **E1**, **E2** e **E3**, mostrando sinais semelhantes (Figura não apresentada).

Os espectros de EPR dos sólidos **E1** a **E4** mostraram que durante o processo de obtenção dos materiais, o complexo ferroporfirínico adquire uma simetria mais distorcida (caracterizado pelo sinal g = 4,3 de Fe (III) spin alto, em simetria rômbica) se comparado ao espectro preferencialmente axial observado para sítios de ferro (III) em porfirinas.

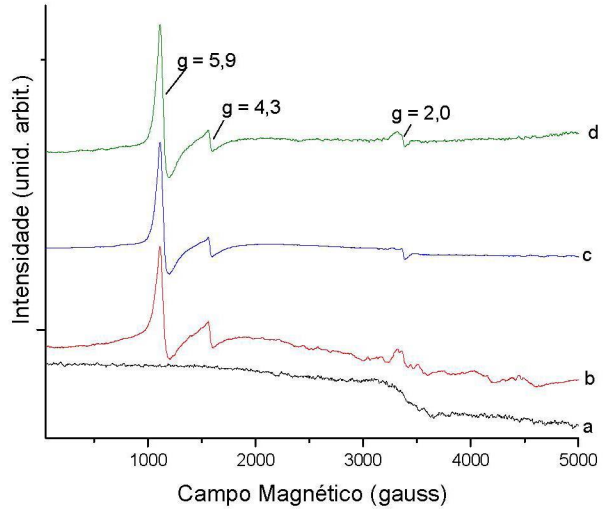


Figura 25 - Espectros de EPR (sólidos, 77 K) **E5** (a); **E1** (b); **E2** (c); e **E3** (d).

2.2.1.4 - Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Os espectros de UV-Vis (em suspensão de CCl_4) dos sólidos obtidos neste processo, apresentam a banda Soret característica de ferroporfirinas na região de 400 nm, confirmando a presença da [Fe(TMPyP)] nas esferas de sílica (Figura 26).

Observa-se, para os sólidos obtidos, que a banda Soret característica da ferroporfirina (Figura 26 **E3** (b), **E2** (c) e **E1** (d) - resultado semelhante para **E4**, não apresentado) sofreu um deslocamento para regiões de menor energia (em 426 nm), quando comparada à banda Soret da ferroporfirina antes do processo de imobilização (em emulsão de óleo Nujol), 402 nm [Figura 26 (a)].

Este fato pode sugerir que o complexo encontra-se confinado no suporte visto que este deslocamento da banda Soret é freqüentemente observado quando metaloporfirinas são imobilizadas por processos de inclusão em sólidos do tipo vidros porosos e zeólitas [36, 49], como já observado no capítulo anterior. Infelizmente, a espectroscopia de UV-Vis de sólido não permite uma análise mais detalhada do espectro na região do visível. Para metaloporfirinas, esta região muitas

vezes apresenta bandas que auxiliam no entendimento das coordenações axiais do metal bem como, a presença de espécies diméricas no meio [191]. Os espectros da Figura 26 mostram nesta região a presença de bandas entre 550 e 650 nm pouco intensas.

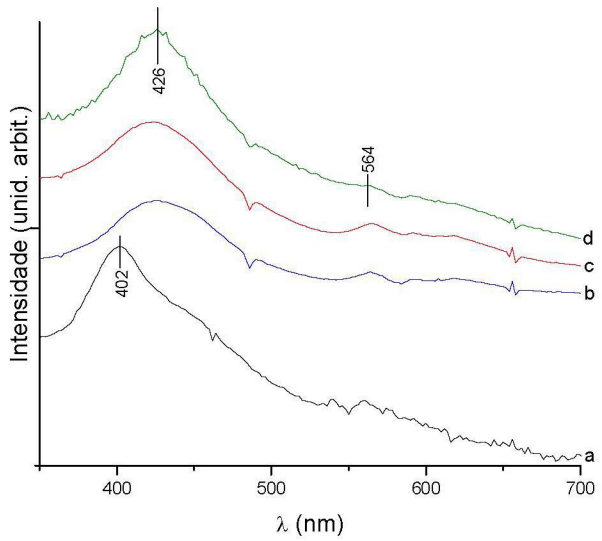


Figura 26 - Espectros de UV-Vis da ferroporfirina [Fe(TMPyP)] (a), efetuado em emulsão de óleo Nujol; e das esferas contendo a [Fe(TMPyP)]: **E3** (b); **E2** (c) e **E1** (d), efetuados em suspensão de CCl_4.

Espécies diméricas de ferroporfirinas (dímeros do tipo μ-oxo), principalmente aquelas obtidas em meio alcalino e preferencialmente com alguma presença de água, freqüentemente apresentam cor verde em solução e duas bandas na região do visível, tipicamente a 570-580 nm (mais intensa) e 610-620 nm (ombro) além do deslocamento da banda Soret para menor energia, se comparado à espécie monomérica [191-193]. Sendo assim, para os sólidos obtidos em sílica pelo processo sol-gel não se pode descartar a hipótese de formação de algumas espécies diméricas durante a formação do sólido de sílica, baseando-se nas poucas evidências dadas pelos espectros de UV-Vis. No entanto, mesmo que isso tenha ocorrido ainda deve existir nos sólidos **E1** a **E4** alguma quantidade de Fe (III) na forma monomérica, visto que, os espectros de EPR (Figura 25) indicam a presença

desta espécie, considerando que dímeros de ferroporfirina são EPR silenciosos, devido ao acoplamento antiferromagnético via ponte μ-oxo dos centros de Fe (III).

2.2.1.5 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de FTIR foi utilizada como uma ferramenta para caracterização dos sólidos obtidos nos processos **E1** a **E5** (Figura 27).

No espectro da sílica **E5**, [Figura 27 (a)] observa-se uma banda intensa e larga em 3420 cm^{-1}, característica das vibrações de deformação axial dos grupos SiO-H, presentes na superfície da sílica. A banda larga observada em 1630 cm^{-1} refere-se às moléculas de água adsorvidas/absorvidas na sílica.

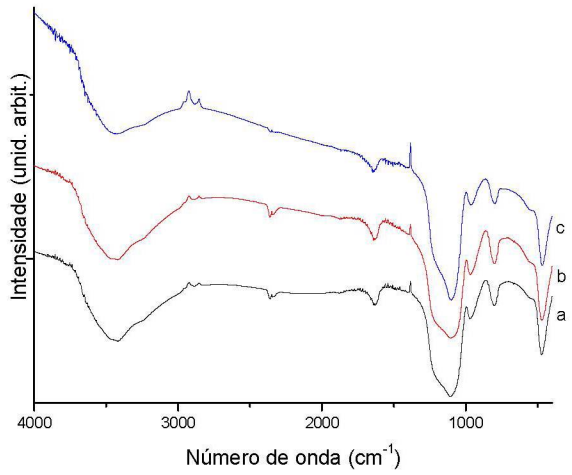


Figura 27 - Espectros de FTIR das esferas de sílica, sílica sem FePor - E5 (a); E4 (b) e E2 (c).

Outra banda observada na região de 1100 cm^{-1} é característica do estiramento de 180 graus do Si-O-Si dos quatro grupos tetraédricos SiO_4. A banda presente em 960 cm^{-1} é atribuída à vibração Si-OH e a banda em 798 cm^{-1}, associada com a estrutura distorcida do SiO_4 [100].

O espectro de FTIR da sílica obtida pelo processo sol-gel E5 [Figura 27 (a)] apresenta grande semelhança com o resultado obtido para a sílica fibrosa obtida a partir do processo de lixívia da crisotila (Figura 19 (a), Capítulo 1). Isso indica que sílicas de alta pureza podem ser obtidas por diferentes processos.

As Figuras 27 (b) e 27 (c) apresentam, respectivamente, os espectros dos sólidos **E4** e **E2** (resultados semelhantes foram obtidos para **E1** e **E3**, Figuras não mostradas). O perfil do espectro é muito semelhante ao espectro do suporte sem a presença da ferroporfirina [Figura 27 (a)]. Devido a grande intensidade das bandas do suporte e da baixa concentração da ferroporfirina no sólido [43] (10^{-5} mol de FePor/g sílica), suas bandas características [42, 137, 179] não são observadas.

2.2.2 - Estudos catalíticos

Os sólidos de sílica (**E5**) e ferroporfirina/sílica (**E1** a **E4**) obtidos pelo processo sol-gel tiveram suas atividades catalíticas investigadas na oxidação do cicloexano.

Em reações de oxidação do cicloexano (catálise homogênea) a ferroporfirina [Fe(TMPyP)] apresenta baixa atividade catalítica porém, apresenta seletividade para o álcool correspondente (6% de álcool e 1% de cetona, reação 1 - Tabela 11). O fato desta ferroporfirina não possuir proteção estérica suficiente para impedir reações bimoleculares, responsáveis pela inativação do catalisador, justifica o baixo rendimento observado [34, 73, 191]. Outro fator que certamente está limitando a atividade catalítica dessa ferroporfirina (catálise homogênea) é sua baixa solubilidade no solvente utilizado (mistura DCM:ACN 1:1, v/v). Maiores rendimentos catalíticos foram observados quando a ferroporfirina foi utilizada em um meio de reação onde é solúvel, pois a espécie cataliticamente ativa pode ser mais facilmente formada [35, 73, 191].

Na catálise heterogênea, utilizando os sólidos **E1** a **E3** foi observado que o cicloexano foi seletivamente convertido ao álcool após uma hora de reação, a temperatura ambiente. Porém, o mesmo não foi observado para o sólido **E4**.

Para qualquer catalisador heterogêneo utilizado (exceto **E4**), embora tenha sido observado seletividade para o álcool, a eficiência catalítica foi muito baixa se comparada a outros sistemas porfirínicos homogêneos ou heterogêneos, conforme esperado para esta ferroporfirina [35, 73, 191].

Na catálise heterogênea, utilizando os sólidos **E1** a **E3** foi observado que o cicloexano foi seletivamente convertido ao álcool após uma hora de reação, a temperatura ambiente. Porém, o mesmo não foi observado para o sólido **E4**.

Para qualquer catalisador heterogêneo utilizado (exceto **E4**), embora tenha sido observada seletividade para o álcool, a eficiência catalítica foi muito baixa se comparada a outros sistemas porfirínicos homogêneos ou heterogêneos, conforme esperado para esta ferroporfirina [35, 73, 191].

Tabela 11 - Oxidação do cicloexano por PhIO catalisada pela ferroporfirina [Fe(TMPyP)] em solução (catálise homogênea) ou heterogenizada em sílica (catálise heterogênea)[a].

Catalisador	Reação (n°)	Cat:PhIO:S	Tempo (h)	ol (%)[c]	ona (%)[d]	ol/ona[e]
[Fe(TMPy)][b]	1		1	6	1	6
E1	2		1	6	1	6
	3		48	7	1	7
E2	4	1:50:5000	1	3	1	3
	5		48	6	1	6
E3	6		1	2	<1	4
	7		48	3	1	3
	8	1:50:1000	1	8	6	1
E4	9		24	9	8	1
	10	1:50:5000	24	9	14	<1
controle E5[f]	11		1	2	1	2

[a]Condições típicas: atmosfera de argônio; proporção em quantidade de matéria de catalisador:oxidante:cicloexano (1:50:1000 e 1:50:5000); mistura de solventes DCM/ACN (1:1 v/v) e temperatura ambiente. [b]Catálise homogênea, efetuada nas mesmas condições da catálise heterogênea. Catálise homogênea em diferentes proporções de catalisador:oxidante:cicloexano e diferentes tempos, apresentaram resultados similares à reação 1 (resultados não apresentados). [c,d]Rendimentos de cicloexanol (ol) e cicloexanona (ona), respectivamente. Tais rendimentos foram baseados no PhIO inicial, obtidos após 1, 24 e 48 h de reação. Assumiu-se que 2 mol de PhIO são necessários para a formação de cetona. [e]Razão da % do rendimento do álcool/cetona. [f]Reação controle (ausência do catalisador FePor) efetuada nas mesmas condições descritas em (a).

Reações com tempos maiores (24 ou 48 h) foram efetuadas, visto que, muitas vezes quando a espécie catalítica encontra-se confinada em uma estrutura que a suporta, ou ainda de difícil acesso devido à estrutura do suporte, o aumento do tempo de reação pode favorecer a catálise, pois pode promover o encontro das espécies de reação, conforme observado no item 1.2.4.1 do Capítulo 1 deste

trabalho. Porém, nenhuma alteração significativa foi observada no rendimento dos produtos de reação (reações 3, 5, 7, 9 e 10 - Tabela 11). Baixos rendimentos são obtidos quando se utiliza uma ferroporfirina catiônica encapsulada no suporte. Esse resultado pode ser explicado pela natureza do ambiente do sítio catalítico ativo, que é mais polar e rígido (promovido pelo suporte sílica), impedindo o mecanismo de transferência do oxigênio para a oxidação do cicloexano [73].

O sólido **E4** apresentou comportamento anômalo quando comparado aos demais catalisadores heterogêneos. Na proporção catalisador/PhIO/substrato 1:50:1000, houve formação de praticamente mesma quantidade de álcool e cetona (Reações 8 e 9 - Tabela 11), enquanto que, em um excesso de 5000 vezes de substrato, houve maior formação de cetona. Apesar de terem sido observados baixos rendimentos de catálise para a oxidação do cicloexano, a seletividade direcionada para a cetona não é usual para essa ferroporfirina, mesmo quando imobilizada em sílica (catálise heterogênea) [34, 191]. No sistema estudado, o suporte pode estar controlando o mecanismo de formação dos produtos de oxidação [91].

A reação controle, sem a presença de ferroporfirina (**E5**, reação 11 - Tabela 11) foi realizada nas mesmas condições que **E1**, **E2** e **E3**. Baixos rendimentos para a formação do cicloexanol (2%) foram observados.

Finalmente, em todas as reações realizadas não se observou desancoragem ou destruição do catalisador (caracterizado pelo branqueamento do sólido causado pela destruição do complexo ou lixívia do catalisador dos sólidos).

2.3 - CONCLUSÕES PARCIAIS

A ferroporfirina catiônica [Fe(TMPyP)] foi imobilizada em sílica (processo de heterogenização de catalisador) através do processo sol-gel hidrolítico básico descrito por Stöber [180].

A caracterização dos diferentes sólidos obtidos por diferentes técnicas evidencia a presença da [Fe(TMPyP)] na sílica. A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostrou que na presença da ferroporfirina, sólidos de morfologia esférica, com dimensões sub-micrométricas, são obtidos. O mesmo não ocorreu utilizando o processo sol-gel na ausência do complexo. A espectroscopia eletrônica no UV-Vis (dos sólidos, em suspensão de CCl_4) evidenciou a imobilização da ferroporfirina nos sólidos (detecção da banda Soret característica de ferroporfirinas na região dos 400-430 nm) assim como a espectroscopia de EPR [sinais de ferro (III) em simetria axial (g = 6,0) e rômbica (g = 4,3)]. Na análise de FTIR, as principais bandas que caracterizam a ferroporfirina não foram observadas diante da sua baixa concentração no sólido e também devido à grande intensidade das bandas do suporte. A técnica de difratometria de raios-X (pó) dos sólidos indicou a obtenção de sólidos amorfos, como esperado para a sílica, que possui estrutura altamente desordenada, semelhante àquela obtida na lixívia ácida da crisotila.

Os sólidos obtidos pela imobilização da [Fe(TMPyP)] em sílica, a partir da síntese das esferas mostrou baixos rendimentos catalíticos frente à oxidação de cicloexano por iodosilbenzeno, quando comparados com resultados já obtidos para a mesma ferroporfirina imobilizada na superfície da sílica gel. Tal resultado leva à conclusão de que o catalisador pode estar aprisionado nas esferas de sílica ou pode ter parcialmente dimerizado durante os processos de obtenção do material. E finalmente, a ferroporfirina pode ter sido heterogenizada na estrutura da sílica de tal forma que seu acesso aos reagentes de reação de catálise é limitado.

Os resultados aqui mostrados, de resistência do sólido à catálise, seletividade para o álcool, ausência de lixiviação da espécie catalítica, embora pouco interessantes do ponto de vista da obtenção de um catalisador eficiente, sugerem que a heterogenização de espécies catalíticas em sílica gel pode ser um processo interessante para a obtenção de catalisadores seletivos e eficientes desde que as condições de reação de obtenção do material e escolha adequado do catalisador sejam melhor controladas.

CAPÍTULO 3

INTERCALAÇÃO DE PORFIRINAS E FERROPORFIRINAS EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (Zn_XAl-HDL) PELO MÉTODO DA CO-PRECIPITAÇÃO A pH CONSTANTE

3.1- EXPERIMENTAL

3.1.1 - Síntese de Zn_2Al-[H_2(TSPP)] pelo método da micro co-precipitação a pH constante

O sólido Zn_2Al-[H_2(TSPP)] foi preparado a partir do método da co-precipitação a pH constante, em um sistema adaptado para sínteses de pequenas quantidades de material (~ 50 mg).

Para a síntese de $5{,}0x10^{-2}$ g do sólido, utilizou-se 2,70 mL de uma solução aquosa de sais $1{,}00x10^{-1}$ mol/L (mistura de $1{,}69x10^{-4}$ mol de $ZnCl_2$ e $8{,}47x10^{-5}$ mol de $AlCl_3$). Esta solução foi adicionada (a uma velocidade de $6{,}90x10^{-3}$ mL/min) em um reator contendo 5,00 mL de água desionizada e 90 mg ($8{,}80x10^{-5}$ mol) da porfirina base livre [H_2(TSPP)] dissolvida ($1{,}76x10^{-2}$ mol/L). O sistema foi mantido a temperatura ambiente, sob agitação magnética e atmosfera de N_2. A adição dos sais foi efetuada com bombas peristálticas controladas por um computador. Um eletrodo combinado foi mergulhado no meio de reação a fim de possibilitar a medida constante do pH da solução. O pH = 7,50 foi controlado a partir da adição de uma solução aquosa de NaOH ($1{,}00x10^{-1}$ mol/L). As soluções de sais foram adicionadas ao meio de reação durante 6 h 11 min e após, mantidos sob agitação e atmosfera de N_2 durante 56 h (envelhecimento). O precipitado foi então recuperado por centrifugação (4500 rpm/15 min), lavado quatro vezes com água desionizada e seco sobre uma estufa a 120 °C. O sobrenadante foi coletado e analisado por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis para determinação da concentração da porfirina [H_2(TSPP)] no suporte.

As sínteses das diferentes fases Por/HDL e FePor/HDL foram efetuadas utilizando-se o mesmo procedimento experimental. Diferentes misturas de sais e pHs foram utilizadas para aperfeiçoar os processos experimentais (Tabela 12).

Tabela 12 - Condições de síntese de diferentes fases HDL contendo porfirinas e ferroporfirinas.

Sólido	$[\Sigma(M^{II}+M^{III})]$ e [NaOH] (mol/L)	H_2Por ou FePor (mol/L)	V sais (mL)	Tempo (min)
Zn_2Al-[H_2(TSPP)]	0,100	0,012	2,57	371
Zn_4Al-[H_2(TSPP)]	0,125	0,014	2,54	369
Zn_5Al-[H_2(TSPP)]	0,125	0,012	3,32	480
Zn_2Al-[Fe(TSPP)]	0,100	0,017	2,48	360
Zn_4Al-[Fe(TSPP)]	0,125	0,013	2,47	328
Zn_2Al-[Fe(TDFSPP)]	0,100	0,0040	0,70	310
Zn_2Al-[Fe(TDCSPP)]	0,100	0,0030	0,62	292

Para sistemas contendo porfirinas e metaloporfirinas de primeira geração, os sais foram adicionados a uma velocidade de $6{,}90 \times 10^{-3}$ mL/min. Para as de segunda geração, a velocidade de adição foi de $2{,}30 \times 10^{-3}$ mL/min. Essas velocidades foram determinadas, baseando-se em uma adição completa de sais em torno de 6 h, a fim de se obter um sistema com pH estável para a formação de sólidos cristalinos.

Com o objetivo de se melhorar a cristalinidade para posteriormente estudar o arranjo estrutural do catalisador no suporte, o sólido Zn_2Al-[H_2(TSPP)] foi submetido a um tratamento hidrotermal. Para isto, efetuou-se uma suspensão com 50 mg do sólido em 25 mL de água bidestilada e descarbonatada a qual foi colocada em um reator revestido com teflon (30 mL de capacidade). O reator foi colocado em estufa a 120 °C por 72 h e o sólido foi lavado com água bidestilada e descarbonatada, centrifugado (4500 rpm/15 min) e seco. O produto resultante foi denominado Zn_2Al-[H_2(TSPP)]$_{hid}$.

Os sólidos obtidos foram caracterizados por difratometria de raios-X (pó) (PXRD), ressonância paramagnética eletrônica (EPR), espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier e atenuação de refletância (ATR-FTIR).

3.2 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Diferentes grupos de metais (M^{II}/M^{III}) podem ser utilizados na síntese de HDL. Neste trabalho foi escolhido o Zn como M^{II} e o Al como M^{III} devido à reconhecida facilidade de preparação da fase HDL bem como a boa cristalinidade dos sólidos obtidos [194]. Além disso, estes metais em geral não inerferem na análise e interpretação das espécies intercaladas no HDL, tais como as ferroporfirinas, pelas técnicas de análise comumente utilizadas como o EPR e o UV-Vis. Finalmente, estes metais levam a sólidos inertes do ponto de vista catalítico diferentemente de sólidos obtidos com metais de transição a exemplo do ferro, cromo ou cobre [42].

A proporção em quantidade de matéria M^{II}/M^{III} é modulável e para o conjunto Zn^{II}/Al^{III} razões (R) da ordem de $1 \leq R \leq 5$ são possíveis. Esta característica é muito interessante, pois, variando-se a razão M^{II}/M^{III}, é possível mudar características da fase como, por exemplo, a capacidade de troca iônica. A fórmula geral das fases HDL $[M^{II}_{1-x}M^{III}_{X}(OH)_2]^{x+}[A^{m}_{x/m}.nH_2O]^{x-}$ mostra que a quantidade de ânions intercalados é diretamente influenciada pela taxa de substituição x. Isso significa que, a menor proporção M^{II}/M^{III} está relacionada com a maior capacidade de troca aniônica. A capacidade de troca de uma fase [ZnAl-Cl] com razão Zn/Al = 2 é da ordem de 300 meq/100g, enquanto que para a mesma fase com razão Zn/Al = 4, a capacidade é reduzida para a ordem de 200 meq/100g, por exemplo. Porém, estes valores são superiores aos obtidos para argilas catiônicas, que são na ordem de 100 meq/100g [125, 195] o que torna o uso do HDL mais interessante como trocador iônico. Outra diferença fundamental é que os HDL são trocadores aniônicos.

As sínteses dos sólidos H_2Por/HDL e FePor/HDL foram efetuadas utilizando-se o método da co-precipitação a pH constante. Tal método permite a obtenção de produtos que apresentam um grau de homogeneidade química e física importantes [113, 123, 137].

Este método consiste em precipitar, de maneira controlada, uma solução de sais, divalentes e trivalentes, por uma solução de base (NaOH, LiOH, KOH, NH_4OH). A adição simultânea dos dois reagentes (sais + base) permite manter o pH constante no meio de reação. O pH deve ser ajustado para cada fase, a fim de permitir a precipitação simultânea de cátions divalentes e trivalentes. Por exemplo, para fases Zn_RAl o pH varia de 7-9, dependendo da razão Zn/Al, sendo utilizados pH mais

elevados para maiores proporções dos metais [137, 196-198]. Seguindo este método, o meio é rapidamente supersaturado com base, provocando uma nucleação contínua dos hidróxidos metálicos, simultaneamente ao crescimento das partículas já formadas e à agregação pelo envelhecimento [137, 199, 200].

Uma melhora na cristalinidade do material formado pode ser obtida, submetendo-o a um tratamento hidrotermal pós-síntese [42, 201]. Para cada conjunto M^{II}/M^{III}, diferentes condições de temperatura são utilizadas. Por exemplo, para fases [Zn_RAl-X], temperaturas moderadas são recomendadas (em torno de 120-150 °C) [115, 199, 202, 203] pois HDL contendo o íons Zn^{II} não são estáveis a altas temperaturas [formação de óxidos (ZnO)] [203].

Para tornar possível a síntese de pequenas quantidades de material (~ 50 mg), o sistema de síntese foi adaptado. Para isso, utilizou-se um mini-reator com capacidade para 10-20 mL de solução (Figura 28).

Figura 28 - Mini-reator usado nas sínteses de Por/HDL. O reator contém quatro aberturas: uma para entrada de solução de sais, outra para entrada de base e outras duas para entrada e saída de gás inerte.

A partir do processo da co-precipitação (em escala micro) a pH constante, diferentes sólidos foram obtidos (Tabela 13). As concentrações das porfirinas e ferroporfirinas no suporte foram determinadas a partir da quantificação do

sobrenadante de lavagem, analisados pela espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis.

Tabela 13 - Diferentes fases obtidas pelo método de micro co-precipitação a pH constante.

Sólido	N°	Ferroporfirina/HDL (mol/g)	Ferroporfirina/HDL (m/m) (g/g)
Zn_2Al-[H_2(TSPP)]	1	$8,85x10^{-4}$	0,91
Zn_4Al-[H_2(TSPP)]	2	$1,09x10^{-3}$	1,11
Zn_5Al-[H_2(TSPP)]	3	$7,73x10^{-4}$	0,79
Zn_2Al-[Fe(TSPP)]	4	$8,89x10^{-4}$	1,00
Zn_4Al-[Fe(TSPP)]	5	$7,95x10^{-4}$	0,88
Zn_2Al-[Fe(TDFSPP)]	6	$1,10x10^{-3}$	1,28
Zn_2Al-[Fe(TDCSPP)]	7	$1,17x10^{-3}$	1,41

As fases contendo a porfirina base livre (sólidos 1 a 3) e a ferroporfirina de primeira geração (sólidos 4 e 5) foram sintetizadas a fim de se otimizar o micro-sistema para posteriormente utilizar ferroporfirinas de segunda geração (sólidos 6 e 7) visto que as porfirinas de primeira geração em geral são mais baratas ou mais fáceis de serem obtidas.

3.2.1 - Caracterizações

3.2.1.1 - Difratometria de raios-X (pó) (PXRD)

A difratometria de raios-X (pó) (PXRD) é uma técnica importante para o acompanhamento dos processos de imobilização de ferroporfirinas em compostos lamelares. A partir de diferenças entre as distâncias interplanares basais antes e após os processos de imobilização, tal técnica é capaz de indicar se houve intercalação nas galerias do suporte ou se a retenção do ânion no suporte deu-se na superfície do mesmo. O entendimento dos diferentes modos de imobilização da

ferroporfirina no suporte é importante quando se pretende utilizar o composto em catálise, pois o posicionamento do catalisador no suporte pode influenciar na seletividade e mesmo na eficiência das reações [42, 43].

Todos os sólidos obtidos pelo processo da co-precipitação foram submetidos a análises por PXRD e todos apresentaram perfis típicos de materiais ZnAl-HDL (Figuras 29 e 31).

A fase HDL Zn_2Al-Cl, [Figuras 29 (a) e 31 (a)] apresentou uma ótima cristalinidade, com picos de difração estreitos e intensos. Estes picos foram indexados em uma estrutura romboédrica, com grupo espacial R3m. Os parâmetros de rede foram refinados pelo método dos mínimos quadrados sobre o total de picos de difração. O parâmetro de rede **a** é igual a distância metal/metal, podendo, portanto estar diretamente ligado aos raios dos cátions. Por exemplo, diminuindo-se a razão Zn/Al, observa-se uma diminuição de **a** [43]. A distância **d** é referente ao pico de difração **003** e, neste caso, atribuída aos ânions cloretos intercalados [43, 111, 204-206].

No caso de fases porfirina/HDL, uma diminuição da cristalinidade é observada quando comparada com a fase de HDL sem o catalisador. Observa-se também um alargamento dos picos de difração e, às vezes, o surgimento de uma assimetria dos picos nas fases híbridas [42, 137]. Nota-se, igualmente, uma diminuição do número de picos de difração dificultando sua indexação. Essas características devem ser provenientes dos efeitos simultâneos do pequeno tamanho do domínio cristalino e da desordem estrutural causada pela intercalação das porfirinas e ferroporfirinas [205].

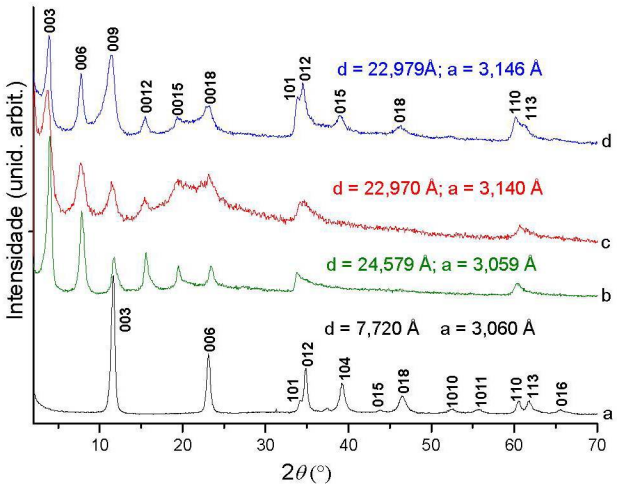


Figura 29 - Difração de raios-X (pó) da fase HDL (Zn_2Al-Cl) (a); Zn_2Al-[H_2(TSPP)] (b); Zn_2Al-[Fe(TSPP)] (c) e Zn_4Al-[Fe(TSPP)] (d).

A intercalação de complexos porfirínicos em fases HDL leva a um grande aumento nas distancias basais $\mathbf{d_{003}}$ (Figuras 29 e 31), sendo estas distâncias características de porfirinas e ftalocianinas intercaladas [42, 44, 205, 207].

Boa cristalinidade foi obtida para o sólido Zn_2Al-[H_2(TSPP)] submetido ao tratamento hidrotermal pós-síntese [205] (Figura não apresentada). Foi possível caracterizar adequadamente a fase Zn_2Al-[H_2(TSPP)]$_{hid}$ resultante, a qual foi submetida a estudos de densidade eletrônica (Figura 30), sugerindo que o catalisador está intercalado no suporte de forma perpendicular à lamela do HDL [205].

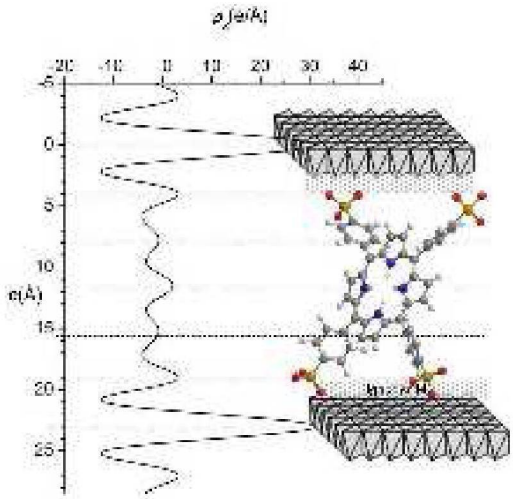


Figura 30 - Densidade eletrônica 1D ρ(z) para a fase Zn_2Al-[H_2(TSPP)]$_{hid}$ [205].

Para o sólido Zn_2Al-[Fe(TDFSPP)], Figura 31 (b), constata-se a presença de duas fases, uma com distância basal de 20,10 Å, neste caso, a ferroporfirina pode estar posicionada de forma perpendicular entre as lamelas do suporte [205, 207, 208]. Outra fase apresenta uma distância de 8,43 Å. Como não foi detectado qualquer ânion que apresente tal distância basal, acredita-se que a ferroporfirina possa estar alojada entre as lamelas de forma horizontal [207].

Uma distância de 23,48 Å é observada para a fase Zn_2Al-[Fe(TDCSPP)], Figura 31 (c). Porém, também são observados picos de difração em 11,4 graus, valores de 2θ correspondentes a outra fase com distância de 7,80 Å. Esta distância pode ser proveniente de uma competição com ânions Cl^-, presentes nos sais de partida ou uma contaminação de ânions carbonato (contaminação a partir do CO_2 atmosférico).

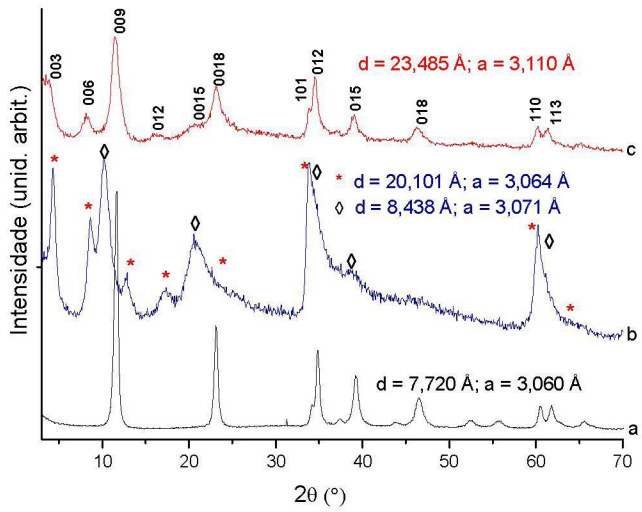


Figura 31 - Difração de raios-X (pó) da fase HDL (Zn_2Al-Cl) (a) e das ferroporfirinas de segunda geração imobilizadas no HDL: Zn_2Al-[Fe(TDFSPP)] (b) e Zn_2Al-[Fe(TDCSPP)] (c).

Comparando-se as fases Zn_2Al-[Fe(TDFSPP)] e Zn_2Al-[Fe(TDCSPP)] (Figura 31 (b) e (c), respectivamente), observa-se uma diferença de 3,38 Å nas distâncias basais. Tal diferença pode ser atribuída, por exemplo, à diferença de tamanho dos halogênios substituídos em cada ferroporfirina. O maior tamanho do Cl^-, quando comparado ao F^- (substituintes dos anéis periféricos das ferroporfirinas) pode estar promovendo uma expansão maior das lamelas do HDL.

3.2.1.2 - Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A presença das ferroporfirinas no suporte HDL também foi confirmada pela espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis, a partir de análises dos sólidos Fepor/HDL efetuadas em emulsão de glicerina (Figura 32).

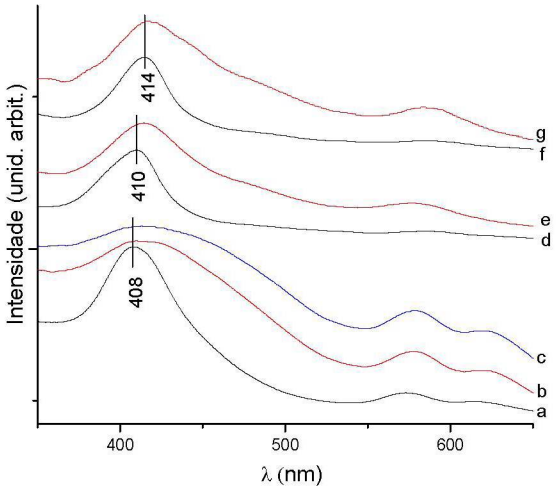


Figura 32 - Espectros de UV-Vis, efetuados em emulsão de glicerina, dos sólidos: [(FeTSPP)] (a); Zn_4Al-[(FeTSPP)] (b); Zn_2Al-[Fe(TSPP)] (c); [Fe(TDFSPP)] (d); Zn_2Al-[Fe(TDFSPP)] (e); [Fe(TDCSPP)] (f) e Zn_2Al-[Fe(TDCSPP)] (g).

Os espectros dos sólidos contendo as ferroporfirinas imobilizadas apresentam a banda Soret característica na região dos 400 nm. As bandas de absorção obtidas por esse método apresentaram-se mais largas que as mesmas obtidas por UV-Vis de solução. Além disso, observa-se uma diminuição na intensidade das bandas.

Análises de UV-Vis sugerem que não há desmetalação da metaloporfirina durante o processo de imobilização, conforme comentado anteriormente (item 1.2.3.3, Capítulo 1) [26-28].

Observa-se um deslocamento batocrômico da banda Soret (deslocamentos para regiões de menor energia), um forte indício de ferroporfirina confinada nos espaços interlamelares conforme já observado em outros sistemas FePor/HDL e discutido anteriormente [42].

Na região do visível, observa-se mais nitidamente para a [Fe(TSPP)] [Figura 32 (b) e (c)] um perfil espectral possível quando existe a presença de espécies

diméricas (bandas na região de 550-650 nm) como já discutido para os sistemas sol-gel (item 2.2.1.4, Capítulo 2). Sendo assim, a possibilidade da co-existência de espécies monoméricas e diméricas nos sólidos lamelares não pode ser desconsiderada principalmente para a [Fe(TSPP)] e mesmo para a [Fe(TDFSPP)], visto estas ferroporfirinas não apresentarem grupos volumosos que possam inibir a formação de dímeros por interações moleculares. No entanto, para a [Fe(TDCSPP)], a presença de átomos de cloro nas posições *orto* podem inibir a formação de espécies diméricas.

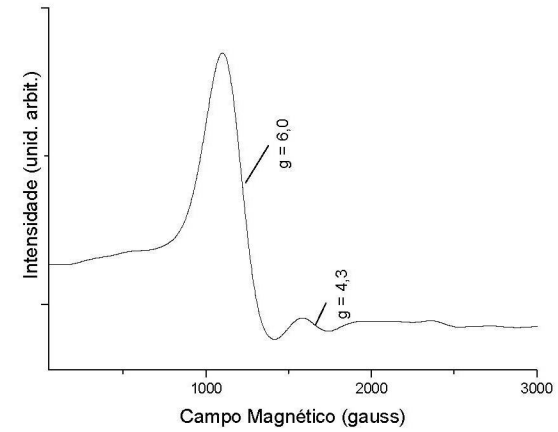
3.2.1.3 - Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Na Figura 33 estão apresentados os espectros de EPR de ferroporfirinas de primeira e segunda geração intercaladas na matriz [Zn_RAl] por micro co-precipitação.

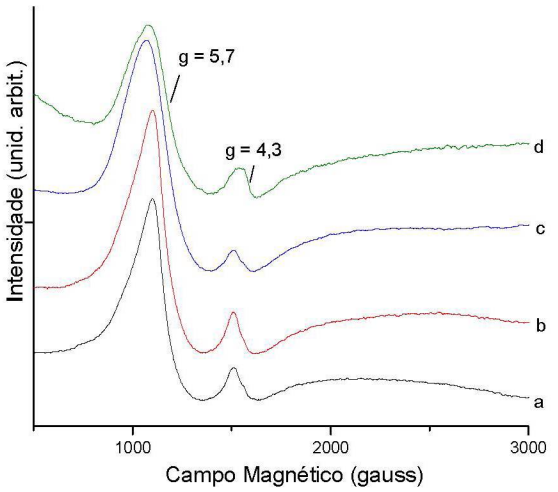
Para todos os sólidos, observa-se um sinal de EPR em g = 5,7 (próximo de 1000-1200 Gauss), referente a ferro (III) spin alto com simetria axial, característico de ferroporfirinas [43, 177].

Além disso, observa-se também um sinal menos intenso em g = 4,3 (próximo de 1500 Gauss). Este sinal sugere a presença da ferroporfirina imobilizada no suporte com distorção rômbica. A presença do sinal mostra que o processo de intercalação provoca mais distorção no anel porfirínico, quando comparado com os sistemas porfirínicos em solução.

A maior intensidade do sinal de g em simetria axial (g = 5,7) dá evidências de que as ferroporfirinas encontram-se intercaladas no HDL, visto que, desta forma a ferroporfirina poderia encontrar-se posicionada entre as lamelas de maneira simétrica de tal forma a melhor balancear as cargas negativas do anel (conforme representado na Figura 30). Além disso, os espectros sugerem que não ocorreu desmetalação durante o processo de imobilização [38, 39, 43], conforme também observado nas análises de espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis.



A



B

Figura 33 - Espectros de EPR (sólido, a 77 K) da ferroporfirina [Fe(TCFSPP)] **(A)** e das diferentes ferroporfirinas intercaladas no HDL **(B)** Zn_2Al-[Fe(TSPP)] (a); Zn_4Al-[Fe(TSPP)] (b); Zn_2Al-[Fe(TDFSPP)] (c) e Zn_2Al-[Fe(TDCSPP)] (d).

3.2.1.4 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier e atenuação de refletância (ATR-FTIR)

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (ATR-FTIR) foi utilizada como ferramenta para obtenção de informações sobre as principais vibrações dos anéis porfirínicos e das bandas de vibração do suporte HDL. Os anéis porfirínicos apresentam bandas de vibração características na região de

1600-1370 cm^{-1}, relacionadas às vibrações das ligações νC=C dos grupos fenila e νC=N. Existem também, bandas na região de 1200-1020 cm^{-1}, típicas de vibrações simétricas e anti-simétricas νS-C(ϕ) dos grupos fenila presentes em todos os grupamentos (ϕ)C-SO_3. Na região de 720-640 cm^{-1} as vibrações são atribuídas as ligações C-H fora do plano [20, 43, 179].

Os anéis porfirínicos intercalados no HDL apresentam as principais bandas de vibração nas mesmas posições que as ferroporfirinas analisadas antes do processo de imobilização, indicando que interações pouco acentuadas são estabelecidas entre o conjunto catalisador/suporte (Figuras 34 e 35).

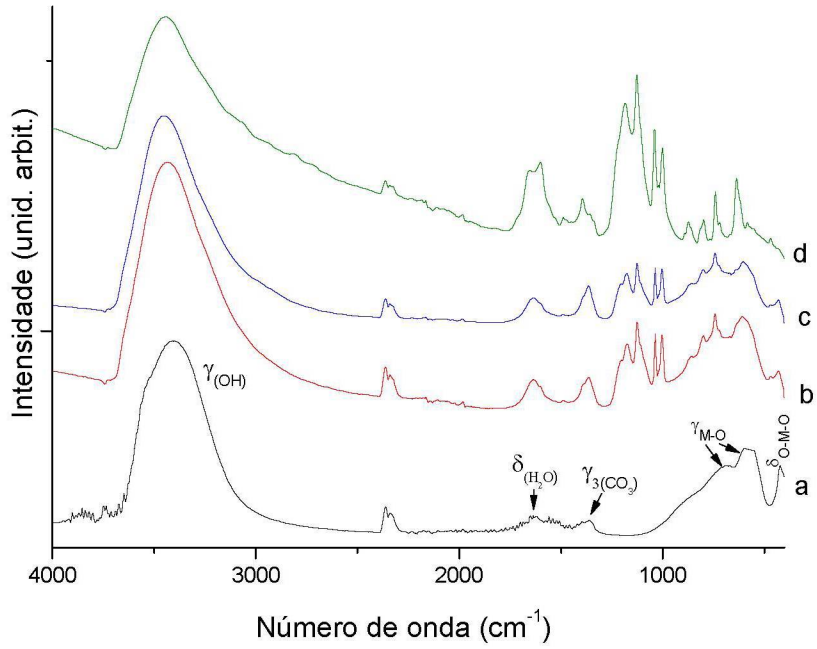


Figura 34 - Espectros de ATR-FTIR das fases Zn_2Al-Cl (a); Zn_2Al-[Fe(TSPP)] (b); Zn_4Al-[Fe(TSPP)] (c) e [Fe(TSPP)] (d).

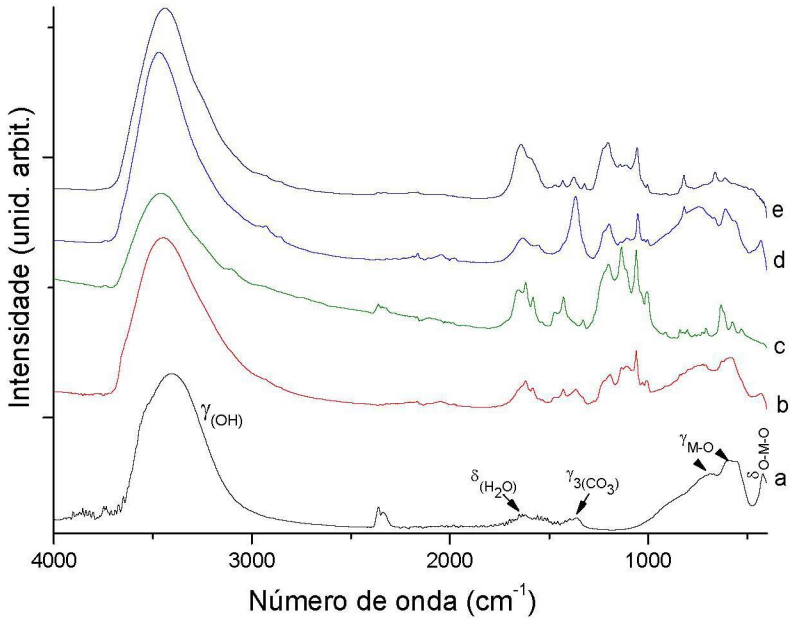


Figura 35 - Espectros de ATR-FTIR das fases Zn_2Al-Cl (a); Zn_2Al-[Fe(TDFSPP)] (b); [Fe(TDFSPP)] (c); Zn_2Al-[Fe(TDCSPP)] (d) e [Fe(TDCSPP)] (e).

De forma similar, todos os materiais híbridos (FePor/HDL) apresentam as bandas características da matriz hospedeira (HDL) na região de 430 cm^{-1}, atribuídas a vibrações das ligações M-O e O-M-O. Tal fato indica que, embora as distâncias basais sejam grandes (20-23,5 Å), o suporte guarda suas características lamelares.

Uma pequena contaminação da fase Zn_2Al-[Fe(TDCSPP)], Figura 35 (d), com ânions carbonato é confirmada a partir da presença da banda característica do ânion em 1365 cm^{-1}. Essa contaminação provavelmente se deve ao método de secagem ao ar, utilizado neste processo.

3.2.2 - Estudos catalíticos

As atividades catalíticas de todos os sólidos FePor/HDL (catalisadores heterogêneos) e das respectivas FePor em solução (catalisadores homogêneos) foram investigadas na oxidação dos substratos cicloocteno e cicloexeno e do substrato mais inerte, o cicloexano.

A Tabela 14 apresenta os resultados de oxidação do cicloocteno, utilizando-se os diferentes catalisadores ferroporfirínicos intercalados na fase HDL (catálise heterogênea). A catálise homogênea das ferroporfirinas correspondentes aos catalisadores heterogêneos também foi estudada.

Para a ferroporfirina de primeira geração [Fe(TSPP)], observa-se uma redução do rendimento catalítico quando se compara a catálise heterogênea (reações 2 e 3 - Tabela 14) com a catálise homogênea (reação 1 - Tabela 14). Tal fato pode ser atribuído à dificuldade de acesso dos reagentes (substrato + oxidante) ao sítio ativo do catalisador, causado pelas galerias lamelares do suporte.

Tabela 14 - Oxidação do cicloocteno por PhIO catalisada pelas ferroporfirinas [Fe(TSPP)], [Fe(TDFSPP)] e [Fe(TDCSPP)] em solução (catálise homogênea) ou intercaladas no HDL (catálise heterogênea)[a].

Catalisador	Reação (n°)	Ciclooctenóxido[c]
[Fe(TSPP)][b]	1	64
Zn_2Al-[Fe(TSPP)]	2	42
Zn_4Al-[Fe(TSPP)]	3	34
[Fe(TDFSPP)][b]	4	79
Zn_2Al-[Fe(TDFSPP)]	5	69
[Fe(TDCSPP)][b]	6	76
Zn_2Al-[Fe(TDCSPP)]	7	90
controle Zn_2Al-Cl[d]	8	16
controle Zn_4Al-Cl[d]	9	11
controle (cicloocteno + PhIO +solvente)[e]	10	10

[a]Condições típicas: atmosfera de argônio; proporção em quantidade de matéria de catalisador:oxidante:cicloocteno (1:10:1000); mistura de solventes DCM/ACN (1:1 v/v) e temperatura ambiente. [b]Catálise homogênea, efetuada nas mesmas condições que a catálise heterogênea. [c]Rendimentos de ciclooctenóxido baseados no PhIO inicial, obtidos após 1h de reação. [d]Reações controle, utilizando-se HDL sem ferroporfirina, efetuadas nas mesmas condições descritas em (a). [e]Reação controle efetuada utilizando-se somente substrato, iodosilbenzeno e solvente.

Observou-se também que a razão Zn/Al pode desempenhar um papel importante na catálise. Comparando-se as reações 2 (proporção Zn/Al = 2/1) e 3

(proporção Zn/Al = 4/1), obtém-se um melhor rendimento para o catalisador com Zn/Al na proporção 2/1, onde existe maior concentração de ferroporfirina no suporte.

Utilizando-se as ferroporfirinas de segunda geração na oxidação do cicloocteno, bons rendimentos de catálise foram obtidos. Para a [Fe(TDCSPP)], os resultados da catálise heterogênea apresentaram rendimentos superiores quando comparados à catálise homogênea nas mesmas condições (reações 6 e 7 - Tabela 14).

Em geral, têm-se observado que substituintes volumosos, presentes nos anéis ferroporfirínicos, como, por exemplo, o cloro, promovem um efeito estérico, dificultando o acesso dos reagentes ao sítio catalítico ativo, principalmente quando as ferroporfirinas estão imobilizadas, conforme comentado no Capítulo 1 (item 1.2.4). Porém, o grau deste impedimento parece ser dependente da estrutura do suporte também. Este fato foi evidenciado no suporte HDL quando o catalisador está intercalado nas galerias do suporte. Neste caso, os substituintes *orto*-cloro em cada grupo *meso*-fenila do anel porfirínico na [Fe(TDCSPP)], devido ao seu maior tamanho [36], parece favorecer um aumento do espaçamento entre as lamelas do HDL (observado por análises PXRD: Zn_2Al-[Fe(TDFSPP)] d = 20,1 Å e Zn_2Al-[Fe(TDCSPP)], d = 23,5 Å, (Figura 31 (b) e (c), respectivamente), em vez de causar um impedimento entérico, pode estar facilitando o acesso dos reagentes ao sítio do ferro.

Diferenças no desempenho catalítico entre diferentes gerações de porfirinas tornam-se mais significantes quando o cicloexano, substrato mais inerte, é utilizado (Tabela 15).

Nas reações de oxidação do cicloexano utilizando-se como catalisador a ferroporfirina [Fe(TSPP)], em catálise homogênea ou intercalada no HDL, baixos rendimentos foram observados para a formação de álcool (cicloexanol) e cetona (cicloexanona) (Tabela 15), conforme esperado para ferroporfirinas de primeira geração [14, 43]. Obteve-se, em geral, maior produção de cetona em relação ao álcool (% cetona maior que % álcool), com uma maior seletividade para a cetona em catálise heterogênea (reações 2 e 3 - Tabela 15) quando comparada à catálise homogênea (reação 1 - Tabela 15). A estrutura do suporte pode estar dificultando a saída do produto álcool das proximidades do sítio ativo e este pode sofrer uma segunda oxidação (álcool) levando à produção da cetona.

Tabela 15 - Oxidação de cicloexano por PhIO catalisada pelas ferroporfirinas [Fe(TSPP)], [Fe(TDFSPP)] e [Fe(TDCSPP)] em solução (catálise homogênea) ou intercaladas no HDL (catálise heterogênea)[a].

Catalisador	Reação (n°)	ol (%)[c]	ona (%)[d]
[Fe(TSPP)][b]	1	5	10
Zn_2Al-[Fe(TSPP)]	2	<1	9
Zn_4Al-[Fe(TSPP)]	3	<1	5
[Fe(TDFSPP)][b]	4	42	<1
Zn_2Al-[Fe(TDFSPP)]	5	21	<1
[Fe(TDCSPP)][b]	6	13	<1
Zn_2Al-[Fe(TDCSPP)]	7	20	<1
controle Zn_2Al-Cl[e]	8	<1	-
controle Zn_4Al-Cl[e]	9	<1	-
controle (cicloexano + PhIO + solvente)[f]	10	<1	-

[a]Condições típicas de reação: atmosfera de argônio; proporção em quantidade de matéria de catalisador:PhIO:cicloexano (1:10:1000); mistura de solventes DCM:ACN (1:1, v/v); temperatura ambiente. [b]Catálise homogênea, efetuada nas mesmas condições que a catálise heterogênea. [c,d]Rendimentos de cicloexanol (ol) e cicloexanona (ona), respectivamente. Tais rendimentos foram baseados no PhIO inicial, obtidos após 1 h de reação. Assumiu-se que 2 mol de PhIO são necessários para a formação de cetona. [e]Reações controle utilizando-se HDL sem ferroporfirina e [f]Reação controle efetuada utilizando-se somente substrato, iodosilbenzeno, e solvente, efetuadas nas mesmas condições descritas em (a).

Quando a ferroporfirina de segunda geração [Fe(TDFSPP)] é usada como catalisador na oxidação do cicloexano, observa-se que o processo de heterogenização (intercalação no HDL) desfavorece o seu desempenho catalítico, como pode ser observado nos rendimentos de produtos de oxidação. Quando comparados os resultados da catálise homogênea (42% ol, reação 4 - Tabela 15) com a catálise heterogênea (21% ol, reação 5 - Tabela 15). Neste caso, como o catalisador está intercalado no suporte, este pode estar dificultando o acesso dos reagentes ao sítio catalítico ativo. De fato, pode estar havendo a participação do suporte na redução do desempenho do catalisador, pois resultados já publicados mostraram rendimentos bastante superiores para a formação de álcool quando o mesmo catalisador encontra-se imobilizado na superfície do HDL [43]. Observou-se também que o mesmo catalisador ferroporfirínico apresenta praticamente o mesmo

rendimento quando comparado com um sistema de reconstituição do HDL, onde a porfirina está confinada numa estrutura "castelo de cartas ao acaso" [40].

Para o catalisador Zn_2Al-[Fe(TDCSPP)], 20% de conversão de álcool foi observado (reação 7 - Tabela 15). Este catalisador apresentou melhor resultado de oxidação que a mesma ferroporfirina em solução na mesma quantidade de oxidante (reação 6 - Tabela 15), indicando que a imobilização favoreceu a atividade catalítica desta ferroporfirina.

É importante ressaltar que nas reações controle, efetuadas usando o suporte HDL sem a ferroporfirina, não houve formação de produtos, indicando que o efeito catalítico na oxidação do cicloexano pode ser atribuído à presença da ferroporfirina imobilizada.

Além do cicloocteno e cicloexano, as ferroporfirinas de segunda geração foram usadas como catalisadores na oxidação do cicloexeno.

Neste estudo, utilizando-se ferroporfirinas de segunda geração para oxidação do cicloexeno, obteve-se o epóxido (cicloexenóxido) e rendimentos significantes de produtos alílicos (ol = 2-cicloexen-1-ol e ona = 2-cicloexen-1-ona), Tabela 16, reações 1-4.

Além disso, reações controle (reações efetuadas na ausência do catalisador ferroporfirínico) Tabela 16, reações 5 e 6, indicaram que há uma grande contribuição no rendimento total da catálise quando se utiliza somente HDL (sem ferroporfirina imobilizada, reação 5) ou na reação realizada utilizando-se somente o substrato, o oxidante PhIO e o solvente (reação 6).

Quando se calcula o rendimento após subtração dos rendimentos encontrados nas reações controle (Tabela 17) pode-se observar um cenário resultante da atividade catalítica para ferroporfirinas em catálise homogênea e heterogênea.

A distribuição dos produtos e rendimentos da oxidação usando ferroporfirinas são consistentes com a presença de O_2, principalmente na catálise utilizando-se ambas as ferroporfirinas em solução {[Fe(TDFSPP)] e [Fe(TDCSPP)]} (reações 1 e 3 - Tabela 16) e para a [Fe(TDCSPP)] imobilizada no HDL (reação 4 - Tabela 16). Isso é frequentemente evidenciado quando os rendimentos passam a ser superiores a 100 para produtos alílicos. A catálise homogênea provavelmente promove maior solubilização do oxigênio durante a reação de catálise.

Tabela 16 - Oxidação de cicloexeno por PhIO catalisada pelas ferroporfirinas [Fe(TDFSPP)] e [Fe(TDCSPP)] em solução (catálise homogênea) ou intercaladas no HDL (catálise heterogênea)[a].

Catalisador	Reação (n°)	Epóxido (%)[c]	ona (%)[c]	ol (%)[c]
[Fe(TDFSPP)][b]	1	67	49	40
Zn_2Al-[(TDFSPP)]	2	10	37	20
[Fe(TDCSPP)][b]	3	62	100	82
Zn_2Al-[Fe(TDCSPP)]	4	21	69	33
controle Zn_2Al-Cl[d]	5	8	25	18
controle (cicloexeno + PhIO + solvente)[e]	6	<1	15	6

[a]Condições típicas de reação: atmosfera de argônio; proporção em quantidade de matéria de catalisador:PhIO:cicloexeno (1:10:1000); mistura de solventes DCM:ACN (1:1, v/v); temperatura ambiente. [b]Catálise homogênea, efetuada nas mesmas condições que a catálise heterogênea. [c]Produtos de oxidação do cicloexeno: epóxido = cicloexenóxido, ona = 2-cicloexen-1-ona, ol=2-cicloexen-1-ol. Rendimentos baseados no PhIO inicial, obtidos após 1 h de reação. Assumiu-se que 2 mol de PhIO são necessários para a formação de cetona. [d]Reação controle utilizando-se HDL sem porfirina e [e]reação controle efetuada utilizando-se somente iodosilbenzeno, substrato e solvente, efetuadas nas mesmas condições descritas em (a).

O controle de O_2 é um problema adicional na catálise heterogênea, uma vez que o uso do suporte torna difícil o trabalho em ausência de O_2, visto que o gás pode estar distribuído nos espaços vazios dos cristalitos do HDL. Isso é confirmado pelos altos rendimentos de produtos alílicos observados quando é utilizado somente Zn_2Al-Cl desaerado como catalisador (com PhIO e sem presença de ferroporfirina - reação 5 - Tabela 16). O fato de se ter obtido apenas 2% de epóxido (após subtração da reação controle) utilizando-se o sistema Zn_2Al-[Fe(TDFSPP)], confirma a baixa atividade catalítica desta ferroporfirina quando comparada com a [Fe(TDCSPP)] (Tabela 17), também observada para outros substratos.

Tabela 17 - Resultados finais da oxidação do cicloexeno por PhIO catalisada pelas ferroporfirinas [Fe(TDFSPP)] e [Fe(TDCSPP)] em solução (catálise homogênea) ou intercaladas no HDL (catalise heterogênea)[a].

Resultado catalítico final	Epóxido (%)	ona (%)	ol (%)
Zn_2Al-[Fe(TDFSPP)] {reação 2 - (reação 5 + reação 6)}	2	-	-
[Fe(TDFSPP)] (reação 1 - reação 6)	67	34	34
Zn_2Al-[Fe(TDCSPP)] {reação 4 - (reação 5 + reação 6)}	13	29	9
[Fe(TDCSPP)] (reação 3 - reação 6)	62	85	76

[a]O resultado catalítico final é o rendimento das reações após subtração da contribuição dos rendimentos obtidos nas reações controle (reações 5 e 6, Tabela 16).

Para se ter uma idéia das diferentes contribuições na oxidação do cicloexeno na presença de O_2 e ausência do iodosilbenzeno, diferentes experimentos foram efetuados para ambas as ferroporfirinas. Os resultados são representados em porcentagem de conversão do cicloexeno aos produtos de reação para a [Fe(TDFSPP)] e são ilustrados na Tabela 18. O mesmo estudo foi efetuado para a [Fe(TDCSPP)] com resultados semelhantes (resultados não apresentados).

De fato, foi observado que a reação do cicloexeno e da ferroporfirina efetuada sob agitação magnética e ar (sem controle de O_2) nas mesmas condições que as reações da Tabela 16, porém, sem PhIO resultou em uma conversão do cicloexeno principalmente em produtos alílicos. Isso consiste com um mecanismo de auto-oxidação por radical livre (catálise homogênea, reação 5 e catálise heterogênea, reação 2 - Tabela 18) induzido pela ferroporfirina em solução ou imobilizada no HDL [209] (conversão calculada baseada na quantidade de matéria de substrato de partida). Também foi observada uma maior conversão de produtos alílicos quando o substrato e o solvente são agitados magneticamente ao ar nas mesmas condições de tempo e temperatura que a reação catalítica (reação 3 da Tabela 18).

Após subtração de toda a contribuição das rotas de auto-oxidação e transformando a % de conversão do cicloexeno em % de rendimento (última linha da Tabela 18) foi observado somente formação de epóxido tanto em catálise homogênea como heterogênea utilizando-se [Fe(TDFSPP)] (catálise homogênea, 63% de epóxido e em catálise heterogênea, 1,9% - Tabela 18). Por outro lado, para [Fe(TDCSPP)] em solução foi observado 61% de epóxido e mais de 50% de

produtos alílicos e para a catálise heterogênea13% de epóxido e 36% de alílicos (29% de cetona e 7% de álcool) (resultados não apresentados). Estes resultados corroboram com os resultados observados para outros substratos (cicloexano e cicloocteno) descritos anteriormente: a catálise heterogênea apresentou rendimentos inferiores à catálise homogênea.

Na catálise homogênea, ambas as ferroporfirinas têm um comportamento catalítico similar para o epóxido visto que ambas são eletro-deficientes devido à presença de átomos de halogênios, porém, a [Fe(TDFSPP)] é mais seletiva para epóxido do que a [Fe(TDCSPP)] que apresentou mais de 50% de álcool e cetona.

Dificilmente podem-se controlar as rotas de auto-oxidação para conhecer a quantidade exata de produtos alílicos formados, portanto, resultados aproximados são apresentados (Tabela 18) sugerindo que a [Fe(TDFSPP)] é mais seletiva para epóxido nas condições de reação apresentadas, quando comparada à [Fe(TDCSPP)]. Esse resultado pode ser relacionado à diferença da deficiência eletrônica promovida pelos diferentes átomos de halogênios presentes nas estruturas aniônicas das ferroporfirinas, visto que os grupos eletro-deficientes na periferia do anel podem ser mais reativos para a ativação da ligação C=C e maior rendimento de epóxido é observado.

Em resumo, os resultados catalíticos na oxidação de diferentes substratos mostram que o desempenho catalítico de ambas as ferroporfirinas [Fe(TDFSPP)] e [Fe(TDCSPP)] em solução e imobilizadas são interessantes e estes resultados são dependentes das características particulares de cada estrutura porfirínica.

Tabela 18 - Porcentagem de conversão (conv.) do cicloexeno em processos envolvendo ferroporfirinas em solução e imobilizadas no HDL e em reações de auto-oxidação. Transformação dos resultados finais e % de rendimento baseados no PhIO.

Sistema catalítico	Conv. do cicloexeno (%)[a]		
	R (n°)	Epóxido	ona	ol
Zn_2Al-[Fe(TDFSPP)] + PhIO + S + solvente[b]	1	0,024	-	-
Zn_2Al-[Fe(TDFSPP) + S + solvente[c]	2	-	0,0042	0,0063
S + solvente[d]	3	0,00092	0,041	0,014
Resultado final da conversão[e]		0,023	- 0,045[f]	- 0,020
		Rendimento (%)[g]		
Zn_2Al-[Fe(TDFSPP)] + PhIO + S + solvente[h]		**1,9**	**-**	**-**

Sistema catalítico	Conv. do cicloexeno (%)[a]			
	R (n°)	Epóxido	ona	ol
[Fe(TDFSPP)] + PhIO + S + solvente[b]	4	0,54	0,27	0,27
[Fe(TDFSPP)] + S + solvente[c]	5	0,029	0,88	0,38
S + solvente[d]	3	0,00092	0,041	0,014
Resultado final da conversão[e]		0,51	- 0,65	- 0,12
		Rendimento (%)[g]		
[Fe(TDFSPP)] + PhIO + S + solvente[h]		**63**	**-**	**-**

[a]Quantidade total em mol de cicloexeno usado considerado como 100 % de coversão do substrato. [b]Condições típicas para a reação 1 foram as mesmas descritas na Tabela 16. [c]Reação efetuada sem controle de O_2, na mesma concentração molar que a reação 1, na ausência de PhIO. [d]Reação efetuada nas mesmas condições que a reação 1, sem controle de O_2, na ausência de PhIO e catalisador. [e]% de conversão do cicloexeno após subtração dos rendimentos obtidos pelas rotas de auto-oxidação [reação1 – (reação 2 + reação 3) para catálise heterogênea e reação 4 - (reação 3 + reação 5) para catálise homogênea]. [f]Resultados negativos significam que o processo de auto-oxidação em condições sem controle de O_2 mostra um grande descontrole na conversão do cicloexeno em produtos alílicos. [g]Rendimentos corrigidos (%): os resultados da conversão do cicloexeno (oxi = 0,10%, ona = 0,25% e ol = 0,16%) agora convertidos em rendimentos (%) baseados na quantidade de PhIO utilizado na reação 1 (catálise heterogênea) ou reação 4 (catálise homogênea) visto que as reações foram efetuadas nas mesmas condições. [h]% de conversão do cicloexeno (baseado no PhIO) após toda subtração dos processos de auto-oxidação. S = substrato.

3.3 - CONCLUSÕES PARCIAIS

No trabalho discutido neste capitulo, diferentes porfirinas e ferroporfirinas de primeira e segunda geração foram intercaladas pela primeira vez no suporte hidróxido duplo lamelar (HDL), a partir do processo da co-precipitação a pH constante. Este método é interessante, pois permite a obtenção de materiais mais puros, cristalinos e com um bom controle da presença de ânions carbonato.

Estudos de caracterização dos materiais heterogêneos por difratometria de raios-X (pó) mostraram que os ânions porfirínicos e ferroporfirínicos encontram-se intercalados nos HDL, de forma perpendicular em relação às lamelas.

Os resultados de catálise indicaram uma baixa atividade catalítica para a [Fe(TSPP)], conforme esperado. Mas observa-se uma seletividade para cetona, nas reações de oxidação do cicloexano.

A [Fe(TDFSPP)] apresentou menores rendimentos em catálise heterogênea quando comparada à catálise homogênea, nas mesmas condições. A imobilização interlamelar pode estar dificultando o acesso dos reagentes ao sítio catalítico ativo do anel porfirínico. Porém, o contrário foi observado para a ferroporfirina [Fe(TDCSPP)]: melhores rendimentos foram obtidos em catálise heterogênea. É possível que os substituintes *orto*-cloro em cada grupo *meso*-fenila do anel porfirínico na [Fe(TDCSPP)], devido ao seu maior tamanho, estejam favorecendo o acesso dos reagentes ao sítio ativo. Comportamento contrário ao observado para catalisadores ancorados na superfície do suporte, onde maior tamanho do substituinte promove impedimento estérico, conforme observado no Capítulo 1 deste trabalho.

Confirma-se o fato de as ferroporfirinas estarem intercaladas no HDL, visto que, tais sistemas apresentaram maior seletividade para o álcool nas reações de oxidação do cicloexano e menores rendimentos quando comparados com o sistema FePor/HDL contendo o catalisador imobilizado superficialmente.

Estudos de catálise realizados utilizando-se as ferroporfirinas de segunda geração como catalisadores e cicloexeno como substrato mostraram que produtos alílicos (álcool + cetona) podem ser formados por diferentes rotas. Observou-se também que dificilmente consegue-se controlar todas as condições de uma reação de oxidação de olefinas, como por exemplo, o controle do O_2 atmosférico que contribui principalmente na formação dos produtos alílicos correspondentes.

CAPÍTULO 4

IMOBILIZAÇÃO DE FERROPORFIRINAS EM MATRIZES DE HDL MACROPOROSAS PELOS MÉTODOS DE RECONSTRUÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS E TROCA IÔNICA

4.1 EXPERIMENTAL

4.1.1 - Síntese de matrizes HDL macroporosas

4.1.1.1 - Síntese do molde de esferas macroporosas de poliestireno (PS1)

Destilação do estireno: o estireno foi destilado instantes antes da sua utilização, no intuito de remover diferentes aditivos presentes no produto comercial, principalmente os estabilizantes que impediriam ou limitariam a reação de polimerização [149].

Formação das esferas de poliestireno em emulsão: Em um reator constituído de um balão de 3 bocas (Figura 36), adicionou-se 340 mL de água desionizada. Ao reator acoplou-se um agitador mecânico que foi ajustado para 350 rpm. O sistema de reação foi aquecido e mantido entre 75-80 °C e sob atmosfera de N_2.

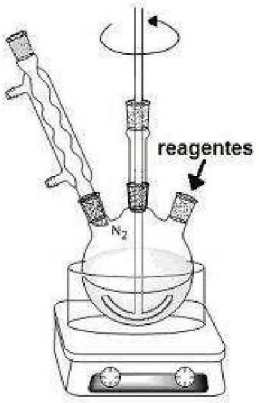


Figura 36 - Esquema de síntese para polimerização do estireno em emulsão.

Meia hora depois, adicionou-se o estireno destilado. Como o monômero estireno é pouco solúvel em água, as duas fases formaram uma emulsão de gotas de estireno em água. Quando a emulsão formada foi estabilizada (~ 1 h) o inicializador da polimerização foi adicionado ao meio de reação (persulfato de potássio, KPS - $K_2S_2O_8$ - 0,1330 g dissolvido em 20 mL de água desionizada e aquecido a aproximadamente 70 °C). O sistema foi mantido nessas condições durante 24 h. Uma suspensão branca foi formada. Esta suspensão foi filtrada em

funil de Büchner através de um filtro de fibra de vidro para eliminar possíveis aglomerados formados e o estireno que não reagiu. O diâmetro das partículas e o potencial Zeta foram medidos num granulo-zetâmetro a partir de soluções diluídas, quase transparentes. Partículas em torno de 600 nm de diâmetro foram obtidas, como confirmado por medidas de microscopia eletrônica de varredura (SEM). Código: **PS1**.

Obtenção do cristal: Após calcular a concentração das partículas obtidas (g de PS1/100 g H_2O, por gravimetria, a partir da diferença de massa do material úmido e seco) a suspensão foi diluída com água (para se obter concentração de 2% de **PS1**) e submetida à centrifugação (1200 rpm/12 h) com o objetivo de se promover um empilhamento ordenado das possíveis esferas de poliestireno formadas. O material resultante foi seco a temperatura ambiente. Código: **PS2**.

4.1.1.2 - Impregnação do molde PS2 com sais dos metais Mg e Al e base (NaOH) para obtenção do HDL macroporoso

O material sólido **PS2** obtido na etapa anterior foi quebrado, com auxílio de uma espátula, em pedaços de mais ou menos 5,0 mm de lado e colocado em um frasco plástico com tampa. Adicionou-se uma solução de sais na concentração de 1,0 mol/L ($MgCl_2$ 0,66 mol/L + $AlCl_3$ 0,33 mol/L) em uma mistura de solventes água:etanol (1:1 v/v). Esta mistura de solventes foi utilizada por possuir uma viscosidade mais baixa que a água pura, facilitando o processo de infiltração no interior do molde. O sólido (**PS2**) foi deixado nesta solução de sais de metais Mg e Al durante 40 h. O material foi filtrado em funil de Büchner com um papel de filtro e em seguida, seco em estufa a 40 °C.

Na segunda etapa, o cristal **PS2**, impregnado de sais metálicos foi colocado em uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH 2,0 mol/L) na qual permaneceu por 40 h. O sólido foi filtrado e lavado com água e seco em estufa a 40 °C. Código: **HDL/PS2**.

4.1.1.3 - Eliminação do molde PS2 por calcinação e obtenção dos óxidos mistos (MOX) com estrutura macroporosa

Os pedaços de **HDL/PS2** foram dispostos em um recipiente de porcelana, em um tubo de vidro acoplado a um sistema de ar comprimido, dentro de um forno tubular. Aqueceu-se o forno a 420 °C de tal forma a se ter uma temperatura interna ao tubo, com fluxo de ar de cerca de 400 °C. Após 12 h, o forno e o ar foram desligados e os óxidos mistos foram obtidos. Código: **MOX**.

4.1.2 - Reconstrução dos Óxidos mistos (MOX) com o ânion ferroporfirínico ou dodecilsulfato (DDS)

No processo de calcinação do sólido **HDL/PS2** ($Mg_2Al(OH)_6.CO_3.2H_2O$/ PS2) o molde PS2 é eliminado e o HDL transformado em óxidos mistos correspondentes (MgO + $MgAl_2O_4$). Estes óxidos formados podem ser reconstruídos à fase HDL original quando suspensos em soluções aquosas contendo diferentes ânions (efeito memória).

Os óxidos mistos formados na etapa anterior foram reconstruídos na presença de diferentes ânions ferro(III)porfirínicos e do ânion dodecilsulfato (DDS, $C_{12}H_{23}H_2SO_4^-$).

Preparou-se uma solução [Fe(TSPP)] ($9{,}98x10^{-5}$ mol) em 30 mL de água descarbonatada ($3{,}33x10^{-5}$ mol/L). Tal solução foi deixada sob atmosfera de N_2. Duas horas depois, adicionou-se $1{,}83x10^{-2}$ g de óxidos mistos macroporosos (**MOX**) e a suspensão foi deixada sob atmosfera de N_2, temperatura ambiente e sem agitação durante 24 h. Após esse tempo, o sólido foi lavado várias vezes com água descarbonatada, centrifugado (15 min a 4500 rpm) e seco sobre uma estufa a 120 °C. Obteve-se um sólido verde escuro o qual foi submetido a diferentes caracterizações. Código: [**Fe(TSPP)]-HDL macro**.

O mesmo processo foi utilizado para a reconstrução dos óxidos mistos na presença da ferroporfirina [Fe(TDFSPP)]. Utilizou-se $1{,}83x10^{-5}$ mol da ferroporfirina dissolvidos em 40 mL de H_2O ($4{,}58x10^{-4}$ mol/L) e $1{,}97x10^{-2}$ g de óxidos mistos (**MOX**). Código: [**Fe(TDFSPP)]-HDL macro**.

Para o processo de reconstrução dos óxidos mistos (**MOX**) com a ferroporfirina [Fe(TCFSPP)], utilizou-se $1,26x10^{-5}$ mol do complexo dissolvidos em 30 mL de H_2O ($4,19x10^{-4}$ mol/L) e $1,85x10^{-2}$ g de óxidos mistos (**MOX**). Código: **[Fe(TCFSPP)]-HDL macro**.

Para a [Fe(TDCSPP)], $1,93x10^{-5}$ mol foram dissolvidos em 50 mL de H_2O ($3,86x10^{-4}$ mol/L). Adicionou-se a esta solução, $3,50x10^{-2}$ g de óxidos mistos (MOX). Código: **[Fe(TDCSPP)]-HDL macro**.

Os óxidos mistos também foram reconstruídos na presença de uma solução aquosa contendo o ânion DDS. Preparou-se 50 mL de uma solução aquosa de NaDDS 0,10 mol/L, a qual foi mantida sob N_2 por duas horas. Adicionou-se $2,50x10^{-2}$ g de **MOX**. O processo foi efetuado como descrito acima. Código: **HDL-DDS**.

4.1.3 - Troca iônica dos ânions DDS por ânions ferro(III)porfirínicos

O processo de obtenção de ferroporfirinas em HDL macroporoso também foi efetuado por troca iônica direta, esperando substituir o ânion DDS pelos ânions ferro(III)porfirínicos.

Preparou-se uma solução da ferroporfirina [Fe(TDFSPP)] dissolvendo-se $4,16x10^{-5}$ mol em 15 mL de uma mistura de solventes (H_2O:EtOH, 1/1 v/v - $2,77 x10^{-3}$ mol/L), a qual foi mantida sob agitação e atmosfera de N_2 por 30 minutos. Adicionou-se $2,66x10^{-2}$ g de **HDL-DDS** e o sistema permaneceu nessas condições por 24 h. O sólido foi lavado com água descarbonatada (5 vezes) e centrifugado (15 min a 4500 rpm) e seco sobre uma estufa a 120 °C. Código: **[Fe(TDFSPP)]-HDL-DDS**.

Diferentes ferroporfirinas de segunda geração também foram submetidas ao mesmo processo. Para a [Fe(TCFSPP)], foram utilizados $1,13x10^{-5}$ mol dissolvidos em 15 mL na mistura de solventes H_2O:EtOH, ($7,54x10^{-4}$ mol/L) e $3,23x10^{-2}$ g de DDS/HDLmacro. Código: **[Fe(TCFSPP)]-HDL-DDS**.

No processo utilizando-se a [Fe(TDCSPP)], $6,66x10^{-5}$ mol da ferroporfirina foram dissolvidos em 15 mL da mistura de solventes H_2O:EtOH ($4,44x10^{-3}$ mol/L). Nesta solução foram adicionados $1,89x10^{-2}$ g de DDS/HDLmacro. Código: **[Fe(TDCSPP)]-HDL-DDS**.

Todos os sólidos resultantes da imobilização das diferentes ferroporfirinas apresentaram a cor verde-escuro e foram submetidos a diferentes técnicas de análise: difratometria de raios-X (pó) (PXRD), microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), ressonância paramagnética eletrônica (EPR), espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier e atenuação de refletância (ATR-FTIR).

4.2 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

As partículas monodispersas de poliestireno [210] (molde) são obtidas a partir da polimerização do estireno em emulsão, sem surfactante. Esta síntese envolve três reagentes: monômero de poliestireno, água desionizada e o iniciador da polimerização, persulfato de potássio [150, 211-215].

A reação de polimerização, do tipo radicalar, é iniciada assim que a solução do inicializador é introduzida na emulsão e que radicais livres primários resultantes da decomposição térmica do iniciador são formadas ($S_2O_8^{-2} \rightarrow 2SO_4^{-\cdot}$), (Figura 37) [211-214].

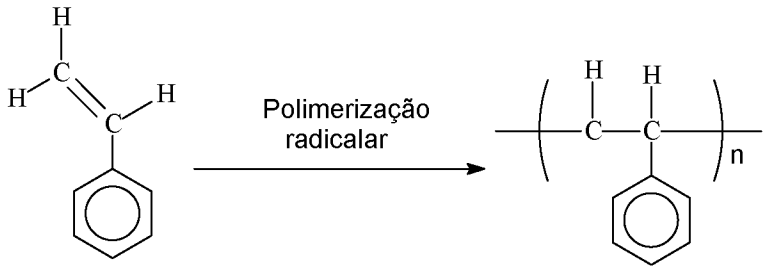


Figura 37 - Representação esquemática da polimerização radicalar do estireno.

As moléculas de monômero M, dissolvidas em água, reagem com os radicais livres $X^{-\cdot}$, formando radicais $(M)nX^{-}$ que vão crescendo a partir de adições sucessivas de moléculas de monômero:

$M + X^{-\cdot} \rightarrow MX^{-\cdot}$

$M + MX^{-\cdot} \rightarrow MMX^{-\cdot}$ $\qquad\qquad$ $M_i + SO_4^{-\cdot} \rightarrow M_i\text{-}O\text{-}SO_3^{-\cdot}$

$M + MMX^{-\cdot} \rightarrow MMMX^{-\cdot}$

Estes oligômeros se tornam cada vez mais hidrofóbicos à medida que a cadeia se alonga. Eles podem se associar e formar micelas e se adsorver na superfície de uma gota de monômero ou se combinar para formar uma cadeia polimérica:

$2\ (M)_nX^{-\cdot} \rightarrow X^{-}\text{-}(M)_n\text{-}(M)_n\text{-}\ X^{-}$

O polímero cresce até o consumo total dos monômeros dissolvidos. A reação termina uma vez que todo o monômero é polimerizado na forma de esferas [211, 212]. O diâmetro das esferas normalmente varia de 100 nanômetros a vários micrômetros. Por exemplo, uma esfera de 100 nm de diâmetro contém em torno de 1000 macromoléculas associadas em espiral, cada uma começando e terminando por um grupo funcional resultante do iniciador [211, 212, 214].

Na Figura 10 (Introdução) é apresentada uma descrição esquemática do processo de síntese denominado "método das opalas inversas", no qual foi obtido o molde (*template*) de esferas PS para preparar a matriz macroporosa de HDL [149, 150]. O molde é formado por um arranjo cúbico de esferas monodispersas. Para que essas esferas possam ser utilizadas como molde para matrizes porosas, elas devem ser facilmente eliminadas, sem alterar a rede sólida formada, devendo igualmente, serem compatíveis com as condições de síntese do material e serem impregnáveis pelos precursores da matriz HDL [149].

Estes critérios favorecem a utilização de dois tipos de esferas como molde: as esferas de sílica [180] e as esferas de polímeros como o poliestireno (PS) [140, 149, 150, 210] ou o polimetilmetacrilato (PMMA) [216]. As esferas de sílica são mais rígidas e mais estáveis termicamente. Sua eliminação é feita por dissolução em ácido fluorídrico (HF) ou hidróxido de sódio (NaOH) enquanto que os colóides PS são eliminados por calcinação em torno de 400 °C ou por dissolução em um solvente orgânico apolar como o tolueno [149].

A preparação das fases hidróxidos duplos lamelares macroporosas (**HDL macro**) não é compatível com a utilização de esferas de sílica como molde. Na realidade, as fases HDL se dissolvem em meio ácido e não são estáveis a pH muito elevados. Por outro lado, essas fases são pouco sensíveis aos solventes orgânicos, por esse motivo, as esferas de PS foram preferencialmente utilizadas neste trabalho [149].

Após a obtenção do molde esferas PS, o objetivo seguinte é sintetizar uma matriz HDL em seus interstícios. O **HDL macro** ($Mg_2Al(OH)_6(CO_3)_{0,5}$) descrito neste processo é obtido por co-precipitação de cátions metálicos divalentes e trivalentes que ocupam os espaços vazios do cristal PS após sucessivas infiltrações [149, 150, 216, 217].

Finalmente, os óxidos mistos macroporosos ($MgO + MgAl_2O_4$) são obtidos após a eliminação do molde poliestireno. Estes óxidos mistos formados foram

regenerados em soluções aquosas contendo o ânion a ser intercalado (ânions ferroporfirínicos e DDS). Quando ânions DDS foram utilizados, posteriormente efetuou-se uma reação de troca iônica com ânions ferroporfirínicos.

Na Tabela 19, estão apresentados os diferentes sólidos FePor/HDL (FePor/HDL macro e FePor/HDL-DDS) obtidos, bem como a concentração do catalisador no suporte (mol FePor/g HDL e g FePor/g HDL).

Tabela 19 - Diferentes fases ferroporfirinas/HDL macroporoso obtidas.

Sólido	FePor/HDL (mol/g)	FePor/HDL (g/g)
[Fe(TSPP)]-HDL macro	$8,85x10^{-4}$	1,10
[Fe(TDFSPP)]-HDL macro	$9,30x10^{-4}$	1,17
[Fe(TCFSPP)]-HDL macro	$6,43x10^{-4}$	0,85
[Fe(TDCSPP)]-HDL macro	$2,89x10^{-4}$	0,38
[Fe(TDFSPP)]-HDL macro-DDS	$1,16x10^{-3}$	1,90
[Fe(TCFSPP)]-HDL macro-DDS	$2,66x10^{-4}$	0,35
[Fe(TDCSPP)]-HDL macro-DDS	$3,44x10^{-3}$	4,13

4.2.1 - Caracterizações

4.2.1.1 - Tamanho e potencial Zeta (ζ) das esferas PS1

As esferas **PS1** foram sintetizadas a uma temperatura de 78 °C, uma razão molar de estireno/KPS de 710 e uma velocidade de 300 rpm.

O diâmetro hidrodinâmico das esferas foi medido por granulometria a laser, a partir de uma suspensão coloidal. A concentração em massa (C% m/m) corresponde à fração das esferas por unidade de massa de solução. Ela é determinada por gravimetria, após filtração, evaporando-se (em estufa) o solvente de uma fração da suspensão.

A análise por granulometria a laser também mostrou que houve formação de esferas monodispersas, caracterizadas por um índice de polidispersão

(*Polydispersity Index*: PDI) inferior a 0,1 [149]. O diâmetro das partículas formadas foi de cerca de 610 nm, estando na faixa de tamanhos desejados [149, 150].

Quase todos os materiais macroscópicos ou particulados adquirem uma carga elétrica superficial quando estão em contato com um líquido [218]. O potencial Zeta (ζ) é um indicador dessa carga e é importante nos estudos de química de superfície, visto que pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais [218, 219]. Neste trabalho, tal técnica foi utilizada para determinar a carga das esferas **PS1**. Observou-se um valor ζ = - 47,50 mV devido a presença de grupamentos sulfatos/sulfonatos na superfície [149, 211, 212].

4.2.1.2 - Difratometria de raios-X (pó) (PXRD)

Os sólidos obtidos a partir da reconstrução dos óxidos mistos macroporosos {[Fe(TSPP)]-HDL macro; [Fe(TDFSPP)]-HDL macro e [Fe(TCFSPP)]-HDL macro, Figura 38 (b), (c) e (d), respectivamente} e os sólidos obtidos por troca iônica com íons DDS, {[Fe(TDCSPP)]-HDL-DDS; [Fe(TCFSPP)]-HDL-DDS e [Fe(TDFSPP)]-HDL-DDS, Figura 38 (e), (f) e (g), respectivamente} foram submetidos à análise de difratometria de raios-X (pó).

O difratograma de raios-X das esferas de poliestireno [**PS2**, Figura 38 (a)] é caracterizado por dois halos amorfos, um pequeno a mais ou menos 10 graus e outro halo intenso de 15 a 40 graus em 2 θ. Tais halos correspondem a um estado de organização no poliestireno (fase não cristalina) [149, 220]. A reconstrução do composto na forma lamelar do HDL a partir dos óxidos mistos na presença da ferroporfirina é confirmada pela presença de diferentes picos de difração. Porém, a distância basal encontrada foi de 7,7 Å (em torno de 11 graus em 2θ), característica de ânions carbonato intercalados [107, 109, 112, 221] [Figura 38 (b), (c) e (d)].

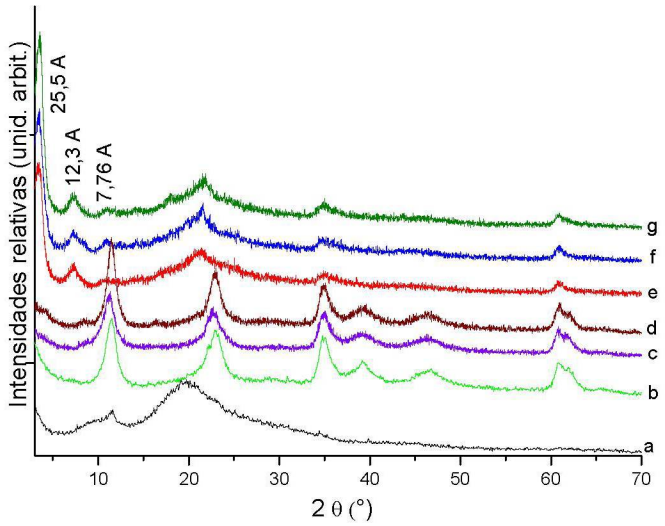


Figura 38 - Difratogramas de raios-X (pó) das fases PS2 (a); [Fe(TSPP)]-HDL macro (b); [Fe(TDFSPP)]-HDL macro (c); [Fe(TCFSPP)]-HDL macro (d); [Fe(TDCSPP)]-HDL-DDS (e); [Fe(TCFSPP)]-HDL-DDS (f) e [Fe(TDFSPP)]-HDL-DDS (g).

Para as fases obtidas por troca iônica [Figura 38 (e), (f) e (g)], observa-se uma distância basal de 25,5 Å, coerente com valores encontrados na literatura para ânions DDS intercalados em HDL [45, 119, 222-224]. O pico observado em 12,3 Å pode referir-se igualmente ao ânion DDS intercalado.

Uma hipótese para a imobilização das FePor no HDL-DDS é a solubilização da ferroporfirina no meio hidrofóbico interlamelar causado pela intercalação dos ânions DDS (Figura 39), processo conhecido como ad-solubilização [225-228], sendo a molécula intercalada na forma neutra ou substituindo parte dos íons DDS intercalados. A intercalação não pode ser excluída porque a molécula da FePor possui menores dimensões que a dupla camada de íons DDS, a qual define a distância basal, na forma de pilastras interdigitalizadas.

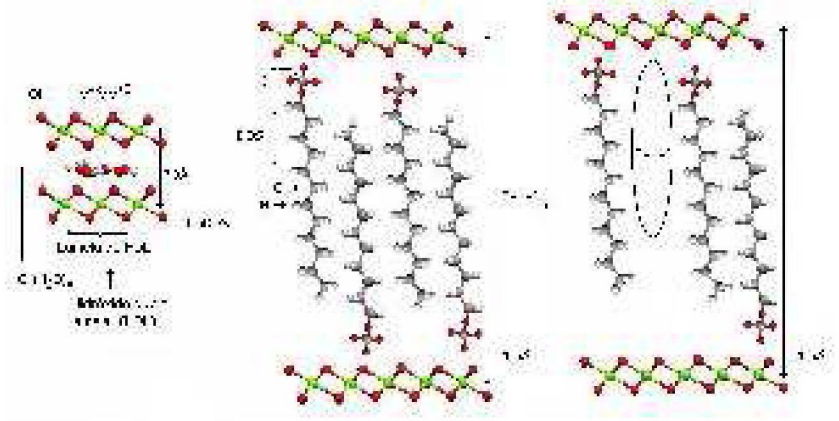
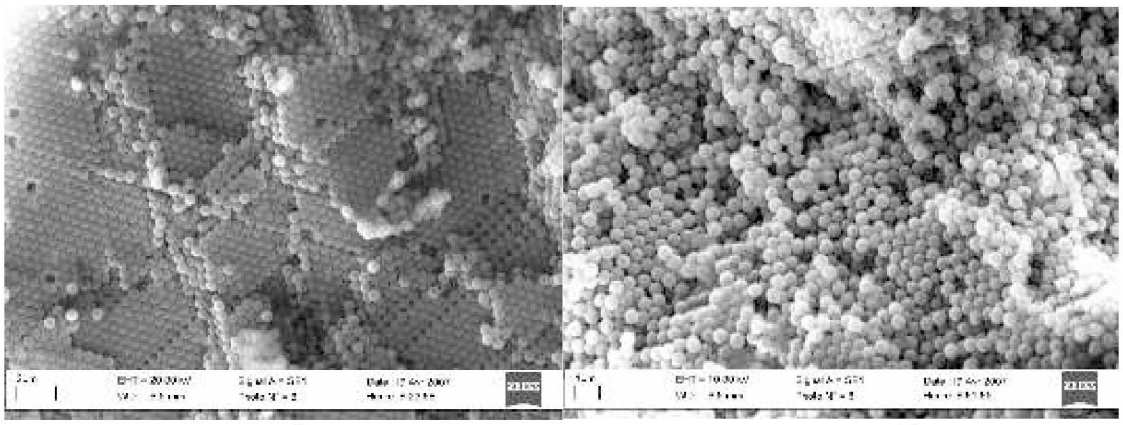


Figura 39 - Figura esquemática do possível processo de imobilização de FePor na fase HDL-DDS.

4.2.1.3 - Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Análises por microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram efetuadas nas diferentes etapas de síntese: na preparação do molde **PS2** e obtenção da matriz HDL impregnada no molde, (Figura 40 A e B, respectivamente); na obtenção dos óxidos mistos após calcinação do **HDL/PS2** (Figura 41) e na reconstrução dos óxidos mistos na presença de ânions ferroporfirínicos (Figuras 42 e 43).

Inicialmente, foi analisado o molde, esferas de **PS2** (Figura 40 A) onde se observa um empilhamento ordenado das esferas de 610 nm de diâmetro.



A B

Figura 40 - Micrografias de SEM dos cristais de PS (**A**) e HDL/PS e (**B**).

Na Figura 40 B é apresentada a micrografia de SEM obtida para a matriz **HDL/PS2**. Observa-se grande semelhança nas morfologias do molde (Figura 40 A) e do composto (Figura 40 B). Na realidade, a análise não permite discernir a presença da fase HDL sobre as esferas de poliestireno. Provavelmente a matriz está revestindo as esferas e adotando uma forma global arredondada dificilmente perceptível [149].

Após o processo de calcinação da fase **HDL/PS2** a 400 °C espera-se eliminar o poliestireno usado como molde e obter óxidos mistos provenientes da fase HDL, guardando a estrutura macroporosa. Análise de SEM (Figura 41) destes óxidos mistos sugere que o processo ocorreu visto que a estrutura macroporosa ainda é observada, na forma de cascas resultantes da eliminação do polímero, o qual serviu como molde, assemelhando-se a um favo de abelhas.

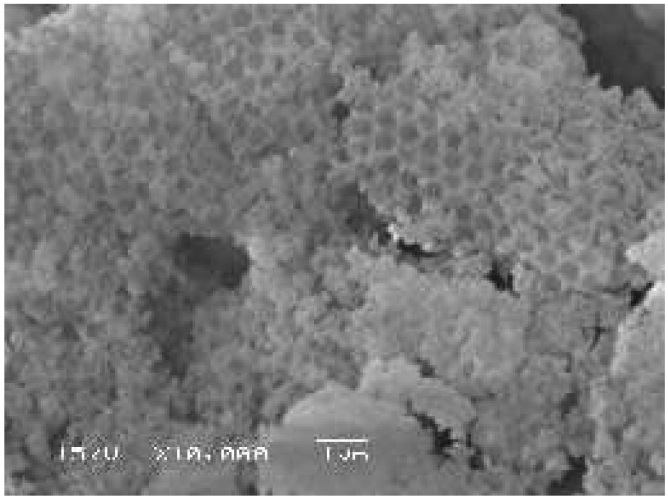


Figura 41 - Micrografia de SEM dos óxidos mistos formados a partir da calcinação da fase HDL/PS2.

Espera-se que na presença de ferroporfirina, os óxidos mistos (que possuem estrutura macroporosa) sejam reconstruídos mantendo sua estrutura como observado em estudos com diferentes ânions [149, 150]. O maior objetivo do estudo de HDLs macroporosos é de se obter um catalisador heterogêneo que possa apresentar características diferentes de outros HDL já estudados [40, 43, 45]. Observou-se, para a fase [Fe(TCFSPP)]-HDLmacro, que o HDL guarda sua estrutura macroporosa (Figura 42) após a reconstrução dos óxidos mistos na presença da ferroporfirina, conforme esperado.

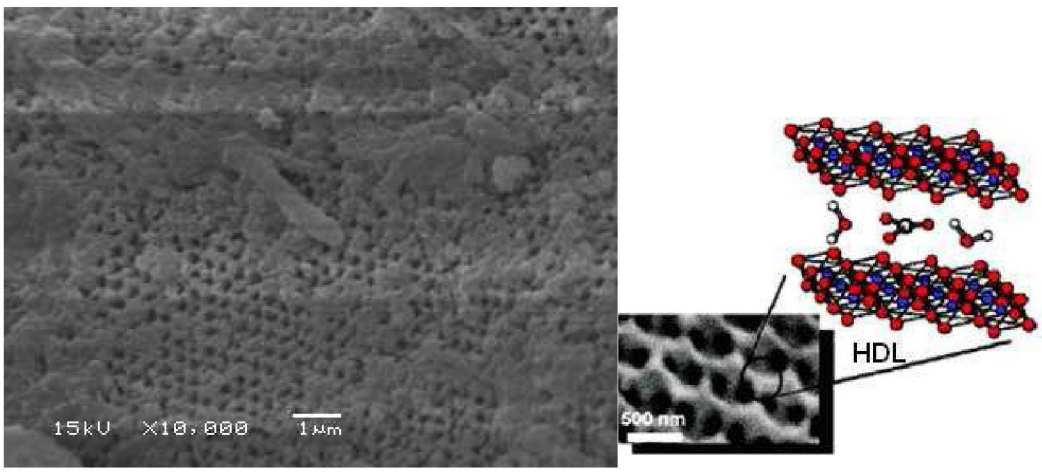
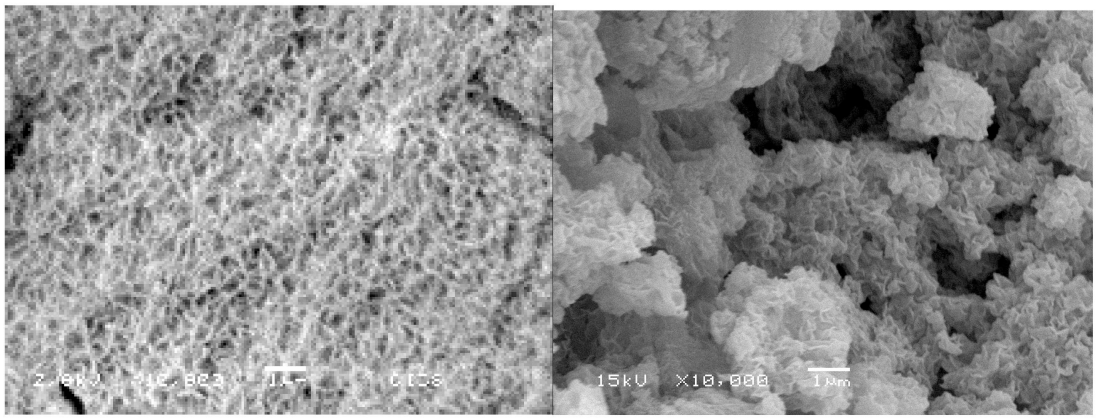


Figura 42 - Micrografia de SEM da fase [Fe(TCFSPP)]-HDLmacro e representação de uma unidade HDL presente em óxidos mistos reconstruídos em uma solução aquosas contendo o ânion de interesse [150].

Porém, observa-se que o HDL perde sua estrutura macroporosa quando as ferroporfirinas {[Fe(TSPP)] e [Fe(TDFSPP)] são utilizadas (Figura 43), sendo que um comportamento semelhante foi observado para a ferroporfirina [Fe(TDCSPP)] (Figura não apresentada). Nesse caso, o material resultante se apresenta na forma fibrilar, provavelmente induzida pelas ferroporfirinas [Fe(TSPP)] e [Fe(TDFSPP)].



A B

Figura 43 - Micrografias de SEM das fases [Fe(TSPP)]-HDLmacro e [Fe(TDFSPP)]-HDLmacro.

O processo de reconstrução dos óxidos mistos (MOX) na presença de ânions DDS também foi efetuado (Figura 44), apresentando uma conversação parcial da estrutura macroporosa, com cristais de morfologias “exóticas” como aquelas observadas na Figura 43. Este sólido foi preparado para ser posteriormente submetido ao processo de troca iônica com ânions ferroporfirínicos, com o objetivo de se intercalar os ânions do complexo no HDL macroporoso.

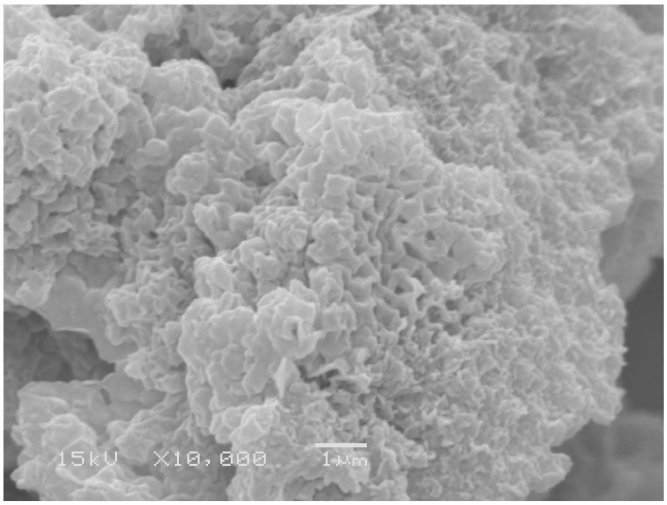


Figura 44 - Micrografias de SEM da fase DDS/HDLmacro.

A análise de SEM efetuada para sólido [Fe(TCFSPP)]-HDL-DDS, resultante da troca iônica de ânions DDS mostra que a estrutura macroporosa se mantém (Figura 45). Porém, observou-se, a partir de análises por difratometria de raios-X (pó) (Item 4.2.1.2, Figura 38), a presença majoritária de picos de difração característicos da intercalação dos ânions DDS que é um ânion maior que os ânions ferroporfirínicos.

Para as demais ferroporfirinas, os resultados foram semelhantes aos apresentados na Figura 43 (Figuras não mostradas).

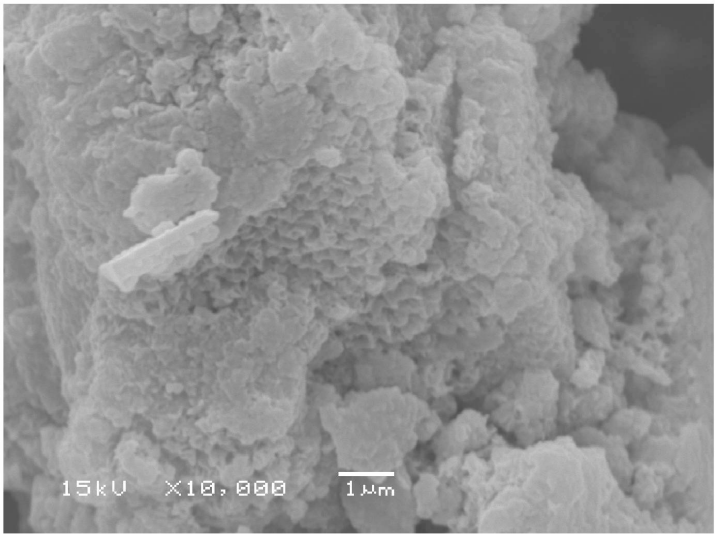


Figura 45 - Micrografia de SEM da fase [Fe(TCFSPP)]-HDL-DDS.

4.2.1.4 - Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As imagens obtidas na microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostram pequenas partículas emaranhadas e curvadas, seguindo a forma das esferas constituintes do molde PS2 (Figura 46). Paralelamente, as zonas mais claras, criadas pela eliminação das esferas PS2 também puderam ser observadas [149, 150].

Os diâmetros dos macroporos para os óxidos mistos são reduzidos de 25-35 % quando comparados aos diâmetros das esferas que compõe o cristal (PS2) de partida [149].

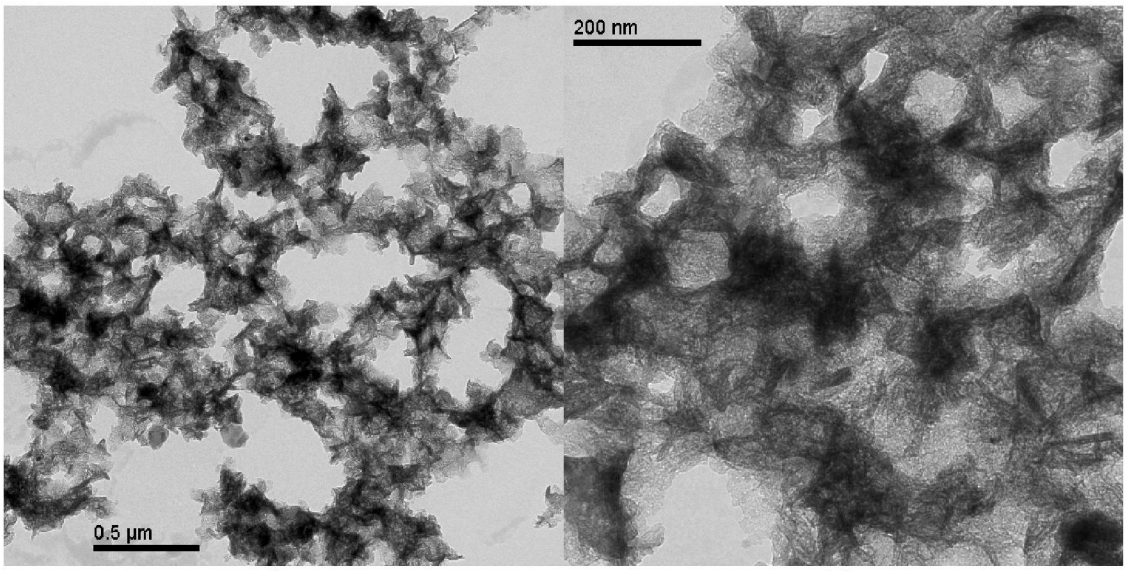


Figura 46 - Imagens de TEM dos óxidos mistos (MOX) resultantes da calcinação da fase HDL/PS2.

A fase [Fe(TCFSPP)]-HDL-DDS também foi submetida à análises TEM (Figura 47). Os cristais lamelares de dimensões submicrométricas, semelhantes àqueles obtidos quando não se utilizou o molde podem ser observados. Esse efeito se deve provavelmente à ruptura das paredes das esferas, quando um íon de grandes dimensões é intercalado, o que corresponde a um "inchamento" dos cristais da ordem de 3,3 vezes (7,8 Å no íon carbonato a 25,5 Å para o íon DDS). A casca resultante do molde é extremamente frágil e o processo de agitação ao qual as amostras são submetidas durante o processo de troca iônica certamente também

podem contribuir para a desagregação e formação dos cristais lamelares agregados de forma aleatória. Na Figura 47, as regiões escuras são devidas à maior densidade eletrônica, resultante quando o feixe eletrônico ultrapassa a amostra na face lateral e as regiões claras, na face basal.

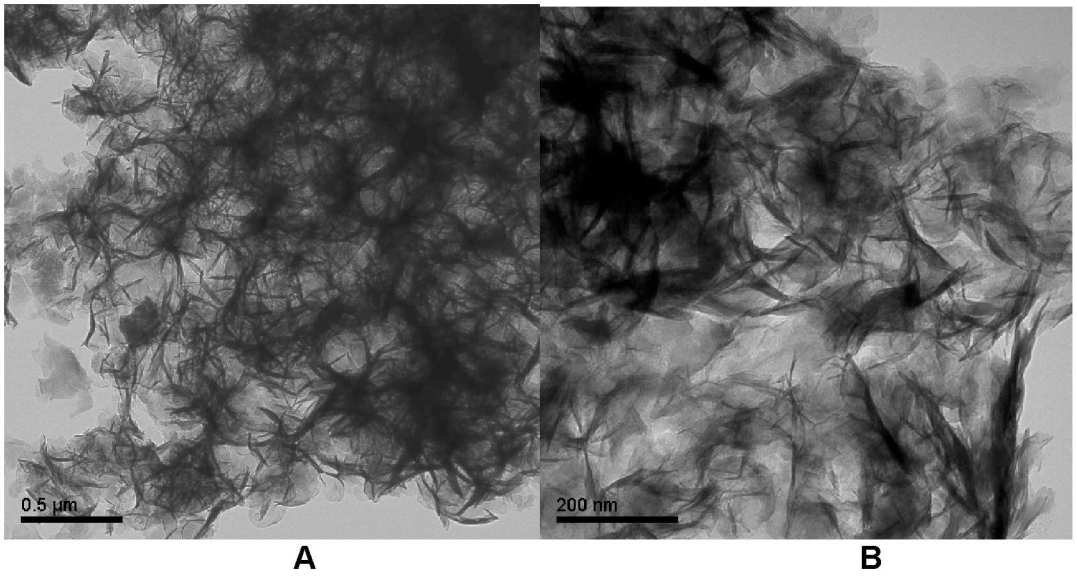


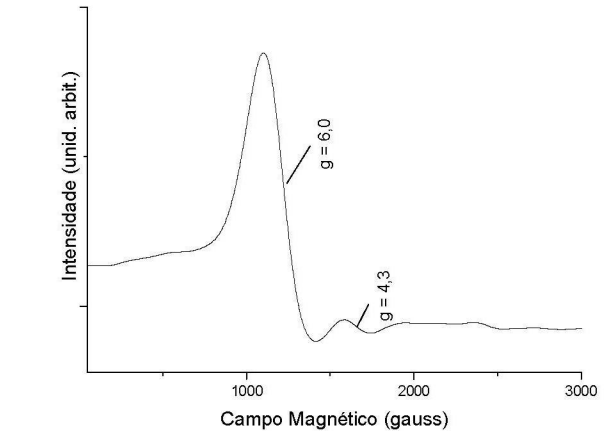
Figura 47 - Imagens de TEM dos sólidos **(A)** [Fe(TCFSPP)]-HDLmacro e **(B)** [Fe(TDCSPP)]-HDLmacro.

4.2.1.5 - Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

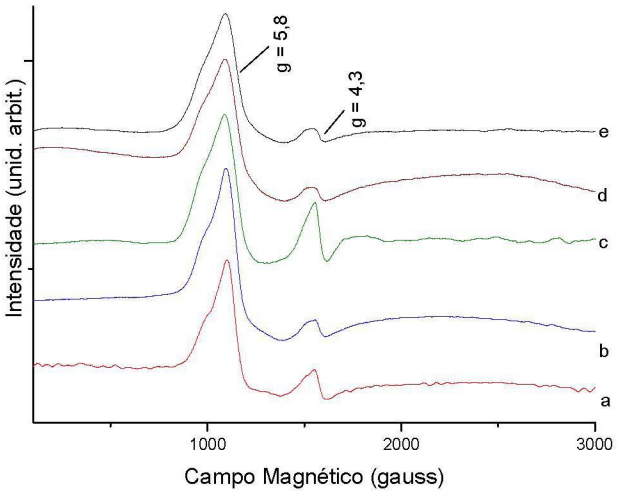
A Figura 48 B apresenta os resultados das análises de EPR das diferentes fases FePor/HDL macro e FePor/HDL-DDS. Observa-se o sinal de EPR em g = 5,8 referente ao ferro (III) spin alto (S = 5/2), simetria axial e característico de ferroporfirinas [36, 43, 177].

Um sinal de baixa intensidade em g = 4,3 (próximo de 1500 Gauss) também é observado nos espectros. Este sinal sugere a presença da ferroporfirina imobilizada no suporte com distorção rômbica. Como a presença das ferroporfirinas não foi evidenciada por difratometria de raios-X, a técnica de EPR não é suficiente para inferir sobre o posicionamento das ferroporfirinas nos sólidos, se na superfície ou interlamelar. Esse processo pode corresponder a uma imobilização da mesma ordem de grandeza daquela observada para o processo de intercalação, pela baixa

coerência do empilhamento das lamelas e conseqüente, alta área superficial dos cristais lamelares.



A



B

Figura 48 - Espectros de EPR (sólidos, 77 K) **(A)** [Fe(TCFSPP)] e **(B)** [Fe(TDCSPP)]-HDL-DDS (a); [Fe(TCFSPP)]-HDL-DDS (b); [Fe(TDFSPP)]-HDL-DDS (c); [Fe(TDFSPP)]-HDL macro (d) e [Fe(TCFSPP)]-HDL macro (e).

4.2.1.6 - Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A Figura 49 apresenta os resultados de UV-Vis (efetuados em emulsão de glicerina) das diferentes ferroporfirinas antes [Figura 49 (a), (c) e (f)] e após porcesso de imobilização [Figura 49 (b), (d), (e), (g), (h) e (i)]. A partir da presença da banda Soret característica na região de 400 nm, confirma-se a presença da ferroporfirina no suporte.

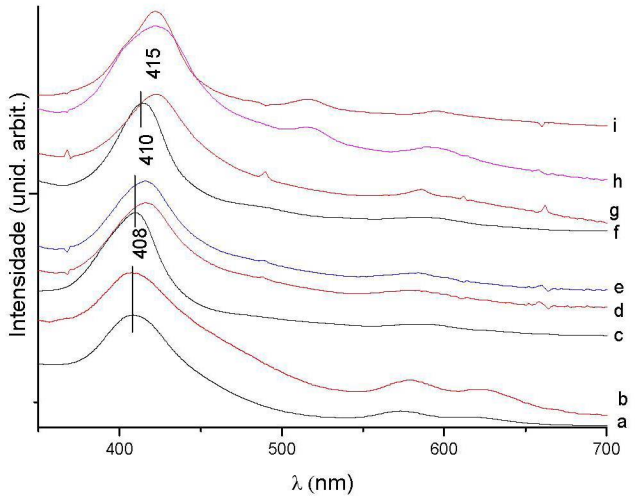
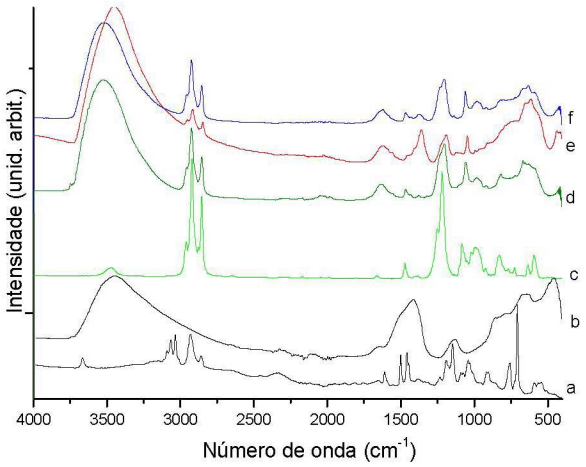


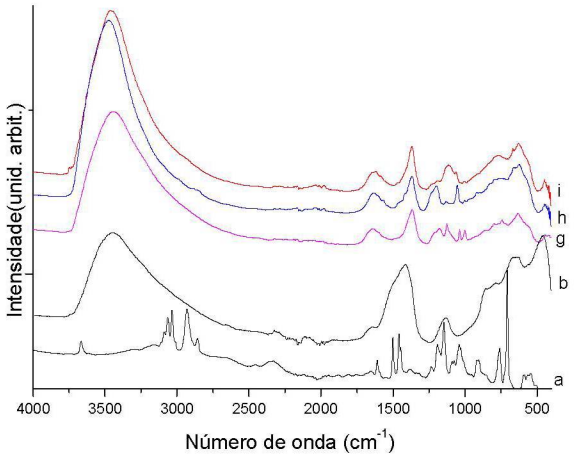
Figura 49 - Espectros de UV-Vis (emulsão de glicerina) das diferentes ferroporfirinas antes e após processos de imobilização no HDL [Fe(TSPP)] (a); [Fe(TSPP)]-HDL-macro (b); [Fe(TDFSPP)] (c); [Fe(TDFSPP)]-HDL-macro (d); [Fe(TDFSPP)]-HDL-DDS (e); [Fe(TDCSPP)] (f); [Fe(TDCSPP)]-HDL-DDS (g); [(Fe(TCFSPP)]-HDL-macro (h) e [Fe(TCFSPP)]-HDL-DDS (i).

4.2.1.7 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier e atenuação de refletância (ATR-FTIR)

As esferas de poliestireno, os óxidos mistos (MOX), o sal dodecilsulfato de sódio e os sólidos FePor/HDL macro e FePor/HDL-DDS foram submetidos à análise ATR-FTIR (Figura 50).



A



B

Figura 50 - Espectros de ATR-FTIR **(A)** esferas PS2 (a); MOX (b); NaDDS (c); [Fe(TDCSPP)]-HDL-DDS (d); [Fe(TCFSPP)]-HDL-DDS (e) e [Fe(TDFSPP)]-HDL-DDS (f). **(B)** esferas PS2 (a); MOX (b); [Fe(TSPP)]-HDLmacro (g); [Fe(TCFSPP)]-HDLmacro (h) e [Fe(TDFSPP)]HDLmacro (i).

As esferas de poliestireno apresentam um espectro de infravermelho característico [Figura 50 (a)]. Os grupos aromáticos do poliestireno se exprimem em numerosas bandas de vibração. As bandas νC-H (-C=CH-) aparecem na região de 3100 ~ 2970 cm^{-1}, as deformações no plano são bandas da região de 1225 ~ 950 cm^{-1} e as deformações fora do plano, abaixo de 900 cm^{-1}. No intervalo de 2000 ~

1660 cm^{-1} encontram-se as bandas (δCH) intensas a 760 e 700 cm^{-1} que caracterizam o tipo de substituição dos grupos aromáticos [179].

Os grupos fenila são caracterizados pelas bandas em 1660-1580 cm^{-1} e 1500-1450 cm^{-1}. Essas contribuições se referem àquelas de νC-H dos grupos -CH_2- com duas bandas a 2925 e 2850 cm^{-1}. Os espectros de ATR-FTIR das esferas de poliestireno também colocam em evidência os grupos de superfície sulfonato e sulfato pela presença das bandas de baixa intensidade (νSO_2) entre 1400 e 1150 cm^{-1}.

A fase HDL-macro, após impregnação de sais e base (HDL/PS2), apresenta um espectro semelhante às esferas PS2 (Figura não apresentada). O espectro típico dos óxidos mistos formados após processo de calcinação é caracterizado por uma banda larga na região de 1400 cm^{-1} e bandas na região de 500-430 cm^{-1} (M-O e M-O-M). A eliminação do molde esferas PS2 é confirmada pela ausência das bandas características do PS2 [130, 179].

A Figura 50 (c) mostra bandas características do DDS [45], principalmente as bandas em 2959, 2919 e 2852 cm^{-1}, atribuídas ao estiramento das ligações C-H do esqueleto orgânico, banda em 1217 cm^{-1}, atribuída ao grupo SO_4 e na região de 827–1080 cm^{-1} referentes a vibrações do grupo alquila [222].

Os espectros (d-i), Figura 50, são referentes a diferentes ferroporfirinas imobilizadas no HDL macro por troca iônica (d-f) e por reconstrução dos óxidos mistos provenientes da calcinação do HDL macro (g-i). As bandas características das ferroporfirinas (região de 3500 cm^{-1}, estiramento C-N; região de 1400 cm^{-1}, estiramento C-N e região de 600 cm^{-1}, deformação C-H) não são observadas devido à grande intensidade das bandas do suporte.

4.2.2 - Estudos catalíticos

As diferentes ferroporfirinas de segunda geração {[Fe(TDFSPP)], [Fe(TDCSPP)] e [Fe(TCFSPP)]}, bem como os sólidos imobilizados no HDL macroporoso {[Fe(TDFSPP)]-HDL macro; [Fe(TCFSPP)]-HDL macro; [Fe(TDCSPP)]-HDL macro; [Fe(TDFSPP)]-HDL-DDS; [Fe(TCFSPP)]HDL-DDS e [Fe(TDCSPP)]-

HDL-DDS)} foram utilizados como catalisadores para reações de oxidação do cicloocteno, cicloexano e heptano em catálise homogênea e heterogênea.

Resultados obtidos a partir da oxidação do cicloocteno (Tabela 20) indicam que os catalisadores homogêneos (como já se sabe) e heterogêneos apresentam boa atividade catalítica {até 79% de formação de epóxido para a [Fe(TDFSPP)], catálise homogênea, (reação 1 - Tabela 20) e até 68% para a [Fe(TCFSPP)], catálise heterogênea, (reação 5 - Tabela 20)}.

Tabela 20 - Oxidação do cicloocteno catalisada pelas ferroporfirinas [Fe(TDFSPP)], [Fe(TDCSPP)] e [Fe(TCFSPP)] em solução (catálise homogênea) ou imobilizadas no HDL macroporoso (catálise heterogênea)[a].

Catalisador	Reação (n°)	Ciclooctenóxido (%)[c]
[Fe(TDFSPP)][b]	1	79
[Fe(TDFSPP)]-HDL macro	2	61
[Fe(TDFSPP)]-HDL-DDS	3	45
[Fe(TCFSPP)][b]	4	76
[Fe(TCFSPP)]-HDL macro	5	68
[Fe(TCFSPP)]-HDL-DDS	6	58
[Fe(TDCSPP)][b]	7	76
[Fe(TDCSPP)]-HDL macro	8	40
[Fe(TDCSPP)]-HDL-DDS	9	33
controle HDLmacro ($Mg_2Al(OH)_6(CO_3)_{0,5}$)[d]	10	6
controle HDL-DDS[d]	11	9
controle (PhIO+substrato+solvente)[d]	12	6

[a]Condições típicas: atmosfera de argônio, proporção molar catalisador:oxidante:cicloocteno (1:10:1000); mistura de solventes diclorometano/acetonitrila (1:1 v/v) e temperatura ambiente. [b]Catálise homogênea, efetuada nas mesmas condições que a catálise heterogênea. [c]Ciclooctenóxido, rendimentos baseados no PhIO inicial, obtidos após 1h de reação. [d]Reações controle (ausência do catalisador FePor) efetuadas nas mesmas condições descritas em (a).

Quando a ferroporfirina [Fe(TCFSPP)] é utilizada, se observa um rendimento superior na catálise heterogênea (reações 5 e 6 - Tabla 20) quando comparada à catálise homogênea (reação 4 – Tabela 20). O mesmo comportamento foi observado

no Capítulo 1 (Item 1.2.4.1, Tabela 4) indicando que o processo de imobilização favorece a atividade catalítica desta ferroporfirina.

A partir dos resultados obtidos para os sistemas utilizando-se três ferroporfirinas em solução (catálise homogênea) e os sistemas contendo a [Fe(TDFSPP)] e [Fe(TCFSPP)] suportadas no HDL, pode-se afirmar que estes catalisadores não sofreram processos de desativação como, por exemplo, bloqueio do acesso dos reagentes ao sítio catalítico ou ainda, por coordenação axial de partes do suporte ao ferro, conforme discutido nos processos catalíticos do Capítulo 1. Porém, isso não se aplica ao sistema contendo a [Fe(TDCSPP)], onde é observado redução em torno de 40% de rendimento quando a catálise heterogênea (reações 8 e 9 - Tabela 20) é comparada à catálise homogênea (reação 7 - Tabela 20). Neste caso, é possível que esteja ocorrendo um forte impedimento estérico, por exemplo, promovido pelo suporte, o qual pode estar criando um ambiente de aprisionamento do catalisador dificultando o acesso dos reagentes à espécie catalítica ativa. Para o sistema [Fe(TDCSPP)]-HDL-DDS, o ambiente criado pelos ânions DDS pode estar dificultando o acesso dos reagentes ao sítio catalítico da ferroporfirina, a qual pode estar "ad-solubilizada" neste meio (Figura 39).

As reações controle (ausência do catalisador) foram efetuadas nas mesmas condições (reações 10-12 - Tabela 20). Observa-se alguma formação de epóxido quando se utiliza HDL (6 e 9% reações 10 e 11, respectivamente). Porém, a partir da reação controle, efetuada utilizando-se apenas o oxidante, o substrato e o solvente, rendimento semelhante é observado (reação 12). Isso indica que o suporte parece ser inerte e que os rendimentos obtidos podem ser atribuídos à presença do catalisador ferroporfirina.

Nas reações de oxidação do cicloexano (Tabela 21), tanto em catálise homogênea quanto em heterogênea, foi observada grande seletividade para o álcool, conforme esperado para sistemas utilizando-se ferroporfirinas como catalisadores [5, 23, 32, 34, 40, 43, 50, 229].

Tabela 21 - Oxidação do cicloexano por PhIO catalisada pelas ferroporfirinas [Fe(TDFSPP)], [Fe(TDCSPP)] e [Fe(TCFSPP)] em solução (catálise homogênea) ou imobilizadas no HDL macroporoso (catálise heterogênea)[a].

Catalisador	Reação (n°)	ol (%)[c]	ona (%)[d]
[Fe(TDFSPP)][b]	1	42	<1
[Fe(TDFSPP)]-HDL macro	2	5	<1
Reciclagem[e]	3	19	-
[Fe(TDFSPP)]-HDL-DDS	4	13	<1
Reciclagem[e]	5	27	-
[Fe(TCFSPP)][b]	6	13	<1
[Fe(TCFSPP)]-HDL macro	7	6	-
Reciclagem[d]	8	21	-
[Fe(TCFSPP)]-HDL-DDS	9	7	<1
Reciclagem[e]	10	30	-
[Fe(TDCSPP)][b]	11	10	-
[Fe(TDCSPP)]-HDL macro	12	9	<1
Reciclagem[e]	13	10	-
[Fe(TDCSPP)]-HDL-DDS	14	7	-
Reciclagem[e]	15	17	-
controle HDLmacro $Mg_2Al(OH)_6(CO_3)_{0,5})$[f]	16	<1	<1
controle HDL-DDS[f]	17	1	<1

[a]Condições típicas: atmosfera de argônio, proporção molar catalisador:oxidante:cicloexano (1:10:1000) mistura de solventes diclorometano/acetonitrila (1:1 v/v) e temperatura ambiente. [b]Catálise homogênea, efetuada nas mesmas condições que a catálise heterogênea. [c,d]Rendimentos do cicloexanol (ol), e da cicloexanona (ona) baseados no PhIO inicial, obtidos após 1 h de reação. [e]Reações de reciclagem dos catalisadores hetrogêneos e [f]Reações controle (ausência do catalisador FePor), efetuadas nas mesmas condições descritas em (a).

Nas reações de catálise heterogênea (reações 2, 4, 7, 9, 12 e 14 - Tabela 21) foram observados rendimentos inferiores quando comparados com as reações de catálise homogênea (reações 1, 6 e 11). Este fato sugere que quando as ferroporfirinas são imobilizadas neste suporte por este processo, um forte impedimento estérico deve ser promovido pelo sólido, interferindo na eficiência do catalisador. Porém, para o sistema utilizando-se a [Fe(TDFSPP)] em meio

heterogêneo, a redução no rendimento catalítico foi mais acentuada (reações 2 e 4 - Tabela 21). Neste caso, o catalisador pode estar perdendo sua eficiência não só devido ao impedimento estérico, mas também por dimerização, visto serem os substituintes flúor, pouco eficientes para evitar este processo. O meio de reação do processo de imobilização apresenta um pH bastante elevado (pH~10-12) onde as ferroporfirinas quando não apresentam substituintes volumosos, podem sofrer dimerização [191-193]. Para o catalisador heterogêneo [Fe(TDFSPP)/HDL macro], isto pode ser confirmado pela análise UV-Vis do sobrenadante coletado na lavagem do sólido onde observou-se um deslocamento da banda Soret característica de 390 nm para 408 nm. Para confirmar tal proposição, adicionou-se gotas de NaOH (0,1 mol/L) em uma solução aquosa desta ferroporfirina e mesmo perfil de espectro foi observado.

Nas reações catalíticas efetuadas na ausência do catalisador (reações 16 e 17 - Tabela 21) praticamente não formou produto (em torno de 1%), indicando que os rendimentos obtidos são oriundos da atividade catalítica das ferroporfirinas.

Os sólidos utilizados nas reações de catálise foram recuperados por centrifugação, lavados em extrator Soxhlet com diclorometano, acetonitrila e metanol (aproximadamente 8 h em cada solvente), secos em estufa a 70 ºC e reutilizados. Para quase todos os sistemas, observou-se na reação de reciclagem (segunda utilização) rendimento bastante superior se comparado às mesmas condições da primeira utilização do catalisador (Tabela 21, reações 3, 5, 8, 10 e 15). O aumento do rendimento catalítico após lavagem sugere uma possível reorganização dos ânions ferroporfirínicos na fase lamelar, facilitando o acesso dos reagentes ao sítio catalítico ativo [69, 70, 230]. No entanto, tal reorganização não implica em lixiviação, visto que, nos processos de lavagem e recuperação do sólido catalítico não foi observada perda de FePor no solvente. Para os sistemas FePor/HDL-DDS, os rendimentos de reciclagem foram superiores quando comparados com os sistemas FePor/HDL macro. Além da possibilidade de reorganização do catalisador, parte dos ânios DDS pode estar sendo lixiviados durante a lavagem dos sólidos. Se isso acontece, o sítio catalítico pode estar mais exposto, facilitando a oxidação do substrato.

Ensaios catalíticos foram efetuados com os catalisadores homogêneos e heterogêneos utilizando-se o heptano (alcano linear) como substrato. Resultados preliminares estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 - Oxidação do heptano por PhIO catalisada pelas ferroporfirinas [Fe(TDFSPP)], [Fe(TDCSPP)] e [Fe(TCFSPP)] em solução (catálise homogênea) ou imobilizadas no HDL macroporoso (catálise heterogênea)[a].

Catalisador	R (n°)	Tempo (h)	1-ol (%)[c]	2-ol (%)[d]	3-ol (%)[e]	ol total (%)[f]	4-ona (%)[g]
[Fe(TDFSPP)][b]	1	1	2	3	3	8	<1
	2	24	3	4	3	10	<1
[Fe(TDFSPP)]-HDL macro	3	1	2	6	5	13	2
	4	24	12	4	4	20	2
[(Fe(TDFSPP)]-HDL-DDS	5	1	1	2	2	5	<1
	6	24	5	2	2	9	<1
[Fe(TCFSPP)][b]	7	1	2	3	2	7	-
	8	24	3	3	2	8	<1
[Fe(TCFSPP)]-HDL macro	9	1	2	4	3	9	2
	10	24	12	3	2	18	2
[Fe(TCFSPP)]-HDL-DDS	11	1	1	3	3	7	<1
	12	24	12	2	2	16	<1
[Fe(TDCSPP)][b]	13	1	3	3	2	8	<1
	14	24	2	2	1	5	<1
[Fe(TDCSPP)]-HDL macro	15	1	2	2	2	6	3
	16	24	12	2	2	16	2
[Fe(TDCSPP)]-HDL-DDS	17	1	1	2	1	4	<1
	18	24	11	2	1	14	<1

[a]Condições típicas: atmosfera de argônio, proporção molar catalisador:oxidante:heptano (1:10 :1000) mistura de solventes diclorometano/acetonitrila (1:1 v/v) e temperatura ambiente. [b]Catálise homogênea, efetuada nas mesmas condições que a catálise heterogênea. [c,d,e,g]Rendimentos dos álcoois 3-heptanol (3-ol), 2-heptanol (2-ol) e 1-hetatnol (1-ol) e de cetona: 4-heptanona (4-ona), baseados no PhIO inicial, obtidos após 1 ou 24 h de reação. [f]Rendimento total de álcool.

Observa-se grande seletividade para formação de álcoois, tanto em catálise homogênea quanto na heterogênea. Rendimentos semelhantes formam observados para todos os catalisadores em uma hora de reação. Porém, em reações com tempos de 24 h, resultados interessantes foram obtidos: observaram-se maiores rendimentos para o álcool em catálise heterogênea (reações 4, 10, 12, 16 e 18 -

Tabela 22) quando comparados à catálise homogênea (reações 2, 8 e 14 - Tabela 22). Além disso, pode-se observar que reações de 24 h apresentaram seletividade para o 1-heptanol.

Como já comentado, a oxidação de alcanos lineares é mais desfavorável energeticamente que a oxidação de substratos cíclicos. Reações com metaloporfirinas em sistemas homogêneos geralmente apresentam seletividade para o álcool na posição 2 ou 3 [35]. Os rendimentos e a seletividade observados quando as ferroporfirinas são imobilizadas no suporte HDL macroporoso sugerem que a interação suporte-complexo deve ter produzido uma estrutura diferenciada e criado um ambiente favorável a reações mais seletivas como, por exemplo, a criação de canais favoráveis à aproximação do substrato estericamente adequados para a oxidação das posições terminais. Tais resultados, ainda que preliminares, são interessantes visto que apenas Suslick e col. [162] observaram alguma seletividade para a posição 1 do hexano quando utilizaram porfirinas estericamente impedidas.

4.4 - CONCLUSÕES PARCIAIS

Neste capítulo, iniciou-se um estudo de obtenção de catalisadores heterogêneos utilizando-se estruturas macroporosas de HDL como suporte. Para a síntese desta matriz, esferas de poliestireno foram utilizadas como molde.

Na etapa de síntese do molde, obteve-se esferas de PS em torno de 600 nm, possuindo um potencial Zeta negativo como esperado. A precipitação da fase HDL foi efetuada em duas infiltrações sucessivas de soluções de sais (1,0 mol/L) e NaOH (2,0 mol/L). Na última etapa da preparação do suporte, eliminou-se o molde por calcinação. A partir das análises de SEM, observa-se, para o sistema utilizando-se a FePor [Fe(TCFSPP)] que a matriz guarda sua estrutura macroporosa quando os óxidos mistos são reconstruídos. A partir das análises de PXRD não se evidenciou distâncias basais referentes aos ânions ferroporfirínicos intercalados (em torno de 23 Å), tanto em processos de reconstrução dos óxidos mistos como por troca iônica com ânions DDS. Como os ânions DDS são maiores que os ânions ferroporfirínicos, é possível que estes não estejam sendo evidenciados pela técnica e que os dois ânions estejam presentes entre as lamelas do HDL.

A intercalação de ânions por regeneração dos óxidos mistos parece menos trivial que para as fases HDL MgAl obtidas classicamente, necessitando-se a otimização de condições como tempo, temperatura, concentração, solvente, etc.

Outras técnicas utilizadas para a caracterização dos sólidos obtidos indicam presença das ferroporfirinas no suporte (UV-Vis e EPR), indicando, portanto, que estes ânions estão presentes no HDL.

Estudos catalíticos mostram uma tendência à formação de álcool na oxidação do cicloexano, porém, os catalisadores heterogêneos apresentam menor rendimento quando comparados com as mesmas ferroporfirinas utilizadas em meio homogêneo. Processos como o impedimento estérico gerado pelo suporte e a dimerização promovida pelo meio de reação básico, podem explicar este fato. Além destes fatores, para os sistemas FePor/HDL-DDS os menores rendimentos podem ser devido ao ambiente hidrofóbico promovido pelo ânion DDS.

Estudos preliminares de oxidação do heptano utilizando-se os catalisadores FePor/HDL macroporoso apresentaram resultados interessantes, principalmente com relação à seletividade para a oxidação do substrato na posição 1, raramente observado para sistemas porfirínicos.

Embora se acredite que os catalisadores tenham sido imobilizados na superfície do suporte (HDL macroporoso), existe um ambiente diferenciado dos demais sistemas já estudados, que favorece reações de oxidação do heptano seletivas para a posição 1.

A reutilização dos catalisadores para oxidação do cicloexano mostrou melhores rendimentos quando comparados com a primeira utilização. Isso pode indicar que o sítio catalítico ativo encontra-se mais exposto (por rearranjo ou lixívia de ânions DDS), facilitando o acesso dos reagentes.

IV - CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho foram apresentados os estudos realizados na obtenção, caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos em reações de oxidação. Foram utilizadas diferentes ferroporfirinas de segunda geração {[Fe(TDFSPP)]; [Fe(TCFSPP)] e [Fe(TDCSPP)]} imobilizadas em diferentes suportes [(crisotila; crisotila funcionalizada; sílica fibrosa derivada da crisotila e funcionalizada; esferas de sílica obtidas pelo processo sol-gel e hidróxidos duplos lamelares de diferentes origens e composição (HDL-Zn_xAl e HDL-Mg_3Al-macroporoso)].

A partir da técnica de UV-Vis (solução), determinou-se a concentração das ferroporfirinas nos suportes pela quantificação do sobrenadante coletado na lavagem após processo de imobilização (utilizando-se a Lei de Lambert-Beer).

Os resultados das análises de UV-Vis dos sólidos obtidos a partir de emulsão (Nujol ou glicerina) ou em suspensão (tetracloreto de carbono) evidenciaram a presença das ferroporfirinas nos suportes. A banda Soret característica dos complexos (na região de 400 nm) foi observada.

Os espectros de EPR (análise de sólidos a 77 K) mostraram sinais característicos de Fe (III) spin alto (S = 5/2) em g em torno de 6,0 e 4,0 referentes às simetrias axial e rômbica para o ferro presente nos complexos.

Análises de FTIR em alguns casos, como discutido no Capítulo 3 (ATR-FTIR) mostraram as bandas características das ferroporfirinas para os sólidos obtidos a partir do processo de heterogenização de ferroporfirinas em HDL (FePor/HDL-Zn_xAl).

As três técnicas de caracterização descritas acima evidenciam a presença do catalisador no suporte.

A técnica de PXRD pôde dar um indício do arranjo do catalisador no suporte, a partir da comparação das distâncias basais antes e após os processos de imobilização. Distâncias basais características de ferroporfirinas foram observadas nos sistemas discutidos no Capítulo 3 (FePor/HDL-Zn_xAl), em torno de 23 Å. Para o sistema FePor/HDL-DDS, apresentado no Capítulo 4, não há evidências da intercalação das ferroporfirinas devido ao maior tamanho dos ânions DDS, também presentes nestas fases. Para outros sólidos, essa distância não foi observada, sugerindo que o processo de imobilização se deu na superfície do suporte.

Análises dos sólidos pelas técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (Capítulos 2 e 4) e microscopia eletrônica de varredura (SEM) (Capítulos 1 e

4) foram utilizadas para o estudo da morfologia dos catalisadores obtidos (esferas nanométricas, processo de funcionalização e estrutura macroporosa, respectivamente).

Os sólidos resultantes da heterogenização das ferroporfirinas nos diferentes suportes foram utilizados como catalisadores para oxidação de diferentes substratos orgânicos (cicloocteno, cicloexano, cicloexeno e heptano).

Todos os sistemas ferroporfirina/suporte quando utilizados como catalisadores na oxidação do cicloocteno, apresentaram bons rendimentos para a formação do ciclooctenóxido correspondente. Observou-se até 100% de formação do produto indicando um bom desempenho dos catalisadores.

Como os sólidos apresentaram bom desempenho catalítico para a oxidação do cicloocteno, estes foram utilizados como catalisadores para a oxidação de substratos mais inertes, como os alcanos.

Na Tabela 23 estão apresentados alguns dos resultados de oxidação do cicloexano obtidos neste trabalho a fim de se comparar o desempenho catalítico dos diferentes sistemas utilizados.

Quando se utilizou a ferroporfirina [Fe(TDFSPP)] como catalisador na oxidação do cicloexano, nas condições apresentadas na Tabela 23, foram observados resultados de catálise homogênea superiores à catálise heterogênea. Para esta ferroporfirina, observou-se melhor rendimento em catálise heterogênea quando esta foi imobilizada em sílica fibrosa funcionalizada. Indicando, portanto, que este foi o melhor suporte para a ferroporfirina [Fe(TDFSPP)], nestas condições de reação. Em geral, reações com tempos superiores a 1 h apresentaram rendimentos maiores, indicando que o acesso dos reagentes ao sítio é dificultado pelo suporte, requerendo maior tempo para que a reação se processe de forma eficaz.

Para o sistema Zn_2Al-[Fe(TDFSPP)] (FePor/HDL), onde o catalisador encontra-se confinado nos interstícios do suporte, foram obtidos resultados inferiores quando comparados com o mesmo catalisador imobilizado na superfície do mesmo suporte (resultados obtidos durante o mestrado). Porém, os resultados foram semelhantes quando comparados com sistemas (FePor/HDL), já estudados, onde o catalisador encontra-se imobilizado no suporte num sistema de cartas ao acaso. Isso indica que o desempenho do catalisador pode ser modulado pelo ambiente promovido pelo suporte.

Tabela 23 - Oxidação do cicloexano catalisada por PhIO utilizando-se diferentes ferroporfirinas em catálise homogênea e heterogênea[a].

Catalisador	Cat:PhIO:cicloexano	R (n°)	ol (%)[c]
[Fe(TDFSPP)][b]	1:10:1000	1	42
[Fe(TDFSPP)][b]	1:50:5000	2	13
[Fe(TDFSPP)]-Cris	1:50:5000	3	12
[Fe(TDFSPP)]-Cris-3APTS	1:50:5000	4	16
[Fe(TDFSPP)]-Si-3APTS	1:50:5000	5	36
Zn_2Al-[Fe(TDFSPP)]	1:10:1000	6	21
[Fe(TDFSPP)]-HDL macro	1:10:1000	7	5
[Fe(TDFSPP)]-HDL-DDS	1:10:1000	8	13
[Fe(TCFSPP)][b]	1:10:1000	9	13
[Fe(TCFSPP)][b]	1:50:5000	10	48
[Fe(TCFSPP)]-Cris	1:50:5000	11	49
[Fe(TCFSPP)]-Cris-3APTS	1:50:5000	12	60
[Fe(TCFSPP)]-Si-3APTS	1:50:5000	13	15
[Fe(TCFSPP)]-HDL macro	1:10:1000	14	6
[Fe(TCFSPP)]-HDL-DDS	1:10:1000	15	7
[Fe(TDCSPP)][b]	1:10:1000	16	10
[Fe(TDCSPP)][b]	1:50:5000	17	12
[Fe(TDCSPP)]-Cris	1:50:5000	18	12
[Fe(TDCSPP)]-Cris-3APTS	1:50:5000	19	11
Zn_2Al-[Fe(TDCSPP)]	1:10:1000	20	20
[Fe(TDCSPP)]-HDL macro	1:10:1000	21	9
[Fe(TDCSPP)]-HDL-DDS	1:10:1000	22	7

[a]Condições típicas de reação: atmosfera de argônio; proporção em quantidade de matéria de catalisador:PhIO:cicloexano (1:10:1000 e 1:50:5000); mistura de solventes DCM:ACN (1:1, v/v); temperatura ambiente. [b]Catálise homogênea, efetuada nas mesmas condições que a catálise heterogênea. [c]Rendimentos de cicloexanol (ol) baseados no PhIO inicial, obtidos após 1 h de reação. Rendimentos de cicloexanona (ona) foram inferiores a 5% em todas as reações.

Para a ferroporfirina [Fe(TCFSPP)], em alguns casos, foram observados rendimentos superiores para a catálise heterogênea quando comparados à catálise

homogênea (nas mesmas condições de reação). O melhor desempenho catalítico foi observado para esta ferroporfirina imobilizada em crisotila funcionalizada quando comparada com os demais suportes.

Os sistemas contendo a ferroporfirina [Fe(TDCSPP)], apresentaram rendimentos semelhantes na catálise heterogênea quando comparados com a catálise homogênea para a maior parte dos suportes. Melhor rendimento foi observado quando o catalisador encontra-se intercalado no suporte H. Os substituintes volumosos presentes na [Fe(TDCSPP)] podem estar promovendo um impedimento estérico quando este se encontra imobilizado na superfície do suporte, porém, podem estar auxiliando na expansão das lamelas do suporte, facilitando o acesso dos reagentes ao sítio catalítico ativo.

De um modo geral, baseando-se na tabela acima, o melhor sistema FePor/suporte foi a ferroporfirina [Fe(TCFSPP)] imobilizada na crisotila funcionalizada {[Fe(TCFSPP)]-Cris-3APTS - reação 12}. Esta ferroporfirina apresentou rendimentos superiores quando comparada as ferroporfirinas [Fe(TDFSPP)] e [Fe(TDCSPP)] imobilizadas no mesmo suporte (reações 4 e 19, respectivamente). As três ferroporfirinas encontram-se imobilizadas na superfície do suporte. Diferentes estudos têm mostrado que substituintes volumosos podem promover impedimento estérico, dificultando o acesso dos reagentes ao sítio catalítico ativo, reduzindo, portanto, o desempenho do catalisador. Neste caso, o catalisador contendo menores substituintes deveria apresentar melhor desempenho em catálise. Porém, isso não foi observado. Melhores rendimentos foram observados para a ferroporfirina [Fe(TCFSPP)] quando comparados com a [Fe(TDFSPP)]. Os substituintes Cl e F podem estar distorcendo a ferroporfirina e facilitando o acesso dos reagentes ao sítio catalítico ativo.

A ferroporfirina [Fe(TMPyP)] imobilizada em sílica obtida pelo processo sol-gel (Capítulo 2) mostrou baixos rendimentos catalíticos quando comparados com resultados já obtidos para a mesma ferroporfirina imobilizada na superfície da sílica. Tal resultado sugere que o catalisador pode encontra-se aprisionado nas esferas de sílica dificultando o acesso dos reagentes ao centro metálico catalítico.

Quando os catalisadores (sistemas FePor/HDL-Zn_xAl) foram utilizados na oxidação do cicloexeno, observou-se que os produtos alílicos (álcool + cetona correspondentes) podem ser formados por diferentes rotas. Observou-se também que dificilmente se consegue controlar todas as condições da reação de oxidação de

olefinas, como por exemplo, o controle do O_2 atmosférico que contribui principalmente na formação dos produtos alílicos correspondentes por processos de auto-oxidação.

A estrutura do suporte pode estar dificultando o acesso dos reagentes ao sítio catalítico e, além disso, os catalisadores podem estar sofrendo parcial dimerização, principalmente a [Fe(TDFSPP)] que não possui substituintes volumosos, o que contribui para a redução de suas atividades em catálise.

Os catalisadores FePor/HDL macro FePor/HDL-DDS, utilizados na oxidação do alcano linear, heptano, apresentaram seletividade para a formação de álcoois correspondentes, com seletividade para a posição 1 (1-heptanol). Este resultado é interessante, pois raramente observa-se esta seletividade com sistemas porfirínicos. O suporte, possuindo estrutura macroporosa, pode estar criando um ambiente que favorece reações mais seletivas, embora se acredite também que os catalisadores podem estar imobilizados parcialmente na superfície deste suporte.

A reciclagem dos catalisadores, em alguns casos (FePor/Cris, FePor/Cris-3APTS e FePor/Si-3APTS) apresentou rendimentos inferiores, quando comparados com a primeira utilização. Isso indica que o complexo pode estar sofrendo parcial lixívia, quando submetido ao processo de lavagem. Porém em outros casos (FePor/HDL macro e FePor/HDL-DDS), a reciclagem dos catalisadores para oxidação do cicloexano mostrou melhores rendimentos quando comparados com a primeira utilização, indicando que o catalisador pode estar sofrendo um rearranjo no suporte facilitando o acesso dos reagentes ao sítio catalítico ativo. Para o sistema FePor/HDL-DDS, pode estar havendo lixiviação dos ânions DDS durante a lavagem dos sólidos, que reduziria o impedimento estérico, podendo explicar os maiores rendimentos catalíticos obtidos.

V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

[2] D. Mansuy, Coord. Chem. Rev. 125 (1993) 129.

[3] S. Murahashi, T. Naota, N. Komiya, Tet. Lett. 36 (1995) 8059.

[4] R. Ricoux, Q. Raffy, J-P. Mahy, C. R. Chimie 10 (2007) 684.

[5] D. Mansuy, C. R. Chimie 10 (2007) 1.

[6] M. Newcomb, R. E. P. Chandrasena, Biochem. Biophys. Res. Comm. 338 (2005) 394.

[7] Y. Moro-oka, M. Akita, Catal. Today 41 (1998) 327.

[8] B. Meunier, S. P. Visser, S. Shaik, Chem. Rev. 104 (2004) 3947.

[9] P. R. O. Montellano, J. J. Voss, Nat. Prod. Rep. 19 (2002) 477.

[10] R. E. White, Pharmac. Ther. 49 (1991) 21.

[11] W. J. Song, Y. O. Ryu, R. Song, W. Nam, J. Biol. Inorg. Chem. 10 (2005) 294.

[12] E. M. Isin, F. P. Guengerich, Biochim. Biophys. Acta 1770 (2007) 314.

[13] M. Nakamura, Y. Ohgo, A. Ikezaki, J. Inorg. Biochem.102 (2008) 433.

[14] J. P. Collman, P. D. Hampton, J. I. Brauman, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 2977.

[15] D. Dolphin, T. Traylor, L. Y. Xie, Acc. Chem. Res. 30 (1997) 251.

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

[17] F. Bedioui, Coord. Chem. Rev.144 (1995) 39.

[18] T. G. Traylor, A. R. Miksztal, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 7443.

[19] J. T. Groves, J. Inorg. Biochem. 100 (2006) 434.

[20] S. Nakagaki, F. Wypych, J. Coll. Int. Sci. 315 (2007) 142.

[21] T. M. Makris, K. V. Koenig, I. Schlichting, S. G. Sligar, J. Inorg. Biochem. 100 (2006) 507.

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

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

[24] J. D. Harvey, C. J. Zeigler, J. Inorg. Biochem. 100 (2006) 869.

[25] J. Haber, L. Matachowski, K. Pamin, J. Poltowicz, J. Mol. Cat. A: Chem. 198 (2003) 215.

[26] J. T. Groves, T. E. Nemo, R. S. Meyers, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 1032.

[27] J. T. Groves, R. C. Haushalter, M. Nakamura, T. E. Nemo, B. J. Evans, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 2884.

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

[29] D. Mansuy, Pure Appl. Chem. 62 (1990) 741.

[30] D. R. Leanord, J. R. S. Lindsay, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2: 1 (1991) 25.

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

[32] M. Halma, A. Bail, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Mol. Cat. A: Chem. 243 (2006) 44.

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

[34] Y. Iamamoto, Y. M. Idemori, S. Nakagaki, J. Mol. Cat. A: Chem. 99 (1995) 187.

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

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

[37] P. Battioni, R. Iwanejko, D. Mansuy, T. Mlodnicka, J. Poltowicz, F. Chanchez, J. Mol. Cat. A: Chem. 109 (1996) 91.

[38] L. Barloy, J. P. Lallier, P. Battioni, D. Mansuy, Y. Pitfard, M. Tournoux, J. B. Valim, W. Jones, New J. Chem. 16 (1992) 71.

[39] A. M. Machado, F. Wypych, S. M. Drechsel, S. Nakagaki, J. Coll. Int. Sci. 254 (2002) 158.

[40] S. Nakagaki, M. Halma, A. Bail, G. G. C. Arízaga, F. Wypych, J. Coll. Int. Sci. 281 (2005) 417.

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

[42] S. Bonnet, C. Forano, A. de Roy, J. P. Besse, P. Maillard, M. Momenteau, Chem. Mat. 8 (1996) 1962.

[43] M. Halma, F. Wypych, S. M. Drechsel, S. Nakagaki, J. Porph. Phthal. 6 (2002) 502.

[44] Z. Tong, T. Shichi, G. Zhang, K. Takagi, Res. Chem. Intermed. 29 (2003) 335.

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

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

[47] S. S. Cady, T. J. Pinnavaia, Inorg. Chem. 17 (1978) 1501.

[48] M. Chibwe, L. Ukrainczyk, S. A. Boyd, T.J. Pinnavaia, J. Mol. Cat. A: Chem. 113 (1996) 249.

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

[50] S. Nakagaki, F. L. Benedito, F. Wypych, J. Mol. Cat. A: Chem. 217 (2004) 121.

[51] P. R. O. Montellano, Acc. Chem. Res. 20 (1987) 289.

[52] J. A. Smegal, B. C. Schardt, C. L. Hill, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 3510.

[53] J. P. Collman, P. D. Hampton, J. I. Brauman, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 2977.

[54] J. F. Bartoli, O. Brigaud, P. Battioni, D. Mansuy, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1991) 440.

[55] S. Parimala, M. Kandaswamy, Inorg. Chem. Commun. 6 (2003) 1252.

[56] C. K. Chang, F. Ebina, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 15 (1981) 778.

[57] J-F. Bartoli, V. M. Mansuy, K. Barch-Ozette, M. Palacio, P. Battioni, D. Mansuy, Chem. Commun. (2000) 827.

[58] N. A. Stephenson, A. T. Bell, J. Mol. Cat. A: Chem. 275 (2007) 54.

[59] P. S. Traylor, D. Dolphin, T. G. Traylor, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1984) 279.

[60] T. G. Traylor, S. Tsuchiya, Inorg. Chem. 26 (1987) 338.

[61] S. Tsuchiya, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 10 (1991) 716.

[62] W. R. Sanderson, Pure Appl. Chem. 72 (2000) 1289.

[63] N. A. Stephenson, A. T. Bell, Inorg. Chem. 46 (2007) 2278.

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

[65] T. G. Traylor, C. Kim, W-P. Fann, C. L. Perrin, Tetrahedron 54 (1998) 7977.

[66] P. Prakash, L. J. Franciscamary, J. Serb. Chem. Soc. 70 (2005)1105.

[67] D. Ostovic, T. C. Bruice, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 6511.

[68] W. Nam, S. W. Jin, M. H. Lim, J. Y. Ryu, C. Kim, Inorg. Chem. 41 (2002) 3647.

[69] B. Meunier, Chem. Rev. 92 (1992) 1411.

[70] P. R. Ortiz de Montellano, em “Cytochrome P-45O, structure, Mechanism and Biochemistry" Ed., Plenum Press, New York e London (1986) 217.

[71] P. Battioni, E. Cardin, M. Louloudi, B. Schöllhorn, G. A. Spyroulias, D. Mansuy, T. G. Traylor, Chem. Commun. (1996) 2037.

[72] M. A. Schiavon, Y. Iamamoto, O. R. Nascimento, M. D. Assis, J. Mol. Cat. A: Chem. 174 (2001) 213.

[73] F. C. Skrobot, I. L. V. Rosa, A. P. A. Marques, P. R. Martins, J. Rocha, A. A. Valente, Y. Iamamoto, J. Mol. Cat. A: Chem. 237 (2005) 86.

[74] H. Kameyama, F. Narumi, T. Hattori, H. Kameyama, J. Mol. Cat. A: Chem. 258 (2006) 172.

[75] C. Crestini, A. Pastorini, P. Tagliatesta, J. Mol. Cat. A: Chem. 208 (2004) 195.

[76] V. P. Barros, A. L. Faria, T. C. O. MacLeod, L. A. B. Moraes, M. D. Assis, Internat. Biodeter. Biodegrad., *In Press* (2008).

[77] G. S. Machado, K. A. D. F. Castro, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Mol. Cat. A: Chem. 283 (2008) 99.

[78] M. A. Bizeto, V. R. L. Constantino, Micropor. Mesopor. Mater. 83 (2005) 212.

[79] A. L. Faria, C. Airoldi, F. G. Doro, M. G. Fonseca, M. D.Assis, Appl. Catal. A: Gen. 268 (2004) 217.

[80] G. Huang, C-C. Guo, S-S. Tang, J. Mol. Cat. A: Chem. 261 (2007) 125.

[81] M. Mukherjee, A. R. Ray, J. Mol. Cat. A: Chem. 266 (2006) 207.

[82] J. Poltowicz, J. Haber, J. Mol. Cat. A: Chem. 220 (2004) 43.

[83] J. R. L. Smith, Y. Iamamoto, F. S. Vinhado, J. Mol. Cat. A: Chem. 252 (2006) 23.

[84] H. Nur, H. Hamid, S. Endud, H. Hamdan, Z. Ramli, Mater. Chem. Phys. 96 (2006) 337.

[85] T. Hibino, W. Jones, J. Mater. Chem. 11 (2001) 1321.

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

[87] T. Tatsumi, M. Nakamura, H. Tomita, Catal. Today 6 (1989) 163.

[88] Y. Salto, M. Mifume, T. Kawaguchi, J. Odo, Y. Tananka, M. Chikuma, H. Tanaka, Chem. Pharm. Bull. 34 (1986) 2885.

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

[90] M. S. M. Moreira, P. R. Martins, R. B. Curi, O. R. Nascimento, Y. Iamamoto, J. Mol. Cat. A: Chem. 233 (2005) 73.

[91] T. A. Papacídero, A. L. Rocha, L. B. Caetano, E. Molina, C. H. Sacco, J. E. Nassar, Y. Martinelli, C. Mello, S. Nakagaki, K. J. Ciuffi, Coll. Surf. A-Phys. Chem. Eng. Asp. 275 (2006) 27.

[92] S. Fukuzumi, S. Mochizumi, T. Tanaka, Israel J. Chem. 28 (1987/1999) 29.

[93] P. Battioni, J. P. Lallier, L. Barloy, D. Mansuy, J. Chem. Soc. Chem. Commun.

16 (1989) 1149.

[94] A. J. G. Zarbin, P. G. Peralta-Zamora, S. Nakagaki, L. Resumos da 22ª R. A. SBQ 1 (1999) QI-169.

[95] D. R. Kosiur, Clays Clay Min. 25 (1977) 365.

[96] K. A. Carrado, R. E. Winans, Chem. Mat. 2 (1990) 328.

[97] L. Barloy, P. Battioni, D. Mansuy, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 19 (1990) 1365.

[98] S. Takagi, T. Shimada, M. Eguchi, T. Yui, H. Yoshida, D.A. Tryk, H. Inoue, Langmuir 18 (2002) 2265.

[99] G. W. Brindley, G. Brown, Crystal Structure of Clay Minerals and their X-Ray Identification, Mineral Society, London (1980).

[100] F. Wypych, W. H. Schreiner, N. Mattoso, D. H. Mosca, R. Marangoni, C. A. S. Bento, J. Mat. Chem.13 (2003) 304.

[101] M. G. Fonseca, A. S. Oliveira, C. Airoldi, J. Coll. Inter. Sci. 240 (2001) 533.

[102] F. Wypych, L. B. Adab, N. Mattoso, A. A. S. Marangon, W. H. Schreiner, J. Coll. Inter. Sci. 281 (2005) 107.

[103] I. M. El-Nahhal, N. M. El-Ashgar, J. Organomet. Chem. 692 (2007) 2861.

[104] C. J. Brinker, G. W. Scherer, em "Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing", Academic Press, San Diego (1990) C. 3.

[105] J. C. Biazzotto, E. A. Vidoto, O. R. Nascimento, Y. Iamamoto, O. A. Serra, J. Non-Crystal. Solids 304 (2002) 101.

[106] D. L. Green, J. S. Lin, Y-F. Lam, M. Z-C. Hu, D. W. Schaefer, M. T. Harris, J. Coll. Int. Sci. 266 (2003) 346.

[107] H. Zhao, K. L. Nagy, J. Coll. Int. Sci. 274 (2004) 613.

[108] W. Lee, S. S. Im, H-M. Lim, K-J. Kim, Polymer 47 (2006) 1364.

[109] Z. Liu, R. Ma, M. Osada, N. Lyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 4872.

[110] R. Ma, Z. Liu, N. Lyi, T. Sasaki, J. Mat. Chem. 16 (2006) 3809.

[111] S. Vial, V. Prévot, F. Leroux, C. Forano, Micropor. Mesopor. Mater.107 (2008) 190.

[112] H. S. Panda, R. Srivastava, D. Bahadur, Mater. Res. Bull. *In press* (2008).

[113] C-H. Tseng, H-B. Hsueh, C-Y. Chen, Compos. Sci. Technol. 67 (2007) 2350.

[114] L. Ren, J-S. Hu, L-J. Wan, C-L. Bai, Mater. Res. Bull. 42 (2007) 571.

[115] T. Ishikawa, K. Matsumoto, K. Kandori, T. Nakayama, Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 293 (2007) 135.

[116] M. Intissar, F. Malherbe, V. Prévot, F. Leroux, J. Coll. Int. Sci. 299 (2006) 747.

[117] T. Stanimirova, T. Hibino, Appl. Clay Sci. 31 (2006) 65.

[118] W. D. Lee, S. S. Im, H-M. Lim, K-J. Kim, Polymer 47 (2006) 1364.

[119] H. Acharya, S. K. Srivastava, A. K. Bowmick, Compos. Sci. Technol. 67 (2007) 2807.

[120] C. R. Gordijo, V. R. L. Constantino, D. O. Silva, J. Sol. Stat. Chem.180 (2007) 1967.

[121] B. R. Venugopal, C. Shivakumara, M. Rajamathi, J. Coll. Int. Sci. 294 (2006) 234.

[122] L. Du, B. Qu, Y. Meng, Q. Zhu, Compos. Sci. Technol. 66 (2006) 913.

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

[124] B. Li, Y. Hu, R. Zhang, Z. Chen, W. Fan, Mat. Res. Bull. 38 (2003) 1567.

[125] M. Zammarano, S. Bellayer, J. W. Gilman, M. Franceschi, F. L. Beyer, R. H. Harris, S. Meriani, Polymer 47 (2006) 652.

[126] V. Rives, M. A. Ulibarri, Coord. Chem. Rev. 181 (1999) 61.

[127] Y. You, H. Zhao, G. F. Vance, Appl. Clay Sci. 21 (2002) 217.

[128] K. Chibwe, W. Jones, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 12 (1989) 926.

[129] J. L. Guimarães, R. Marangoni, L. P. Ramos, F. Wypych, J. Coll. Inter. Sci. 227 (2000) 445.

[130] M. Khaldi, A. de Roy, M. Chaouch, J. P. Besse, Ann. Chim. Sci. Mat. 23 (1998) 337.

[131] S. Carlino, Solid St. Ionics 98 (1997) 73.

[132] T. Hibino, W. Jones, J. Mat. Chem. 11 (2001) 1321.

[133] J. Olanrewaju, B. L. Newalkar, S. Komarneni, Mat. Lett. 45 (2000) 307.

[134] H. Tagaya, A. Ogata, T. Kuwahara, S. Ogata, M. Karasu, J. Kadokawa, K. Chiba, Micropor. Mater. 7 (1996) 151.

[135] M. Adachi-Pagano, C. Forano, J-P. Besse, Chem. Commun. (2000) 91.

[136] F. Malherbe, J-P. Besse, J. Sol. Stat. Chem. 155 (2000) 332.

[137] A. Béres, I. Pálinkó, I. Kiricsi, J. B. Nagy, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, Appl. Catal. A: Gen. 182 (1999) 237.

[138] Z. Chang, D. G. Evans, C. Vial, J. Ghanbaja, V. Prévot, M. de Roy; C. Forano, J. Solid St. Chem. 178 (2005) 2766.

[139] Q. Hu, Z. Xu, S. Qiao, F. Haghseresht, M. Wilson, G. Q. Lu, J. Coll. Int. Sc.308 (2007) 191.

[140] E. Géraud, M. Bouhent, Z. Derriche, F. Leroux, V. Prévot, C. Forano, J. Phys. Chem. Sol. 68 (2007) 818.

[141] S. Morandi, F. Prinetto, M. Di Martino, G. Ghiotti, O. Lorret, D. Tichit, C. Malagù, B. Vendemiati, M. C. Carotta, Sensors Act. B 118 (2006) 215.

[142] O. P. Ferreira, O. L. Alves, D. X. Gouveia, A. G. S. Filho, J. A. C. Paiva, J. M. Filho, J. Sol. Stat. Chem. 177 (2004) 3058.

[143] B. E. Fleicher, M. J. Palmer, S. T. Srivastava, A. Chaterjee, J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 3162.

[144] W. T. Reichle, Chemtech 59 (1986) 58.

[145] W. T. Reichle, J. Cat. 94 (1985) 547.

[146] C. Vaysse, L. Guerlou-Demourgues, A. Demourgues, C. Delmas, J. Sol. Stat. Chem.167 (2002) 59.

[147] A. de Roy, C. Forano, J. P. Besse, In Layered Double Hydroxides; Rives, V., Ed.; Nova Science Publisher: New York, 2001; p 1.

[148] S. Abello, F. Medina, D. Tichit, J. Perez-Ramirez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras, Chem. Commun. (2005) 1453.

[149] E. Géraud, V. Prévot, F. Leroux, J. Phys. Chem. Sol. 67 (2006) 903.

[150] E. Géraud, S. Rafqah, M. Sarakha, C.Forano, V. Prevot, F. Leroux, Chem. Mater. 20 (2008) 1116.

[151] S. Polarz, M. Antonietti, Chem. Commun. 22 (2002) 2593.

[152] L. Li, R. Ma, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, Chem. Commun. (2006) 3125.

[153] Y. Kuroda, M. Tamakoshi, J. Murakami, K. Kuroda, J. Ceram. Soc. Jap. 115 (2007) 233.

[154] B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, A. Stein, Chem. Mater. 11 (1999) 795.

[155] M. Feng, R. Puddephatt, J. Chem. Mater. 15 (2003) 2696.

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

[157] W. J. Song, Y. O. Ryu, W. Nam, J. Biol. Inorg. Chem. 10 (2005) 294.

[158] H. J. Lucas, E. R. Kennedy, M. W. Forno, Org. Synth. 43 (1963) 483.

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

[160] U. Schuchardt, W. A. Carvalho, E. V. Spinacé, Synlett.10 (1993) 713.

[161] J. R. Roberts, Chem. Intell. 5 (1999) 32.

[162] B. R. Cook, T. S. Suslick, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 7281.

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

[164] J. G. Sharefkin, H. Saltzmann, Org. Synth 43 (1963) 62.

[165] A. I. Vogel, Análise Química Quantitativa, 5ª ed., Ed. Guanabara Koogan S.A. RJ (1992) 314.

[166] E. B. Mano, A. P. Ceabra, Prática de Química Orgânica, Ed. Edgard Blücher, 3ª ed. (1977) 69.

[167] J. S. Lindsay, C. I. Schereiman, C. H. Hsu, C. P. Kearney, M. A. Marguerettaz, J. Org. Chem. 52 (1987) 827.

[168] A. Adler, F. R. Longo, W. Hergalis, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 3145.

[169] A. Adler, F. R. Longo, F. Krampas, J. Kim, J. Inorg. Nuc. Chem. 32 (1970) 2443.

[170] S. Gauthier, J. P. Aimé, T. Bouhacina, A. J. Attias, B. Desbat, Langmuir 12 (1996) 5126.

[171] C. Airoldi, R. F. Farias, Quim. Nova 3 (2000) 496.

[172] F. Wypych, K. G. Satyanarayana, J. Coll. Inter. Sci. 285 (2005) 532.

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

[174] F. Wypych, H. W. Schreiner, E. Richard Jr, J. Coll. Inter. Sci. 276 (2004) 167.

[175] F. Wypych, L. B. Adab, N. Mattoso, A. A. S. Marangon, W. H. Schreiner, J. Coll. Int. Sci. 283 (2005) 107.

[176] L. R. Milgrom, The Colours of Life. An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds, Oxford Univ. Press, New York (1997).

[177] J. Krzystek, A. Ozarowski, J. Telser, Coord. Chem. Rev. 250 (2006) 2308.

[178] H. Kameyma, H. Suzuki, A. Amano, Chem. Lett. 17 (1988) 1117.

[179] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds 5th ed. (1997) 263, 324.

[180] W. Stöber, A. Fink , E. Bohn, J. Coll. Int. Sci. 26 (1968) 62.

[181] N. Baccan, J. C. de Andrade, O. E. S. Godinho, J. S. Barone, Química Analítica Quantitativa Elementar, 2ª Ed. (1946) 178.

[182] N. Shimura, M. Ogawa, J. Mater. Sci. 42 (2007) 5299.

[183] A. B. Sorokin, P. Buisson, A. C. Pierre, Micropor. Mesopor. Mater. 46 (2001) 87.

[184] H. Okudera, A. Hozumi, Thin Sol. Films 434 (2003) 62.

[185] E. J. Nassar, E. C. O. Nassor, L. R. Ávila, P. F. S. Pereira, A. Cestari, L. M. Luz, K. J. Ciuffi, P. S. Calefi, J. Sol-Gel Sci. Technol. 43 (2007) 21.

[186] L. L. Hench, J. K. West, Chem. Rev. 90 (1990) 33.

[187] A. Fidalgo, L. M. Ilharco, J. Non-Cryst. Sol. 347 (2004) 128.

[188] H. C. Sacco, K. J. Ciuffi, J. B. Biazzotto, C. Mello, D. C. de Oliveira, E. A. Vidoto, O. R. Nascimento, O. A. Serra, Y. Iamamoto, J. Non-Cryst. Sol. 284 (2001) 174.

[189] F. Schmidt, Appl. Catal. A: Gen. 221 (2001) 15.

[190] D. Nagao, H. Osuzu, A. Yamada, E. Mine, Y. Kobayashi, M. Konno, J. Coll. Inter. Sci. 279 (2004) 143.

[191] S. Nakagaki, Tese de Doutoramento - Instituto de Química - Unesp - Araraquara, SP (1993).

[192] P. A. Forshey, T. Kuwana, Inorg. Chem. 20 (1981) 693.

[193] R. F. Pasternack, H. Lee, P. Malek, C. S. Espenser, J. Inorg. Nucl. Chem. 39 (1977) 1965.

[194] A. Ennadi, A. Legrouri, A. de Roy, J. P. Besse, J. Sol. State Chem. 152 (2000) 568.

[195] T. Lan, P. D. Kaviratna, T. J. Pinnavaia, Chem. Mater. 7 (1995) 2144.

[196] J. W. Boclair, P. S. Braterman, Chem. Mater. 11 (1999) 298.

[197] J. W. Boclair, P. S. Braterman, J. Jiang, S. Lou, F. Yarberry, Chem. Mater. 11 (1999) 303.

[198] S. Aisawa, S. Takahashi, W. Ogasawara, Y. Umetsu, E. Narita, J. Sol. State Chem. 162 (2001) 52.

[199] K. El Malki, A. de Roy, J. P. Besse, Mater. Res. Bull. 28 (1993) 667.

[200] A. de Roy, C. Forano, M. El Malki, J. P. Besse, Anionic clays: trends in pillaring chemistry, in: M.L. Occelli, H.E. Robson (Eds.), Synthesis of Microporous Materials, Expanded Clays and Other Microporous Solids, Van Nostrand Reinhold, New York, (1992) 108.

[201] J-C. Dupin, H. Martineza, C. Guimona, E. Dumitriub, I. Fechete, Appl. Clay Sci. 27 (2004) 95.

[202] V. Prévot, C. Forano, J. P. Besse, Appl. Clay Sci. 18 (2001) 3.

[203] M. Z. B. Hussein, T-Y. Yun-Hin, M. M. bin Tawang, R. Shahadan, Mater. Chem. Phys. 74 (2002) 265.

[204] M. Khaldi, M. Badreddine, A. Legrouri, M. Chaouch, A. Barroug, A. De Roy, J. P. Besse, Mater. Res.Bull. 33 (1998) 1835.

[205] M. Halma, K. A. D. F. Castro, C. Taviot-Gueho, V. Prévot, C. Forano, F.Wypych, S. Nakagaki, J.Catal. *in press* (2008).

[206] F. Leroux, J. Gachon, J-P. Besse, J. Sol. Stat. Chem. 177 (2004) 245.

[207] K. A. Carrado, J. E. Forman, R. E. Botto, R. E. Winans, Chem. Mater. 5 (1993) 472.

[208] L. Ukrainczyk, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, S. A. Boyd, J. Phys. Chem. 98 (1994) 2668.

[209] T. Kamachi, T. Kouno, W. Nam, K. Yoshizawa, J. Inorg. Biochem. 100 (2006) 751.

[210] K. Tauer, I. Kiihn, Macromol. 28 (1995) 2236.

[211] J. W. Goodwin, R. H. Ottewill, R. Pelton, G. Vianello, D. E. Yates, Br. Polymer J.10 (1978) 173.

[212] J. W. Vanderhoff, Pure Appl. Chem. 52 (1980) 263.

[213] A. Stein, Micropor. Mesopor. Mater.44 (2001) 227.

[214] R. C. Schroden, A. Stein, 3D ordered macroporous materials. In Colloids and Colloid Assemblies; F. Caruso, Ed. Wiley-VCH, New York (2004) 465.

[215] J. Xu, P. Li, C. Wu, J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 37 (1999) 2069.

[216] H. Yan, C. F. Blanford, W. H. Smyrl, A. Stein, Chem. Commun. 16 (2000) 1477.

[217] H. Yan, C. F. Blanford, B. T. Holland, W. H. Smyrl, A. Stein, Chem. Mater. 12 (2000) 1134.

[218] R. Zimmermann, S. Dukhin, C. Werner, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 8544.

[219] A. Drechsler, K. Grundke, Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 264 (2005) 157.

[220] E. Géraud, V. Prévot, J. Ghanbaja, F. Leroux, Chem. Mater. 18 (2006) 238.

[221] C. R. Gordijo, V. R. L. Constantino, D. O.Silva, J. Sol. State Chem. 180 (2007) 1967.

[222] T. Kameda, M. Saito, Y. Umetsu, J. All. Comp. 402 (2005) 46.

[223] M. Z. B. Hussein Z. Zainal, C. Y. Ming, J. Mat. Sci. Lett. 19 (2000) 879.

[224] A. Clearfield, M. Kieke, J. Kwan, J. L. Colon, R. C. Wang, J. Inc. Phen. Mat. Chem. 11 (1991) 361.

[225] A. Fuangswasdi, A. Charoensaeng, D. A. Sabatini, J. F. Scamehorn, E. J. Acosta, K. Osathaphan, S. Khaodhiar, J. Surfact. Det. 9 (2006) 29.

[226] M. Bouraada, M. Lafjah, M. S. Ouali, L. C. Menorval, J. Haz. Mater. 153 (2008) 911.

[227] F. Bruna, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M. A. Ulibarri, Appl. Clay Sci. 33 (2006) 116.

[228] E. Klumpp, C. Contreras-Ortega, P. Klahre, F. J. Tino, S. Yapar, C. Portillo, S. Stegen, F. Queirolo, M. J. Schwuger, Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 230 (2004) 111.

[229] M. D. Assis, J. R. Lindsay-Smith, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1998) 2221.

[230] N. Herron, J. Coord. Chem. Soc. 19 (1998) 25.

VI - APËNDICE

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®
ELSEVIER
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 243 (2006) 44–51
JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL
www.elsevier.com/locate/molcata

Catalytic activity of anionic iron(III) porphyrins immobilized on grafted disordered silica obtained from acidic leached chrysotile

Matilte Halma, Alesandro Bail, Fernando Wypych, Shirley Nakagaki *

Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, CP 19081, 81531-990 Curitiba, PR, Brazil

Received 23 May 2005; received in revised form 10 August 2005; accepted 10 August 2005
Available online 19 September 2005

Abstract

Hydrated disordered silica obtained by leaching chrysotile with hydrochloric acid was grafted with 3-APTS and reacted with aqueous iron porphyrins solutions of [Fe(TDFSPP) and Fe(TCFSPP)]. The obtained materials were characterized by powder X-ray diffraction (PXRD), UV–vis, FTIR and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopies and investigated as catalysts in oxidation reaction of cyclohexane using iodosylbenzene as oxidant. The catalytic activities obtained in heterogeneous media for Fe(TDFSPP) was superior to the results obtained in homogeneous conditions but the opposite effect was observed for the Fe(TCFSPP), indicating that instead of the structural similarity of both iron porphyrins (second generation porphyrins), the immobilization way produced different catalysts. The best catalytic activity of the Fe(TDFSPP)/Si-3-APTS (65%) compared to Fe(TCFSPP)/Si-3-APTS (33%) can be explained by the easy access of the oxidant and the substrate to the catalytic sites in the former. A schematic representation for the immobilization and a mechanism for the oxidation reaction have been presented.
© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Iron porphyrin; Supported catalysts; Leached chrysotile; Grafting; Oxidation; Catalysis

1. Introduction

Metalloporphyrins are important examples of macrocyclic complexes and have attracted much interest in the study of various oxygenation reactions of hydrocarbons under mild conditions [1–4]. This class of compounds is used in solution or following immobilization in organic amorphous polymers and crystalline inorganic materials, such as silica [5–7], zeolites [8,9], montmorillonite clay [10,11] and others [12–16]. The use of metalloporphyrins substituted with electron-withdrawing groups (the so-called second generation porphyrins [17]) and their immobilization has resulted in efficient and selective catalysts for oxidation reactions since the support can impose shape selectivity and promote a special environment, favoring the approach of the substrate to the active catalytic species [5–7,12,13,18]. In addition, the immobilization may prevent molecular aggregation or bimolecular self-destruction reactions, which leads to deactivation of catalytically active metalloporphyrin species. The immobilization of metalloporphyrins is also associated with an easily recyclable solid, which can be reused [19].

Chrysotile, one of the alternative source of highly hydroxylated silica, is classified in the kaolin/serpentine mineral 1:1 group with tri-octahedral site occupancy [20–22]. This solid displays substitution of aluminum atoms, which form a compact brucite-like layer [20]. The mismatch of the brucite-like octahedral sheet with the silica tetrahedral sheet causes the curvature of the layers, which can roll into tight tubes, the characteristic chrysotile fibers [21]. A drastic leaching of concentrated acid on chrysotile fibers transform this natural polymer by removing the brucite-like layer, resulting in an excellent source of hydrated disordered silica [23], with physico-chemical characteristics similar to silica gel.

Silica gel is an example of inorganic solid that present siloxanes groups (Si–O–Si) in the bulk and a high population of silanols groups (Si–OH) at the surfaces [24], being the surface groups available for grafting reactions. The silane coupling agents (general formula $(R'O)_3SiR$)) covalently bonded to inorganic supports, are one interesting alternative to immobilize catalysts, including metalloporphyrins [16,23].

To test the performance of the new silica, we report in this paper the immobilization of a second generation iron porphy-

* Corresponding author. Tel.: +55 41 33613180; fax: +55 41 33613186.
E-mail address: shirley@quimica.ufpr.br (S. Nakagaki).

1381-1169/$ – see front matter © 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.molcata.2005.08.019

J. Braz. Chem. Soc., Vol. 17, No. 8, 1672-1678, 2006.
Printed in Brazil - ©2006 Sociedade Brasileira de Química
0103 - 5053 $6.00+0.00

Short Report

Catalytic Activity in Oxidation Reactions of Anionic Iron(III) Porphyrins Immobilized on Raw and Grafted Chrysotile

Shirley Nakagaki, Kelly A. D. F. Castro, Guilherme S. Machado, Matilte Halma, Sueli M. Drechsel and Fernando Wypych*

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, Curitiba-PR, Brazil

Crisotila natural e quimicamente modificada foi usada como matrizes para imobilização de ferroporfirinas de segunda geração. As atividades catalíticas dos sólidos obtidos foram avaliadas em reações de oxidação de cicloexano, usando iodosilbenzeno como oxidante. Os resultados de catálise foram analisados e comparados aos obtidos pela imobilização das mesmas ferroporfirinas em sílica funcionalizada com 3-APTS, derivadas do tratamento ácido da crisotila. Os resultados preliminares mostraram que os catalisadores são eficientes e seletivos para a obtenção de álcool.

Natural and grafted chrysotile were used as matrices for the immobilization of second generation iron porphyrins. The catalysts obtained were evaluated in the oxidation reaction of cyclohexane, using iodosylbenzene as oxidant agent. The catalyst activity for different conditions was compared with results for the same porphyrins immobilized with 3-APTS grafted disordered silica, obtained from acid-leached chrysotile. Preliminary results have shown that high activity can be obtained with short reaction times, and that the reaction is specific for alcohol.

Keywords: iron porphyrin, supported catalysts, chrysotile, grafting, oxidation, catalysis

Introduction

Metalloporphyrins are important examples of macrocyclic complexes and have attracted much interest in the study of various oxygenation reactions of hydrocarbons under mild conditions.[1-4] This class of compounds is used in solution or following immobilization in organic amorphous polymers and crystalline inorganic materials such as silica,[5-7] zeolites,[8,9] clay from the smectite group (montmorillonite)[10,11] and others.[12-16] The use of metalloporphyrins substituted with electron-withdrawing groups (the so-called second generation porphyrins[17]) and their immobilization, has resulted in efficient and selective catalysts for oxidation reactions, since the support can impose shape selectivity and promote a special environment, favoring the approach of the substrate to the active catalytic specie.[5-7,12,13,18] In addition, the immobilization may prevent molecular aggregation or bimolecular self-destruction reactions, which can lead to deactivation of catalytically active metalloporphyrin species. The immobilization of metalloporphyrins is also associated with an easily recyclable solid, which can be reused.[19] To obtain better catalytic systems, new and alternative matrices for immobilization should be studied. Nanotubes of chrysotile are an interesting option, because of their highly hydroxilated surface and large surface area.

Chrysotile, an alternative source of highly hydroxylated silica, is classified in the kaolin/serpentine 1:1 layer mineral group and is characterized by tri-octahedral site occupancy.[20-22] Chrysotile is the magnesium-based mineral analogous to kaolinite, and consists of sheets of brucite-like $Mg(OH)_2$ structure linked to sheets of silica, producing layers of the 1:1 group minerals.[20] The mismatch of the brucite-like octahedral sheet with the silica tetrahedral sheet causes the curvature of the layers, which can roll into tight tubes, the characteristic chrysotile fibers.[21] A drastic leaching of chrysotile fibers by concentrated acid transforms this natural polymer by removing the brucite-like layer, resulting in an excellent source of hydrated disordered silica[23,24] with physico-chemical characteristics similar to silica gel.

The functionalization of layered mineral supports (grafting) is a frequently employed, useful strategy for preparing the inorganic support for the immobilization of catalyst molecules such as metallocomplexes.[25,26] Grafting reactions can occur by establishing covalent bonds

*e-mail: shirley@quimica.ufpr.br

Journal of Catalysis 257 (2008) 233–243

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Catalysis

www.elsevier.com/locate/jcat

Synthesis, characterization, and catalytic activity of anionic iron(III) porphyrins intercalated into layered double hydroxides

Matilte Halma [a], Kelly Aparecida Dias de Freitas Castro [a], Christine Taviot-Gueho [c], Vanessa Prévot [c], Claude Forano [c], Fernando Wypych [b], Shirley Nakagaki [a,*]

[a] Laboratory of Bioinorganic Chemistry and Catalysis, Department of Chemistry, Federal University of Paraná, UFPR, P.O. Box 19081, Curitiba, Paraná 81531-990, Brazil
[b] Solid State Chemistry Laboratory, LQES, Department of Chemistry, Federal University of Paraná, UFPR, P.O. Box 19081, Curitiba, Paraná 81531-990, Brazil
[c] Laboratoire des Matériaux Inorganiques, UMR CNRS 6002, Université Blaise Pascal, 63177 Aubière Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 7 March 2008
Revised 29 April 2008
Accepted 30 April 2008
Available online 13 June 2008

Keywords:
Intercalation
Porphyrins
Layered double hydroxides
Catalysis
Oxidation

ABSTRACT

The first generation free-base anionic porphyrin $[H_2(TSPP)]^{4-}$, its iron(III) porphyrin $[Fe(TSPP)]^{3-}$, and the second generation anionic complexes $[Fe(TDFSPP)]^{3-}$ and $[Fe(TDCSPP)]^{3-}$ were intercalated into the layered double hydroxide Zn_nAl-LDH ($n = 2$, 4 or 5) by coprecipitation at constant pH. The materials were characterized by X-ray powder diffraction, UV/visible spectroscopy in glycerin mull, attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy, and electron paramagnetic resonance. Results revealed that the coprecipitation method led to intercalation of the free-base porphyrin and the iron(III) porphyrins between the Zn_nAl-LDH layers. The materials were used as catalysts in the oxidation of cyclooctene, cyclohexene, and cyclohexane by iodosylbenzene. The catalytic activity of $[Fe(TDCSPP)]$-Zn_2Al-LDH was higher than that of the homogeneous $[Fe(TDCSPP)]^{3-}$, but the opposite effect was observed in the case of $[Fe(TDFSPP)]$-Zn_2Al-LDH. Although $[Fe(TDFSPP)]^{3-}$ and $[Fe(TDCSPP)]^{3-}$ are structurally similar, their intercalation into Zn_2Al-LDH likely results in different chemical environments, leading to distinct catalytic activities.

© 2008 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Bioinspired oxidation catalysts based on metalloporphyrins have been extensively studied over the past 3 decades. These compounds are well known for their ability to catalyze the oxidation of various substrates under mild conditions, including inert molecules such as alkanes. For this reason, they are considered mimics of the cytochrome P450-dependent monooxygenases [1–5]. Metalloporphyrins can be used in homogeneous solution or immobilized on solid matrices, such as organic amorphous polymers and crystalline inorganic materials. Examples of the latter supports include silica [6–9], fibrous chrysotile [2], zeolite [10–12], and clays from the smectite group (montmorillonite) [13,14] (among others [15–25]). Immobilization of metalloporphyrins carrying electron-withdrawing substituents, the so-called "second generation" metalloporphyrins [26], on inorganic supports leads to efficient and selective catalysts for hydrocarbon oxidation. The inorganic support confers shape-selectivity to the metalloporphyrin, thus promoting a special environment for the reaction between the substrate and the active catalytic species, which would not occur in homogeneous medium [1,7–9,22,23,27]. Immobilization prevents metalloporphyrin aggregation and/or bimolecular self-destruction, thus avoiding deactivation of the metalloporphyrin catalytically active species. In addition, metalloporphyrin immobilization facilitates catalyst recovery and reuse [18].

Layered double hydroxides (LDHs) have high surface area and good anion-exchange and expansion properties, which make them promising matrices for the immobilization of anionic metalloporphyrins. Metalloporphyrins can either intercalate between the layers or bind to the surface of the support [17,19]. In this work, the second-generation iron(III) porphyrins $[Fe(TDFSPP)]^{3-}$ and $[Fe(TDCSPP)]^{3-}$ (Fig. 1) were intercalated in the interlayer space of Zn_nAl-LDH by coprecipitation at constant pH. The catalytic activity of $[Fe(TDFSPP)]$-Zn_nAl-LDH and $[Fe(TDCSPP)]$-Zn_nAl-LDH in the oxidation of cyclooctene, cyclohexane, and cyclohexene by iodosylbenzene also was investigated, and the results were compared with those obtained with other iron(III) porphyrin systems described in the literature. $[H_2(TSPP)]$-Zn_nAl-LDH and $[Fe(TSPP)]$-Zn_nAl-LDH were also prepared for comparison purposes. $[H_2(TSPP)]$-Zn_nAl-LDH and $[Fe(TSPP)]$-Zn_nAl-LDH were subjected to hydrothermal treatment, which led to improved crystallinity and allowed for deeper structural characterization.

* Corresponding author. Fax: +55 41 3361 3186.
E-mail address: shirley@quimica.ufpr.br (S. Nakagaki).

0021-9517/$ - see front matter © 2008 Elsevier Inc. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jcat.2008.04.026