

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EVERTON HENRIQUE DOS SANTOS

INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE SÓLIDOS MAGNÉTICOS
BASEADOS EM METALOPORFIRINAS EM REAÇÕES ÚNICAS E SEQUENCIAIS

CURITIBA

2023

EVERTON HENRIQUE DOS SANTOS

INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE SÓLIDOS MAGNÉTICOS
BASEADOS EM METALOPORFIRINAS EM REAÇÕES ÚNICAS E SEQUENCIAIS

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do título de doutor, no Programa de Pós-graduação em Química do setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof. Shirley Nakagaki

CURITIBA

2023

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

Santos, Everton Henrique dos

Investigação da atividade catalítica de sólidos magnéticos baseados em metaloporfirinas em reações únicas e sequenciais / Everton Henrique dos Santos. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

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

Orientador: Shirley Nakagak

1. Hidróxido Duplo Lamelar. 2. Catálise. 3. Magnetita. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Nakagak, Shirley. IV . Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **EVERTON HENRIQUE DOS SANTOS** intitulada: **INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE SÓLIDOS MAGNÉTICOS BASEADOS EM METALOPORFIRINAS EM REAÇÕES ÚNICAS E SEQUENCIAIS**, sob orientação da Profa. Dra. SHIRLEY NAKAGAKI, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 06 de Outubro de 2023.

Assinatura Eletrônica
09/10/2023 13:11:23.0
SHIRLEY NAKAGAKI
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
06/10/2023 15:29:28.0
GUILHERME SIPPEL MACHADO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
06/10/2023 17:19:25.0
EMERSON HENRIQUE DE FARIA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE FRANCA)

Assinatura Eletrônica
06/10/2023 14:59:01.0
MÁRCIO PERES DE ARAUJO
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
07/10/2023 09:43:15.0
FÁBIO SOUZA NUNES
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Dedicatória

Aos meus amados pais
Waldemar e Maria e à minha esposa,
Daniele Possebom dos Santos, por todo
amor, carinho e incentivo.

Amo vocês.

*"Little remains truly unknown if one seeks
far enough."*

George R. R. Martin

Agradecimentos

À professora Shirley Nakagaki, por me guiar no desenvolvimento desta tese de doutorado, por todos os ensinamentos e amizade ao longo de todos esses anos.

Ao professor Fabio Souza Nunes, pelas correções dos relatórios anuais e do projeto deste trabalho, pela participação na banca avaliadora do exame de qualificação e banca de defesa desta tese de doutorado.

Ao professor Fernando Wypchy por ter participado da banca avaliadora do exame de Qualificação do doutorado e pelas valiosas contribuições.

Ao professor Marcio Peres de Araújo, por ter aceitado participar da banca avaliadora do exame de Qualificação bem como da banca avaliadora da defesa desta tese de doutorado.

Ao professor Emerson Henrique de Faria e professor Guilherme Sippel Machado, por participarem como membros avaliadores da banca de defesa de doutorado.

Ao professor Claude Forano e Vanessa Prevot, pelas contribuições fundamentais no desenvolvimento desta tese de doutorado e pela orientação durante o estágio na França.

Aos doutores João Stival, Francielli Seckler, Charles Carvalho, Tailor Peruzzolo e Karen Mantovani, pela amizade e contribuição ao longo dos anos.

Aos doutorandos Renaldo Júnior, José Severiano, Sarita Wisbeck pelas contribuições, amizade e conversas descontraídas.

Ao mestrando Eduardo Iwaya pelo auxílio na caracterização por RMN e a aluna de iniciação científica Adriana Duarte Dalla Costa, pela ajuda em toda a parte final desta tese, muito obrigado.

A química Carolina Terzi, por todos os anos de amizade e de trabalho em conjunto.

A doutora Camila Nunes Cechin, por toda a ajuda no desenvolvimento dos ensaios fotocatalíticos.

Aos demais membros e ex membros do grupo Bioinorgânica e Catálise: Gabriela B., Gabriela K., Gabriela O., Caroline, Ana, Luiz, Emanuely e as doutoras Katia, Kelly e Geani.

Aos membros e ex-membros do laboratório Bioinorgânica e a doutora Anne Sotiles.

Aos amigos que a França e o Institut de Chimie de Clermont-Ferrand me deram: Ali Tarhini, Marwa Bouebdellah, Cedric Gastaldi e Alexandra Jourdain.

A todos os professores e técnicos do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão e varredura.

Aos meus familiares e amigos por todo o carinho ao longo de minha vida, em especial ao meu amigo Vinicius Souza.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPq, UFPR e Fundação Araucária.

RESUMO

Neste trabalho é reportado o preparo e caracterização de sólidos magnéticos do tipo *core@shell*, onde *core* = magnetita e *shell* = sólido lamelar. Para o preparo destes sólidos, realizou-se um extenso estudo sobre preparação da partícula magnética e deposição de materiais na camada, chegando aos procedimentos descritos neste trabalho. Os sólidos preparados foram caracterizados por diferentes técnicas como microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MEV e MET), difratometria de raios x de pó (DRX de pó), análise termogravimétrica acoplada ao espectrômetro de massas (ATG/DSC/MS), difratometria de raios x de alta temperatura (AT-DRX), análises texturais de adsorção e dessorção de nitrogênio (método BET) e espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os sólidos preparados apresentaram propriedades distintas tanto de composição quanto de morfologia, propriedades texturais e físicas. Estes sólidos foram utilizados como suporte para a imobilização de diferentes metaloporfirinas (**MP**), a saber a [5,10,15,20-tetrakis(2,6-difluor-3-sulfonatofenilporfirinato) Metal] de sódio (forma genérica), abreviada para [M(TDFSPP)], onde M= Fe³⁺ ou Mn³⁺ ou Zn²⁺ ou Mg²⁺, também preparadas neste trabalho. Os sólidos foram preparados visando aplicá-los como catalisadores em diferentes reações únicas de oxidação de substratos orgânicos, cicloadição de dióxido de carbono (CO₂) a epóxido e redução fotoassistida da água (H₂O), além da aplicação na reação sequencial auto Tandem, envolvendo duas etapas, onde se tem primeiro a reação de oxidação de um alceno seguida de uma segunda etapa de adição cíclica de CO₂ ao epóxido formado na primeira etapa. Os resultados se mostraram promissores para as diversas reações estudadas, com destaque para o sólido HNZ contendo MP de ferro(III) que apresentou resultados próximos a 100% de conversão para o produto carbonato cíclico e 35% de conversão ao produto final na reação auto Tandem investigada, sugerindo o efeito sinérgico do sólido suporte e do complexo catalítico imobilizado. Sob as condições de reação, pode-se concluir que esse sólido catalítico apresenta resultados promissores quanto a se atender os objetivos de um desenvolvimento mais sustentável.

Palavras-chave: Metaloporfirina; Core@shell; Hidróxido Duplo Lamelar; Hidroxissal Lamelar; Magnetita; Fixação de CO₂; Catálise Sequencial.

ABSTRACT

In this work, the preparation and characterization of core@shell magnetic solids are reported, where the core = magnetite, and the shell = lamellar solid. To prepare these solids, an extensive study on magnetic particle preparation and lamellar material deposition was conducted. These solids were characterized using various techniques, such as scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), powder x-ray diffraction (powder XRD), TGA/DSC/MS, powder high temperature x-ray diffraction (powder HTK-XRD), nitrogen adsorption-desorption textural analysis (BET method), and Fourier transform infrared (FTIR). The solids exhibited distinct morphology, textural and physical properties. These solids were used for the immobilization of different metalloporphyrins (MP) Sodium [5,10,15,20-tetrakis(2,6-difluor-3-sulfonatophenyl)porphyrinate] Metal (generic form), abbreviated as [M(TDFSPP)], where M = Fe³⁺ or Mn³⁺ or Zn²⁺ or Mg²⁺, also prepared in this work. The solids were designed for their application as catalysts in various unique reactions, including the oxidation of organic substrates, carbon dioxide (CO₂) cycloaddition to epoxides, photo-assisted water splitting, and sequential one-pot auto Tandem reaction involving two steps. The first step involves the oxidation of an alkene, followed by a second step of cyclic addition of CO₂ to the epoxide formed in the first step. The results showed promise for the various studied reactions, highlighting the HNZ solid containing iron(III) MP leading to approximately 100% of conversion to the cyclic carbonate and 35% of conversion to the final product in auto Tandem reaction, suggesting a synergic effect of the solid support and immobilized catalytic complex. Under the reaction condition, the obtained catalyst is nearer to attend the sustainable development goals.

Keywords: Metalloporphyrin; Core@shell; Layered Double Hydroxide; Layered Hydroxide Salt; Magnetite; CO₂ Fixation; Sequential Catalysis.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Gráfico representativo da receita da indústria química global, de 2005 a 2021 (Statista Research Department, 29 de agosto de 2023).....	1
Figura 2. Os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ONU, 2015).	2
Figura 3. Representação esquemática do mecanismo de oxidação envolvendo a ação do CYP450, na presença de NADPH como agente redutor [26,31].	5
Figura 4. Estrutura representativa de uma porfirina. As posições 5, 10, 15 e 20 representam as posições meso. As demais posições se referem as posições β-pirrólicas.	6
Figura 5. Representação esquemática de distorções estruturais comuns para a estrutura do ligante porfirina e seus derivados metalados: A) sela, B) ruffled, C) domo e D) ondulada. Adaptado da referência 41.....	7
Figura 6. Representação das três gerações de porfirina e as respectivas modificações na estrutura destes complexos.	8
Figura 7. Representação esquemática da célula unitária da magnetita, adaptada da referência 71.	10
Figura 8. Representação da geração de carga negativa na superfície da magnetita a partir da desprotonação de grupamentos hidroxiladas ao empregar meio básico. Baseado da referência 79.....	12
Figura 9. Representação esquemática da estrutura genérica de um sólido lamelar HDL [84,92].	14
Figura 10. Representação da estrutura do sólido HNZ, pertencente a classe dos HSL [83].	15
Figura 11. Representação esquemática de uma estrutura do tipo nomeada por <i>core@shell</i> , na qual o núcleo é constituído por uma partícula de magnetita.....	16
Figura 12. Representação esquemática do sólido preparado neste trabalho.	20
Figura 13. Foto representativa da linha de purificação do gás argônio utilizada neste trabalho.	26
Figura 14. Representação esquemática das etapas de síntese da porfirina base livre [H ₂ (TDFPP)] – [5,10,15,20- tetrakis(2,6-difluorfenilporfirina)] (P1) [103].	27
Figura 15. Representação esquemática da etapa de síntese da porfirina base livre tetrassulfonada [H ₂ (TDFSP)] – [5,10,15,20- tetrakis(2,6-difluor-4-sulfonato fenilporfirina)] (P2) [104].	28
Figura 16. Representação de um sólido <i>core@shell</i> esperado com tamanhos específicos para cálculo da quantidade de HDL necessária para a sua preparação	33

Figura 17. Sistema fotocatalítico para produção de hidrogênio instalado no Laboratório de Materiais Inorgânicos, LMI, do Departamento de Química da UFSM.....	39
Figura 18. Espectro eletrônico na região do UVVIS da porfirina [H ₂ (TDFPP)] (P1) base livre com ampliação da faixa de comprimento de onda atribuído às bandas Q.....	42
Figura 19. Representação esquemática dos níveis de energia das porfirinas com simetria D _{2h} (base livre), baseado na referência 120.....	43
Figura 20. Esquema representativo do mecanismo da reação de sulfonação da porfirina P1 para obtenção da porfirina aniônica P2.....	44
Figura 21. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível obtido para a porfirina base livre tetraaniônica [H ₂ (TDFSPP)] (P2).....	45
Figura 22. Espectros de RMN ¹ H obtidos para A) P1 em clorofórmio deuterado e B) P2 em metanol deuterado.....	47
Figura 23. Espectros na região do infravermelho para a porfirina neutra [H ₂ (TDFPP)] (P1) (linha preta) e tetra-aniônica [H ₂ (TDFSPP)] P2 (linha verde).	49
Figura 24. Representação da metalação da porfirina P2 com diferentes íons metálicos	49
Figura 25. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível obtido para a porfirina base livre tetra aniônica P2 e para os complexos metaloporfirínico MnP, FeP, MgP e ZnP... ..	50
Figura 26. Foto ilustrativa das cores das soluções preparadas para o ligante porfirina P2 base livre e os seus respectivos complexos com diferentes metais. Fonte: o autor (2023)....	51
Figura 27. Espectros na região do infravermelho para a porfirina tetra aniônica P2 (linha preta) e para os complexos FeP (linha vermelha), MnP (linha azul), ZnP (linha verde) e MgP (linha roxa).....	54
Figura 28. DRX obtidos para os sólidos magnéticos preparados a partir do método de coprecipitação (MAGCn) (linhas verde, azul e vermelha). Além disso, é apresentado também para comparação (linha preta) o difratograma contido no card da magnetita (JCPDS 01-1111).	56
Figura 29. Imagens de MEV e MET para os sólidos preparados MAGC1 (A e C) e MAGC3 (B e D).....	58
Figura 30. Difratogramas de raios X para os sólidos magnéticos obtidos via rota solvotérmica (linhas coloridas) e o padrão da magnetita em linha preta (JPCDS card 01-1111).	61
Figura 31. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (A, B e C) e de transmissão (D, E e F) dos sólidos obtidos MAGS9, MAGS5 e MAGS8, respectivamente.	64
Figura 32. Difratogramas de raios X de pó dos sólidos MAGMW explorando condições mais brandas de reação.....	66
Figura 33. Difratogramas de raios X para os sólidos magnéticos obtidos pela rota solvotérmica assistida por reator micro-ondas.....	67

Figura 34. Gráfico representativo dos valores de tamanho de cristalito calculados para os sólidos de magnetita preparados nessa etapa do trabalho. Os pontos foram organizados por cor e formato, baseados nas condições de síntese. Os pontos de 1 a 11 são círculos verdes pois são réplicas da síntese MAGMW7, ao passo que os pontos quadrados verdes são sínteses com o dobro da concentração de MAGMW7 (MAGMW14 e duplicata MAGMW14-2). Os pontos com triângulos verdes são as reações com alteração da massa de PEG 10k para na ausência desse reagente (MAGMW12) e PEG 1k (MAGMW13) e, ao passo que os demais pontos com cores diferentes foram aquelas realizadas em tempos distintos, de 3 a 6 horas (MAGMW8 a MAGMW11), respectivamente.....	68
Figura 35. Representação dos mecanismos de LaMer tradicional (A) e LaMer estendido (B), onde C_{min} é a concentração mínima para nucleação e C_s a concentração mínima de solubilidade, adaptado da referência 149.....	69
Figura 36. Imagens de MET dos sólidos MAGMW7 (A e B), MAGMW11 (C e D), MAGMW14 (E e F) e ampliação de uma esfera do sólido MAGMW7 (G).....	70
Figura 37. Imagens de MEV para o sólido MAGMW7, com magnificação de 25K (A) e 100K (B).....	72
Figura 38. Gráfico de ATG (A) e ATG acoplado ao cromatógrafo de massas, ATG/MS (B) para o sólido MAGMW7.....	73
Figura 39. Análise de DRX-AT - difratogramas de raios X obtidos a partir da variação de temperatura de 30 a 1000 °C <i>in situ</i> (A). “30 °C Sup.” refere ao suporte de platina empregado, enquanto que “30 °C após” refere ao DRX do sólido obtido após o tratamento térmico empregado. A Figura B exibe o parâmetro a calculado da célula unitária para o pico 400, até 500 °C.	74
Figura 40. Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio para o sólido MAGMW7.	75
Figura 41. Espectro vibracional na região do infravermelho para o sólido MAGMW7.....	76
Figura 42. Difratogramas de raios X para os sólidos do tipo <i>core@shell</i> preparados pela rota proposta baseados no sólido MAGMW7 (core) e o HDL MA (shell).	79
Figura 43. Imagens de MET para os sólidos MA (A e B), MAGMW7@MA (C), MAGMW7@MA-SE (E), além de imagens de MEV dos sólidos MAGMW7@MA (D) e MAGMW7@MA-SE (F).....	80
Figura 44. Difratogramas de raios X dos sólidos <i>core@shell</i> preparados com a variação de HDL/MAGMW de 0,1 a 0,6, sendo os sólidos com HDL MA (A) e com HDL NA (B).	82
Figura 45. Gráficos de ATG dos sólidos contendo HDL de MA (A e B) e de NA (C).....	84
Figura 46. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão os sólidos MAGMW7@MA0,6 (A), MAGMW7@NA0,1 (B), MAGMW7@NA0,3 (C) e MAGMW7@NA0,4 ao 0,6 (D, E e F, respectivamente).	86

Figura 47. Imagens de MEV dos sólidos MAGMW7@MA0,1, MAGMW7@MA0,3 e MAGMW7@MA0,6 (A, B e C, respectivamente) e MAGMW7@NA0,2, MAGMW7@NA0,4 e MAGMW7@NA0,6 (D, E e F, respectivamente).....	87
Figura 48. Representação dos diferentes modos de interação observados para as composições de HDL utilizadas na obtenção do core@shell; A) MAGMW7@MA e B) MAGMW7@NA.	88
Figura 49. Difratogramas de raios X a alta temperatura realizadas para os sólidos (A) MAGMW7@MA0,3 (A), MAGMW7@MA0,6 (B), MAGMW7@NA0,3 (C) e MAGMW7@NA0,6 (D).....	89
Figura 50. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para os sólidos MAGMW7@MA0,6 e MAGMW7@NA0,4, além dos sólidos MA e NA.	91
Figura 51. Gráficos da diferencial de distribuição de tamanho de poros para os sólidos preparados: A) MAGMW7, B) MA, C) M@MA, D) NA e E) M@NA.	93
Figura 52. Espectros na região do infravermelho para os sólidos <i>core@shell</i> escolhidos da rota investigada, bem como dos sólidos lamelares e magnetita isolados.....	94
Figura 53. Esquema representativo da imobilização de MP nos sólidos <i>core@shell</i>	95
Figura 54. Difratogramas de raios X dos sólidos obtidos após a imobilização das diferentes metaloporfirinas.	97
Figura 55. Espectros de FTIR dos sólidos obtidos após a imobilização das diferentes metaloporfirinas.	98
Figura 56. Representação esquemática da reação de oxidação do cicloocteno na presença do oxidante PhIO.	99
Figura 57. Representação gráfica dos resultados da reação de oxidação do cicloocteno apresentados na Tabela 12	102
Figura 58. Possível representação do intermediário hipervalente reportado por Nam e colaboradores [204].	103
Figura 59. Representação gráfica dos resultados apresentados na Tabela 13 para as reações de reuso dos catalisadores na oxidação do cicloocteno.....	107
Figura 60. Imagens de MEV dos sólidos A) M@Mg@FeP e B) M@Ni@FeP após 5 ciclos de reuso.	107
Figura 61. Reação esquemática de oxidação o cicloexano ao álcool e a cetona correspondente, utilizando-se PhIO como oxidante e o sólido <i>core@shell@MP</i> como catalisador.	108
Figura 62. Esquema representativo do mecanismo de oxidação de compostos orgânicos envolvendo PhIO como oxidante e MP, onde M = manganês(III) ou ferro(III). Os átomos de hidrogênio do substrato, representados em verde, são quimicamente iguais, podendo a reação acontecer com ambos, baseado nas referências 30,43,209,210.....	109

Figura 63. Representação gráfica dos resultados apresentados na Tabela 14 para as reações de oxidação do cicloexano.....	111
Figura 64. Representação esquemática da reação de cicloadição de CO ₂ ao óxido de estireno para a produção do carbonato de estireno estudada neste trabalho.....	113
Figura 65. Mecanismo esquematizado da reação de cicloadição de CO ₂ a óxido de estireno catalisador por ácido de Lewis na presença do cocatlisador TBABr, baseado nas referências 51 e 215 desse trabalho. M representa o sítio ácido de Lewis do catalisador idealizado, esses sítios podem ser originados do sólido lamelar e/ou do centro metálico da MP.....	115
Figura 66. Reatores investigados neste trabalho. A foto da esquerda se refere ao reator idealizado e fabricado para esse trabalho. A foto da direita se refere ao reator Parr acoplado ao cilindro de CO ₂ e chapa de aquecimento com banho de silicone. Fonte: o autor (2023).	116
Figura 67. Espectro de RMN ¹ H do resultado de uma reação catalítica de conversão do epóxido de estireno ao carbonato de estireno empregando o catalisador HNZ@FeP. A) TBABr, B) óxido de estireno, C) estireno e D) espectro do produto após uma reação de cicloadição de CO ₂ a óxido de estireno. Espectros realizados em solvente clorofórmio deuterado. Os picos cujos deslocamentos químicos foram integrados entre 4,8787 e 4,7104 ppm e entre 3,1826 e 3,0484 ppm, se referem ao tripleto do produto carbonato de estireno e ao duplete do óxido de estireno, respectivamente.....	118
Figura 68. Espectros vibracionais de FTIR dos sólidos: A) M@Mg, B) M@Ni e C) MAGMW7 antes e após o processo de difusão de piridina.	122
Figura 69. Gráfico de superfície de resposta obtido a partir do estudo de planejamento fatorial executado neste trabalho para a reação catalítica de carbonatação do epóxido de estireno.....	125
Figura 70. DRX de pó do sólido HNZ após síntese (linha preta) e do sólido recuperado após 24 h de reação catalítica (linha vermelha).....	126
Figura 71. Esquema representativo da reação de oxidação do estireno na presença do oxidante PhIO e catalisador metaloporfirínico imobilizado em HNZ.	129
Figura 72. Representação das rotas possíveis no processo de oxidação do estireno por MP, adaptada da referência [234].	130
Figura 73. Reação sequencial one-pot auto Tandem proposta nessa etapa do trabalho. .	133
Figura 74. Espectro de RMN ¹ H para a reação A) reação controle na presença de TBABr, B) reação na presença de TBABr e HNZ e C) reação sequencial AT-1.....	135
Figura 75. Figura representativa do MOF reportado por Sharma e colaboradores [91].	136
Figura 76. Espectro de RMN ¹ H para a reação sequencial AT-2.....	137
Figura 77. Espectro de RMN ¹ H para a reação sequencial AT-3.....	137

Figura 78. Semirreações e reação global do processo de oxirredução da H ₂ O para geração dos gases H ₂ e O ₂	139
Figura 79. Esquema de uma reação de geração de H ₂ e O ₂ fotoassistida por um semiconductor (em azul).....	140
Figura 80. Representação gráfica dos resultados apresentados na Tabela 23 na evolução de H ₂ a partir da água meio heterogêneo. Os resultados para as reações em meio homogêneo (apenas MPs) não são apresentados em função da magnitude maior dos valores obtidos.....	142
Figura 81. Representação dos valores de band gap das diferentes fases de óxido de ferro e hidróxido de ferro, adaptado da referência 253.....	143
Figura 82. Gráfico de Tauc para obtenção do band gap óptico do sólido MAGMW7.....	143
Figura 83. Voltamogramas cíclicos para os complexos A) FeP e B) MnP, e voltamogramas de onda quadrada obtidos para os complexos C) ZnP e D) MgP utilizados neste trabalho. A seta em vermelho indica que primeiro foi aplicado um potencial no sentido catódico. A análise foi realizada em uma solução de DMF seco, em temperatura ambiente e utilizando hexafluorofosfato de tetrabutílamônio 0,1 mol·L ⁻¹ como eletrólito suporte em um sistema padrão de três componentes: eletrodo de trabalho de carbono vítreo; eletrodo auxiliar de fio de platina e eletrodo de pseudo-referência de fio de prata. Para monitorar o eletrodo de referência, o par redox ferroceno/ferrocênio foi usado como referência interna.	145
Figura 84. Diagrama representando a posição dos orbitais HOMO e LUMO das metaloporfirinas FeP, MnP, ZnP e MgP. Valores obtidos a partir dos voltamogramas desses complexos (Figura 83).	146

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes e solventes utilizados.....	22
Tabela 2. Sólidos preparados a partir do método solvotérmico assistida por reator micro-ondas.....	32
Tabela 3. Valores de raios iônicos (em pm) para os íons metálicos de manganês, ferro, zinco e magnésio, onde SP = spin baixo e SA = spin alto.....	52
Tabela 4. Tamanho médio de partículas dos sólidos MAGC2 e MAGC3, calculados a partir da Equação 2	58
Tabela 5. Sólidos preparados por meio do método solvotérmico.....	60
Tabela 6. Condições de sínteses exploradas para a rota solvotérmica assistida por reator micro-ondas.....	65
Tabela 7. Resultados da análise textural para o sólido MAGMW7.....	75
Tabela 8. Condições das reações de tentativas de síntese dos sólidos utilizando o método proposto.....	81
Tabela 9. Relação de perda de massa com a razão teórica HDL/magnetita a partir dos dados do ATG.....	85
Tabela 10. Resultados obtidos da análise de BET para os sólidos MAGMW7, MA, NA, MAGMW7@MA0,6 e MAGMW7@NA0,4.....	92
Tabela 11. Valores de porcentagem e loading obtidos na imobilização dos diferentes complexos nos sólidos <i>core@shell</i> selecionados.....	96
Tabela 12. Catálise da oxidação do cicloocteno ao ciclooctenóxido com oxidante iodosilbenzeno ¹ catalisada pelos sólidos preparados assim como reações controle...	101
Tabela 13. Reações de reuso de alguns dos sólidos catalíticos preparados na reação de oxidação do cicloocteno.....	106
Tabela 14. Resultado das reações catalíticas de oxidação do cicloexano ao cicloexanol (c-ol) e a cicloexanona (c-ona) empregando o oxidante iodosilbenzeno ¹ e os catalisadores preparados neste trabalho.	110
Tabela 15. Diferentes condições disponíveis na literatura para a reação estudada.	117
Tabela 16. Avaliação de candidatos a cocatalisadores para a reação de formação de carbonato cíclico.....	119
Tabela 17 Resultados obtidos na investigação de cicloadição de CO ₂ ao óxido de estireno catalisada por diferentes sólidos.....	120
Tabela 18. Condições empregadas para a condução do planejamento fatorial empregando o sólido HNZ como catalisador e TBABr como cocatalisador.....	124
Tabela 19. Reações de condensação entre óxido de estireno e CO ₂ em 24 horas empregando diferentes sólidos catalíticos.	127

Tabela 20. Resultados obtidos na oxidação do estireno utilizando PhIO como oxidante. ...	131
Tabela 21. Estudo de condições iniciais de reação catalítica sequencial auto Tandem para a produção do carbonato de estireno empregando o catalisador HNZ@FeP	134
Tabela 22. Resultados de conversão para o produto carbonato cíclico em reações auto Tandem investigadas em diferentes condições de quantidade de matéria dos reagentes e catalisador.	136
Tabela 23. Resultados de evolução de H ₂ a partir da reação fotoassistida de redução da água empregando os sólidos preparados neste trabalho.....	141

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	PORFIRINAS	5
1.2	MAGNETITA	10
1.3	SÓLIDOS LAMELARES SINTÉTICOS	12
1.4	SUPORTES DO TIPO CASCA-NÚCLEO (CORE@SHELL) BASEADOS EM COMPOSTOS MAGNÉTICOS E POTENCIAL USO EM CATÁLISE	15
2	OBJETIVOS	20
2.1	OBJETIVOS GERAIS	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3	MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1	SOLVENTES, REAGENTES E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	22
3.2	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA AS CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS	23
3.3	EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS DIVERSOS	25
3.4	PURIFICAÇÃO DO GÁS ARGÔNIO	25
3.5	MÉTODOS DE SÍNTESE DOS LIGANTES PORFIRINA NEUTRA P1 [H ₂ (TDFPP)] E TETRA-ANIÔNICO P2 [H ₂ (TDFSP)] E COMPLEXOS PORFIRINICOS MP [M(TDFSP)] (M= Fe ³⁺ , Mn ³⁺ , Zn ²⁺ e Mg ²⁺)	26
3.5.1	Preparação da porfirina base livre [5,10,15,20-tetrakis(2,6-difluorfenilporfirina)] [H ₂ (TDFPP)] (P1)	26
3.5.2	Sulfonação da porfirina base livre neutra [H ₂ (TDFPP)] (P1) para a obtenção da porfirina tetra-aniônica [H ₂ (TDFSP)] ([5,10,15,20-tetrakis(2,6-difluor-3-sulfonato-fenilporfirina)] (P2)	28
3.5.3	Metalação do ligante porfirina P2 com íon de ferro	29
3.5.4	Metalação do ligante porfirina P2 com íon de manganês	29
3.5.5	Metalação do ligante porfirina P2 com íon de zinco	30
3.5.6	Metalação do ligante porfirina P2 com íon de magnésio	30
3.6	PREPARAÇÃO DA MAGNETITA (Fe ₃ O ₄)	31
3.6.1	Obtenção da magnetita via rota coprecipitação (MAGC _N)	31
3.6.2	Obtenção da magnetita via rota solvotérmica (MAGS _N)	31
3.6.3	Obtenção da magnetita via rota solvotérmica assistida por reator microondas (MAGMWN) e otimização da rota	32

3.7	SÍNTESE DOS HDL DE Mg ₃ Al E DE Ni ₃ Al VIA ROTA DE COPRECIPITAÇÃO CONSIDERANDO PROPORÇÃO HDL/MAGMW CALCULADA	33
3.8	PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS MAGMW@Mg ₃ Al E MAGMW@Ni ₃ Al PELA ROTA DE COPRECIPITAÇÃO	34
3.9	IMOBILIZAÇÃO DAS DIFERENTES MP NOS SÓLIDOS CORE@SHELL PREPARADOS	34
3.10	Difusão de piridina para determinação da acidez dos sólidos	35
3.11	PROCESSOS DE CATÁLISE	35
3.11.1	Oxidação do cicloocteno	35
3.11.2	Oxidação do estireno.....	36
3.11.3	Oxidação do cicloexano	37
3.11.4	Reação de condensação entre epóxido e CO ₂	38
3.11.5	Reação sequencial one-pot auto Tandem	38
3.11.6	Reação fotoassistida de redução da H ₂ O para geração de gás H ₂	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1	SÍNTESE, SULFONAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE PORFIRINA E COMPLEXOS METALOPORFIRÍNICOS.....	41
4.1.1	Preparação dos ligantes porfirinas base livre neutra [H ₂ (TDFPP)] e tetra-aniônica [H ₂ (TDFSP)].....	41
4.1.2	Metação e caracterização do ligante P2 com íons manganês(III), ferro(III), zinco(II) e magnésio(II).....	49
4.2	PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS MAGNETITA, REVESTIMENTO DA MAGNETITA (CORE@SHELL) E IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS METALOPORFIRÍNICOS	55
4.2.1	Preparação e caracterização do sólido magnetita	55
4.2.1.1	Rota coprecipitação (MAGC).....	56
4.2.1.2	Rota solvotérmica (MAGS).....	59
4.2.1.3	Rota solvotérmica assistida por reator micro-ondas (MAGMW).....	64
4.2.2	Sólidos core@shell empregando a MAGMW7 como core e sólidos lamelares como shell	76
4.2.3	Imobilização de metaloporfirinas nos sólidos selecionados	95
4.3	CATÁLISE.....	99
4.3.1	Oxidação do cicloocteno	99
4.3.2	Oxidação do cicloexano	108
4.3.3	Reação de cicloadição de CO ₂ a óxido de estireno	112
4.3.4	Oxidação do estireno.....	129

4.3.5	Reação sequencial one-pot auto Tandem	132
4.3.6	Reação fotoassistida de redução da H ₂ O para a geração de H ₂	139
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	148
6	REFERÊNCIAS.....	150
7	ANEXOS	177
	ANEXO I	178
	ANEXO II	202
	ANEXO III	206
	ANEXO IV.....	218
	ANEXO V.....	222

1 INTRODUÇÃO

A indústria química é uma atividade econômica muito importante a mais de um século para a produção de insumos a partir de diferentes matérias-primas, transformando-as em produtos indispensáveis para a sociedade, possibilitando acessibilidade a novas tecnologias praticamente à todas as áreas e classes sociais [1,2].

Até 2017, a produção total da indústria química gerou $2,3 \times 10^{12}$ toneladas de produtos, sendo esse setor um dos protagonistas na econômica global, como mostra a **Figura 1**, com previsão de receita gerada de aproximadamente 7 trilhões de dólares até 2026 [3].

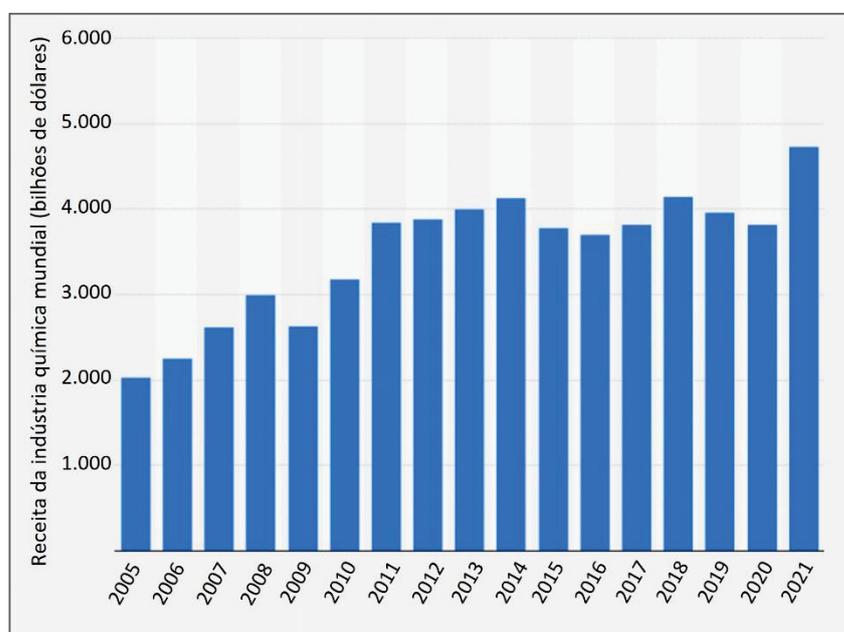


Figura 1. Gráfico representativo da receita da indústria química global, de 2005 a 2021 (Statista Research Department, 29 de agosto de 2023).

No entanto, apesar de todos os benefícios e importância dessa atividade, ela também é considerada uma das principais causadoras do aumento da poluição ambiental de origem antropogênica, principalmente pelo consumo de ao menos 10% do combustível fóssil produzido anualmente, emitindo cerca de $3,3 \times 10^9$ toneladas por ano de gases causadores do efeito estufa, como o dióxido de carbono [4].

Diante das preocupações com a poluição ambiental, medidas para a redução dos impactos globais foram propostas e acordadas pelos diferentes países, além daqueles da Organização das Nações Unidas (ONU), por meio dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), que fazem parte da agenda 2030, propostos em 2015, representados na **Figura 2**.



Figura 2. Os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ONU, 2015).

Embora todos os objetivos sejam interligados e interdependentes, os objetivos 9 e 12 estão diretamente direcionados à indústria química, incentivando o desenvolvimento tecnológico, de pesquisa e inovação que favoreçam o surgimento de novas tecnologias e novos produtos sustentáveis, movimentando ações diretas que refletem no impacto e alcance dos objetivos 13, 14 e 15.

Além dos 17 ODS, visando levar a uma contribuição da academia ao setor produtivo, dentre outros fins, foram propostos por Anastas e Werner, em 1998, os doze princípios da química verde, por meio dos quais são sugeridas ações para o desenvolvimento de produtos e processos químicos que possam levar à uma sociedade mais sustentável [5].

Dentre os princípios propostos, o nono princípio faz referência ao uso de rotas catalíticas ao invés de estequiométricas na idealização e desenvolvimento de processos químicos, uma vez que sob condições catalíticas se espera a diminuição do uso de reagentes, condições drásticas de reação e etapas de separação e purificação de produtos envolvidos no processo, reduzindo diretamente os resíduos formados bem como o custo de produção [5–7], indo diretamente de encontro com os ODS 9,10 e 13.

Apesar disso, nota-se que a maioria desses processos catalíticos, sejam homo ou heterogêneos, são estudados e propostos pela academia e empregados na indústria para obtenção de produtos de química fina como, por exemplo, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, dentre outros. A título de exemplo, podemos citar o emprego de catalisadores baseados em compostos de metais de transição, tal como de paládio [8,9], de cobalto [10], de cobre [11], de ferro [12], de níquel [13], de estanho [9], de ródio e de irídio [14], sendo todos eles baseados em processos catalíticos de reações únicas (envolvendo apenas uma etapa de reação).

Além de reações ocorrendo em apenas uma etapa, para o reuso do catalisador, principalmente para processos homogêneo, faz-se necessária a idealização de etapas de separação e purificação do catalisador, seguido de purificação dos produtos, sendo, em geral, etapas dispendiosas e que requerem recursos variados e tempo em demasia [8–14].

Em contrapartida, observa-se na literatura a difusão de sistemas que envolvem múltiplas reações, como alternativa a um melhor aproveitamento dos catalisadores envolvidos nesses sistemas [15–18]. Essas reações, ditas muitas vezes sequenciais, utilizando vários catalisadores, não só permitiriam um avanço conceitual na concepção de novos processos químicos catalíticos, mas também prometem ser economicamente útil, minimizando o uso de produtos químicos, produção de resíduos e o tempo de processamento, indo diretamente ao encontro dos objetivos de desenvolvimento sustentável [19].

Neste contexto, as reações sequenciais que envolvam diferentes mecanismos são um grande atrativo quando se tem, por exemplo, um sólido contendo uma espécie catalítica imobilizada em um suporte, onde ambos podem atuar de maneiras distintas catalisando reações diversas. Essas reações sequenciais recebem o nome de reações Tandem, podendo acontecer com (assistida) ou sem (ortogonal/auto) a adição de um agente desencadeador, respectivamente, do processo catalítico [20].

O desafio na idealização e concepção de um processo catalítico envolvendo reações sequenciais e encontrar condições para que elas ocorram é poder desenvolver um sistema de múltiplas espécies catalíticas que possam atuar sob diferentes condições, com eficiência e seletividade para as reações que se propõem.

Observa-se uma tendência na síntese orgânica, muitas vezes exitosa, que é mimetizar os sistemas biológicos no desenvolvimento de catalisadores como, por exemplo, enzimas,

para reações sequenciais que ocorram em um único recipiente (*one-pot*) [21,22], uma vez que nesses sistemas diversas reações importantes podem passar por muitas etapas enzimáticas sem que haja a separação de produtos intermediários [23].

Como exemplo de enzima, destaca-se, em termos de eficiência e seletividade, a família de enzimas do Citocromo P-450 (CYP450).

Essa família pertence à classe das enzimas monooxigenases por ser uma enzima responsável por promover reações de oxidação (dentre outras) utilizando o dioxigênio, onde se observa a adição de um átomo de oxigênio ao substrato, sendo o segundo oxigênio resultando na molécula de água [24,25].

O nome desta família de enzimas está relacionado com a observação da intensa absorção no comprimento de onda em 450 nm, oriundo do complexo prostético metaloporfirínico ferro(III)protoporfirina IX, quando coordenado a uma molécula de monóxido de carbono (CO) e reduzido a ferro(II) [26,27], sendo tal complexo isolado pela primeira vez em 1958, por Klingenberg, a partir do fígado de ratos [28].

Esta família de enzimas atua em reações de oxidação de compostos endo- e exógenos, citando-se reações como hidroxilação de hidrocarbonetos, desalogenação redutiva e oxidativa, oxidação de álcool, aldeído e alcenos (epoxidação), desidratação de oximas, e muitas outras [29], levando essas substâncias às suas formas mais hidrossolúveis por meio do mecanismo representado no esquema da **Figura 3**.

No mecanismo proposto para a ação catalítica da enzima, a ferro(III)protoporfirina IX, representada pelo composto 1, apresenta o íon ferro(III) no estado prévio da etapa lenta (*resting state*) que na sequência é reduzido a ferro(II), composto 2, na presença do redutor celular NADPH. Após reagir com o oxigênio molecular, o ferro(II) é reoxidado a ferro (III), pela coordenação a um átomo de oxigênio levando ao composto 3. O átomo de oxigênio não ligado ao metal é protonado (composto 4), seguida de uma nova protonação, levando a eliminação de uma molécula de água, ocorrendo a formação do composto 5, um intermediário de alta valência, $\text{Fe(IV)O}^{\pi+\bullet}$, ou formalmente Fe(V)O , espécie denominada ferril porfirina π -cátion. Esta espécie é a responsável pela oxidação de substrato (R-H), levando a transferência do átomo de oxigênio que estava coordenado ao metal da protoporfirina ao substrato, formando o composto oxidado (R-OH). Após o processo, o complexo pode iniciar um novo ciclo catalítico [24,26,27,30,31].

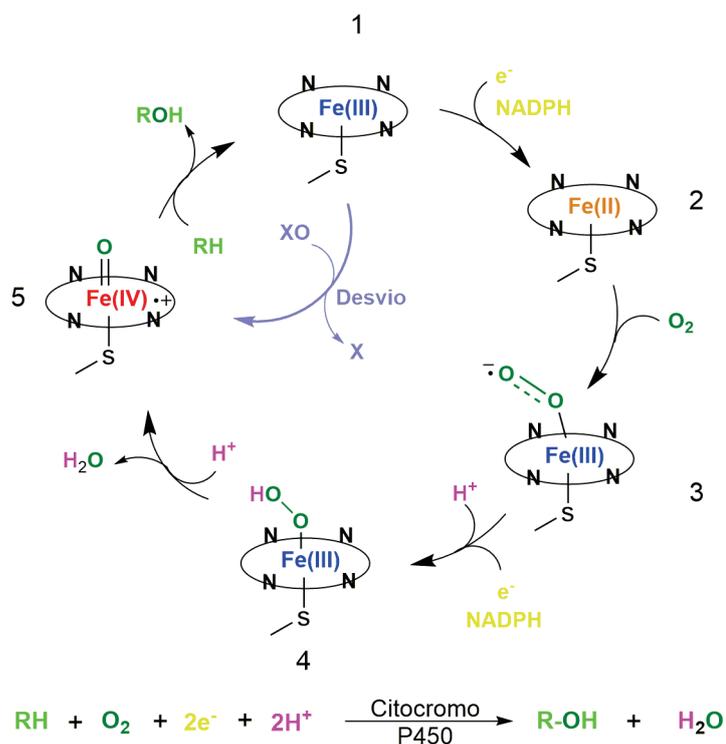


Figura 3. Representação esquemática do mecanismo de oxidação envolvendo a ação do CYP450, na presença de NADPH como agente redutor [26,31].

Inspiradas no excelente papel catalítico do CYP450 em diferentes sistemas biológicos, metaloporfirinas sintéticas tem sido extensivamente preparadas a fim de se mimetizar a ação catalítica dessa família de enzimas e desenvolver novos sistemas catalíticos que podem ser aproveitados na geração de novos processos tecnológicos [32].

1.1 PORFIRINAS

Porfirinas são compostos macrocíclicos formados por quatro anéis pirrólicos ligados por meio de ligações metínicas (-C=) (**Figura 4**). Essas moléculas assumem uma forma planar, apresentando alta conjugação eletrônica e, como consequência, interagem com radiação eletromagnética na região do ultravioleta-visível, exibindo bandas características na região do visível devido as transições $\pi-\pi^*$, principalmente na região de 400 nm, denominada de banda Soret [24,26,27,30,31].

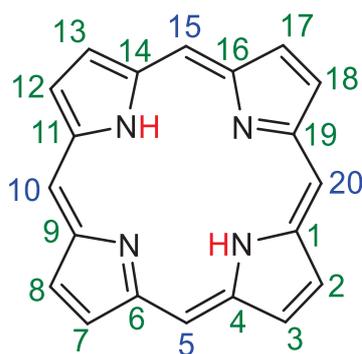


Figura 4. Estrutura representativa de uma porfirina. As posições 5, 10, 15 e 20 representam as posições *meso*. As demais posições se referem as posições β -pirrólicas.

Baseado nas posições dos substituintes que podem estar presentes tanto nas posições *meso* quanto β -pirrólicas do anel porfirínico, pode-se estabelecer a nomenclatura desses compostos. Porfirinas *meso* substituídas ou mesoporfirinas são os compostos contendo substituintes nas posições 5, 10, 15 e 20 do anel (**Figura 4**) como, por exemplo, grupamentos orgânicos, podendo ser uma porfirina simétrica (quando se tem os quatro substituintes iguais) ou assimétrica (quando ao menos um substituinte é diferente). Quando se tem substituintes diferentes de átomo de hidrogênio presentes nos átomos de carbono das posições β -pirrólicas, (posições 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18 do anel), a porfirina recebe o nome de protoporfirina [33].

Estes ligantes apresentam no centro do anel um espaço de aproximadamente 16 \AA^2 [34], adequado para acomodar diferentes íons metálicos, levando a complexos chamados de metaloporfirinas, tais como: ferro [35], manganês [36], cobre [37], entre outros [38–40], em diferentes estados de oxidação.

Uma estrutura planar é esperada para as porfirinas, visto apresentarem todos os átomos do anel (N e C) em hibridização sp^2 . Entretanto, pode sofrer distorção, dependendo dos substituintes presentes nas diferentes posições do anel, em função dos diferentes íons metálicos que podem ser coordenados, bem como a presença de diferentes ligantes axiais.

Essa capacidade de distorção estrutural é interessante porque pode levar a diferentes propriedades fotofísicas e químicas dos complexos resultantes, como capacidade de modulação do potencial redox, da acidez/basicidade de Lewis e, de uma forma geral, da reatividade da molécula frente a diferentes reações químicas, dentre elas as catalíticas [41]. As distorções mais comuns para os derivados de porfirinas e metaloporfirinas são representadas na **Figura 5**.

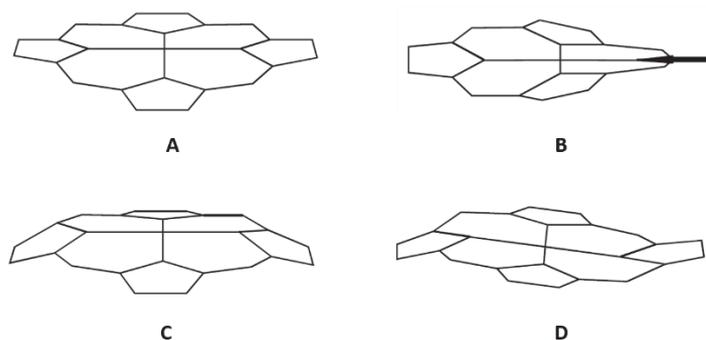


Figura 5. Representação esquemática de distorções estruturais comuns para a estrutura do ligante porfirina e seus derivados metalados: A) sela, B) *ruffled*, C) domo e D) ondulada. Adaptado da referência [41].

Metaloporfirinas sintéticas, principalmente os complexos de Fe^{3+} e Mn^{3+} , vêm sendo investigadas em diferentes processos catalíticos de reação única. São catalisadores altamente eficientes e seletivos na oxidação de substratos orgânicos, tais como, alcenos, alcanos, corantes, dentre outros, na presença de oxidantes diversos como o iodossilbenzeno (PhIO), terc-butil-hidroperóxido (t-BuOOH) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) além do próprio oxigênio molecular [30,36,42]; mimetizando a ação catalítica do citocromo P-450, por exemplo [25,43,44]. Desta forma, o seu estudo pode viabilizar futuramente o desenvolvimento de reações de interesse industrial sob condições brandas [30,42,45], com maior seletividade, de forma a minimizar possíveis impactos ambientais causados pela geração de resíduos.

Observam-se vários estudos do emprego de metaloporfirinas e porfirinas em uma vasta quantidade de processos catalíticos envolvendo outros tipos de reação. Nesses estudos, além das porfirinas de manganês, ferro e cobre, alvos principais dos estudos de catalisadores para reações de oxidação (principalmente, hidroxilação, epoxidação e oxidação de compostos de interesse ambiental), outros metais têm sido explorados como cobalto, níquel, rutênio e vanádio (como íon vanadila), para a metalação de porfirinas (MP) e uso desses complexos em reações como as descritas abaixo.

Podem ser citadas como exemplos dessas reações: reações de aminação (CoP) [38], epoxidação enantio- e regioseletiva (RuP) [46], reações de ciclopropanação (Ru e CoP quirais) [47], aminação alílica de olefinas (RuP) [48], redução fotoeletroquímica de CO_2 (CoP, RuP) [49], aziridinação de olefinas (RuP) [40], oxidação eletrocatalítica da água (NiP) [39], esterificação de dimetil tereftalato (DMT) (NiP) [50], além de reações de cicloadição de CO_2 a epóxidos (ZnP e MgP) [51,52], dentre outras.

Sistemas catalíticos homogêneos baseados em MP atuam seletivamente na produção de uma variedade de compostos industrialmente importantes. Contudo, a utilização em larga escala é limitada por diversos fatores, tais como a estrutura do anel da MP, solubilidade no

meio de reação, desativação por degradação ou envolvimento do complexo em reações secundárias (tal como dimerização) e dificuldade de recuperação da MP do meio de reação para posterior reuso [25,30,53]. Tais problemas limitam os estudos em escala (*scale up*) e consequentemente o uso de MP de maneira mais abrangente, tornando a proposta de utilização em processos catalíticos homogêneos muitas vezes economicamente inviáveis.

Como tentativas para superar os problemas comumente observados em meio homogêneo, foram realizadas modificações na estrutura do anel porfirínico para tornar estes complexos mais robustos frente as possibilidades de desativação do complexo, sendo classificados em três gerações (**Figura 6**) [53].

A primeira geração corresponde às substituições apenas nas posições *meso* do anel porfirínico, como é o caso da tetrafenilporfirina, enquanto a segunda geração corresponde a presença de átomos eletronegativos nos substituintes fenílicos da posição *meso* M(TDXPP) e a terceira geração apresenta substituições como a de segunda geração, mas também nas posições β-pirrólicas do anel porfirínico [M(TDXPZ₆P)].

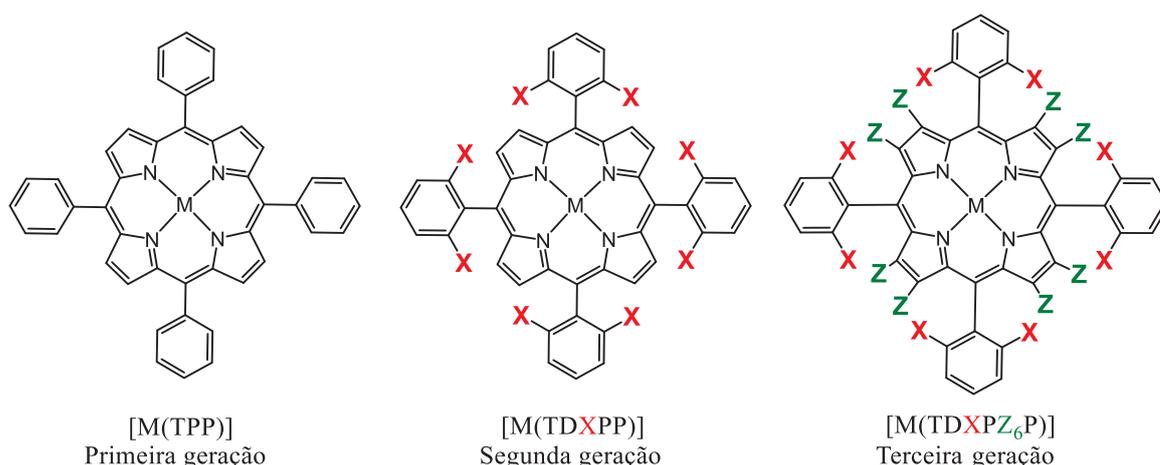


Figura 6. Representação das três gerações de porfirina e as respectivas modificações na estrutura destes complexos.

Em função da presença dos grupos volumosos na primeira geração, efeitos estéricos são gerados, o que dificultaria reações bimoleculares e oxidação do complexo. Somado a presença de grupos volumosos, o complexo de segunda geração também apresenta átomos eletronegativos nos substituintes da posição *meso* e, por descentralização da densidade eletrônica do centro anel para as regiões periféricas, o complexo é menos propenso à oxidação do átomo central ao mesmo tempo que este fica mais eletropositivo, gerando um complexo mais eficiente em reações de catálise.

Quando se compara a efetividade como catalisador da segunda e terceira geração, observa-se que a segunda geração se destaca, mesmo embora com menos átomos eletronegativos. Isto é compreendido com base nas substituições das posições β-pirrólicas

que geram uma grande deformação estrutural do anel, principalmente com a finalidade de acomodação destes substituintes, levando à instabilidade do composto e degradação no meio de reação [35,43,53,54].

Para tornar o complexo de segunda geração mais robusto, é possível realizar a imobilização destes em matrizes inorgânicas ou orgânicas, podendo levar a sólidos catalíticos capazes de apresentar modulação da seletividade, além de poder propiciar a redução da agregação molecular e reações de autodegradação possíveis de ocorrer em meio homogêneo, que acabam levando a desativação da espécie catalítica. Soma-se a isso a possibilidade da obtenção de um sólido catalítico multifuncional passível de recuperação para posterior reuso por meio, por exemplo, de filtração [35,55].

Dentre os suportes inorgânicos mais investigados para a imobilização de complexos, destacam-se a sílica [56,57], os hidroxissais lamelares [58–61] e os hidróxidos duplos lamelares [62,63], além de sólidos do tipo *core@shell* com núcleo magnético [64–67].

Como exemplo, Ucoski e colaboradores [68] imobilizaram MnP de segunda e terceira geração em um sólido suporte de sílica mesoporosa SBA-15 associada a partículas magnéticas de magnetita e investigaram a habilidade catalítica dos sólidos preparados em reação de oxidação de alcanos lineares e cíclicos. Na oxidação do alcano linear *n*-hexano observaram a seletividade na oxidação da posição terminal do substrato quando o catalisador empregado foi aquele envolvendo MnP de terceira geração, sendo esse resultado muito incomum, principalmente em função da alta energia envolvida nesse processo para a quebra da ligação C-H nas posições terminais do alcano linear. Tal resultado foi associado ao modo de imobilização do complexo MnP na SBA-15. Neste caso sugeriu-se que a MnP foi imobilizada no interior dos poros da sílica, o que causou possivelmente uma restrição do contato do substrato ao centro catalítico majoritariamente pela posição terminal com a espécie ativada da MnP. Esse modo de imobilização favoreceu a oxidação das posições terminais do substrato a exemplo do que a parte proteica faz no sistema biológico envolvendo o citocromo P-450 [69].

Portanto, imobilizar os complexos em diferentes sólidos não apenas pode levar a um catalisador passível de reutilização, mas também pode proporcionar desempenhos diferentes, como uma seletividade inusitada, se comparado ao que se observa quando esse catalisador atua em meio homogêneo.

Neste sentido, um dos objetivos deste trabalho é desenvolver suportes robustos contendo dois sólidos distintos, agregando diferentes propriedades advindas de cada espécie visando preparar catalisadores eficientes, seletivos e se possível multifuncionais. Para tanto, os sólidos investigados na construção do suporte para as metaloporfirinas foram a magnetita e os sólidos lamelares.

1.2 MAGNETITA

A magnetita é uma fase de sólido de óxido de ferro, magnético, que possui estrutura denominada de espinélio invertido do tipo AB_2O_4 , onde A e B representam cátions di- e trivalentes de ferro, respectivamente. Em uma estrutura típica de um espinélio, os cátions divalentes se encontram com geometria tetraédrica, ao passo que os trivalentes estão em ambiente de coordenação octaédrico. Entretanto, na estrutura da magnetita é observado o inverso e, por esse motivo é chamada de espinélio invertido. Adicionalmente, os cátions trivalentes, além de estarem em geometria tetraédrica, são também encontrados em geometria octaédrica, podendo ser visualizados na célula unitária representada na **Figura 7** [70,71].

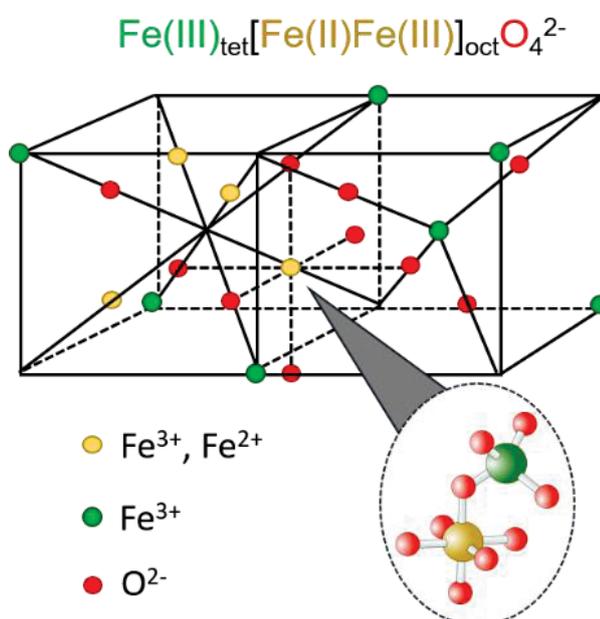


Figura 7. Representação esquemática da célula unitária da magnetita, adaptada da referência [71].

São as mais variadas aplicações da magnetitas que se beneficiam das diferentes propriedades deste óxido metálico, como eletrônica, óptica e magnética, desde na medicina como substância de contraste para imageamento, explorando a biocompatibilidade e não-toxicidade do óxido, além das demais propriedades citadas [72,73], a fabricação de sensores de campo magnético [74,75] e em telas com tecnologia de diodos orgânicos emissores de luz (abreviado do inglês como OLED), como agente para a melhoria de luminescência destas telas [76], dentre outras [77].

O comportamento magnético encontrado nos óxidos como o Fe_3O_4 e $\gamma-Fe_2O_3$ faz com que estes compostos recebam grande atenção dos cientistas com relação aos seus potenciais usos para a obtenção de sólidos catalíticos por meio da heterogenização de espécies

catalíticas [56,78]. Outros fatores contribuem para a investigação do uso desses compostos como participante em sólidos catalíticos como, por exemplo, apresentam boa estabilidade térmica (até 500 °C) e em diferentes valores de pH (de 3 a 14) , síntese simples e com baixo custo agregado, podem apresentar propriedades texturais interessantes e baixa toxicidade [67,79,80].

A origem da magnetização observada nessa classe de sólidos é atribuída aos íons Fe^{2+} . Este apresenta um momento magnético de $4 \mu_B$, (μ_B = magneton de Bohr) enquanto o momento magnético do íon Fe^{3+} é $5 \mu_B$. Entretanto, os átomos de ferro(III) assumem ambos os sítios de coordenação tetra- e octaédricos, sendo os momentos de spin dessas duas geometrias alinhados antiferromagneticamente, via interações de super troca mediadas por átomos de oxigênio, levando a um momento magnético resultante nulo a partir do cátion Fe^{3+} . Por consequência, o momento magnético resultante total do sólido magnetita se origina do cátion Fe^{2+} . Dessa forma, para o preparo desse sólido, a proporção ideal entre os íons di- e trivalentes deve obedecer a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,5$ [70,71].

Outro fator que pode impactar significativamente o momento magnético do sólido é o tamanho de partícula. Decorrente do aumento da densidade de átomos em superfície de uma nanopartícula, o momento magnético na superfície se torna mais significativo e o alinhamento de spins mais desordenado em relação ao material *bulk*, principalmente devido ao aumento da área superficial. Em contrapartida, quanto maior o tamanho de partícula, mais significativo é o momento magnético resultante originário da uniformidade dos domínios magnéticos ao longo da estrutura *bulk*, refletindo em maior magnetização [81].

Na literatura, é reportada a presença de carga negativa na superfície das partículas de magnetita, atribuída a defeitos estruturais, derivadas principalmente de átomos de oxigênio insaturados, com menor número de ligação do que o necessário, além da presença de átomos de hidrogênio na superfície do sólido, ligados a átomos de oxigênio que podem ser desprotonados (**Figura 8**), gerando cargas negativas em determinadas condições, como em pH elevado. Devido a isso, essa classe de sólido pode interagir principalmente via interação eletrostática com outros sólidos que apresentem cargas positivas em suas estruturas [66,79,80,82].

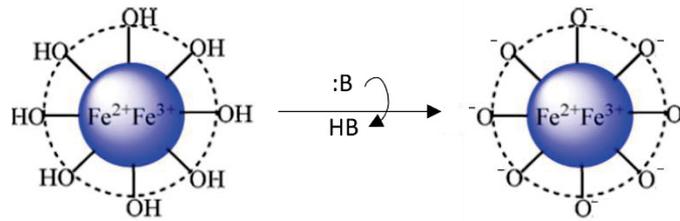


Figura 8. Representação da geração de carga negativa na superfície da magnetita a partir da desprotonação de grupamentos hidroxiladas ao empregar meio básico. Baseado da referência [79]

Além disso, em valores de pH mais ácidos, a partir de 5, é reportado a instabilidade da fase magnetita, ocorrendo a transformação de fase para a metafase estável maghemita, pela liberação de íons ferrosos em solução [71]. É interessante observar também que, quanto maior for a concentração de íons ferro(III) em superfície, maior será a faixa referente ao ponto isoeletrônico do sólido (carga zero) em pH mais elevados. Nesse sentido, quando se pretende obter uma superfície com maior probabilidade de ser carregada negativamente, deve-se ter as devidas precauções com o manuseio do material após síntese, tal como evitar principalmente que este seja submetido a um meio oxidativo, como uma atmosfera ambiente rica em oxigênio e em água [82]. Quando essas precauções são tomadas se evita a oxidação da superfície do material.

1.3 SÓLIDOS LAMELARES SINTÉTICOS

Compostos lamelares são constituídos de estruturas formadas pelo empilhamento de unidades bidimensionais, denominadas de lamelas, conectadas entre si por forças fracas de ligação [61,83,84]. Um exemplo clássico de um composto lamelar é a estrutura da grafita, na qual a estrutura de lamelas é empilhada e mantida coesa por interações de van der Waals [85].

A grande importância da maioria dos sólidos lamelares está na possibilidade de reter moléculas no espaço interlamelar por meio de interações eletrostáticas quando tanto as lamelas quanto essas moléculas sejam carregadas, o que pode ocasionar expansão ou contração do espaço interlamelar [61,83].

Além disso, os compostos lamelares podem ser submetidos a processos de esfoliação, reações de intercalação de moléculas e de troca iônica, funcionalização de superfície, dentre outras [61,83]. Essa versatilidade de reações e modificações, além da grande variedade de métodos sintéticos para a sua obtenção em diferentes composições químicas e baixos custos dos processos de síntese, levaram a diferentes estudos que tornam esses compostos promissores para o uso industrial [86–91].

São grandes as possíveis aplicações deste material [86], como por exemplo na agricultura e na medicina. Podemos citar como alguns dos usos seu emprego como agente carreador de macronutrientes para plantas [87] ou herbicidas [88] e fármacos [89], podendo atuar como agentes de liberação lenta ou controlada, como consequência das diferentes moléculas que podem ser intercaladas em suas estruturas.

Na catálise, esses compostos podem ser empregados não só como catalisadores para diferentes reações, dependendo da sua composição química, como também como suporte de espécies catalíticas [90], levando não apenas a proteção dessas espécies e facilitando o reuso desses catalisadores, mas também modulando a seletividade frente, por exemplo, diferentes produtos possíveis de serem obtidos nas reações de oxidação [60].

Além disso, são também avaliados como espécies retardantes de fogo pela liberação de CO₂ (oriundo de íons carbonato intercalados na estrutura) e corrosão pela liberação de moléculas que evitem a oxidação, sendo aplicados em aeronaves, por exemplo [91].

De um modo geral, os compostos lamelares podem ser classificados de acordo com suas cargas elétricas [61,83]: os carregados negativamente (trocares de cátions), os carregados positivamente (trocares de ânions) e os compostos neutros. A carga elétrica residual da lamela surge em decorrência, por exemplo, da presença de íons metálicos em diferentes estados de oxidação, bem como diferentes ambientes coordenativos, acontecendo a intercalação de ânions ou cátions para se ter a eletroneutralidade do composto final.

Dentre essa classe de sólidos, os compostos hidroxissais lamelares ou os duplo-lamelares despertam a atenção de pesquisadores devido a possibilidade de modificação do espaçamento interlamelar, dependendo das espécies intercalantes, sendo que esta modificação pode ser controlada a fim de se obter materiais com a composição desejada [61,83].

Na classe de compostos carregados positivamente, destacam-se os compostos hidroxissais lamelares e os hidróxidos duplos lamelares, ambos compostos que podem ser idealizados considerando mudanças químicas e estruturais da brucita, um composto de ocorrência natural; que correspondem as classes de compostos lamelares que vêm sendo estudadas com mais ênfase nos últimos anos [84,92] e são potencialmente promissores para utilização como suportes inorgânicos, principalmente de espécies catalíticas [57].

O mineral brucita (Mg(OH)₂) é um sólido de ocorrência natural formado por um empilhamento de lamelas compostas por íons de magnésio coordenados a seis hidroxilas, ocupando uma geometria octaédrica [84,92]. O empilhamento dessas lamelas gera o composto de fórmula mínima Mg(OH)₂ com uma distância basal de 4,8 Å, formando uma estrutura lamelar neutra [84].

Utilizando-se a estrutura da brucita como modelo, pode-se idealizar compostos sintéticos, levando a sólidos com alterações estruturais em relação a estrutura desse

composto natural. Por exemplo, a idealização e preparação de sólidos resultantes da substituição isomórfica de alguns íons Mg^{2+} por íons de um cátion trivalente (M^{3+} , como o Al^{3+}) leva a um composto com cargas positivas residuais sobre os íons metálicos trivalentes nas lamelas, sendo necessário a presença de ânions no domínio interlamelar para a sua neutralização eletrostática. Esta modificação origina os hidróxidos duplos lamelares (HDL), representados na **Figura 9** [84,92].

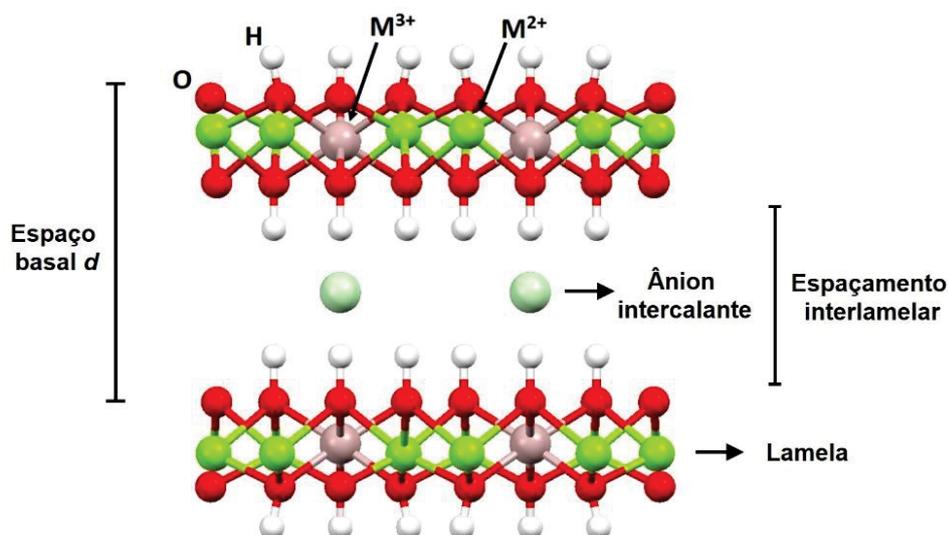


Figura 9. Representação esquemática da estrutura genérica de um sólido lamelar HDL [84,92].

Se for idealizado um sólido onde haja a substituição do íon Mg^{2+} por cátions divalentes (Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) [61,83] e/ou a substituição parcial dos grupamentos hidroxila (OH^-) por outro grupamento, como por exemplo, H_2O ou o íon NO_3^- , será originada a classe de compostos conhecidos por hidroxissais lamelares (HSL) [58,61,83], cuja presença de diferentes geometrias de coordenação, tetra e octaédrica, para o mesmo íon metálico, no mesmo estado de oxidação, leva a geração da carga residual, conforme representado pela estrutura do hidroxinitrato de zinco (HNZ), **Figura 10**.



Figura 10. Representação da estrutura do sólido HNZ, pertencente a classe dos HSL [83].

Os sólidos HSL têm sido investigados em nosso grupo de pesquisa como suportes para a imobilização de MPs e, dada a estrutura do sólido e a forma com a qual a MP interagem com o grupo, pode-se modular a seletividade a diferentes produtos em reações de oxidação, como acontece na investigação de outros sólidos [56], por exemplo, na reação de oxidação do cicloexano a cicloexanona e cicloexanol [58,93], bem como da presença pronunciada de acidez de Lewis, provavelmente em função da maior exposição do íon de zinco do HNZ em sítios tetraédricos [60], o que tornam esses sólidos bastante interessantes e promissores na área de catálise.

1.4 SUPORTES DO TIPO CASCA-NÚCLEO (*CORE@SHELL*) BASEADOS EM COMPOSTOS MAGNÉTICOS E POTENCIAL USO EM CATÁLISE

Considerando a idealização e construção de sólidos suportes robustos com propriedades físicas e químicas diferentes, como magnetização (magnetita) e acidez e/ou basicidade de Brønsted-Lowry e Lewis (sólidos lamelares), tem-se como alternativa a combinação desses sólidos na morfologia do tipo núcleo-casca, usualmente denominada pelo termo em inglês *core@shell*. Nesse tipo de estrutura, o núcleo corresponde às partículas que são recobertas por um segundo sólido, denominado de casca [64–67], como representado na **Figura 11**.

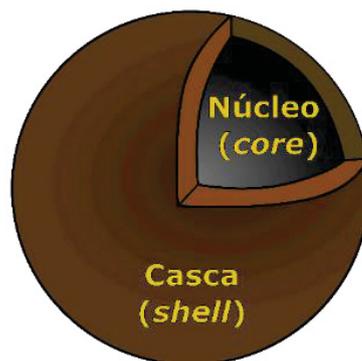


Figura 11. Representação esquemática de uma estrutura do tipo nomeada por *core@shell*, na qual o núcleo é constituído por uma partícula de magnetita.

Além das diferentes propriedades físicas e químicas que se pode alcançar ao se idealizar e preparar um *sólido* do tipo *core@shell*, pode-se evitar a formação de agregados comumente observado para os sólidos magnéticos, pois facilmente formam agregados quando dispersos em solvente. Tal situação pode ser evitada quando essas partículas são recobertas com algum outro material, por exemplo, sílica ou sólidos lamelares, pode-se obter um sólido mais robusto, que agregue menos e prevenindo também a oxidação ou hidratação destes óxidos. Somado a isso, a deposição de um sólido na superfície das partículas magnéticas pode ainda levar a novas propriedades da superfície, favorecendo a interação com diferentes complexos [78].

Além disso, os sólidos magnetita, hidróxidos duplos lamelares e hidroxissais lamelares apresentam em suas estruturas íons metálicos e átomos de oxigênio com ligações insaturadas (sendo esse último principalmente em decorrência de defeitos estruturais), que podem atuar também como sítios ácidos de Lewis e básicos de Brønsted, respectivamente [65,94,95].

Tais propriedades discutidas, tanto para catalisadores, a exemplo das metaloporfirinas, e os suportes preparados para a sua imobilização, tornam interessante a combinação desses compostos na idealização de sólidos catalisadores mais robustos, que possam apresentar propriedades multifuncionais, ou seja, com aplicabilidade em reações que demandem de diferentes mecanismos, possibilitando o estudo e emprego desses materiais em reações sequenciais tais como oxidação/epoxidação e cicloadição de CO_2 [78], ou esterificação, condensação aldólica, dentre outras.

Nota-se o comum emprego de MPs de ferro(III) e manganês(III) como catalisadores em diferentes reações, como oxidação [35,45,58], nas quais são observados resultados com grande seletividade e eficiência, o que torna esses complexos muito interessantes. Por outro lado, MPs de magnésio(II) e zinco(II) se destacam em reações cujos mecanismos dependam

de catalisador ácido de Lewis [51,96–98], embora também sejam reportados o emprego de MP de ferro [99] e manganês [100] nessa classe de reações.

Além disso, frente a possibilidade de imobilização de diferentes complexos metaloporfirínicos em um mesmo sólido suporte, como por exemplo FeP ou MnP imobilizado junto com ZnP ou MgP, tem-se a possibilidade da combinação de diferentes reações catalíticas advindas dessas diferentes MP imobilizadas no mesmo suporte, em um único recipiente (*one-pot*), o que poderá levar a redução de etapas na reação catalíticas, além de observar possíveis efeitos sinérgicos entre as espécies catalíticas presentes. Finalmente, se o suporte for magnético, como é o caso da magnetita, a recuperação do catalisador ao final do processo será facilitada pelo uso de um ímã.

As reações sequenciais *one-pot* são classificadas de acordo com a presença de um ou mais mecanismos e/ou catalisadores, sendo duas as classes principais A) dominó ou cascata e B) Tandem [16,20].

Na classe A), está envolvido um único mecanismo de reação, desempenhado por uma única espécie catalítica. Quando o mecanismo é repetido até duas vezes a reação é classificada como dominó. Por sua vez, caso o mecanismo seja repetido três ou mais vezes, a reação será classificada como reação cascata. Nesta classe A), um primeiro produto é gerado e as reações subsequentes acontecem a partir deste produto, gerando um segundo produto, e assim sucessivamente.

Um exemplo de reação dominó que se estende à reação cascata é o trabalho publicado por Williams e colaboradores [101]. No referido trabalho, os autores desenvolveram uma rota para a reação em sequência constituída de três etapas de acoplamento cruzado C-C baseado no mecanismo de Stille, utilizando um complexo de paládio/cobre com ligantes de fósforo como catalisador para a obtenção da molécula Chivosazole F, um macrolídeo de polieno empregado como antibiótico.

Já na classe denominada Tandem, há três subclasses de reação: ortogonal, auto e assistida.

Na reação Tandem ortogonal se tem dois catalisadores segregados que atuam de maneira interdependente um do outro e com pelo menos dois mecanismos distintos envolvidos. Inicialmente, um dos catalisadores atua na reação levando a formação do produto A. Na sequência, o produto A interage com o segundo catalisador, por meio de um mecanismo distinto, levando a formação de um produto B.

Nishibayashi e colaboradores [102] realizaram a reação Tandem ortogonal para obtenção de furanos específicos a partir da reação entre álcoois e cetonas, sendo as três etapas envolvidas no processo catalisadas por dois complexos distintos. A primeira etapa, envolvendo a condensação do álcool à cetona foi catalisada por um complexo de rutênio. Após a condensação, um complexo de paládio que já estava em solução foi o responsável

pelas duas etapas seguintes de oxidação do produto formado na primeira etapa, seguida da ciclização intramolecular do composto oxidado à molécula de furano desejada, levando a rendimentos de até 85%.

Na reação auto Tandem se emprega um único catalisador que apresenta dois ou mais sítios catalíticos e atuam por dois ou mais mecanismos distintos, onde há a geração de um produto A e este reage com o mesmo catalisador, por meio de um segundo mecanismo, levando a formação de um produto B, podendo ocorrer novas etapas, gerando produtos em sequência.

Esta classe de reação pode ser compreendida e contextualizada a partir do trabalho de Liu e colaboradores [17]. Neste trabalho, os autores reportaram a investigação de um catalisador composto por nanopartículas de ouro depositadas sobre uma hidrotalcita (HT) na reação sequencial de oxidação de álcool a aldeído, pela atuação da HT como base de Brønsted-Lowry seguida da condensação entre uma amina (já presente no meio) com o aldeído formado na primeira etapa, etapa essa catalisada pelas partículas de ouro atuando como ácido de Lewis, gerando assim o produto desejado.

A reação Tandem assistida acontece de maneira similar a auto Tandem, exceto pela necessidade de adição de um reagente denominado de reagente desencadeador, fazendo com que a reação prossiga pelo consumo do produto A, levando a formação do produto B.

Recentemente, o nosso grupo de pesquisa publicou um trabalho [60] reportando o emprego de um catalisador multifuncional em uma reação Tandem assistida. O catalisador foi idealizado para que seus componentes apresentassem diferentes sítios catalíticos, como acidez de Lewis advinda do suporte e a capacidade de mimetizar a atividade do CYP450 em reações de oxidação, a partir de uma MnP. O sólido apresentou atividade na reação sequencial de oxidação de alcanos, na qual a MnP foi a responsável, seguida da reação de cetalização entre a cetona formada na primeira etapa e metanol que foi adicionado após determinado tempo de reação. A segunda reação foi mediada pelo sólido suporte, levando a formação do cetal desejado.

Um dos interesses deste trabalho é centrado na preparação de sólidos do tipo *core@shell* magnéticos utilizando magnetita como núcleo (*core*) e sólidos lamelares da família dos HDL ou dos HSL como casca (*shell*), sendo o sólido *core@shell* com HSL sem precedente na literatura. Esses sólidos foram utilizados como suporte para imobilização de espécies metaloporfirinas tetraaniônicas de diferentes metais para serem empregados como catalisadores de fase heterogênea em reações únicas e sequenciais.

Um exemplo de reação almejada neste trabalho compreendeu a oxidação de uma olefina ao respectivo epóxido, seguida da reação de cicloadição entre o epóxido gerado na primeira reação com o gás CO₂.

O catalisador idealizado foi capaz de realizar a reação auto Tandem, compreendendo a oxidação do alceno cíclico, em função a presença do complexo metaloporfirínico e o agente oxidante iodossilbenzeno (PhIO), onde o produto epóxido reagiu com CO_2 e levou à formação do produto carbonato cíclico. O epóxido gerado na primeira reação atua como reagente e o sólido lamelar, por meio dos sítios ácidos, bem como a MP, que podem catalisar a reação mediante a presença de um cocatalisador adequado e do gás CO_2 .

Essa proposta de aplicação é inédita para esse tipo de catalisador, principalmente levando em consideração o seu uso de maneira contínua, sem a necessidade de intervir visando a separação e lavagem do catalisador. A obtenção dos catalisadores por meio deste trabalho vai ao encontro dos objetivos de desenvolvimento sustentável e também com os doze princípios da química verde, sendo uma alternativa a constante e crescente luta contra as mudanças climáticas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Preparar sólidos para processos catalíticos heterogêneos a serem empregados em reações catalíticas únicas e sequenciais *one-pot*, em que a transformação sequencial de um substrato ocorre por meio de dois processos com mecanismos distintos (processo auto Tandem), um após o outro. Para tanto, trabalhou-se com metaloporfirinas imobilizadas em suportes magnéticos inorgânicos baseado em compósitos de magnetita e sólidos lamelares de HDL (MAG@HDL) e com HSL (MAG@HSL), conforme **Figura 12**.

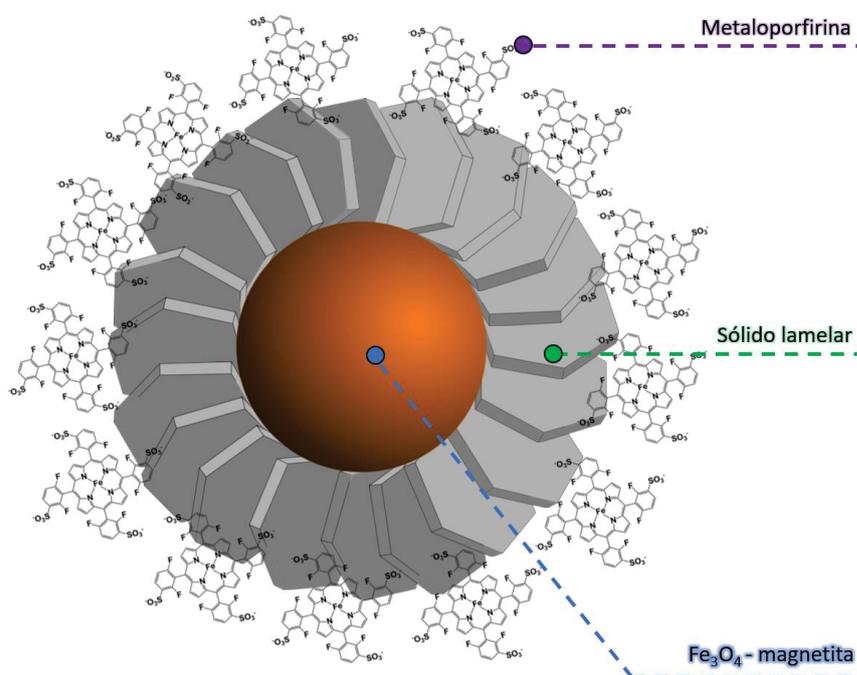


Figura 12. Representação esquemática do sólido preparado neste trabalho.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar sólidos lamelares da família dos HDL de composição Zn/Al (2:1), Mg/Al (3:1), Ni/Al (3:1) e da família dos HSL, particularmente o hidroxinitrato de zinco (HNZ).
- Sintetizar e caracterizar o sólido magnético (MAG) via rota de coprecipitação (MAGC), solvotérmica (MAGS) e solvotérmica assistida por micro-ondas (MAGMW).
- Investigar o tamanho de partícula magnética mais adequada para o preparo do *core@shell*.
- Sintetizar e caracterizar sólidos do tipo *core@shell* por diferentes rotas, como coprecipitação *in situ*, efeito memória e mecanoquímica.
- Sintetizar e caracterizar a porfirina base livre neutra [H₂(TDFPP)] (P1).
- Sulfonar a porfirina base livre neutra P1 para obtenção da porfirina base livre tetraaniônica

[H₂(TDFSP)] (P2).

- Metalar e caracterizar a porfirina base livre tetraaniônica P2 com diferentes íons metálicos: Fe³⁺, Mn³⁺, Mg²⁺ e Zn²⁺.
- Imobilizar os diferentes complexos porfirínicos nos sólidos suportes preparados e selecionados.
- Investigar qualitativamente a acidez de Lewis dos sólidos preparados.
- Investigar a atividade catalítica dos sólidos magnéticos contendo MP em diferentes reações de catálise única e sequencial, envolvendo diferentes mecanismos, como reação de epoxidação seguida de cicloadição na formação de carbonato cíclico, bem como em reação foto-assistida de redução da molécula de água a hidrogênio.
- Realizar planejamento fatorial 2² para o melhor sólido na reação de adição de CO₂ ao epóxido.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SOLVENTES, REAGENTES E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Os solventes e reagentes utilizados neste trabalho se encontram listados na **Tabela 1**.

Tabela 1. Reagentes e solventes utilizados.

Reagentes	Marca
2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ)	Aldrich
2,6-difluorbenzaldeído 98%	Aldrich
3-aminopropiltriétoxissilano (3-APTS)	Aldrich
Acetato de alumínio básico 99%	Sigma-Aldrich
Acetato de Sódio	Synth
Acetato de Zinco diidratado 98%	Sigma-Aldrich
Acetona P.A.	Alphatec
Acetonitrila HPLC	J.T. Baker ou Panreac
Ácido Acético	Carlo Erba
Ácido clorídrico 37%	Panreac
Ácido nítrico 70%	Aldrich
Ácido sulfúrico 95-97%	Merck
Amônia aquosa concentrada (28%)	Biotec
Brometo de potássio	Aldrich
Brometo de tetra-n-butilamônio (TBABr)	Sigma-Aldrich
Bromobenzeno	Aldrich
Carbonato de sódio	Vetec
Carbonato de sódio 99,5%	Honeywell Fluka
Cicloexano	Aldrich
Cicloexanol	Fluka
Cicloexanona	Aldrich
Cicloocteno	Fluka
Ciclooctenóxido	Acros ou Aldrich
Cloreto de alumínio(III) hexa-hidratado	Vetec
Cloreto de ferro(II) tetra-hidratado	Aldrich
Cloreto de ferro(III) hexa-hidratado	Vetec
Cloreto de zinco(II)	Biotec
Clorofórmio deuterado	Aldrich

Clorofórmio PA	Panreac ou Synth
CO ₂ 99,9998%	White Martins ou Air Liquide
Diclorometano	Synth
Estireno	Aldrich
Etanol PA	Dinâmica
Eterato de trifluoreto de boro	Aldrich
Etilenoglicol	Merck ou Sigma-Aldrich
Hexano	Synth
Hidróxido de sódio, pérolas 97%	Fisher Sci. ou Sigma-Aldrich
Iodeto de potássio	Reagen
Iodeto de tetra-n-butilamônio (TBAI)	Sigma-Aldrich
Iodobenzeno	Acros
Iodosilbenzeno	Sintetizado pelo grupo
Isopropóxido de Alumínio 98%	Aldrich
Metanol	Panreac
N.N-dimetilformamita	Synth
<i>n</i> -octanol	Sigma-Aldrich
Óxido de estireno	Fluka ou Aldrich
Sulfito de sódio anidro	Cinética Química Ltda.
Tetrametilsilano	Sigma-Aldrich
Trietanolamina	Aldrich

3.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA AS CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

- Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UVVIS). Os espectros de UVVIS foram registrados em Espectrofotômetro de UVVIS Varian Carry 100 ou HP8452A usando células de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico, entre comprimentos de onda de 200 a 800 nm.

- Espectroscopia vibracional na Região do Infravermelho (FTIR). As análises de infravermelho foram realizadas em Espectrofotômetro BOMEM ou VERTEX. Preparou-se uma mistura de sólido a ser analisado e brometo de potássio (proporção 1% m/m), macerou-se a mistura até que se formasse uma massa homogênea. A mistura foi comprimida e empastilhada para posterior coleta do espectro. O espectro foi coletado com uma resolução de 4 cm⁻¹ e acumulação de 64 varreduras.

- Difratometria de raios X de pó (DRX). As análises por difratometria de raios X foram realizadas no Difratômetro Shimadzu XRD-6000 (DQUI-UFPR) e Difratômetro PANalytical X'Pert PRO com aquecimento via fio de platina e controlador de temperatura TCU 2000, sendo a faixa de temperatura utilizada de 25 a 1000 °C (ICCF-UCA). Ambos operando a 40 kV e 40 mA (radiação Cu-K α , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com uma velocidade de varredura de 1° min^{-1} , na geometria Bragg-Bretano de θ - 2θ . As amostras foram preparadas a partir de uma pequena quantidade de sólido sobre uma placa de vidro na forma de filme fino, sendo então analisadas.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As imagens foram obtidas em um equipamento JEOL-JEM 1200 – 100Kv (CME-UFPR) e ZEISS SUPRA 55VP (ICCF-UCA). Uma pequena quantidade de amostra foi colocada sobre um porta amostras, sendo então metalizada (depositada uma pequena quantidade de ouro) e analisada no modo varredura e EDX.

- Microscopia eletrônica de transmissão (MET). As análises de MET foram efetuadas em um equipamento JEOL-JEM 1200 – 100kV (CME-UFPR) e JEOL-JEM-2100plus (ICCF-UCA) no modo transmissão. Uma pequena quantidade de amostra foi suspensa em acetona com o auxílio de um banho de ultrassom e gotejada em uma grade em cobre (300 *mesh*) revestida formvar/carbon.

- Reator Micro-ondas (MW). As reações solvotérmicas assistidas em reator micro-ondas foram realizadas no Sistema de Digestão automatiza por micro-ondas Reator Micro-ondas Discover SP-D CEM com tubos de Quartzo de 80 mL com tampa e barra magnética recoberta por teflon, além de sistema de refrigeração por ar sintético comprimido (ICCF-UCA). A temperatura utilizada foi de até 200 °C com extensão de até 6 h. Uma solução da reação pretendida foi preparada com volume de até 30 mL e disposta no tubo de Quartzo, com barra magnética, sendo vedado com a tampa de teflon e disposto no slot do reator.

- Análises texturais de adsorção e dessorção de nitrogênio (B.E.T.). As medidas de área superficial específica e porosidade foram realizadas utilizando o equipamento Micromeritics ASAP 2020 (ICCF-UCA). As amostras foram previamente desgaseificadas a 100 °C por 4 horas, utilizando uma massa média de 80 mg.

- Análises térmicas TGA/DTA. Processadas em dois equipamentos distintos de análises térmicas simultâneas DSC 1 STARe System Mettler Toledo e SETSYS Evolution TG-ATD DSC SETARAM, sendo esse último acoplado a um espectrofotômetro de massas (ambos disponíveis no ICCF-UCA). Utilizou-se a faixa de aquecimento de 20-1000 °C com velocidade de aquecimento de $10^\circ \text{ C min}^{-1}$ e atmosfera de N $_2$.

- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). As análises de RMN foram realizadas no espectrofotômetro Bruker DRX 200 MHz, 4,7 Tesla NMR, disponível no Departamento de Química da UFPR. As amostras para análise foram preparadas em tubos específicos para RMN. 50 μL da alíquota foi adicionado a 450 μL de clorofórmio deuterado

(volume total 500 μL). Os deslocamentos químicos (em ppm) foram determinados em relação ao padrão tetrametilsilano (TMS).

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

– Voltametria cíclica (CV) e voltametria de onda quadrada (SWV).

As análises de voltametria CV e SWV foram realizadas utilizando um potenciostato-galvanostato AutoLab Eco Chemie PGSTS 128 N, em temperatura ambiente e empregando DMF anidro (previamente seco) e foram realizadas na UFSM, no laboratório do Professor Bernardo Almeida Iglesias. O eletrodo suporte empregado foi o hexafluorofosfato de tetrabutylamônio (TBAPF 6, 0,1 mol L⁻¹, grau eletroquímico). As análises foram obtidas empregando o eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodos auxiliar e de pseudo-referência de fio de platina, empregando o par redox ferroceno/ferrocênico como referência interna.

3.3 EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS DIVERSOS

- Reator Parr de aço inox do tipo *batch* pressurizado de 50 mL com agitador mecânico e aquecimento de resistência elétrica com controlador lógico programável CLP (*autoclave*).
- Reator solvotérmico e tampa de rosca de aço inox com vaso e tampa interna de teflon 150 mL.
- Agitador magnético com aquecimento (Corning PC-420D).
- Agitador mecânico (Ika RW20 Digital).
- Balança semi-analítica (Shimadzu BL320H).
- Estufa esterilização e secagem analógica (Neuoni).
- Centrífuga 4000 rpm com frascos de 80 mL (Centribio).
- Rotoevaporador (Fisatom 804).
- Moinho de bolas de alta energia (Pulverisette Fritsch 7).

3.4 PURIFICAÇÃO DO GÁS ARGÔNIO

O gás argônio de alta pureza (4,7, White Martins), utilizado para gerar a atmosfera inerte nas sínteses e reações de catálises, passou por um processo de purificação para eliminar quaisquer impurezas potenciais, como oxigênio e água. No procedimento adotado, utilizou-se uma linha de purificação caseira, composta por cinco frascos de lavagem de gás,

conforme representado na **Figura 13**. O primeiro *trap* se encontrava vazio, para evitar o fluxo inverso do conteúdo do frasco seguinte em direção ao cilindro de gás (1), o segundo continha uma solução aquosa de sulfato de vanadila contendo amálgama de Zinco-Mercúrio (2). O terceiro frasco continha sílica gel (3), seguida por um quarto com pérolas de hidróxido de sódio (4). O quinto e último frasco continha sílica gel (5).

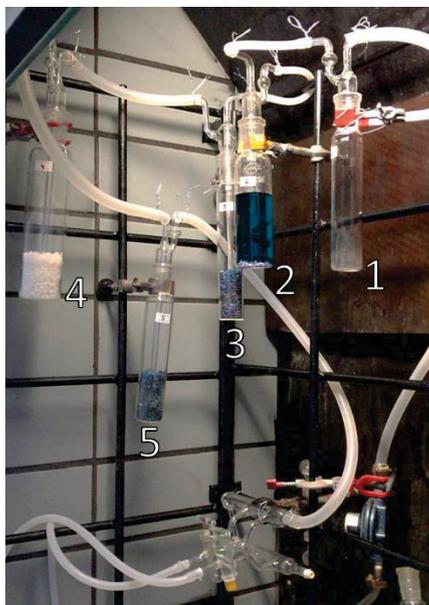


Figura 13. Foto representativa da linha de purificação do gás argônio utilizada neste trabalho.

3.5 MÉTODOS DE SÍNTESE DOS LIGANTES PORFIRINA NEUTRA P1 [H₂(TDFPP)] E TETRA-ANIÔNICO P2 [H₂(TDFSP)] E COMPLEXOS PORFIRINICOS MP [M(TDFSP)] (M= Fe³⁺, Mn³⁺, Zn²⁺ e Mg²⁺)

3.5.1 Preparação da porfirina base livre [5,10,15,20-tetrakis(2,6-difluorfenilporfirina)] [H₂(TDFPP)] (P1)

A metodologia adotada para preparo da porfirina base livre P1 foi baseada no descrito na literatura por Lindsey e colaboradores [103]. Este método consiste na condensação entre pirrol e um aldeído catalisada por ácido, resultando no anel tetrapirrólico após a adição de um agente oxidante, como representado na **Figura 14**.

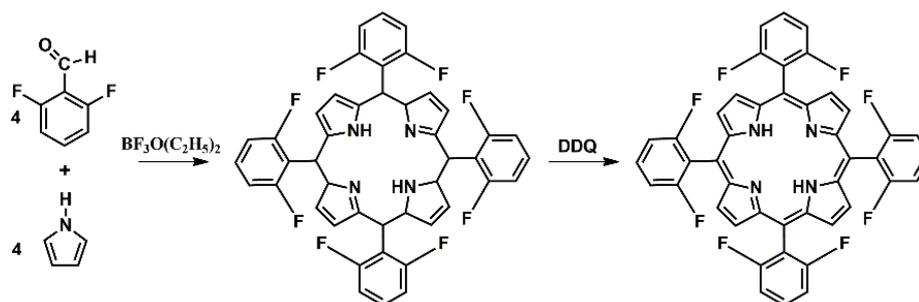


Figura 14. Representação esquemática das etapas de síntese da porfirina base livre [H₂(TDFPP)] – [5,10,15,20- tetrakis(2,6-difluorfenilporfirina)] (P1) [103].

Em um balão de 2 L foi adicionado 1,5 L de clorofórmio previamente destilado, que foi mantido sob atmosfera inerte de argônio e agitação magnética. A esse solvente foi adicionado cerca de 1,7 mL de 2,6-difluorbenzaldeído ($1,581 \times 10^{-2}$ mol). Adicionou-se então, gota-a-gota, cerca de 1,1 mL de pirrol ($1,581 \times 10^{-2}$ mol), previamente destilado a pressão reduzida, sendo o sistema mantido sob agitação magnética e ausência de luz. Na sequência, adicionou-se 0,9 mL do catalisador ácido, o eterato de trifluoreto de boro ($7,290 \times 10^{-3}$ mol). A reação foi mantida a 61 °C, agitação magnética e sob atmosfera de argônio. Após 1 h de reação um primeiro espectro eletrônico na região do UVVIS mostrou uma banda em 294 nm, referente a formação do composto cíclico porfirinogênio [103]. Após 19 h, adicionou-se 2,7251 g ($1,2 \times 10^{-2}$ mol) de 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ), sendo a reação mantida a temperatura ambiente. Após 24 h de reação, foi realizado outro espectro de UVVIS em concentração conhecida (v/v) e então foi adicionado mais 0,5 g do oxidante DDQ, sendo a reação monitorada por UVVIS, onde se observou o desaparecimento da banda em 294 nm. Após 49 h, a reação foi interrompida. A solução de reação foi seca em rotaevaporador e em seguida dissolvida em clorofórmio (aproximadamente 2 mL). A solução resultante (cor preta) foi purificada em coluna cromatográfica de sílica, utilizando-se uma mistura de solventes de 1:1 clorofórmio/hexano (v/v) como eluente, formando-se três porções de cores distintas: preta (retida ao topo), amarela (percolou lentamente) e vermelha (relacionado a porfirina preparada, a qual percolou rapidamente). A mistura de solventes foi adicionada até completa percolação da porção relacionada a porfirina. Em seguida, a solução resultante, contendo a porção de porfirina, foi transferida a um balão de fundo redondo e seca no rotaevaporador. O sólido resultante foi purificado por cristalização fracionada, sendo para isso solubilizado em aproximadamente 2 mL de clorofórmio e ao balão foi adicionado um excesso de 5 vezes de metanol (10 mL). Depois de 24 horas, observou-se a precipitação da porfirina com evaporação do solvente clorofórmio. O sólido cristalizado obtido foi filtrado e lavado com metanol e com a constatação da presença de impurezas por meio de um espectro eletrônico de UVVIS, pela presença de bandas atribuídas a dipirrina (450-520 nm) e poliperrilmetanos (325 nm), foi

realizada nova cristalização fracionada nas mesmas condições que a primeira. O sólido obtido nessa cristalização foi transferido para um funil de placa porosa e lavado com metanol. Esse sólido foi então dissolvido em clorofórmio para remoção da placa porosa.

A solução de porfirina em clorofórmio foi seca em rotaevaporador e o sólido resultante foi transferido e armazenado em frasco *Eppendorf*. O rendimento obtido foi de 21,3 % (640,0 mg).

3.5.2 Sulfonação da porfirina base livre neutra [$H_2(TDFPP)$] (P1) para a obtenção da porfirina tetra-aniônica [$H_2(TDFSPP)$] ([5,10,15,20-tetrakis(2,6-difluor-3-sulfonato-fenilporfirina)] (P2)

Para a obtenção da porfirina tetra-aniônica P2 a partir da sulfonação da porfirina neutra P1, seguiu-se o método descrito por Turk e Ford e esquematizado na **Figura 15** [104].

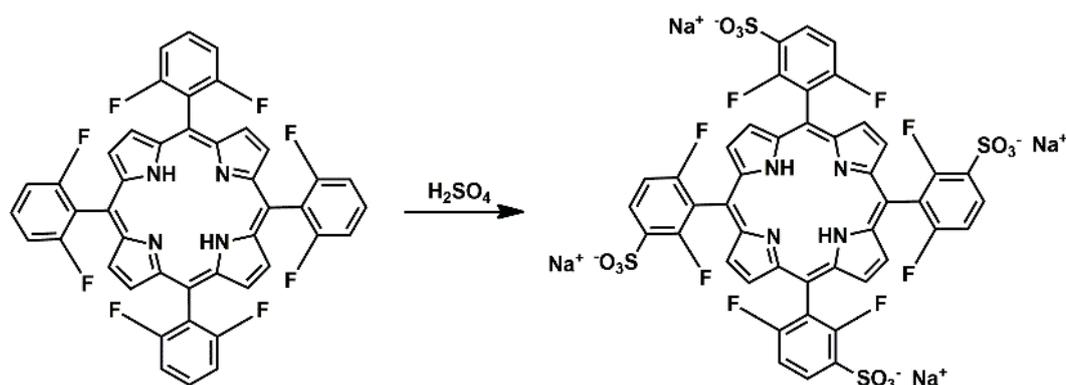


Figura 15. Representação esquemática da etapa de síntese da porfirina base livre tetrassulfonada [$H_2(TDFSPP)$] – [5,10,15,20- tetrakis(2,6-difluor-4-sulfonato fenilporfirina)] (P2) [104].

Ao sólido de porfirina base livre P1 (160 mg, $2,11 \times 10^{-4}$ mol) contido em balão de colo longo, foi adicionado gota a gota 5,5 mL de ácido sulfúrico concentrado, sob agitação, em banho de silicone estabilizado a 180 °C. Com o gotejamento do ácido, foi observado o aparecimento da cor verde na solução (cor inicial marrom-avermelhada). A reação foi mantida sob as mesmas condições por um período de 7 h. Após esse período, a solução foi transferida para um béquer e foi lentamente neutralizada com solução aquosa de hidróxido de sódio $2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ até pH 7,0. O béquer contendo a reação foi mantido em banho de gelo durante todo o processo de neutralização. Conforme o decorrer do processo de neutralização, a cor da solução tornou-se castanho avermelhada.

Após neutralização da solução de reação o solvente água foi removido em rotaevaporador. Adicionou-se ao sólido uma porção de metanol (50 mL) e a suspensão

resultante foi filtrada em funil de Buchner para a separação de resíduos de sólido, provavelmente salinos, formado durante a reação de neutralização. Na sequência, a solução metanólica resultante foi seca lentamente na estufa, a 70 °C. O sólido seco foi pesado e o rendimento obtido foi de 96,18% (236,4 mg).

3.5.3 Metalação do ligante porfirina P2 com íon de ferro

A metalação da porfirina aniônica P2 com íons de ferro(III) se deu a partir do método descrito por Adler e colaboradores [105].

Adicionou-se uma massa da porfirina P2 (100 mg, $8,58 \times 10^{-5}$ mol) a um balão de 3 bocas contendo 30 mL do solvente dimetilformamida (DMF), sendo a solução resultante mantida sob agitação magnética e aquecimento (100 °C), em atmosfera inerte de argônio. Em seguida, após atingir a temperatura desejada, adicionou-se 182 mg de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($8,58 \times 10^{-4}$ mol). A evolução da reação foi acompanhada por meio no monitoramento da solução por espectroscopia eletrônica na região de UVVIS. Após 6 horas de reação, o sistema foi desligado e o solvente evaporado.

Ao sólido resultante foi adicionado etanol (30 mL) e realizada uma filtração comum em papel para se separar sais e óxidos de ferro, formado na reação. Esse processo resultou na separação de um sólido de cor laranja que foi descartado. Após o monitoramento do sobrenadante por meio da coleta de espectros de UVVIS, observou-se a presença de bandas extras além das bandas esperadas para o sólido FeP, sugerindo que o sólido bruto da reação de metalação ainda continha contaminantes.

Nesse sentido, o sólido resultante foi purificado em uma coluna cromatográfica com fase estacionária Sephadex G-10 e água como eluente. Após o processo de purificação, o solvente água foi evaporado da fração obtida na coluna e o sólido completamente seco em estufa. O rendimento obtido foi de 46,82% (50,4 mg).

O rendimento foi abaixo das demais MP em função da formação espontânea de óxidos de ferro a partir da reação com oxigênio presente no ar. A absorvidade molar (ϵ) foi determinada a partir de soluções etanólicas utilizando o UVVIS, considerando a banda *Soret* da MP em questão (388 nm), obtendo-se o valor de $13396,15 \pm 134,7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3.5.4 Metalação do ligante porfirina P2 com íon de manganês

A metalação da porfirina aniônica P2 com íons de Mn^{3+} se deu a partir do método descrito por Rothmund e colaboradores [106].

A porfirina base livre P2 (50 mg, $4,28 \times 10^{-5}$ mol) foi adicionada a um balão de três bocas, de 125 mL, contendo 15 mL de ácido acético em refluxo, com agitação mecânica. Ao balão

foi adicionado também 105 mg ($4,28 \times 10^{-4}$ mol) do sal $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a solução de porfirina. A evolução da reação foi acompanhada por espectroscopia no UVVIS e, após 72 h, onde já se observava as características espectrais da MnP, o sistema foi desligado. O solvente ácido acético foi removido em um rotaevaporador, sendo o sólido resultante lavado em funil de placa sinterizada com 4 alíquotas de 30 mL de etanol, a fim de se remover o sal da porfirina resultando no filtrado de MnP.

O solvente etanol foi removido em rotaevaporador e o sólido foi dissolvido na mínima quantidade de água e purificado em duas colunas cromatográficas em sequência, usando como de fase estacionária Sephadex G-10 e utilizando-se água como fase eluente. Após o processo de purificação e constatação, por meio da análise de UVVIS, de que a MnP parecia se encontrar livre de contaminantes (principalmente da porfirina base livre de partida), o solvente foi removido por meio de um rotaevaporador e o sólido seco completamente em estufa. Rendimento para a reação de 68,6% (37,6 mg). A absorvidade molar (ϵ) foi determinada a partir de soluções etanólicas utilizando o UVVIS, considerando a banda *soret* da MP em questão (460 nm), obtendo-se o valor de $46284,10 \pm 474,8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3.5.5 Metalação do ligante porfirina P2 com íon de zinco

A metalação da porfirina aniônica P2 com íons de Zn^{2+} se deu a partir do método descrito por Adler e colaboradores [105].

O procedimento de metalação da porfirina P2 com íons de Zn^{2+} ocorreu de maneira semelhante ao reportado no item 3.5.3 para a metalação com íons ferro(III), exceto por não ser utilizado atmosfera inerte de argônio. Nessa síntese, utilizou-se $4,28 \times 10^{-5}$ mol (50 mg) da porfirina base livre P2 e 62 mg ($4,28 \times 10^{-4}$ mol) de ZnCl_2 anidro, em 30 mL de dimetilformamida. Após 1 hora de reação, o sistema foi desligado e o solvente evaporado. Após realização de uma coluna cromatográfica em Sephadex G-10, para a purificação do sólido, o solvente água foi evaporado em estufa e o sólido seco puro de ZnP obtido. O rendimento da reação foi de 89,6% (48,6 mg). A absorvidade molar (ϵ) foi determinada a partir de soluções etanólicas utilizando o UVVIS, considerando a banda *soret* da MP em questão (417 nm), obtendo-se o valor de $77470,90 \pm 1531 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3.5.6 Metalação do ligante porfirina P2 com íon de magnésio

A metalação da porfirina aniônica P2 com íons de Mg^{2+} se deu a partir do método descrito por Adler e colaboradores [105].

O Procedimento de metalação foi semelhante ao utilizado para a obtenção da ZnP (descrito no item 3.5.5). Uma massa de cerca de 50 mg da porfirina P2 ($4,24 \times 10^{-5}$ mol) foi

adicionada em um balão de três bocas contendo 30 mL de dimetilformamida, sendo o sistema de reação mantido sob agitação magnética e a 100 °C. Foi adicionado ao sistema 86 mg de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($4,24 \times 10^{-4}$ mol) e, após 6 h de reação, o sistema foi desligado e o solvente evaporado em um rotaevaporador. Em seguida, o sólido bruto obtido na reação foi purificado em duas colunas cromatográficas de Sephadex 10 (na sequência), devido a verificação da presença de impurezas da porfirina base livre (por meio do monitoramento por UVVIS) após a realização da purificação na primeira coluna. Após isso, o sobrenadante resultante da purificação foi evaporado em estufa e o sólido seco e puro da MnP pesado o que levou a um rendimento de 82,8% (43 mg). A absorvidade molar (ϵ) foi determinada a partir de soluções etanólicas utilizando o UVVIS, considerando a banda *soret* da MP em questão (423 nm), obtendo-se o valor de $22771,40 \pm 90,2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3.6 PREPARAÇÃO DA MAGNETITA (Fe_3O_4)

Foram realizados procedimentos distintos para a obtenção da magnetita, seguindo-se três diferentes rotas: 3.6.1) coprecipitação [67], 3.6.2) solvotérmica [107] e 3.6.3) solvotérmica assistida por reator micro-ondas (rota proposta). O uso de diferentes rotas foi baseado na diferença de tamanho de partícula obtido em cada uma delas.

3.6.1 Obtenção da magnetita via rota coprecipitação (MAGC_N)

Uma solução aquosa (20 mL) do sal cloreto de ferro(III) hexahidratado ($2,58 \times 10^{-2}$ mol, $1,032 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e outra solução (10 mL) de HCl $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ contendo cloreto de ferro(II) tetra-hidratado ($1,01 \times 10^{-2}$ mol) foram adicionados a um balão de fundo redondo (500 mL), sendo em seguida adicionado uma solução de amônia aquosa $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ (250 mL). A reação foi mantida sob agitação mecânica e a temperatura ambiente, por aproximadamente 30 minutos, até a formação de uma dispersão preta. Com auxílio de um ímã, o sólido disperso foi separado sendo lavado 4 vezes com água destilada, seguido de quatro vezes com etanol (30 mL, cada). O sólido resultante foi seco em estufa a 60 °C, por 48 h. Ao final do processo foi obtido uma massa de 2,2175 g (95,83%) de sólido denominado de MAGC2. O sólido foi armazenado seco em um frasco para posterior caracterização.

3.6.2 Obtenção da magnetita via rota solvotérmica (MAGS_N)

Uma quantidade do sal $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,05 g, $3,90 \times 10^{-3}$ mol) foi dissolvida em etilenoglicol (18 mL), em um béquer (50 mL), a 40 °C sob agitação mecânica vigorosa por 10 minutos. A solução resultante foi transferida para um frasco de reação de teflon. Em seguida, adicionou-

se acetato de sódio (2,13 g, $2,59 \times 10^{-2}$ mol) e 18 mL de etilenoglicol, a fim de se obter a concentração do sal de ferro(III) de $0,13 \text{ mol L}^{-1}$. A solução foi mantida sob agitação mecânica rigorosa, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, com auxílio de uma chapa de aquecimento, por um período de 2 h. Após esse tempo, o frasco de reação de teflon foi acoplado ao reator Parr, e a reação foi mantida a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, a 2 barr, por 8 h. Na sequência, o aquecimento do sistema foi desligado e a reação resfriada a temperatura ambiente. O frasco de reação foi retirado do reator e o sólido magnético obtido foi separado com auxílio de um ímã, sendo lavado 4 vezes com água destilada e etanol, respectivamente, (20 mL cada). O sólido resultante, após nova separação com um ímã, foi seco em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, por 6 h, sendo obtido ao final do processo 270 mg da magnetita preparada (MAGS6). O sólido foi armazenado seco em um frasco.

3.6.3 Obtenção da magnetita via rota solvotérmica assistida por reator microondas (MAGMWN) e otimização da rota

A rota proposta para o preparo do sólido magnético foi baseada no procedimento reportado por Deng e colaboradores [107], porém com a utilização de um reator de microondas ao invés de uma estufa.

Uma solução de 25 mL de etilenoglicol contendo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0,1292 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), acetato de sódio ($1,096 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e polietilenoglicol (PEG 1K ou 10K - $2,5 \times 10^{-3}$ mol) foi transferida para um tubo de quartzo do reator de micro-ondas, contendo uma barra de agitação magnética, sendo, portanto, acoplado ao reator. A mistura de reação foi mantida em agitação de 0,5 h a 6 horas, sob temperatura de 100, 150 ou $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (conforme descrito na **Tabela 2**). Após o tempo de reação, o sólido foi recolhido do reator e separado do sobrenadante com o auxílio de um ímã. Na sequência o *sólido* foi lavado exaustivamente com água, seguido de etanol, sendo deixado para secar a temperatura ambiente durante 16 horas, aproximadamente. Rendimento típico de 100% para a condição otimizada foi obtido (aproximadamente 250 mg).

Tabela 2. Sólidos preparados a partir do método solvotérmico assistida por reator microondas.

Sólido obtido	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tempo
MAGMW1 e 2	100	0,5 e 1 h
MAGMW3 e 4	150	0,5 e 1 h
MAGMW5 a 14	200	0,5, 1, 2, 3, 4, 5 e 6 h

3.7 SÍNTESE DOS HDL DE Mg_3Al E DE Ni_3Al VIA ROTA DE COPRECIPITAÇÃO CONSIDERANDO PROPORÇÃO HDL/MAGMW CALCULADA

Realizou-se um cálculo de volumes dos materiais a serem preparados considerando idealmente que sobre uma esfera de magnetita (MAGMW) com diâmetro de 200 nm ocorreria a deposição de uma camada de cerca de 20 nm de HDL, conforme representado na **Figura 16**, a fim de se propor, em termos de quantidade de reagentes, um método coerente para a obtenção do sólido *core@shell* desejado.

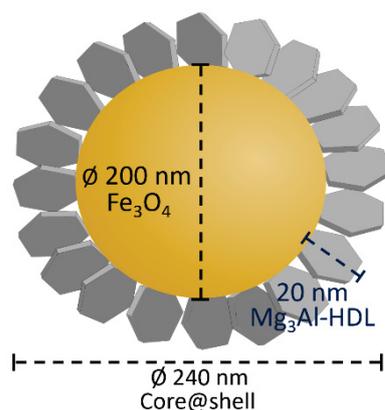


Figura 16. Representação de um sólido *core@shell* esperado com tamanhos específicos para cálculo da quantidade de HDL necessária para a sua preparação

Considerando os cálculos realizados, obteve-se uma razão aproximada de 0,30 de HDL/Magnetita. Outras condições, como a composição da solução básica, tempo de dispersão da magnetita e proporção de metais $2+$ e $3+$, foram consideradas baseado na literatura revisada [65,66,108–111].

Após calcular as quantidades de reagentes necessárias para o preparo do material, o sólido foi sintetizado pelo método que consiste na adição de 100 mL de água destilada em um reator de vidro de 500 mL e, utilizando um sistema de bomba peristáltica, uma solução contendo Na_2CO_3 ($6,03 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$) e $NaOH$ ($0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) preparada em 100 mL foi adicionada, gota-a-gota, ao reator, sob agitação mecânica, temperatura ambiente e sem controle da atmosfera, a fim de ajustar o pH no valor 10 e, em seguida, adicionou-se, a fluxo constante de $0,33 \text{ mL min}^{-1}$, 100 mL de uma solução contendo os sais de nitrato dos metais M^{2+} ($9,36 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$) e M^{3+} ($3,12 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$). Para tanto, a bomba peristáltica da solução básica foi ativada, automaticamente, em função da variação de pH, a fim de mantê-lo constante em 10. O processo de adição para essa condição durou aproximadamente 6 h, até completa adição da solução dos sais dos metais. Adotando esse método, o sólido produzido foi preparado e recuperado por meio de centrifugação e lavagem com água e etanol, sendo

posteriormente seco a 40 °C por 6 horas. Rendimento típico de 85% foi obtido (79,90 mg, para o HDL de Mg/Al). Utilizou-se a mesma rota para a preparação do HDL de Ni/Al e na investigação de outras composições.

3.8 PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS MAGMW@Mg₃Al E MAGMW@Ni₃Al PELA ROTA DE COPRECIPITAÇÃO

O método empregado na síntese dos sólidos MAGMW@Mg₃Al e MAGMW@Ni₃Al foi semelhante ao descrito no item 3.6, porém com adição de uma dispersão de 100 mL de água destilada contendo 120 mg de MAGMW (previamente disperso por 10 min. com o auxílio de banho ultrassom) em um reator de vidro de 500 mL. As demais etapas do protocolo se deram da mesma maneira. Para otimização da rota, explorou-se as diferentes razões de 0,1 a 0,6 do sólido lamelar em relação a magnetita, sendo obtido os seguintes sólidos com HDL de Mg₃Al, MAGMW@MA(*n*) e com HDL de Ni₃Al, MAGMW@NA(*n*), onde *n* corresponde às razões de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 e 0,6. Ao final de cada síntese, o sólido foi recuperado com auxílio de um ímã, lavado três vezes com água, seguido de três vezes com etanol (alíquotas de 20 mL de cada solvente), sendo seco a temperatura ambiente por um período aproximado de 16 h (*overnight*).

Outras rotas foram investigadas para a obtenção dos sólidos magnéticos, bem como outras rotas utilizando os sólidos magnéticos MAGC e MAGS. Essas rotas são apresentadas e discutidas no **Anexos I e II**.

3.9 IMOBILIZAÇÃO DAS DIFERENTES MP NOS SÓLIDOS CORE@SHELL PREPARADOS

A imobilização das metaloporfirinas se deu por meio da interação eletrostática entre sólido e o complexo MP [63,112–114]. Tipicamente, 1 mg do complexo MP (aproximadamente 1×10^{-6} mol) foi adicionado a um balão de fundo redondo contendo 50 mL de uma dispersão de 100 mg do sólido core@shell M@Mg ou M@Ni em etanol. O sistema foi mantido sob agitação mecânica (400 rpm) por 5 horas, em temperatura ambiente. Ao final do processo, o sólido foi recuperado com auxílio de um ímã de neodímio, lavado exaustivamente com etanol (20 mL cada alíquota), sendo o sobrenadante de cada lavagem armazenado em um balão de 100 mL. A quantificação da imobilização e as soluções de lavagens se deu por UVVIS para a posterior determinação do valor de *loading* da MnP nos suportes (quantidade de matéria de MnP imobilizada por massa (g) do suporte).

3.10 DIFUSÃO DE PIRIDINA PARA DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DOS SÓLIDOS

Para determinar qualitativamente a acidez dos sólidos preparados, empregou-se o método da difusão de piridina [60].

Como procedimento padrão, inicialmente, cerca de 5 mg do sólido a ser analisado foi ativado em estufa (110 °C, 24 h) e transferido para um béquer onde permaneceu em um dessecador contendo também um béquer com 5 mL de piridina. Após 72 horas nessa atmosfera, o dessecador foi aberto e a amostra retirada, sendo, na sequência, analisada por FTIR.

3.11 PROCESSOS DE CATÁLISE

Para avaliar a multifuncionalidade, seletividade e eficiência catalítica dos sólidos preparados contendo metaloporfirinas imobilizadas, estudou-se diferentes reações de catálise, como oxidação do cicloocteno, cicloexano e estireno, além da reação de cicloadição de fixação de CO₂ a epóxidos, reação sequencial *one-pot* auto Tandem de oxidação seguida da reação de cicloadição de CO₂ a epóxido, bem como na reação fotoassistida de redução da água ao gás hidrogênio.

3.11.1 Oxidação do cicloocteno

As MP de ferro(III), manganês(III), zinco(II) e magnésio(II), bem com os sólidos preparados magnetita@Mg₃Al-HDL, magnetita@Ni₃Al-HDL, magnetita e os HDLs isolados, além dos sólidos *core@shell* contendo MP imobilizadas foram avaliados na reação de oxidação do cicloocteno com PhIO como agente oxidante, solvente acetonitrila, tempo de 1 h, sob atmosfera inerte de argônio, em temperatura de 25 °C, ajustada com banho maria, utilizando-se a proporção de 1:20:2000 (catalisador/oxidante/substrato) [63,112,113], sendo o produto de reação quantificado por cromatografia gasosa pelo método da padronização interna [63,112,113].

Como procedimento padrão para a reação de oxidação, adotou-se o seguinte procedimento experimental. Aproximadamente 8 mg de um sólido *core@shell* contendo MP imobilizada (1,0x10⁻⁷ mol de MP), 0,44 mg de PhIO (2,0x10⁻⁶ mol) foram acondicionados em um frasco de reação de 1,5 mL âmbar (*vial*), junto a uma barra de agitação de filamento de

cobre recoberto com vidro ou barra magnética, para o caso de sólidos magnéticos e sólidos não magnéticos, respectivamente. O frasco fechado com tampa de polipropileno e septo de PFTE/silicone foi submetido ao processo de troca de gás atmosférico para gás argônio, por um período de 10 min. Após esse processo, 500 μL do solvente acetonitrila e 26 μL do cicloocteno ($2,0 \times 10^{-4}$ mol), previamente eluído em coluna cromatográfica de alumina, ambos em atmosfera de argônio, foram adicionados ao frasco de reação. O frasco foi transferido para uma câmara escura, contendo banho de água, sendo mantido sob agitação magnética (300 rpm) por 1 hora. Adicionou-se, após 1 h, 100 μL de uma solução superconcentrada do inibidor sulfito de sódio, bem como 200 μL de metanol. O volume da reação foi transferido para um balão de 2,0 mL, junto a sobrenadantes do processo de lavagem do catalisador e a solução avolumada com acetonitrila. Para o processo de lavagem do catalisador, este foi recuperado utilizando um ímã (para os sólidos magnéticos) ou centrifugação (para os não magnéticos; 4000 rpm, 10 min), sendo lavado três vezes com alíquotas de 100 μL . O processo de lavagem não se aplica quando a reação foi realizada em meio homogêneo (somente metaloporfirina ou na ausência de qualquer espécie catalítica). Para quantificação, utilizou-se uma alíquota de 500 μL do balão de 2,0 mL e adicionado a um frasco contendo 50 μL de uma solução do padrão interno bromobenzeno ($1,0 \times 10^{-2}$ mol·L⁻¹) e a mistura foi analisada por cromatografia gasosa. As reações-controle foram realizadas da mesma forma sem a adição do catalisador.

3.11.2 Oxidação do estireno

Investigou-se os sólidos e complexos metaloporfirínicos na reação de oxidação do estireno sob as mesmas condições aplicadas para o substrato cicloocteno (item 3.11.1).

Como procedimento padrão para a reação de oxidação, tem-se o seguinte método. Aproximadamente 8 mg de um sólido *core@shell* contendo MP imobilizada ($1,0 \times 10^{-7}$ mol de MP), 0,44 mg de PhIO ($2,0 \times 10^{-6}$ mol) foram acondicionados em um frasco de reação de 1,5 mL âmbar (*vial*), junto a uma barra de agitação de filamento de cobre recoberto com vidro ou barra magnética, para o caso de sólidos magnéticos e sólidos não magnéticos, respectivamente. O frasco fechado com tampa de polipropileno e septo de PFTE/silicone foi submetido ao processo de troca de gás atmosférico para gás argônio, por um período de 10 min. Após esse processo, 500 μL do solvente acetonitrila e 23 μL do cicloocteno ($2,0 \times 10^{-4}$ mol), previamente eluído em coluna cromatográfica de alumina, ambos em atmosfera de argônio, foram adicionados ao frasco de reação. O frasco foi transferido para uma câmara escura, contendo banho de água, sendo mantido sob agitação magnética (300 rpm) por 1 hora. Adicionou-se, após 1 h, 100 μL de uma solução superconcentrada do inibidor sulfito de sódio, bem como 200 μL de metanol. O volume da reação foi transferido para um balão de

2,0 mL, junto a sobrenadantes do processo de lavagem do catalisador e a solução avolumada com acetonitrila. Para o processo de lavagem do catalisador, este foi recuperado utilizando um ímã (para os sólidos magnéticos) ou centrifugação (para os não magnéticos; 4000 rpm, 10 min), sendo lavado três vezes com alíquotas de 100 µL. O processo de lavagem não se aplica quando a reação foi realizada em meio homogêneo (somente metaloporfirina ou na ausência de qualquer espécie catalítica). Para quantificação, utilizou-se uma alíquota de 500 µL do balão de 2,0 mL e adicionado a um frasco contendo 50 µL de uma solução do padrão interno n-octanol ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e a mistura foi analisada por cromatografia gasosa. As reações-controle foram realizadas da mesma forma sem a adição do catalisador.

3.11.3 Oxidação do cicloexano

O método utilizado para a reação de oxidação do cicloexano se deu de maneira similar às reações de oxidação do cicloocteno e estireno (itens 3.11.1 e 3.11.2), com exceção da etapa de purificação do substrato em coluna cromatográfica de alumina.

Como procedimento padrão para a reação de oxidação, tem-se o seguinte método. Aproximadamente 8 mg de um sólido *core@shell* contendo MP imobilizada ($1,0 \times 10^{-7}$ mol de MP), 0,44 mg de PhIO ($2,0 \times 10^{-6}$ mol) foram acondicionados em um frasco de reação de 1,5 mL âmbar (*vial*), junto a uma barra de agitação de filamento de cobre recoberto com vidro ou barra magnética, para o caso de sólidos magnéticos e sólidos não magnéticos, respectivamente. O frasco fechado com tampa de polipropileno e sépto de PFTE/silicone foi submetido ao processo de troca de gás atmosférico para gás argônio, por um período de 10 min. Após esse processo, 500 µL do solvente acetonitrila e 23 µL do cicloocteno ($2,0 \times 10^{-4}$ mol), previamente eluído em coluna de alumina, ambos em atmosfera de argônio, foram adicionados ao frasco de reação. O frasco foi transferido para uma câmara escura, contendo banho de água, sendo mantido sob agitação magnética (300 rpm) por 1 hora. Adicionou-se, após 1 h, 100 µL de uma solução superconcentrada do inibidor sulfito de sódio, bem como 200 µL de metanol. O volume da reação foi transferido para um balão de 2,0 mL, junto a sobrenadantes do processo de lavagem do catalisador e a solução avolumada com acetonitrila. Para o processo de lavagem do catalisador, este foi recuperado utilizando um ímã (para os sólidos magnéticos) ou centrifugação (para os não magnéticos; 4000 rpm, 10 min), sendo lavado três vezes com alíquotas de 100 µL. O processo de lavagem não se aplica quando a reação foi realizada em meio homogêneo (somente metaloporfirina ou na ausência de qualquer espécie catalítica). Para quantificação, utilizou-se uma alíquota de 500 µL do balão de 2,0 mL e adicionado a um frasco contendo 50 µL de uma solução do padrão interno n-octanol ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e a mistura foi analisada por cromatografia gasosa. As reações-controle foram realizadas da mesma forma sem a adição do catalisador.

3.11.4 Reação de condensação entre epóxido e CO₂

Os sólidos preparados foram investigados na reação de cicloadição de CO₂ a óxido de estireno. Empregou-se o TBABr como cocatalisador, ausência de solvente e atmosfera de CO₂ de 2 bar, sob agitação mecânica ou magnética (300 rpm), sendo a proporção de matéria de 1:14 (cocatalisador:substrato), baseada na utilizada por Guo e colaboradores [115] mantendo-se a mesma quantidade de catalisador da reação de oxidação, $1,0 \times 10^{-7}$ mol. A quantificação do produto formado se deu empregando a técnica de RMN de núcleo de hidrogênio [116].

Como procedimento padrão, uma massa de 5 a 8 mg do sólido catalisador foi adicionado a um reator de teflon, junto a 811 mg de TBABr ($2,51 \times 10^{-3}$ mol) e 4 mL de óxido de estireno ($3,49 \times 10^{-2}$ mol). O reator de teflon foi acoplado ao reator Parr, sendo mantido sob agitação mecânica e pressão de gás CO₂ de 2 bar. O reator foi aquecido e mantido a 80 °C com auxílio de um banho de silicone, empregando-se tempo de reação de 6 a 24 h. Ao final do tempo de reação, o catalisador foi recuperado com auxílio de um ímã ou centrifugação. O sobrenadante da reação foi transferido para um frasco e armazenado. Uma alíquota de 50 µL da reação foi adicionado a 450 µL de clorofórmio deuterado e transferido a um tubo de vidro de RMN, para posterior quantificação do produto formado. As reações-controle foram realizadas de duas formas: A) sem a adição do catalisador e cocatalisador; B) com adição apenas de cocatalisador.

3.11.5 Reação sequencial *one-pot* auto Tandem

Após otimização das reações únicas de oxidação do estireno e cicloadição de CO₂, realizou-se a reação sequencial *one-pot* auto Tandem [20]. Utilizou-se a proporção de matéria de 1:100 (oxidante/substrato), semelhante ao mantido na reação única de oxidação, com a necessidade de se adicionar acetonitrila para solubilização do oxidante, sendo mantido o volume de 4 mL dos quais 3 mL são de acetonitrila, sendo também ajustada a quantidade do cocatalisador para $\frac{1}{4}$ da quantidade de matéria em relação a reação única, baseando na literatura [117].

Como método geral, adicionou-se ao reator de teflon de 5 a 8 mg do catalisador, 19,2 mg do PhIO ($8,72 \times 10^{-5}$ mol), 202,75 mg do TBABr ($6,30 \times 10^{-4}$ mol), 1 mL de estireno ($8,73 \times 10^{-3}$ mol), 3 mL de acetonitrila. O reator de teflon foi acoplado ao reator Parr, sendo mantida uma pressão de 2 bar do CO₂. A reação foi realizada de 50 a 80 °C por 24 h. Ao final do processo, o sólido foi recuperado por centrifugação e o sobrenadante coletado e analisado por RMN de

núcleo de hidrogênio (alíquota da reação de 50 μL e 450 μL de clorofórmio deuterado). As reações-controle foram realizadas da mesma forma sem a adição do catalisador.

3.11.6 Reação fotoassistida de redução da H_2O para geração de gás H_2

As reações de fotólise da água foram realizadas pela doutora Camina Nunes Cechin, no laboratório do professor Ernesto S. Lung, na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

O sistema empregado para o estudo na reação foto assistida de geração de H_2 é apresentado na **Figura 17**.

O sistema é composto por reator e sistema para a realização de reações de catálise foto assistida (esquerda) e o cromatógrafo a gás exclusivo para o sistema (Shimadzu GC – 2014 com detector de condutividade térmica), utilizado para quantificação do gás hidrogênio gerado no sistema. O sistema para realização dos experimentos de catálise compreende um reator de quartzo (volume de 60,8 mL) com camisa de refrigeração. Sobre o reator é localizado uma lâmpada de Xe/Hg (300 W, 1360 W/m^2) simulando a irradiação solar, ajustada por um piranômetro.



Figura 17. Sistema fotocatalítico para produção de hidrogênio instalado no Laboratório de Materiais Inorgânicos, LMI, do Departamento de Química da UFSM.

Na reação de geração de hidrogênio a partir da redução da água, o protocolo padrão [118,119] utilizado consistiu na adição de 18,2 mL de água destilada e 1,8 mL do reagente de sacrifício trietanolamina (0,0136 mol), abreviado como TEOA, a um béquer de 50 mL. Essa mistura foi mantida em banho de ultrassom, por 2 min., para homogeneização. Na sequência,

ainda em banho de ultrassom, preparou-se uma suspensão homogênea adicionando 10 mg do sólido catalisador ao sistema. Essa suspensão foi então transferida para um reator de quartzo, mantido sob atmosfera de argônio e acoplado a um sistema contendo uma lâmpada de Xe/Hg (300 W e intensidade de $1360 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), ajustada por um piranômetro, para simular a irradiação solar. Antes do acionamento da lâmpada, uma alíquota da dispersão de reação foi retirada do *headspace*, e após acionamento da lâmpada, o sistema foi mantido por 6 horas, sob temperatura controlada a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, por um sistema circulação de água/etanol, agitação magnética com barra de agitação com filamento de cobre revestido por vidro ou barra magnética. Alíquotas de $300 \text{ }\mu\text{L}$ do *headspace* foram colhidas, de hora em hora, e manualmente injetadas a um cromatógrafo gasoso para quantificação do gás H_2 produzido na reação catalítica. As reações-controle foram realizadas da mesma forma sem a adição do catalisador.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

CAPÍTULO I

4.1 SÍNTESE, SULFONAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE PORFIRINA E COMPLEXOS METALOPORFIRÍNICOS

4.1.1 Preparação dos ligantes porfirinas base livre neutra [H₂(TDFPP)] e tetra-aniônica [H₂(TDFSPP)]

A porfirina neutra base livre P1 foi preparada de acordo com a metodologia reportada por Lindsey e coautores [103], o método acontece em duas etapas. Na primeira etapa ocorre a reação de condensação entre o 2,6-difluorbenzaldeído e o pirrol, empregando o eterato de trifluoreto de boro como catalisador ácido de Lewis. O catalisador é responsável por ativar a carbonila do aldeído, por meio da coordenação com o átomo de oxigênio, favorecendo o ataque nucleofílico a esse carbono pelos elétrons π de uma das ligações duplas do pirrol, levando à alteração na hibridização do carbono carbonílico de sp^2 a sp^3 , sendo estabelecida a ligação C-C. Esse processo é sucedido pela ciclização, levando à formação do composto cíclico intermediário porfirinogênio (**Figura 14**).

Na segunda etapa, é utilizado um agente oxidante, o DDQ, para oxidar o intermediário cíclico formado, levando a eliminação de seis átomos de hidrogênio e à formação da porfirina. Para essa reação, sob as condições utilizadas, os autores reportam rendimento aproximado de 35% e o obtido foi de 21,3% [103].

A porfirina base livre sintetizada P1 foi analisada por espectroscopia na região do UVVIS (**Figura 18**), pois essa técnica é a mais comum para caracterização de ligantes porfirínicos e/ou complexos metaloporfirínicos, pelo fato de que esses compostos apresentam alta conjugação eletrônica em função do esqueleto carbônico e, como consequência, possuem espectros eletrônicos bastante característicos com bandas intensas na região do visível devido à alta conjugação eletrônico resultando em bandas de alta absorvidade molar.

No espectro do ligante porfirina são esperadas dois grupos de bandas, a banda Soret e as bandas Q. Quando se fornece energia compatível a transição eletrônica entre os orbitais $a_{1u} \rightarrow b_{2g}$, para essa classe de compostos, é possível observar uma banda intensa na região de 400 nm, denominada Soret (também chamada de banda B), com valores de absorvidade molar próximos de 100 mil (cm mol L^{-1}) [120].

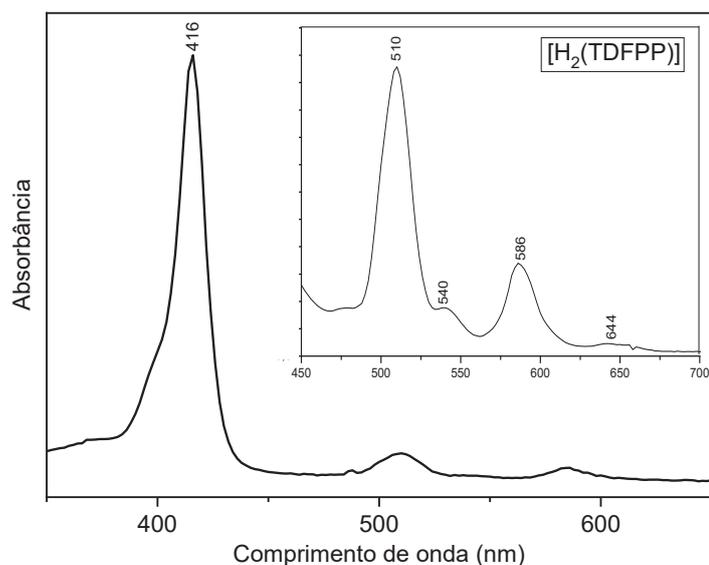


Figura 18. Espectro eletrônico na região do UVVIS da porfirina $[H_2(TDFPP)]$ (P1) base livre com ampliação da faixa de comprimento de onda atribuído às bandas Q.

Além da banda Soret, a porfirina base livre P1, de simetria D_{2h} devido a presença de dois prótons ligados a dois átomos de nitrogênio do centro do anel porfirínico, apresenta dois grupos de orbitais *LUMO*, b_{2g} e b_{3g} (**Figura 19**) e, portanto, espera-se observar quatro bandas na região do visível no espectro (500-650 nm) dessa classe de ligante, sendo essas bandas atribuídas à transição do orbital a_{2u} para os níveis vibracionais 0 e 1 dos orbitais b_{2g} (Q_x) e b_{3g} (Q_y) (**Figura 19**). Essas bandas são de origem vibrônicas, sendo essas transições proibidas pela regra de seleção de Laporte, porém permitidas pela regra de seleção de spin e, conseqüentemente, são observadas na região do ultravioleta visível e com intensidade menor do que a banda Soret [120].

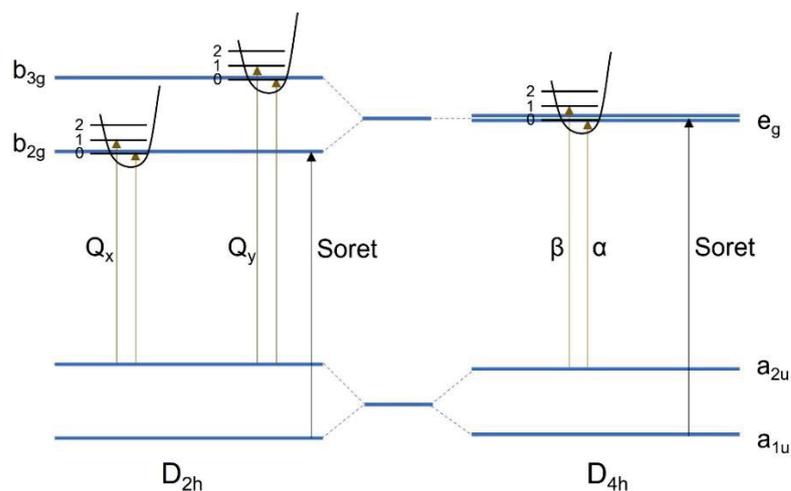


Figura 19. Representação esquemática dos níveis de energia das porfirinas com simetria D_{2h} (base livre), baseado na referência [120].

O espectro observado na **Figura 18** sugere, portanto, o sucesso na obtenção do composto P1, além de sugerir também que o ligante obtido está puro, uma vez que são observadas apenas as bandas atribuídas ao composto de interesse.

Antes do encerramento da discussão da síntese da porfirina objetivo deste trabalho, é interessante discutir sobre o quão ambientalmente amigável é o processo de obtenção deste ligante. O fator E (massa de resíduos (g)/massa do produto obtido (g)) é uma ferramenta que estima o total de resíduos gerados na síntese de um dado composto e, quanto menor for esse valor, mais ambientalmente correto é o processo. Para a síntese reportada nesta tese o valor do fator E é 3503,2, estando coerente com o que se obtém pelo método empregado [121]. Embora o valor obtido seja comum, é de uma magnitude alta, tendo-se como necessidade tornar o catalisador de fácil reuso, para que assim supra a alta geração de resíduos. Por isso, um dos objetivos desta tese é heterogeneizar o complexo metaloporfirínico.

Para tal, como neste trabalho se desejava a interação da espécie porfirínica com um sólido suporte que apresenta carga positiva na estrutura, HDL ou HNZ, realizou-se a reação de substituição eletrofílica nos grupamentos fenílicos da porfirina P1, neste caso por meio da reação de sulfonação [122], para introdução de grupamentos sulfonatos, os quais apresentam carga negativa, possibilitando a interação eletrostática entre a porfirina e o sólido suporte.

A reação de substituição eletrofílica é representada no esquema da **Figura 20** [122].

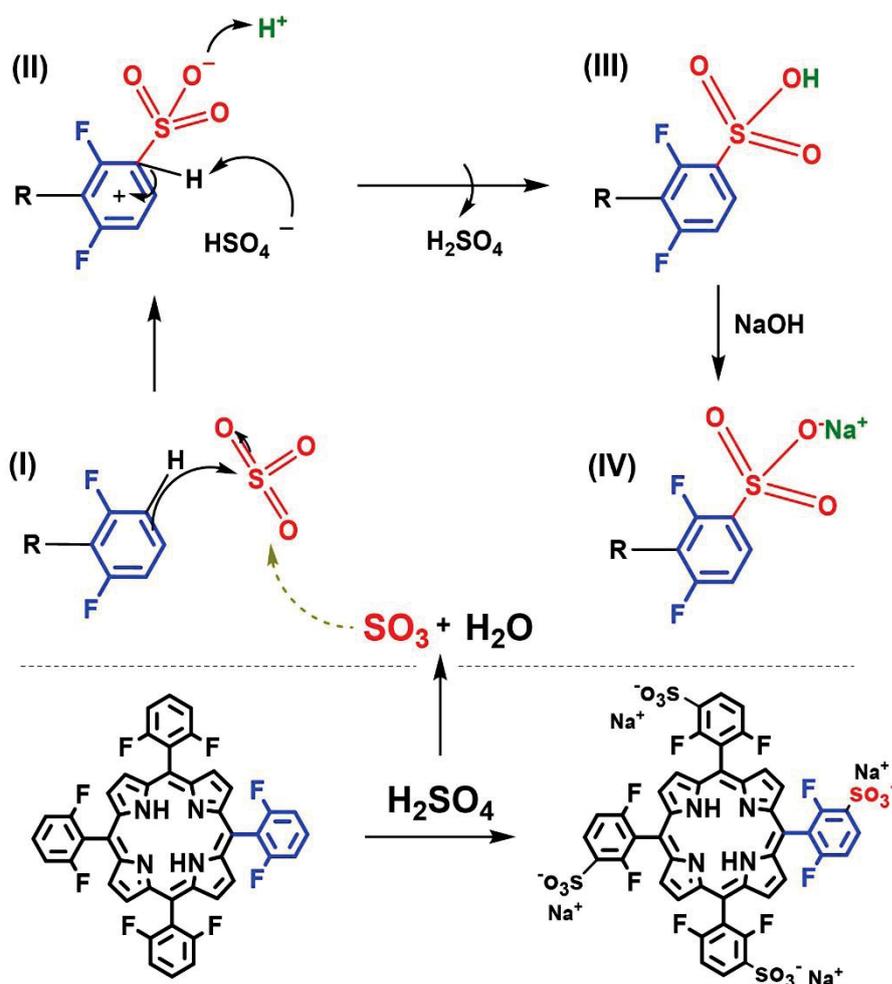


Figura 20. Esquema representativo do mecanismo da reação de sulfonação da porfirina P1 para obtenção da porfirina aniônica P2.

Na reação de sulfonação da porfirina P1 se tem favorecida a substituição dos átomos de hidrogênio na posição *meta* dos grupos fenílicos, em relação ao anel porfirínico (I), como consequência da presença de dois átomos de flúor direcionadores. Esses átomos de flúor apresentam maior eletronegatividade frente aos demais átomos e desativam o anel fenílico por indução e doam elétrons por conjugação, favorecendo a substituição eletrofílica nas posições *orto/para* desse grupo aromático [123]. Portanto, a substituição eletrofílica pelo trióxido de enxofre, gerado a partir da desidratação do ácido sulfúrico, é favorecida na posição *orto* em relação a um dos átomos de flúor (I), sendo que o grupamento fenílico tem rotação livre no eixo da porfirina, sendo esses átomos de flúor, portanto, equivalentes. Na sequência, ocorre a desprotonação do hidrogênio da posição *orto* (em relação ao flúor), como consequência ao ataque eletrofílico e a concomitante protonação de um dos átomos de oxigênio ligado ao átomo de enxofre (II), levando a espécie representada em (III). Na sequência, após a reação de neutralização, utilizando hidróxido de sódio, há a substituição do

contra-íon do grupamento sulfonato por sódio (IV), levando a formação da porfirina tetrassulfonada.

Na **Figura 21** é apresentado o espectro eletrônico de UVVIS referente a solução de reação resultante do procedimento de sulfonação da porfirina base livre P1 para resultar na porfirina sulfonada $[H_2(TDFSPP)]$ (P2) em ácido sulfúrico concentrado, após 7 h de reação.

Não são observadas mudanças significativas no espectro de P2 quando comparado ao espectro observado para a base livre neutra P1 (**Figura 18**). Esse comportamento já era esperado uma vez que essa substituição eletrofílica dos átomos de hidrogênio por grupos sulfonato não promove grandes alterações nas energias dos orbitais moleculares da porfirina envolvidos nas transições eletrônicas que dão origem ao perfil espectral observado para o ligante (**Figura 19**) [58]. Com isso, semelhantemente ao observado para o ligante neutro (P1), para o ligante resultante da sulfonação (P2) são observadas bandas referentes às bandas Q, entre 500 e 650 nm, e, também, uma banda próxima a 400 nm, relacionada a banda Soret (**Figura 21**). A principal diferença observada entre P1 e P2 se refere a solubilidade, visto que P1 é solúvel em solvente apolar, por ser uma porfirina neutra, ao passo que P2 é solúvel em solvente polar, por ser uma porfirina tetra-aniônica. Essa diferença de solubilidade é um indicativo do sucesso do processo de sulfonação da espécie neutra [104].

O rendimento para essa reação foi de 96,2% (m/m) sendo que Turk e Ford [104] reportam 75% de rendimento para a reação de tetra substituição eletrofílica empregando esse procedimento.

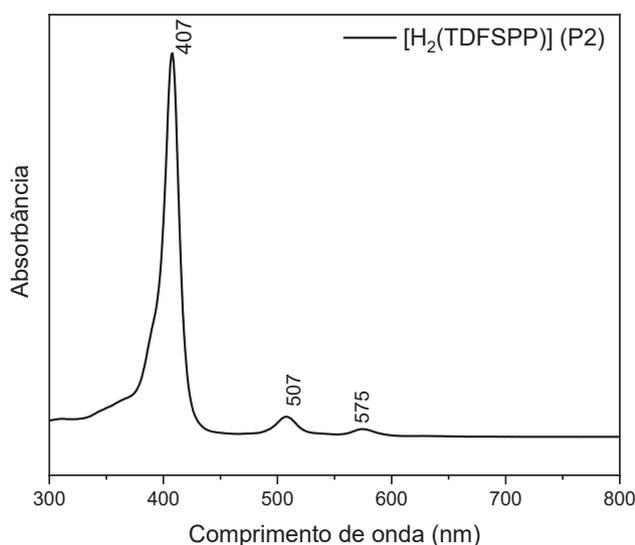


Figura 21. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível obtido para a porfirina base livre tetraaniônica $[H_2(TDFSPP)]$ (P2).

Os ligantes P1 e P2 foram também caracterizados por RMN ^1H , sendo os espectros exibidos na **Figura 22**.

A tetra substituição eletrofílica dos átomos de hidrogênio por grupos sulfonatos na posição *orto* do anel fenílico, em relação ao átomo de flúor foi obtida com sucesso ao se comparar os espectros de RMN ^1H dos ligantes P1 e P2, uma vez que a integral do sinal atribuído aos átomos de hidrogênio (em vermelho), que sofrem o processo de substituição pelos grupamentos sulfonados, tem seu valor reduzido de 8 para a porfirina P1 (A) para 4 para a porfirina tetraaniônica P2 (B) [104].

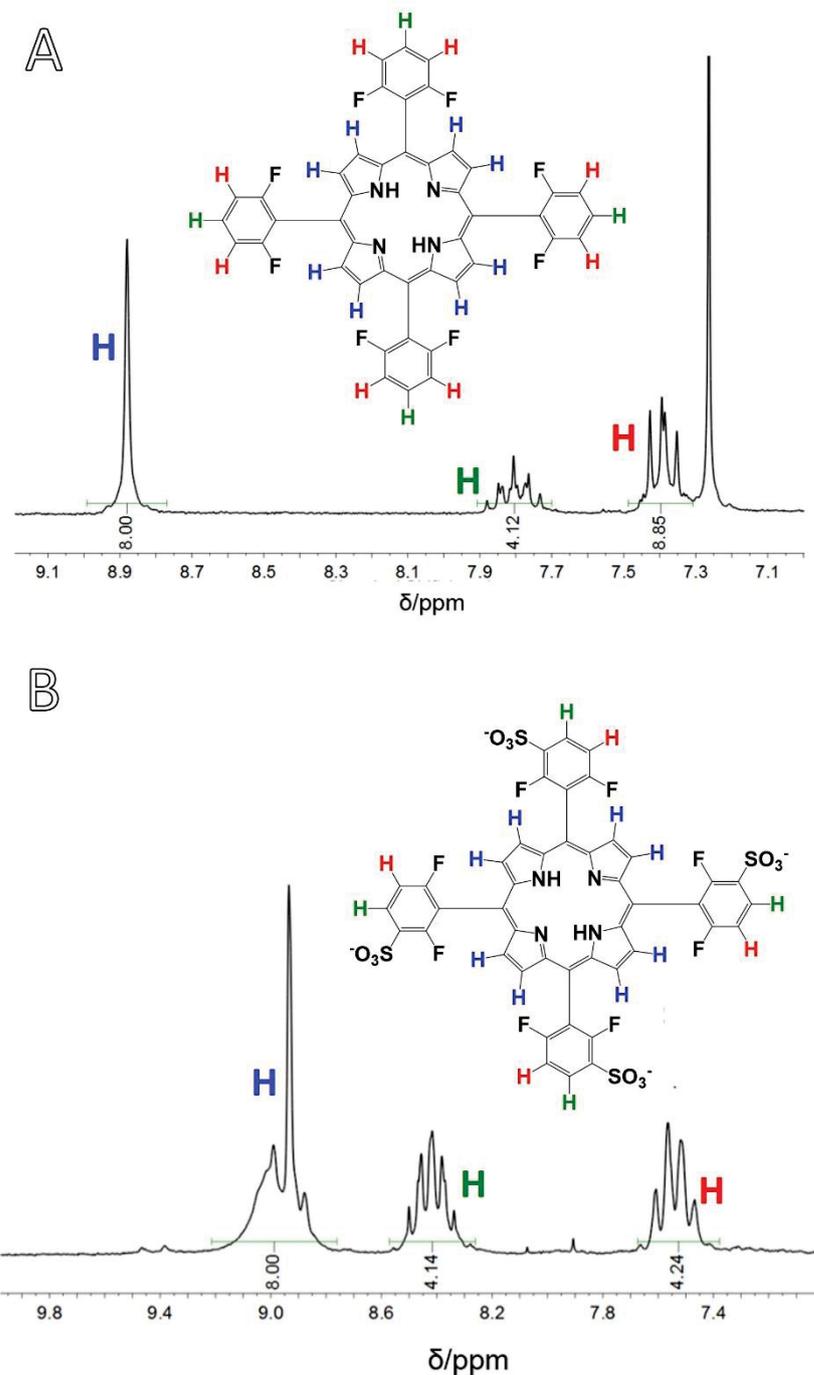


Figura 22. Espectros de RMN ^1H obtidos para A) P1 em clorofórmio deuterado e B) P2 em metanol deuterado.

A **Figura 23** apresenta os espectros vibracionais na região do infravermelho da porfirina base livre P1 (linha preta) e da porfirina base livre sulfonada P2 (linha verde).

No espectro da porfirina P1 foi observada a banda em 3325 cm^{-1} que é atribuída ao modo de deformação axial da ligação N-H, além da banda na região de 1600 cm^{-1} , atribuída a deformação angular simétrica no plano dessa mesma ligação. Outras bandas relacionadas aos modos vibracionais do esqueleto carbônico do ligante P1 são observadas em 1464 cm^{-1} ,

atribuída a deformação axial R-CH-R das pontes metínicas, referente as posições *meso* do anel porfirínico. Em 1234 cm^{-1} , tem-se a uma banda relacionada a deformação C-H no plano, a qual pode ser atribuída aos grupos fenila. Em 1620 cm^{-1} e 986 cm^{-1} , são observadas as bandas atribuídas ao estiramento C=C do macrociclo. As bandas em 880 , 782 e 710 cm^{-1} se referem as deformações fora do plano dos grupos C-H e HC=CH trans C-H, respectivamente. A banda referente a deformação angular fora do plano do grupo C-H do anel porfirínico está presente em 577 cm^{-1} . Em 1234 cm^{-1} há uma banda relacionada a deformação C-H no plano, a qual é atribuída aos grupos fenila [124].

As principais alterações observadas entre os espectros, de P2 (linha verde) e P1 (linha preta), correspondem a presença das bandas em 1053 , 1234 e 1390 cm^{-1} no espectro da porfirina P2 [124]. Tais bandas são referentes as vibrações S-O, relacionadas ao grupamento sulfonato SO_3^- , oriundos do processo de sulfonação da porfirina, presentes no espectro da porfirina P2 (**Figura 23**, espectro de linha verde). Em contrapartida, essas bandas não estão presentes no espectro da porfirina neutra P1 (**Figura 23**, linha preta).

Em concordância com o processo de sulfonação, ou seja, adição de grupamentos aniônicos à porfirina P1 levando a formação da porfirina tetra aniônica P2, é possível observar que a banda na região de 3200 cm^{-1} é alargada para o espectro da porfirina P2, atribuída as vibrações O-H, diferente da porfirina P1. Esse é um fato esperado, uma vez que a porfirina P2 é polar, devido a presença dos grupamentos carregados negativamente, sendo, portanto, higroscópica, em razão da capacidade de estabelecer ligações de hidrogênio com a água presente na umidade do ar. Além disso, justamente pela alteração de polaridade entre as duas espécies, tem-se a diferença de solubilidade já discutida.

O espectro na região do infravermelho para a porfirina P2 sugere que a sulfonação dos substituintes *meso* ocorreu de maneira satisfatória.

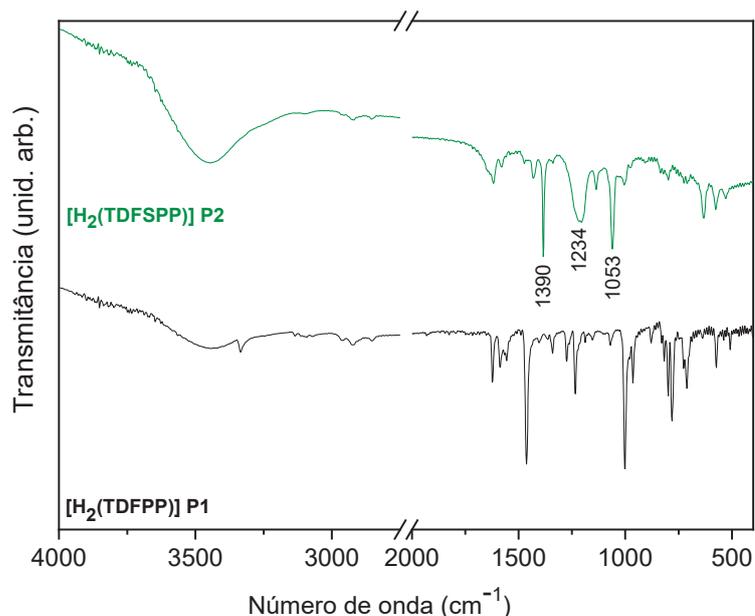


Figura 23. Espectros na região do infravermelho para a porfirina neutra $[H_2(TDFPP)]$ (P1) (linha preta) e tetra-aniônica $[H_2(TDFSPP)]$ P2 (linha verde).

4.1.2 Metalção e caracterização do ligante P2 com íons manganês(III), ferro(III), zinco(II) e magnésio(II)

Foram realizadas as reações de metalção da porfirina P2 com diferentes íons metálicos, como representado na **Figura 24**, por meio do método de Rothmund [106] para íon de manganês, dada a disponibilidade do sal acetato deste metal e pelo método de Adler [105], utilizando-se dos sais de cloreto dos metais ferro(II), zinco(II) e magnésio(II).

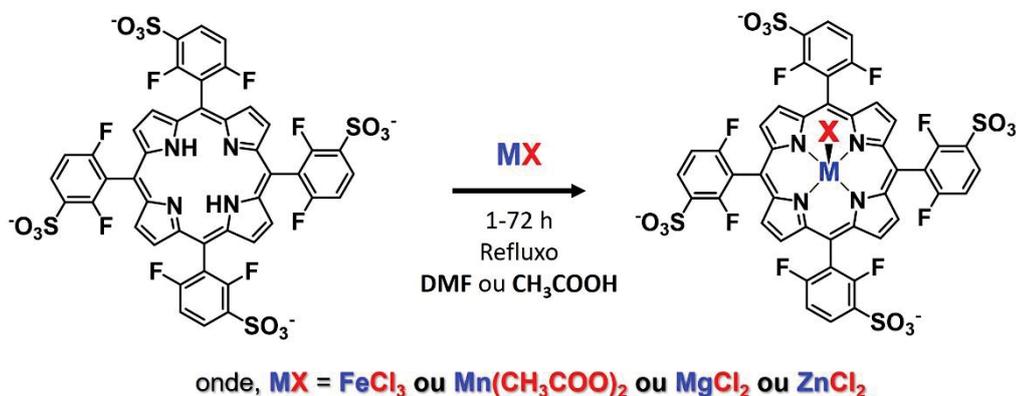


Figura 24. Representação da metalção da porfirina P2 com diferentes íons metálicos

A **Figura 25** mostra os espectros eletrônicos do ligante e P2 bem como os complexos obtidos pela metalção de P2 com os diferentes íons metálicos propostos neste trabalho.

Pode-se observar na **Figura 25** que a banda Soret foi alterada quando se compara o espectro do ligante porfirina P2 (espectro em preto, **Figura 25**) com os espectros dos complexos formados a partir da coordenação de diferentes íons metálicos (**Figura 25**). Observa-se o deslocamento dessa banda para maiores comprimentos de onda (deslocamento para o vermelho ou deslocamento batocrômico) ou menores (deslocamento para o azul ou deslocamento hipsocrômico), levando a alteração da cor da solução, como observado e exemplificado na **Figura 26**. Esse fato está diretamente ligado a fatores como efeito solvatocrômico [125], à configuração eletrônica do íon metálico e seu raio iônico e a planaridade do esqueleto porfirínico, sendo esse último o fator predominante na alteração do perfil espectral observado para os complexos obtidos [41,126]. Sendo, portanto, o deslocamento da banda Soret característico para cada íon metálico, sendo a banda Soret observada para Fe^{3+} em 388 nm [127], Zn^{2+} em 417 nm [128], Mg^{2+} em 423 nm [129] e Mn^{3+} em 460 nm [63].

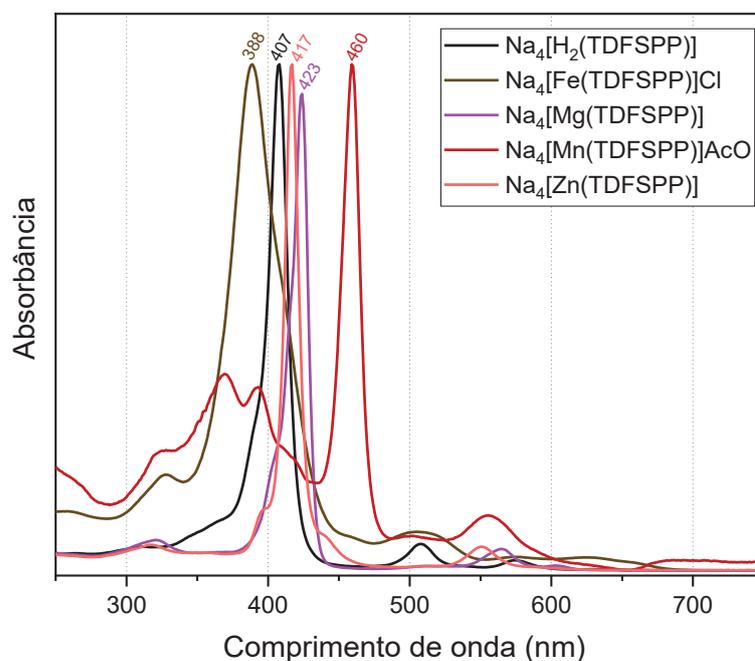


Figura 25. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível obtido para a porfirina base livre tetra aniônica P2 e para os complexos metaloporfirínico MnP, FeP, MgP e ZnP.

Observa-se que o espectro é simplificado para apenas duas bandas Q quando se tem a metalização do ligante, em decorrência do aumento da simetria, de D_{2h} para, por exemplo, D_{4h} (a depender do íon metálico), levando a degenerescência do orbital $LUMO e_g$, ocorrendo apenas a transição do orbital a_{2g} para os estados excitados 0 e 1 do orbital e_g , (**Figura 19**) [120].



Figura 26. Foto ilustrativa das cores das soluções preparadas para o ligante porfirina P2 base livre e os seus respectivos complexos com diferentes metais. Fonte: o autor (2023).

Para os complexos MgP e ZnP, pode-se inferir que os orbitais atômicos d de baixa energia dos íons metálicos não perturbam consideravelmente os orbitais moleculares *HOMO* e *LUMO* da porfirina, levando a um efeito eletrônico insignificante nas transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel porfirínico.

Estas duas metaloporfirinas apresentam caráter iônico de ligação entre o íon metálico e os átomos de nitrogênio porfirínicos, resultando em uma ligação M-N mais alongada, principalmente devido ao tamanho dos íons (**Tabela 2**). Como consequência, estes íons metálicos não são dispostos perfeitamente no plano da porfirina tampouco completamente fora do plano, sendo considerados como “casos de fronteira” [130,131]. Entretanto, extrapolando-se para a configuração fora do plano (simetria C_{4v} [130,131]), estes complexos metaloporfirínicos devem sofrer distorção do tipo *domo* em suas estruturas (**Figura 5**), gerando o deslocamento batocrômico da banda Soret (em relação a porfirina base livre), assim como é observado no espectro UVVIS obtido para estes dois complexos (**Figura 25**).

No caso das metaloporfirinas MnP e FeP, esperar-se-iam o deslocamento hipsocrômico da banda Soret (**Figura 25**). Nestes casos, como os íons metálicos possuem raios iônicos (**Tabela 3**) compatíveis com a cavidade do anel porfirínico, cujo tamanho médio é entre 60 a 70 pm [34], devem permanecer no plano dos átomos de nitrogênio do ligante [132,133].

O íon de Mn^{3+} apresenta o tamanho mais adequado ao espaço disponível na cavidade da porfirina e, portanto, esperar-se-á que o complexo resultante apresente maior planaridade (simetria D_{4h}) [130,131].

Nestas duas situações, um maior caráter covalente de ligação entre M-N é esperado, e os orbitais atômicos d do metal dever ter uma maior interação com o orbital ocupado de maior energia *HOMO* da porfirina, levando a sua maior estabilização, reduzindo a sua energia deste, enquanto que o orbital de menor energia não ocupado, *LUMO*, não se altera energeticamente, aumentando o *gap* de energia necessária à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ da porfirina, resultando no deslocamento hipsocrômico da banda Soret (**Figura 25**) [134].

Apesar disto, a análise por UVVIS da MnP mostra um significativo deslocamento batocrômico frente ao observado para o complexo de ferro (**Figura 25**). Para explicar esse fato, deve-se levar em consideração que a Mn(III)P, em geral, são denominadas de hiperporfirinas. Prevalece, portanto, o feito estrutural do anel porfirínico.

Como o raio iônico do Mn^{3+} é pequeno na configuração de spin baixo, uma grande distorção do tipo *ruffled* do anel porfirínico deve acontecer (**Figura 5**, representação **B**), levando ao deslocamento para a região de maiores comprimentos de onda, justificando o perfil espectral observado (**Figura 25**) [41].

Pode-se notar que a banda Soret da FeP (**Figura 25**) é mais alargada em comparação as demais. O alargamento da banda pode estar relacionado com a formação de agregados, por meio de interações do tipo π -*stacking*, ou seja, o complexo interage por meio das nuvens eletrônicas π com as de outro complexo para compensar a deficiência do sistema eletrônico conjugado π em decorrência do processo de metalação do ligante porfirina [135].

Tabela 3. Valores de raios iônicos (em pm) para os íons metálicos de manganês, ferro, zinco e magnésio, onde SP = spin baixo e SA = spin alto.

Íon metálico	Raio iônico (pm)
Mn^{3+} (SB)	58 [130]
Fe^{3+} (SA)	72 [136]
Zn^{2+}	80 [136]
Mg^{2+}	82 [136]

Os espectros eletrônicos na região ultravioleta-visível ilustrados na **Figura 25** sugerem que os procedimentos de metalação da porfirina tetra aniônica P2 com os íons de ferro, manganês, zinco e magnésio ocorreram de maneira adequada, levando ao êxito na obtenção dos complexos metaloporfirínicos desejados e essenciais para a continuação desse trabalho de tese de doutorado.

O ligante porfirina pode também ser caracterizado por meio da sua fluorescência laranja típica observada após incidência de radiação no comprimento de onda no ultravioleta em placas cromatográficas, quando a técnica de cromatografia de camada delgada (CCD) é utilizada para acompanhar processos de metalação.

A pequena perturbação eletrônica causada pelos íons metálicos de magnésio e de zinco, coordenados ao ligante porfirina, faz com que ainda seja observada fluorescência para seus respectivos complexos. Entretanto, a fluorescência deixa de estar presente nos complexos FeP e MnP, devido a diminuição dos rendimentos quânticos e tempo de vida da

fluorescência, em decorrência da aceleração no decaimento não-radiativo, efeito atenuado principalmente devido à grande distorção do ligante no caso da MnP [137].

A **Figura 27** exibe os espectros de infravermelho obtidos para todos os complexos metaloporfirínicos preparados nesta etapa de trabalho. Para essa classe de complexos, a técnica fornece informações importantes a respeito da metalação, podendo sugerir se os ânions presentes em solução durante o processo de metalação podem atuar como ligante axial na metaloporfirina ou apenas contra-íon [124].

Além das bandas típicas para o esqueleto porfirínico em todos os espectros da **Figura 27**, nota-se a ausência da banda próximo a 1600 cm^{-1} , para todos os complexos quando comparado ao espectro da porfirina base livre tetra aniônica P2 (tal banda é atribuída ao estiramento no plano da ligação N-H). Adicionalmente, também, pode-se observar o deslocamento da banda relacionada ao modo de vibração de deformação no plano da ligação C=N, para região de maior energia (menor número de onda). Essas observações corroboram o observado nos espectros de UVVIS, sugerindo o sucesso na metalação da porfirina P2 com os diferentes íons metálicos utilizados [93,124].

Em contrapartida, não foi possível observar a ausência das bandas nas regiões de 3200 e 750 cm^{-1} , relacionadas a vibração de estiramento e estiramento fora do plano, respectivamente, da ligação N-H, fato que pode estar relacionado ao grau de hidratação do ligante e dos complexos, a partir do qual, pode-se ter sobreposição dessas bandas pelos modos vibracionais da ligação O-H, relacionado a presença de moléculas de água [124].

A banda referente ao modo vibracional atribuído ao cloreto, como ligante axial nos complexos FeP, ZnP e MgP, é esperada na região de 360 cm^{-1} e, por esse motivo, não é observada no intervalo do espectro vibracional empregado [124].

O espectro de infravermelho para o complexo MnP pode trazer informações sobre de qual forma o ânion acetato está interagindo com o complexo. Este ânion pode estar ligado com o metal covalentemente ou apenas como contra-íon. As diferentes formas de interação desta molécula com o complexo podem modular a interação da MnP com o sólido suporte, alterando a seletividade do complexo como catalisador em reações de oxidação do cicloexano, comumente observada para cicloexanol, para cicloexanona, por exemplo, como observado recentemente em nosso grupo [58,93].

No caso deste ânion estar como íon livre, espera-se observar duas bandas relacionadas ao modo vibracional de estiramento assimétrico ν_3 e simétrico ν_1 para O=C-O em 1578 e 1414 cm^{-1} , respectivamente [124]. Quando o ânion está ligada covalentemente ao metal, observa-se um deslocamento para maiores e menores frequências, respectivamente, obtendo-se uma diferença maior que $\nu_3 - \nu_1 = 164\text{ cm}^{-1}$.

O que se observa na **Figura 27** (linha azul) é uma banda em 1539 cm^{-1} que pode estar relacionada ao modo de estiramento assimétrico ν_3 de O=C-O. além disso, a banda na região

de 1382 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de estiramento simétrico ν_1 desta mesma ligação. A diferença entre essas bandas equivale a 157 cm^{-1} e tal valor sugere a presença desta molécula como contra-ânion no complexo e não há coordenação do ligante acetato ao íon metálicos da manganês(III)porfirina [124].

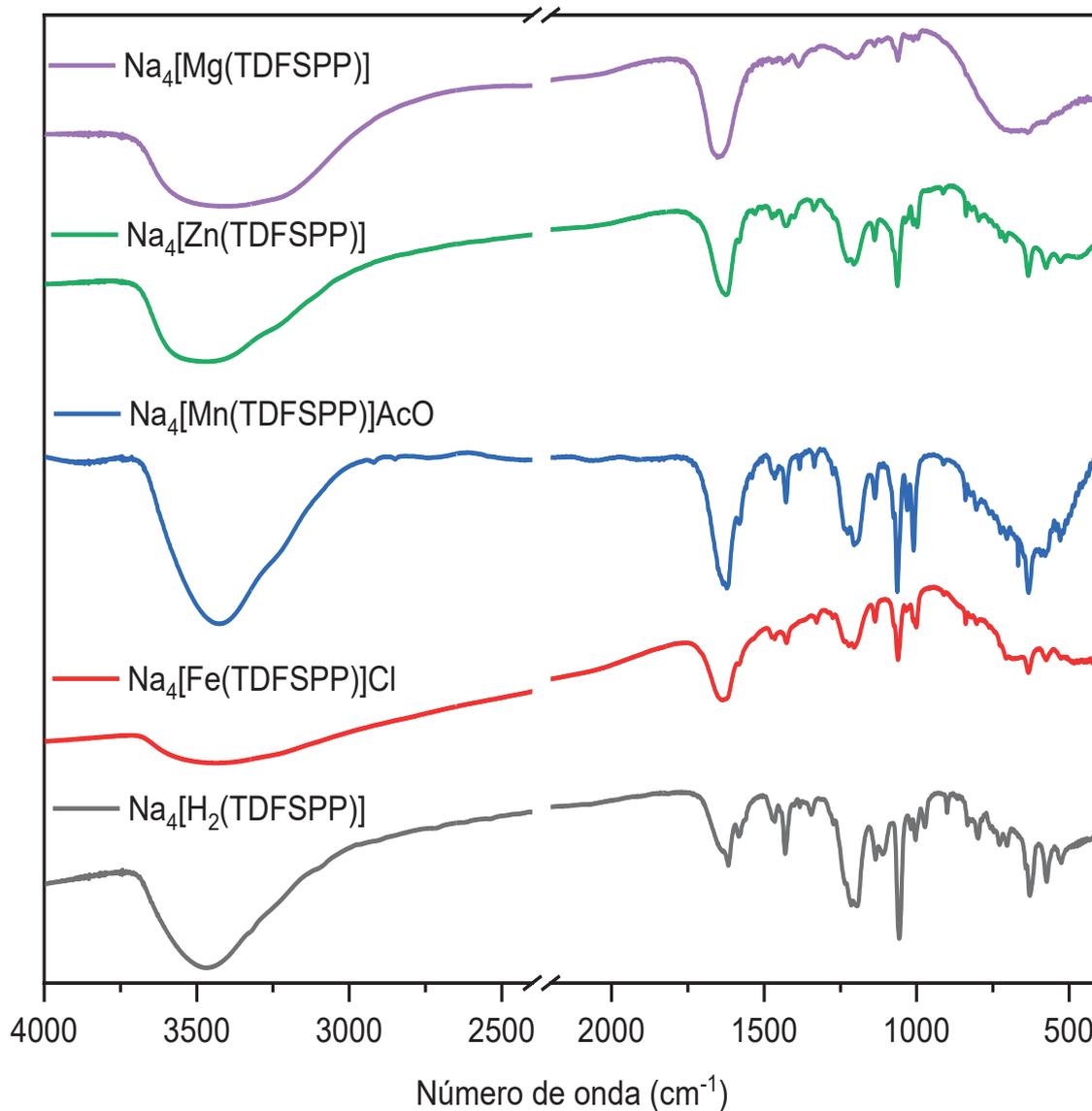


Figura 27. Espectros na região do infravermelho para a porfirina tetra aniônica P2 (linha preta) e para os complexos FeP (linha vermelha), MnP (linha azul), ZnP (linha verde) e MgP (linha roxa).

CAPÍTULO II

4.2 PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS MAGNETITA, REVESTIMENTO DA MAGNETITA (CORE@SHELL) E IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS METALOPORFIRÍNICOS

4.2.1 Preparação e caracterização do sólido magnetita

Neste trabalho, foram realizadas três sínteses distintas da magnetita, via rota de coprecipitação (MAGC) [67], rota solvotérmica (MAGS) [107] além da rota proposta solvotérmica assistida por reator micro-ondas (MAGMW).

Para a preparação do *sólido* MAGS foram realizadas diferentes reações com algumas modificações para se verificar a influência da proporção dos reagentes na morfologia dos sólidos resultantes das sínteses.

A rota proposta para a obtenção da MAGMW foi realizada durante o período de estágio sanduíche na França, portanto, serão apresentados, ao longo desse documento, resultados de tentativas de se obter sólidos *core@shell* para os três sólidos distintos de magnetitas, seja no corpo do texto ou em anexo (Anexo I ao V).

Os sólidos obtidos nas três rotas foram caracterizados, por três técnicas: difratometria de raios X de pó (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), ao passo que o sólido MAGMW foi adicionalmente caracterizado por análise termogravimétrica (TGA/DSC), análise termogravimétrica acoplada a um cromatógrafo de massas em linha (TGA-MS), análise textural de superfície e porosidade (BET), e difratometria de raios X de alta temperatura *in situ* (DRX-AT).

O uso das duas rotas para a preparação dos sólidos magnéticos (MAGC e MAGS) ocorreu na tentativa de se obter partículas com diferenças de diâmetro visto que no método de coprecipitação é esperado diâmetro médio de partícula de até 30 nm [67,138], enquanto na rota solvotérmica podem ser obtidas partículas de até 800 nm [107]. Para esse trabalho, almejava-se a preparação de partículas de maior diâmetro. Por esse motivo, ao se realizar os experimentos para obtenção da MAGS, notou-se a necessidade da proposta de um terceiro método, o método solvotérmico assistido por reator micro-ondas, sendo obtido o sólido MAGMW. Os detalhes dessas etapas serão dados na sequência.

4.2.1.1 Rota coprecipitação (MAGC)

Empregando a rota da coprecipitação foram realizadas três sínteses sendo obtidos ao final de cada processo sólidos magnéticos e foram nomeados por MAGC n onde C = coprecipitação e n = número de síntese. O sólido MAGC3 de fato é o resultado de uma reação em duplicata da reação de preparação do sólido MAGC2, sendo que para a sua obtenção foi realizada uma reação em escala de 4 vezes de quantidade de matéria dos reagentes a mais em relação as quantidades utilizadas para preparação o sólido MAGC2.

Na **Figura 28** são apresentados os difratogramas dos três sólidos obtidos pelo método da coprecipitação. Além disso, nessa rota de síntese, esperava-se a formação de partículas esféricas com diâmetro médio de até 30 nm [67,138].

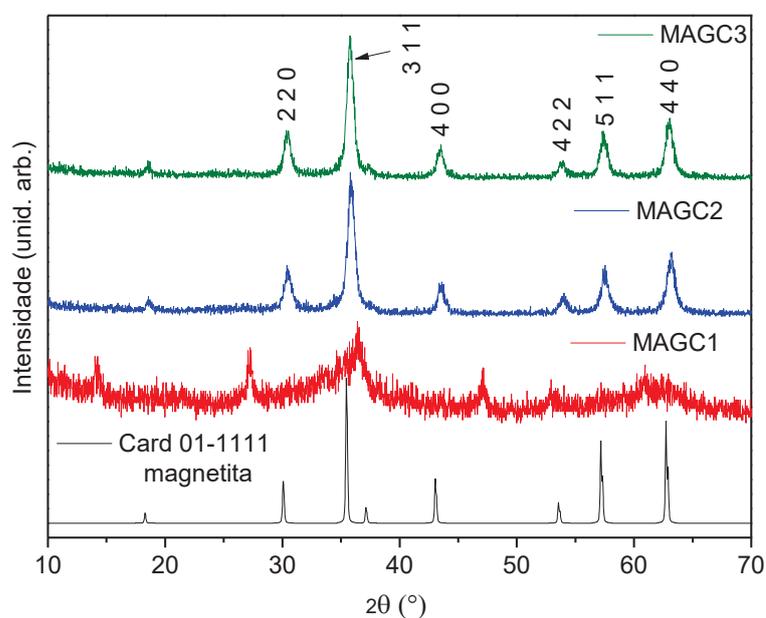


Figura 28. DRX obtidos para os sólidos magnéticos preparados a partir do método de coprecipitação (MAGC n) (linhas verde, azul e vermelha). Além disso, é apresentado também para comparação (linha preta) o difratograma contido no card da magnetita (JCPDS 01-1111).

Para o sólido MAGC1 (**Figura 28**, linha vermelha), é observado um perfil cristalino diferente do difratograma padrão esperado para o composto magnetita (**Figura 28**, linha preta). O perfil de difração observado para esse sólido pode estar relacionado às quantidades utilizadas dos precursores de ferro(II) e de ferro(III), que não obedeceram a proporção 0,5 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) idealmente necessária para obtenção da magnetita e sim a proporção 2 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$). Dessa forma, o sólido MAGC1 não apresenta propriedades magnéticas semelhantes aos sólidos anteriormente preparados no grupo [56,138], além dos demais

sólidos aqui preparados MAGC2 e MAGC3. Esse resultado mostrou a importância do controle da proporção de íons ferro(II) na síntese da magnetita.

Por outro lado, observa-se um perfil semelhante de difração quando se compara os DRX obtidos para os sólidos MAGC2 e MAGC3 (**Figura 28**, linhas azul e verde, respectivamente) com o padrão de difração observado para a magnetita **Figura 28**, linha preta). São observados os picos de difração indexados segundo os índices de Miller (*hkl*): (220), (311), (400), (422), (511) e (440); nas mesmas regiões de valores de ângulo em 2θ que o padrão apresentado pela magnetita. Esses picos indexados estão relacionados à uma estrutura cúbica de espinélio invertido, esperada para os sólidos preparados, sugerindo que ambos os sólidos MAGC2 e MAGC3 são de fato a magnetita esperada [82,139].

Por meio das medidas de DRX, utilizando-se do valor de d_{hkl} calculado a partir da **Equação 1**, pôde-se estimar o tamanho médio de cristalito utilizando a equação de Scherrer (**Equação 2**) [140], a partir do pico mais intenso 311 observado nos difratogramas.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Equação de Bragg

Equação 1

Onde: n = ordem de reflexão do pico, d = espaçamento basal, θ = ângulo de difração e λ = comprimento de onda do raio X (1,5418 Å).

$$D = 0,94 \frac{\lambda}{\Delta\theta \cdot \cos\theta}$$

Equação de Scherrer

Equação 2

Onde, λ = comprimento de onda da radiação incidente $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (1,5406 Å), $\Delta\theta$ = largura à meia altura do pico 311, θ = ângulo de Bragg, valor de 0,94 utilizado para a magnetita [141].

Os valores de tamanho médio de partículas calculados são apresentados na **Tabela 4** e estão coerentes com o tamanho de partícula reportado na literatura para a rota de coprecipitação de aproximadamente 30 nm [67,138].

Tabela 4. Tamanho médio de partículas dos sólidos MAGC2 e MAGC3, calculados a partir da Equação 2.

Magnetita	Tamanho de partícula (nm)	Referência
MAGC2	29,32	Esse trabalho
MAGC3	32,99	Esse trabalho
MAG	30	[142]

Os sólidos preparados foram também caracterizados por análises de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (MEV e MET, respectivamente), por meio das quais foi possível obter informações com relação a morfologia e tamanho de partícula dos sólidos magnéticos obtidos, sendo as imagens apresentadas na **Figura 29**.

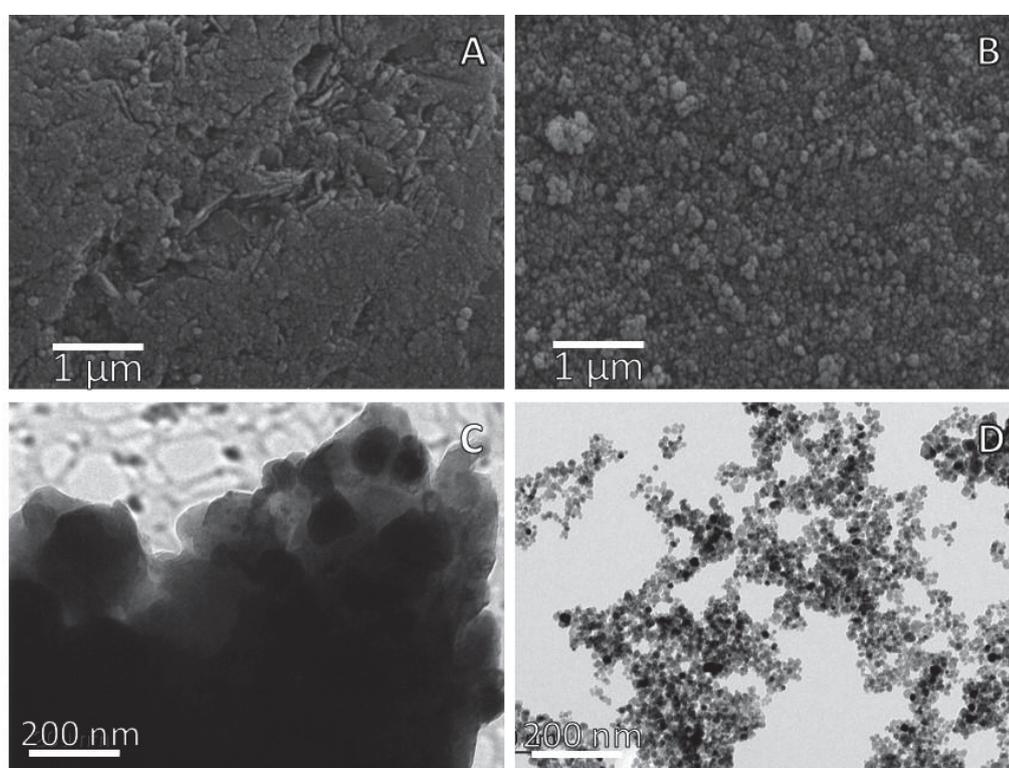


Figura 29. Imagens de MEV e MET para os sólidos preparados MAGC1 (A e C) e MAGC3 (B e D).

Na **Figura 29 A e B** são apresentadas imagens de MEV para os sólidos MAGC1 e MAGC3 respectivamente. É possível observar um perfil diferente do esférico para o sólido MAGC1, no qual a proporção em quantidade de matéria utilizada dos íons de ferro(II) e (III) diferem da razão ideal de valor 0,5. Para esse sólido, ainda é possível observar por meio da imagem de MET (**Figura 29 C**) partículas de formato irregular.

Em contrapartida, para o sólido MAGC3 (**Figura 29 B e D**), são observadas a predominância de partículas de morfologia esférica, com diâmetro médio compatível ao calculado por meio da **Equação 2**, 32 nm, dentro do esperado para a rota empregada 30 nm [67,138].

O método de coprecipitação foi empregada para obtenção de partículas com diâmetro médio de partícula de 30 nm. As técnicas de caracterização empregadas sugerem que foram obtidas partículas magnéticas com diâmetro de partícula dentro da faixa esperada.

4.2.1.2 Rota solvotérmica (MAGS)

A segunda rota empregada para obtenção da magnetita foi a rota solvotérmica, que é utilizada principalmente para a obtenção de partículas com diâmetros maiores quando comparado ao diâmetro que pode ser obtido para as partículas via rota de coprecipitação.

A rota é baseada no método poliol. Neste método, utiliza-se um poliol com alta temperatura de ebulição, como o etileno glicol (EG), o qual atua tanto como solvente quanto agente redutor, além do acetato de sódio como agente estabilizador de superfície da partícula formada. Essa reação ocorre a temperatura elevada (200 °C), em um reator solvotérmico de teflon e nas condições indicadas gera pressão autógena. O etilenoglicol é oxidado a CO₂ e é responsável por reduzir parte dos íons de ferro(III) a ferro(II), ocorrendo, na sequência, a etapa de nucleação e crescimento de partículas isoladamente, levando a formação de partículas maiores e de alta cristalinidade, sendo reportados tamanhos de partícula de até 800 nm, a partir do emprego de tempos distintos de reação [107,143].

Os sólidos obtidos por essa rota sintética foram denominados de MAGS_n, onde S = rota solvotérmica e *n* indica o número de síntese, sendo os sólidos preparados e seus métodos apresentados na **Tabela 5**.

Tabela 5. Sólidos preparados por meio do método solvotérmico.

Sólido preparado	Reator utilizado	Observação	Tamanho de partícula (nm)
MAGS1	Reator Parr	-	50,18
MAGS2	Reator Parr	Volume de EG reduzido	43,53
MAGS3	Reator Parr	Duplicata MAGS1 (teflon danificado) ¹	72,91
MAGS4	Reator Parr	Ausência de vaso teflon ²	94,25
MAGS5	Reator Parr	Duplicata MAGS4 (volume EG reduzido)	57,65
MAGS6	Reator Parr	Duplicata MAGS4	88,77
MAGS7	Reator Parr	Reação realizada em 72 h	89,83
MAGS8	Reator Parr	Acetato de sódio reduzido	40,08
MAGS9	Reator Solvotérmico	100 mL EG	79,99
MAGS10	Reator Solvotérmico	120 mL EG	75,56

¹Após reação de síntese, foi observado a deformação do vaso de teflon utilizado na reação. ² Reação realizada sem o vaso de teflon, em contato direto com o reator inox. Tamanho de partícula calculada utilizando a **Equação 2**.

Foram realizadas análises de DRX dos sólidos magnéticos obtidos via rota solvotérmica, MAGSn (**Figura 30**). Assim como para os sólidos obtidos via rota de coprecipitação, os sólidos preparados, de maneira geral, apresentaram perfis semelhantes ao observado no difratograma de raios X do padrão da magnetita (**Figura 30**, linha preta). Além disso, independente das modificações experimentais realizadas, todos os sólidos apresentaram difratogramas semelhantes.

Baseando-se nos difratogramas de raios X obtidos para os sólidos de magnetita preparados via rota solvotérmica, pôde-se calcular o diâmetro médio de partícula de cada um, por meio da **Equação 2**, sendo os valores reportados na **Tabela 5**.

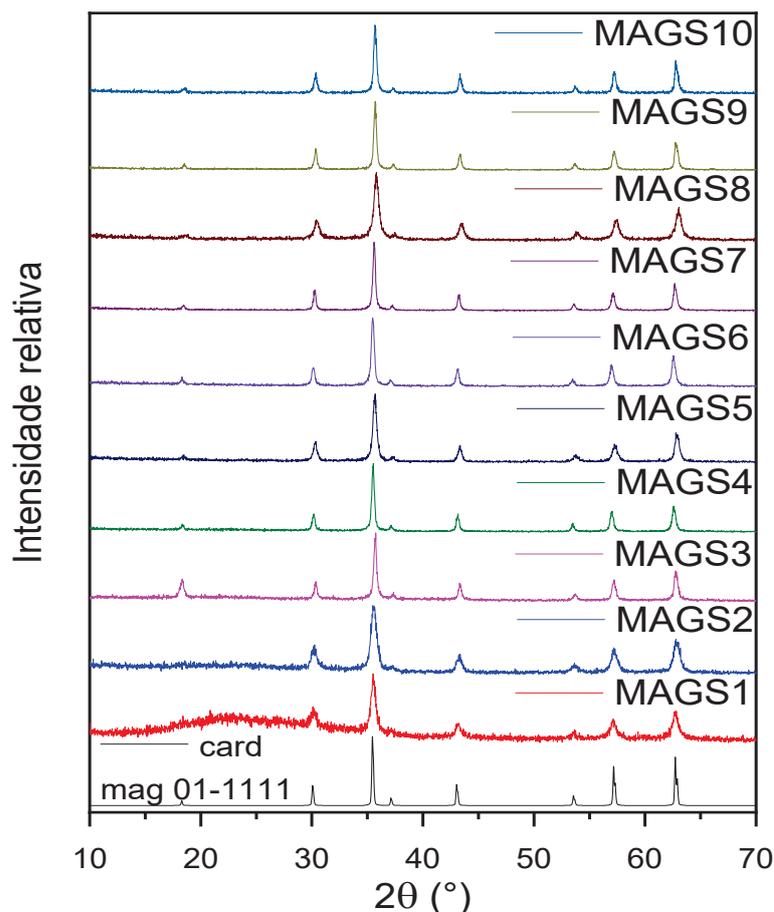


Figura 30. Difratogramas de raios X para os sólidos magnéticos obtidos via rota solvotérmica (linhas coloridas) e o padrão da magnetita em linha preta (JPCDS card 01-1111).

Como pode ser observado na **Tabela 5**, o tamanho médio de partícula de todos os sólidos resultantes das sínteses feitas difere do esperado que era de 200 nm [107].

Para o sólido MAGS1 com excesso de quantidade de matéria de 413 vezes de EG frente ao sal de ferro, baseado na literatura [107], a primeira síntese na qual foi utilizado o reator Parr com o frasco de teflon, obteve-se o tamanho médio de partícula de 50,18 nm, justificado pela alteração de pressão autógena no decorrer da síntese, variando de 2 barr para 1,5 barr. Essa variação pode ser relacionada a uma leve deformação observada no frasco de teflon e, como consequência, levou a partículas com o tamanho médio reportado na **Tabela 5**.

O sólido MAGS3 foi preparado como duplicata do MAGS1 e, ao final do processo, não houve variação de pressão medida no sistema, entretanto também foi observada a deformação do vaso de teflon utilizado; sendo que essa deformação pode estar relacionada também a uma variação de pressão não detectável no sistema, o que pode ter levado a variação no tamanho de partícula observado para esse sólido (**Tabela 5**).

Os sólidos MAGS2 e MAGS5 são resultados de sínteses realizadas com volume reduzido de EG (excesso de 45 vezes) para verificar a influência da concentração do meio (de 18 para 2 mL, em relação a síntese MAGS1), sendo também obtidas com tamanhos de partículas próximos de 50 nm (**Tabela 5**). O uso do meio mais concentrado pode ter levado a redução no tamanho de partícula dos sólidos resultantes, pois pode ter alterado as condições das etapas de nucleação e crescimento das partículas, afetando diretamente o tamanho médio final das partículas do sólido obtido. Além disso, como o EG é o agente redutor responsável por reduzir parte dos íons de ferro(III) a ferro(II), o menor volume desse agente pode ter levado a uma menor formação de íons ferro(II) no meio, levando a um sólido com menor magnetização pois a proporção ideal 0,5 ferro(II)/ferro(III) não foi obedecida [70,71].

O sólido MAGS4 foi preparado em experimento sem o uso do vaso de teflon, ficando os reagentes em contato direto com o corpo de reator inox, considerando que em síntese anterior (MAGS3), a solução entrou em contato com o aço inox em consequência da deformação do vaso de teflon. Além disso, o sólido MAGS6 preparado como duplicata de MAGS4, a fim de se ter maior quantidade do sólido. Por conseguinte, o sólido MAGS7 foi preparado pelo mesmo método que os sólidos MAGS4 e MAGS6 só que com 72 h ao invés de 8 h, com o objetivo de se verificar se haveria aumento de tamanho de partícula a partir do aumento do tempo de reação, visto que esse efeito foi reportado por Deng et al., com valores de até 800 nm de tamanho de partícula quando esse tempo foi empregado, já que se tem um aumento no período para crescimento de partícula [107]. Entretanto, os três sólidos MAGS4, MAGS6 e MAGS7 foram obtidos com tamanho de partícula próxima a 90 nm.

Na síntese do sólido MAGS8 foi empregado metade da quantidade do agente estabilizante de superfície de partícula, o acetato de sódio, e, com isso, observa-se a formação de partículas com tamanho médio de 40 nm. Tal fato pode estar associado a formação de partículas sem forma definida.

Os sólidos MAGS9 e MAGS10 foram preparados em reator solvotérmico inox com vaso de teflon com capacidade de 150 mL, sem controle de pressão. O sólido MAGS9 foi preparado utilizando 100 mL de EG, $1,25 \times 10^{-2}$ mol de cloreto de ferro(III) e 0,1098 mol de acetato de sódio, sendo ocupado 66,6% do volume do reator. O sólido MAGS10 foi preparado baseado na síntese do sólido MAGS9, porém ocupando 80% do volume do reator, baseado no reportado na literatura [107].

Os sólidos foram obtidos com tamanho médio inferior a 80 nm o que pode estar associado a uma dilatação do vaso de teflon desse reator, como também observado nas sínteses anteriores no reator Parr, que pode ter ocasionado uma significativa variação de pressão interna, comprometendo a etapa de crescimento de partícula. A dilatação do vaso de teflon pode estar relacionada a temperatura empregada, a qual pode estar acima da temperatura suportada pelo reator. Portanto, concluiu-se que esse reator utilizado não é

adequado para essa síntese. Os sólidos preparados também foram analisados por microscopia eletrônica de varredura e transmissão.

Na **Figura 31** são apresentadas as imagens obtidas para os sólidos MAGS5, MAGS8 e MAGS9. Os demais sólidos apresentaram perfis semelhantes, sendo assim suas imagens são apresentadas e discutidas no Anexo I e II.

As imagens de MEV e MET do sólido MAGS9 (**Figura 31 A e D**) mostram partículas de morfologia esférica e tamanho médio de 80 nm a partir das medidas obtidas por meio da imagem de MET desse sólido. Esse valor obtido difere do tamanho esperado para as partículas preparadas por esse método e reportado na literatura (diâmetro médio de 200 nm) [107].

Essa discrepância de tamanho pode estar relacionada aos sistemas utilizados neste trabalho para a preparação das partículas, visto que neste trabalho foi utilizado um Reator Parr (sólidos MAGS1 ao MAGS8) ou um reator solvotérmico (*autoclave*) (sólidos MAGS9 e MAGS10), que são diferentes aos dispositivos relatados na literatura para a obtenção desses sólidos por esse método em termos de formato e volume [107].

A principal diferença observada entre os dispositivos usados neste trabalho e os usados na literatura se refere a capacidade em volume de cada reator (reator Parr 50 mL e reator solvotérmico 150 mL), enquanto na literatura é descrita a utilização apenas de um reator solvotérmico de 50 mL [107]. Além disso, foi observada a deformação do reator de teflon em algumas das sínteses mostrando que houve diferença de pressão também durante as sínteses, embora isso não possa ter sido monitorado, sugerindo que os reatores utilizados não são adequados para as sínteses propostas. Os demais sólidos apresentam perfil semelhante ao observado para o sólido MAGS9 (**Figura 31 A e D**), com exceção dos sólidos MAGS5 e MAGS8.

O sólido MAGS5 (**Figura 31 B e E**) foi preparado visando um estudo da influência da concentração do meio de reação no tamanho de partícula com relação ao sólido MAGS4. Nesse estudo se utilizou um excesso do precursor de ferro(III) e acetato de sódio de nove vezes (quantidade de matéria) em relação ao EG, diferente do método reportado na literatura [107] e adotado para a síntese do composto MAGS4, que utiliza uma relação de concentração de $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ em relação ao cloreto de ferro(III). No entanto, essa variação levou a sólidos menos esféricos e com maior heterogeneidade da morfologia, como pode ser observado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura do sólido MAGS5 (**Figura 31 E**).

A fim de se estudar o papel do acetato de sódio como agente estabilizador da superfície da partícula de magnetita formada, realizou-se a síntese do sólido MAGS8 (**Figura 31 C e F**), utilizando-se metade da quantidade de matéria desse sal se comparado àquela utilizada para a síntese do sólido MAGS4. Os demais reagentes foram utilizados nas mesmas quantidades adotadas na síntese do sólido MAGS4. Como resultado, nota-se nas imagens de microscopia

(Figura 31 C e F) partículas de forma não definida, semelhante a um aglomerado de pequenas esferas. Esse resultado sugere a importância da quantidade deste agente, o acetato de sódio, na formação de partículas esféricas de magnetita com superfície bem definida.

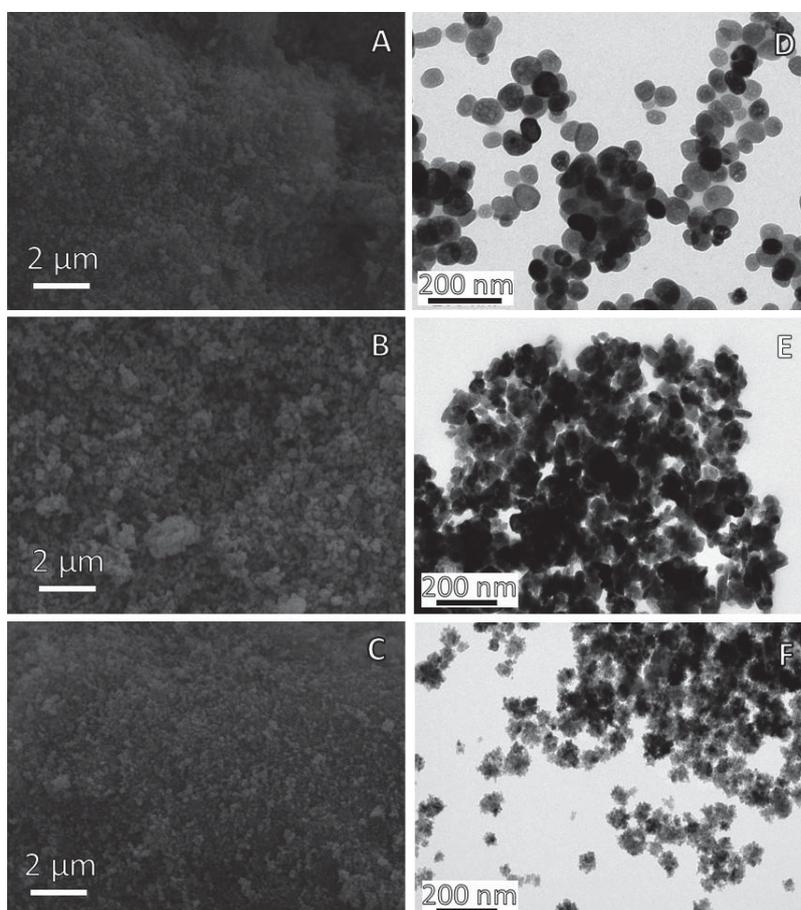


Figura 31. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (A, B e C) e de transmissão (D, E e F) dos sólidos obtidos MAGS9, MAGS5 e MAGS8, respectivamente.

4.2.1.3 Rota solvotérmica assistida por reator micro-ondas (MAGMW)

A proposta do uso do reator micro-ondas (MW) para o preparo da magnetita se deu com base na experiência do grupo da França, onde parte desse trabalho foi desenvolvido em um programa de estágio sanduíche de 9 meses (CAPES/PrInt) no preparo de sólidos lamelares empregando esse método.

Já foram reportadas rotas que se assemelham a proposta neste trabalho, entretanto, observou-se tamanhos de partículas menores de 30 nm, comumente em reação solvotérmica à baixa temperatura [144–146] e, eventualmente, em condição hidrotérmica [147]. Nesse sentido, iniciaram-se os estudos do preparo da magnetita utilizando as mesmas condições

empregadas na rota solvotérmica (MAGS), apenas adequando o volume de reação para um volume seguro e compatível (25 mL) com o tubo de quartzo do reator disponível no equipamento de micro-ondas empregado para essas sínteses.

Considerando que o reator micro-ondas pode proporcionar maior eficiência energética à reação, decidiu-se iniciar a investigação com tempo inicial de 30 min., a uma temperatura mais branda, de 100 °C, sendo essas condições variadas para até 6 h e 200 °C, além de duas modificações no que tange concentração da solução e massa do PEG utilizado, conforme a apresentado na **Tabela 6**.

Tabela 6. Condições de sínteses exploradas para a rota solvotérmica assistida por reator micro-ondas.

Sólido	Temperatura (°C)	Tempo (h)	PEG
MAGMW1	100	0,5	10k
MAGMW2	100	1	10k
MAGMW3	150	0,5	10k
MAGMW4	150	1	10k
MAGMW5	200	0,5	10k
MAGMW6	200	1	10k
MAGMW7	200	2	10k
MAGMW8	200	3	10k
MAGMW9	200	4	10k
MAGMW10	200	5	10k
MAGMW11	200	6	10k
MAGMW12	200	2	-
MAGMW13	200	2	1k
MAGMW14 ¹	200	2	10k

¹Utilizou-se nessa síntese duas vezes (0,26 mol L⁻¹) a concentração das demais reações, sendo realizada em duplicata.

A **Figura 32** apresenta os difratogramas de raios X de pó para os sólidos MAGMW1 até MAGMW6. Para esses sólidos não é possível observar o padrão de difração esperado para o sólido de magnetita, conforme o *card* deste sólido (JPCDS *card* 01-1111, apresentado na **Figura 28**). Entretanto, observa-se que o perfil de difração do sólido MAGMW6 é diferente dos demais. Acredita-se que essa diferença seja devido a formação de complexos intermediários à obtenção da magnetita como, por exemplo, o complexo

[Fe₂O(CH₃COO)(OH)₃·H₂O] e hidróxido de ferro(III) e (II) (FeOOH e Fe(OH)₂, respectivamente) [148].

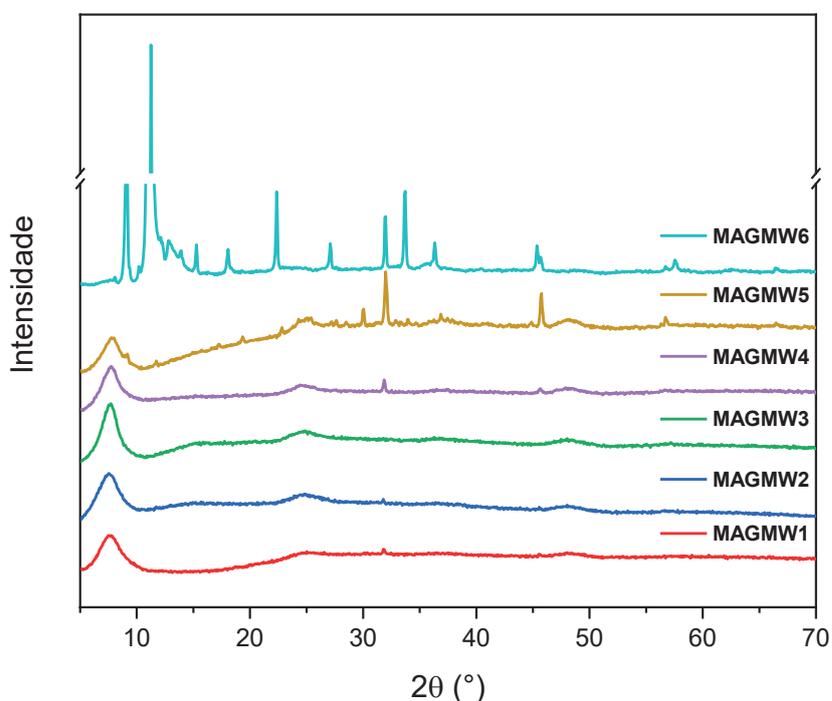


Figura 32. Difratogramas de raios X de pó dos sólidos MAGMW explorando condições mais brandas de reação.

Baseado no que foi observado na caracterização dos sólidos MAGMW1 a 6, decidiu-se avaliar a temperatura de 200 °C com tempos maiores de reação. Os compostos obtidos sob essas condições são representados pelos sólidos MAGMW7 a MAGMW11. Os difratogramas de raios X dos sólidos são exibidos na **Figura 33**.

Na **Figura 33** é possível notar que em todos os sólidos analisados o perfil de difração típico da magnetita é observado, sem maiores diferenças entre as amostras, independente da condição empregada.

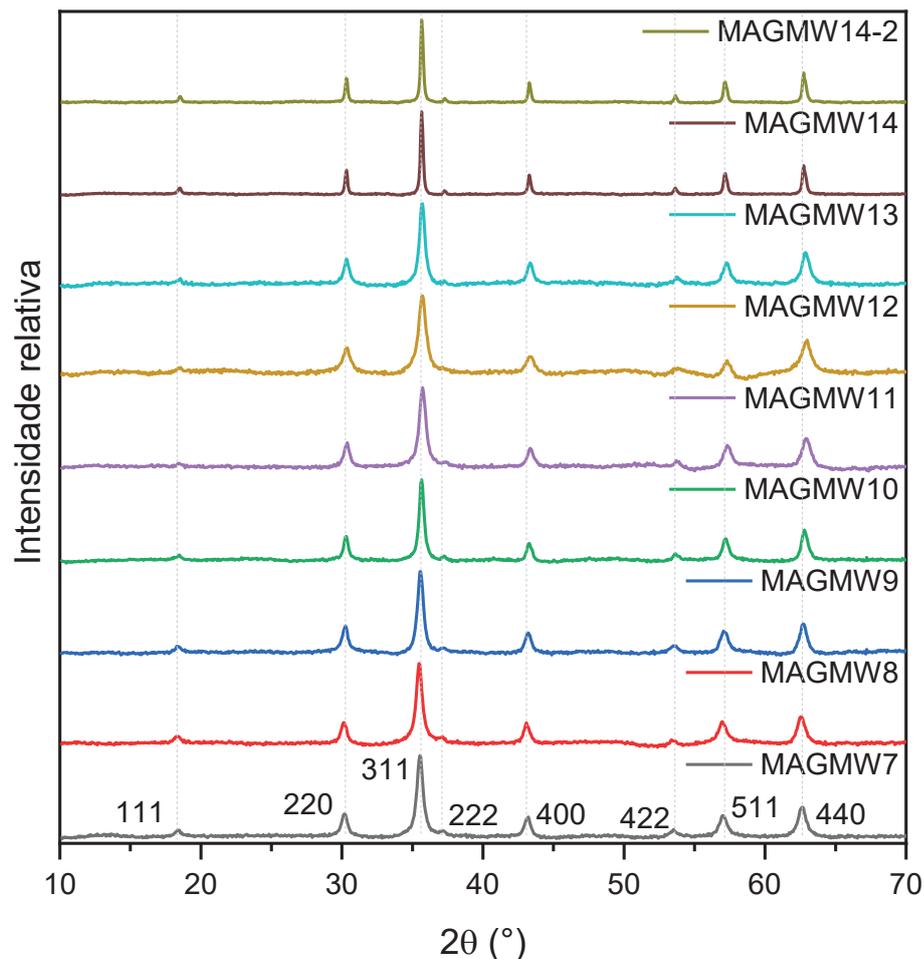


Figura 33. Difratogramas de raios X para os sólidos magnéticos obtidos pela rota solvotérmica assistida por reator micro-ondas.

Como não houve diferenças claras entre os perfis dos sólidos preparados e apresentados na **Figura 33**, sólidos MAGMW7 a MAGMW11, decidiu-se tomar como padrão a síntese cujo tempo foi menor para verificar a influência da massa do polietileno glicol no perfil de difração dos sólidos obtidos, assim como realizado para a rota solvotérmica, sendo realizadas sínteses com PEG 1k (sólido MAGMW13) e, também, na ausência desse reagente (sólido MAGMW12). Além disso, realizou-se uma síntese considerando o dobro da concentração (sólido MAGMW14 e sua respectiva duplicata, sólido MAGMW14-2) utilizada para o sólido MAGMW7.

A fim de se ter mais informações sobre os sólidos MAGMWn antes da realização das demais análises, calculou-se o tamanho de cristalito dos sólidos com base na equação de Scherrer, apresentada na **Equação 2**. Os valores dos cálculos são dispostos na **Figura 34**.

Nota-se que o tamanho de cristalito médio de 15 nm foi obtido para as reações cuja concentração permanece inalterada ($0,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Além disso, quando a reação foi feita com

o dobro da concentração típica, observou-se um aumento em mais de 100% no tamanho de cristalito (MAGMW14 e MAGMW14-2), podendo ser reflexo da maior quantidade de agentes precursores presentes na síntese da magnetita.

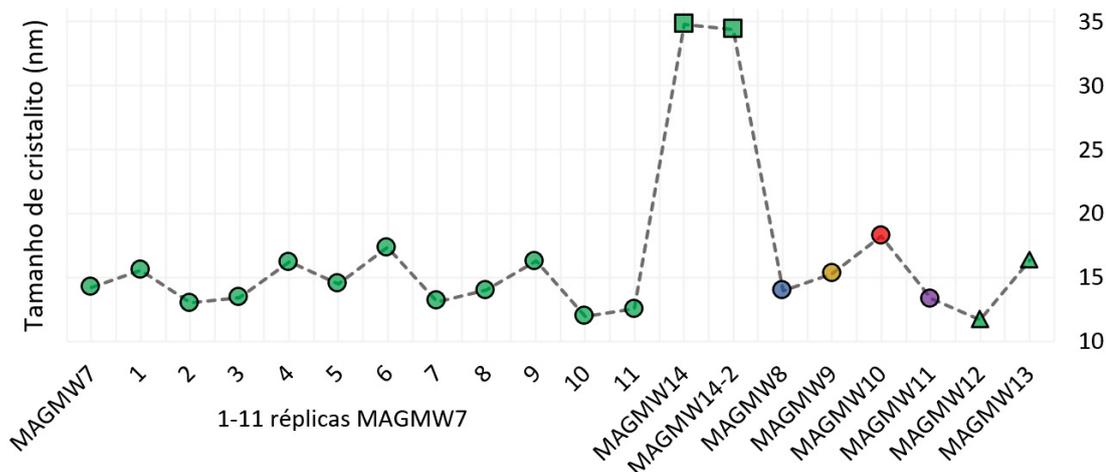


Figura 34. Gráfico representativo dos valores de tamanho de cristalito calculados para os sólidos de magnetita preparados nessa etapa do trabalho. Os pontos foram organizados por cor e formato, baseados nas condições de síntese. Os pontos de 1 a 11 são círculos verdes pois são réplicas da síntese MAGMW7, ao passo que os pontos quadrados verdes são sínteses com o dobro da concentração de MAGMW7 (MAGMW14 e duplicata MAGMW14-2). Os pontos com triângulos verdes são as reações com alteração da massa de PEG 10k para na ausência desse reagente (MAGMW12) e PEG 1k (MAGMW13) e, ao passo que os demais pontos com cores diferentes foram aquelas realizadas em tempos distintos, de 3 a 6 horas (MAGMW8 a MAGMW11), respectivamente.

Uma tendência no aumento do tamanho de cristalito é observada quando se compara as reações realizadas em tempos diferentes até 5 h. No entanto tal observação não pode ser confirmada pela ausência de reações duplicatas para essas condições.

Na reação de 6 horas, observa-se a diminuição no tamanho de cristalito. Tal fato pode ser associado aos eventos de nucleação e crescimento de partícula. Até determinado momento da síntese, espera-se que ocorra a nucleação e então crescimento de partícula [149]. Depois disso, pode-se ter o evento de nucleação novamente favorecido frente ao crescimento de partícula, levando ao surgimento de novos e pequenos núcleos, gerando-se uma redução com dispersão no tamanho médio de cristalito para essa amostra.

Outro estudo quanto ao crescimento de cristalito/partícula para a rota proposta pode ser realizado pela extensão do mecanismo de LaMer [149]. Essa proposta consiste na adição de uma etapa a mais nas três comumente esperadas para esse mecanismo (mecanismo LaMer tradicional, **Figura 35, A**), sendo um total de 4 etapas (mecanismo LaMer estendido, **Figura**

35, B). Após atingir a concentração mínima necessária para o evento de nucleação (I), ocorre a nucleação (II) e diminuição da concentração do precursor. Abaixo dessa concentração mínima necessária (C_{\min}), ocorre etapa de crescimento de partícula (III), e depois de determinado tempo, a reação termina pelo consumo total do precursor. A extensão desse mecanismo consiste na adição de mais monômero (precursor), previamente preparado, à reação, etapa (IV), **Figura 35**, a fim de se favorecer o crescimento de partícula, todavia mantendo tal concentração abaixo da necessária para ocorrência do evento de nucleação.

Não se executou tal procedimento por questão de tempo, além de que seria necessário um estudo a parte para definir como seria feito a intervenção ao sistema, uma vez que o reator micro-ondas é um sistema isolado.

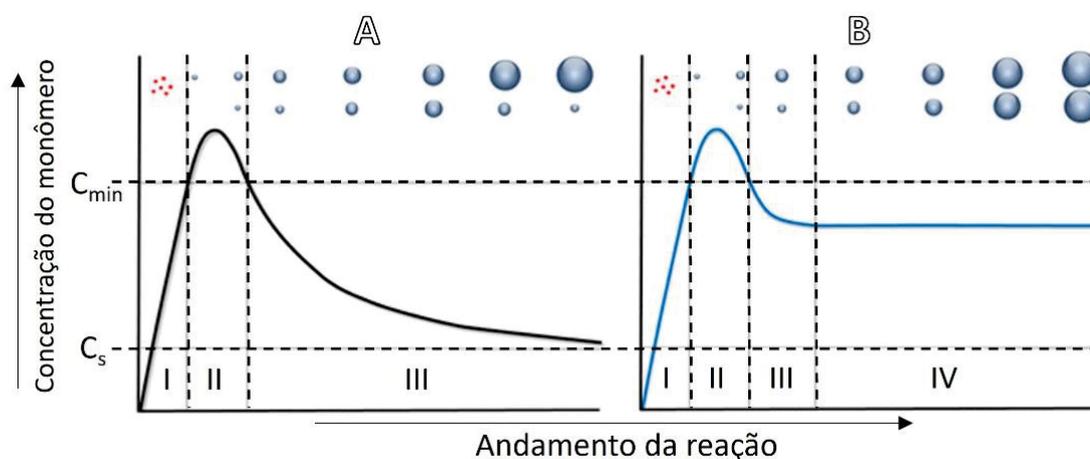


Figura 35. Representação dos mecanismos de LaMer tradicional (A) e LaMer estendido (B), onde C_{\min} é a concentração mínima para nucleação e C_s a concentração mínima de solubilidade, adaptado da referência 149.

Quando comparadas as reações com diferentes massas de PEG e na sua ausência, há uma sugestão da seguinte ordem de tamanho de cristalito com o uso desse reagente: PEG 1k > ausência de PEG ~ PEG 1k.

Considerando que o efeito do PEG é como surfactante [107] e, portanto, auxilia no direcionamento da morfologia e tamanho de partícula; espera-se que na ausência desse reagente as partículas possam crescer de modo livre, havendo maior coalescência entre núcleos na etapa de crescimento de partícula, com ou sem morfologia preferencial, entretanto não se observa uma alteração significativa no tamanho de partícula, sendo observado maior tamanho apenas para quando utilizado PEG 1k.

Como não foi possível caracterizar por MET todos os sólidos obtidos, principalmente em função da disponibilidade do equipamento, três deles foram selecionados com base nas maiores diferenças observadas nos resultados gerados pelo uso da equação de Scherrer

(Equação 2), sendo as imagens dos sólidos MAGMW7, MAGMW11 e MAGMW14 apresentadas na **Figura 36**.

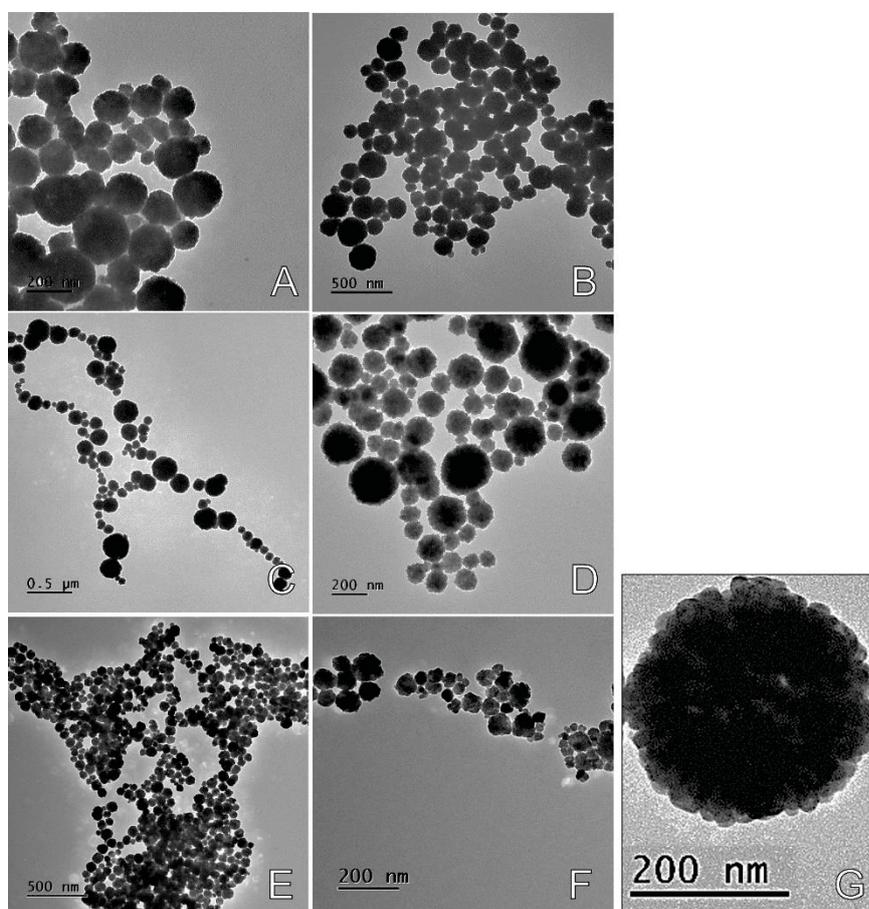


Figura 36. Imagens de MET dos sólidos MAGMW7 (A e B), MAGMW11 (C e D), MAGMW14 (E e F) e ampliação de uma esfera do sólido MAGMW7 (G).

É possível notar que o sólido MAGMW7 (**Figura 36, A e B**) apresenta partículas de até 200 nm, como desejado, com menor dispersão no seu tamanho quando comparado aos sólidos MAGMW11 e MAGMW14. O sólido MAGMW11 (**Figura 36, C e D**) apresenta uma maior dispersão no tamanho de partículas, apresentando mais partículas com tamanho inferior a 100 nm, sendo coerente com o possível favorecimento de um segundo evento de nucleação ao se aumentar o tempo de reação. O mesmo fato pode ser considerado para o sólido MAGMW14. Embora tenha sido preparado em 2 horas de síntese, uma maior concentração levou ao sólido final com partículas de tamanhos inferiores a 80 nm. Uma possibilidade para a obtenção de partículas maiores para essa síntese seria o aumento do tempo de reação, o que não foi possível realizar durante o estudo por questão de cronograma do estágio sanduíche.

As imagens analisadas sugerem que as partículas obtidas pela rota solvotérmica assistida por micro-ondas, são formadas por agregados de pequenas partículas (**Figura 36,**

G), sendo nessa situação denominadas de cristalitos, cujos tamanhos são condizentes com aqueles calculados pela equação de Scherrer, com tamanho médio de 15 nm, observado por meio do uso do *software* gratuito *ImageJ*.

Na sequência, observando-se a maior homogeneidade e maior tamanho de partícula para o sólido MAGMW7, esse sólido foi escolhido para dar sequência às caracterizações e próximas etapas dessa tese de doutorado.

Além da influência da assistência por reator micro-ondas que pode fornecer energia de uma forma mais efetiva à reação, este sistema contribuiu para a obtenção do sólido desejado em menor tempo, quando se compara com a reação solvotérmica convencional, observa-se também a possível influência da massa de PEG utilizada.

Quando se utiliza PEG com maiores massas moleculares (síntese da MAGMW7 onde utilizou-se o PEG 10K comparado aos sólidos MAGS obtidos pelo processo solvotérmico convencional empregando o PEG 300), há uma sutil tendência na diminuição das partículas formadas durante a síntese (cristalito) [150], o que poderia direcionar à formação de partículas com energia superficial maior pelo favorecimento da aglomeração, levando a uma partícula “final” maior, para reduzir essa energia como tendência comum observada no crescimento de nanopartículas [151].

Além disso, pode-se favorecer a formação de microesferas a partir de nanopartículas (nesse caso, o cristalito) pelo aumento na proximidade das partículas, principalmente por interação dipolar ou interações de troca com o aumento da massa molecular do PEG empregado [152].

O mecanismo de crescimento dos cristalitos via envelhecimento de Ostwald parece ser favorecido nas rotas solvotérmica e reator Parr, ao passo que o crescimento de partícula via conglomeramento de cristalitos parece ser predominante na reação solvotérmica assistida por reator micro-ondas [151,153–155].

O sólido MAGMW7 também foi caracterizado por MEV, sendo o resultado apresentado na **Figura 37**. Pode-se observar boa homogeneidade de tamanho de partícula, além de partículas bem definidas. Ao se aumentar a magnificação (**Figura 37, B**), percebe-se a agregação de partículas menores (cristalitos), corroborando o observado nas imagens de MET e cálculos realizados pela equação de Scherrer.

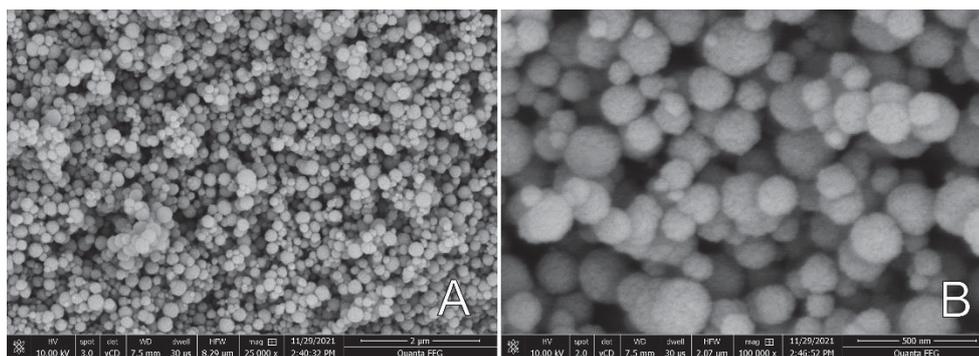


Figura 37. Imagens de MEV para o sólido MAGMW7, com magnificação de 25K (A) e 100K (B).

Foram feitas análises de ATG e ATG/MS para o sólido MAGMW7 (**Figura 38**). Na análise de ATG (**Figura 38, A**) foi notada a presença de dois eventos de perda de massa, sendo o primeiro atribuído a eliminação de água, assim como relacionado a calcinação de compostos orgânicos, oriundos da síntese desse material, tal como etileno glicol, PEG e acetato de sódio, que eventualmente se encontram adsorvidos ou mesmo retidos na partícula de magnetita. Observa-se também um segundo evento de perda de massa inesperado visto que uma de perda de massa tão pronunciada não era esperado para esse sólido tendo em vista que em um processo de calcinação da magnetita, esperar-se-ia o ganho de massa, uma vez que na faixa de 600 a 700 °C ocorre a transição da fase magnetita e meta fase maghemita para a fase mais estável hematita, pela completa oxidação dos íons de Fe^{2+} a Fe^{3+} [156].

Nesse sentido, decidiu-se realizar a análise de ATG acoplada ao cromatógrafo de massas (ATG/MS), a fim de se identificar a possível eliminação do gás CO_2 durante o processo de aquecimento.

Observa-se na **Figura 38 (B)** a eliminação de gás (supostamente o CO_2) na mesma região do segundo evento de perda de massa observado na **Figura 38 (A)**. Isso é observado pois, como dito anteriormente, no primeiro evento ocorre também a eliminação de compostos orgânicos, e durante o processo de aquecimento, o gás gerado dessas moléculas nesse primeiro evento pode ter permanecido aprisionado nos poros do sólido preparado, visto esse ser um aglomerado de partículas menores, sendo liberado, de forma majoritária, quando da mudança de fase para hematita e/ou por um efeito térmico de dilatação estrutural.

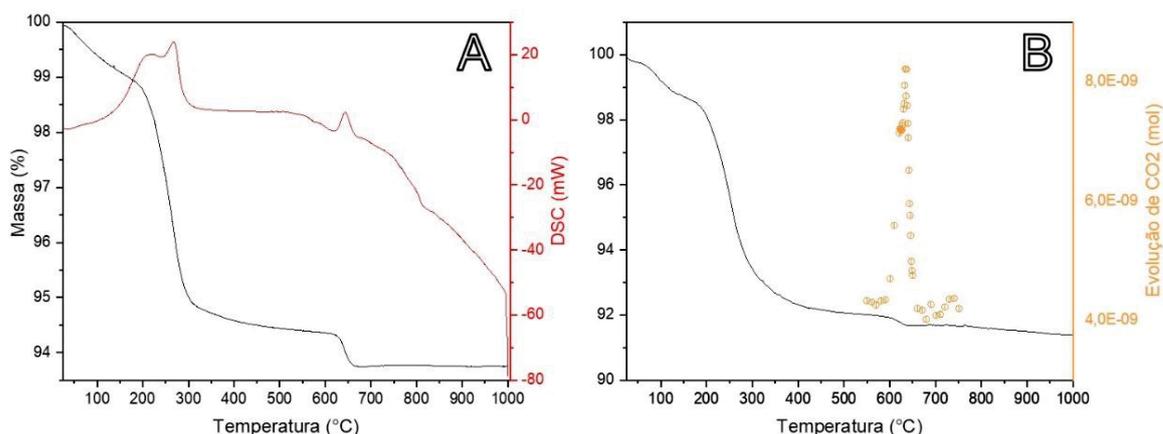


Figura 38. Gráfico de ATG (A) e ATG acoplado ao cromatógrafo de massas, ATG/MS (B) para o sólido MAGMW7.

Com a finalidade de se verificar a estabilidade e as consequentes mudanças de fase do sólido MAGMW7 em um processo de calcinação, realizou-se a análise de DRX-AT (difratogramas de raios X obtidos a partir da variação de temperatura) para esse sólido, na faixa de temperatura de 30 a 1000 °C (**Figura 39**). Essa técnica consiste na obtenção dos difratogramas de raios X de amostras condicionadas a um aumento de temperatura (AT) *in situ*, de forma previamente programado.

É possível observar que o sólido analisado apresenta um perfil cristalino da magnetita até 500 °C. Além disso, nota-se o aparecimento de uma nova fase, hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), acima de 550 °C, com o aparecimento do pico 104 (33,1 °) e 116 (53,98 °), intensificando-se até a temperatura de 1000 °C, além do surgimento dos demais picos típicos dessa fase mais estável.

Todavia, os sólidos magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) não são facilmente diferenciados por difratometria de raios X, já que suas estruturas compartilham de células unitárias cúbicas semelhantes, apresentando perfis de difração sobreponíveis, diferenciando-se basicamente no fato de que a magnetita apresenta íons Fe^{2+} em sua estrutura, sendo esse oxidado a Fe^{3+} na estrutura da maghemita, o que gera, portanto, vacâncias em sítios octaédricos nessa última [157].

Comumente, refere-se à indistinguibilidade desses sólidos como uma solução sólida de maghemita em magnetita (um tipo de *core@shell*, onde se tem magnetita@maghemita), considerando que os íons de ferro(II) mais externos da estrutura da magnetita são espontaneamente oxidados a ferro(III) em condições ambiente, formando uma camada externa de maghemita na magnetita [157–160].

Contudo, é interessante ressaltar que, após o tratamento térmico, o sólido resultante perde totalmente sua susceptibilidade magnética em função da completa conversão de magnetita à hematita.

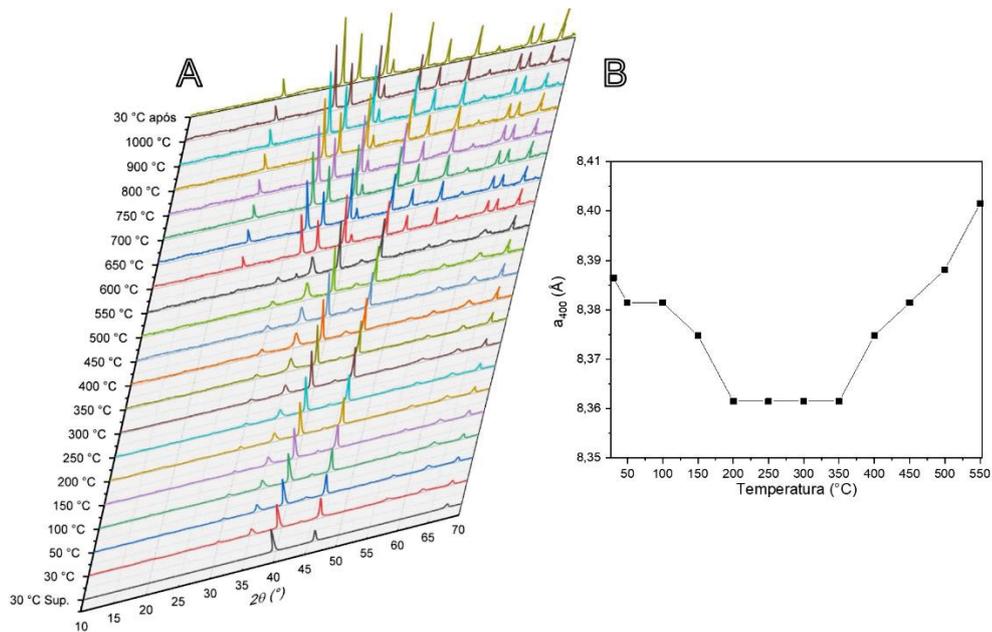


Figura 39. Análise de DRX-AT - difratogramas de raios X obtidos a partir da variação de temperatura de 30 a 1000 °C *in situ* (A). “30 °C após” refere ao suporte de platina empregado, enquanto que “30 °C após” refere ao DRX do sólido obtido após o tratamento térmico empregado. A Figura B exibe o parâmetro a calculado da célula unitária para o pico 400, até 500 °C.

A partir do pico 400 (43° de 2θ) foi possível calcular e gerar o gráfico apresentado na **Figura 39 (B)**, utilizando a **Equação 3**.

$$a_0 = 4 \cdot d_{(400)}$$

Equação para cálculo do parâmetro a (400)

Equação 3

Onde: a = distância de ligação dos átomos que compõe a célula unitária cúbica, d = espaçamento basal (400), [161–163].

Com isso, foi possível observar a diminuição do parâmetro a até 200 °C, mantendo-se constante até 350 °C, seguido da sua expansão com o aumento da temperatura. Isso pode estar atrelado ao surgimento das vacâncias, comumente observada quando da oxidação do ferro(II) a (III), na transição magnetita-maghemita e, com o aumento da temperatura até 200 °C, ocorre a contração da estrutura devido ao efeito de sinterização, diminuindo o volume da célula [160,163]. Na sequência, com inserção de mais átomos de oxigênio e/ou efeito de dilatação térmica, ocorre a expansão, como observado até 500 °C, tendo-se a transição das fases $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Realizou-se análise textural de superfície e porosidade pela adsorção-dessorção de nitrogênio (BET) para o sólido MAGMW7, o qual é exibido na **Figura 40**. Observa-se que o sólido apresenta isoterma do tipo IV, comumente atribuído a sólidos que apresentam mesoporos, com histerese do tipo H3, sugerindo que esses mesoporos sejam do tipo fenda [164].

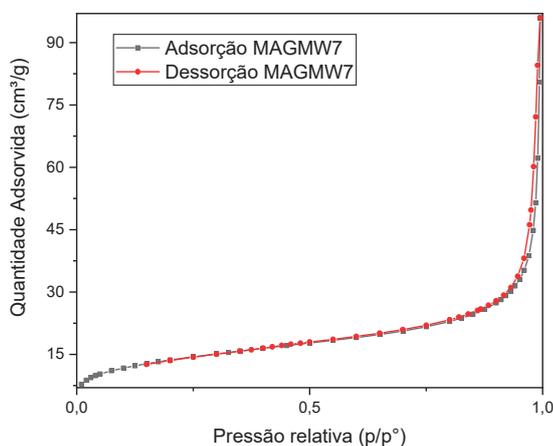


Figura 40. Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio para o sólido MAGMW7.

Os valores obtidos de área superficial e tamanho de poro são superiores aqueles reportados na literatura para magnetita formada pelo agregado de partículas [155,165], como mostrado na **Tabela 7**, podendo ser em decorrência do PEG 10K utilizado, bem como da rota sintética adotada.

Tabela 7. Resultados da análise textural para o sólido MAGMW7.

Sólido	Área superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Tamanho de poro (nm)	Volume de poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
MAGMW7	45,57	13,03	0,14
[165]	31	1,9	0,14

O sólido MAGMW7 foi analisado por FTIR e o espectro vibracional obtido é apresentado na **Figura 41**.

Observa-se próximo a 3500 e em 1630 cm^{-1} a presença de bandas atribuídas aos modos vibracionais de estiramento e desdobramento, respectivamente, da molécula de água ou íon hidróxido adsorvidos no sólido, bem como coordenado a íons de ferro presentes na superfície da magnetita. Em 2922 cm^{-1} está presente uma banda atribuída ao modo vibracional de estiramento assimétrico (ν_3) da ligação -C-H, o que pode ser devido a presença de compostos orgânicos precursores ao preparo da magnetita. Em 1410 cm^{-1} se tem uma banda atribuída ao modo vibracional ν_3 da ligação C-O, indicando a presença de CO_2 ou CO_3^{2-} adsorvido,

podendo ser de origem atmosférica, do polioli (EG/ PEG) ou do ânion acetato, utilizado na síntese deste sólido. São observadas também bandas que podem ser associadas a presença de ferro em sítios de coordenação tetra- e octaédrico, 628 e 580 cm^{-1} , respectivamente, além de 437 cm^{-1} , para esse último modo de coordenação [124,166].

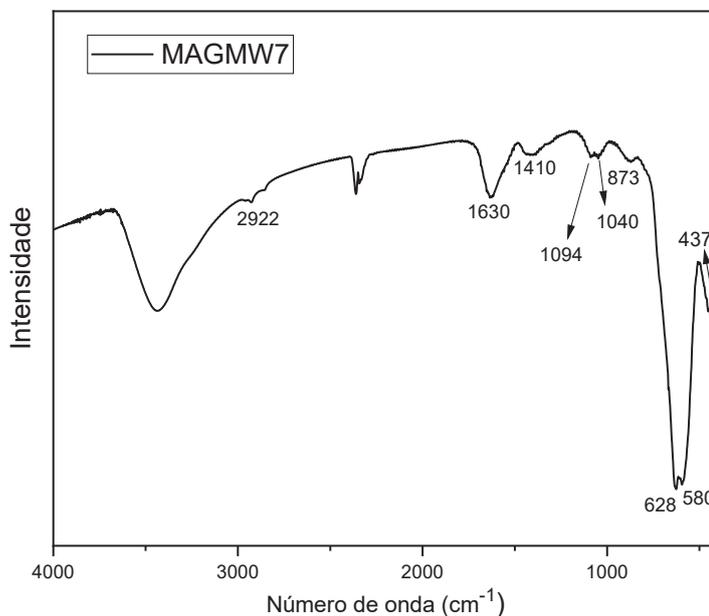


Figura 41. Espectro vibracional na região do infravermelho para o sólido MAGMW7.

Os resultados apresentados sugerem a correta preparação do sólido magnetita por meio do método proposto e otimizado que estão alinhados aos objetivos de desenvolvimento sustentável, principalmente pela eficiência, menor tempo e energia despendida no processo quando se compara as rotas tradicionais, obtendo-se partículas com tamanho desejado e com boa homogeneidade, além da presença de mesoporos e com estabilidade da fase magnetita até 500 °C. Este sólido, portanto, foi utilizado como núcleo no estudo de preparo do sólido *core@shell*.

4.2.2 Sólidos *core@shell* empregando a MAGMW7 como *core* e sólidos lamelares como *shell*

Foram feitas algumas tentativas de se preparar sólidos da classe dos sólidos *core@shell*. Essas tentativas iniciais estão descritas nos Anexos I e II. No entanto, necessitou-se buscar e propor um método no qual se pudesse ter maior controle do crescimento do sólido lamelar sobre as partículas magnéticas. Nesse sentido trabalhou-se com a busca de concentração ideal de reagentes para a formação do material lamelar, velocidade de adição desses reagentes (sais de metais), tratamento pós síntese e agitação. A rota de

coprecipitação para a preparação do material lamelar na presença do sólido magnético *in situ* mostrou ser a mais adequada ao controle simultâneo desses parâmetros.

A possibilidade de realização dessa rota se deu em virtude do estágio de doutorado sanduíche na França, uma vez que o laboratório do grupo do professor Claude Forano dispõe de equipamentos de precisão para o controle de tais fatores, por meio do uso de bomba de adição peristáltica controlada por *software*, por exemplo, além da expertise no preparo dos sólidos lamelares com diferentes tamanhos e morfologias.

Todavia, outras rotas também foram exploradas, como *flash coprecipitation* [167], funcionalização da superfície da magnetita com AlOOH [165,168] e hidrólise da ureia [167,169–171], via codispersão [172,173], efeito memória [174,175], empregando o uso de ferritas [107] e delaminação do HDL [176].

Além disso, foi feita uma tentativa de se obter o sólido *core@shell* com o material lamelar HNZ empregando-se uma rota baseada no recobrimento da magnetita com ZnO previamente preparada pelo método sol-gel [177], seguida da hidrólise do óxido [178]. Esses processos são brevemente discutidos no Anexos I ao V. Realizou-se também uma revisão bibliográfica do tema a fim de se buscar embasamento teórico e alguns trabalhos se mostraram mais adequados para o desenvolvimento desta etapa [65,66,108–111].

Com base nas referências pesquisadas e na experiência prévia conseguida nas tentativas de se obter os compostos do tipo *core@shell* desejados, a composição de HDL com íons de zinco(II) foi alterada para a de magnésio(II), considerando a alta tendência no crescimento do composto lamelar acima do esperado para o *core@shell* quando se prepara o sólido lamelar contendo Zn^{2+} . Isso pode ser explicado em função da constante de troca de molécula de água (k_{H_2O}) para o íon de zinco ($1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) frente a constante do íon magnésio ($1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$), por meio da qual se tem uma substituição mais rápida das moléculas de água pelo ligante nucleofílico HO^- , favorecendo a formação e o maior crescimento da partícula de HDL de zinco, o que não era desejada [179].

Além disso, para se ter uma camada de tamanho idealizado sobre a partícula magnética, calculou-se o volume de uma camada de 20 nm de HDL de $Mg_3Al(OH)_8(CO_3)_{0,5} \cdot 2H_2O$ (referido simplesmente como MA) sobre uma partícula de magnetita com diâmetro de 200 nm **Figura 16**, considerando a diferença do volume entre uma esfera externa e interna. A partir desse cálculo, obteve-se uma razão aproximada, em quantidade de matéria, de 0,3 mol de HDL para 1 mol de magnetita. Posteriormente, realizou-se um estudo da influência dessa razão, utilizando a faixa de 0,1 até 0,6 HDL/MAGMW7, considerando um terço da quantidade de HDL calculada ao dobro dessa.

Não se observou nenhum padrão nos parâmetros de reação na revisão da literatura previamente realizada no que diz respeito a concentração das soluções aquosas precursoras ao HDL, por exemplo. Sendo assim, decidiu-se prepará-las com o uso de concentrações

diluídas dos sais e base, da ordem de $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, a fim de se prevenir o crescimento exacerbado de partícula. Visando também evitar esse crescimento, foi adotada também uma lenta adição dos reagentes, com velocidade de $0,33 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, levando a tempos de até 6 h de síntese (para a razão 0,6). Além disso, a solução de base utilizada foi a composta por hidróxido e carbonato de sódio, comumente utilizadas nas referências consultadas [65,66,108–111], mantendo o pH constante no valor 10 [180,181]. Esperava-se que nesse valor de pH a estrutura da magnetita se mantivesse íntegra visto que esse composto se decompõe em meio ácido. Além disso, esse valor de pH mais básico auxilia a promover a interação da partícula magnético com o HDL pela possível desprotonação dos grupos -OH presentes na superfície da magnetita [79,181]. Na tentativa do uso de condições mais brandas, as sínteses foram realizadas em temperatura ambiente, do começo ao fim, empregando agitação mecânica.

Primeiramente, realizou-se a síntese do HDL de magnésio/alumínio ($\text{Mg}_3\text{Al}\text{-CO}_3$, abreviado para MA) na presença de magnetita (MAGMW7@MA), empregando uma etapa de envelhecimento após a total adição da solução aquosa dos sais, de acordo com as instruções observadas nos trabalhos consultados. O sistema foi mantido sob agitação mecânica, em temperatura ambiente, *overnight* (aproximadamente 16 h). Além disso, do mesmo modo se preparou o HDL na ausência da magnetita (HDL MA) a fim de se ter um *sólido* lamelar comparativo, obtido nas mesmas condições do *sólido core@shell*.

Em termos de crescimento de partícula de HDL, a fim de se evitar o mecanismo de envelhecimento de Ostwald [151,182], a reação de preparo do material *core@shell* foi repetida na ausência desta etapa de envelhecimento ($\text{MAGMW7@Mg}_3\text{Al}\text{-SE}$, onde SE = sem envelhecimento).

Os três sólidos (MAGMW7@MA , HDL MA e $\text{MAGMW7@MA}\text{-SE}$) foram preparados na proporção 0,6/1 (HDL/MAGMW7), sendo que os difratogramas de raios X obtidos, juntamente com o obtido para o sólido MAGW7, são apresentados na **Figura 42**.

Observa-se que os picos atribuídos a parte magnética dos sólidos (MAGMW7) (**Figura 42**, linha preta) estão presentes nos sólidos MAGMW7@MA (linha azul) e $\text{MAGMW7@MA}\text{-SE}$ (linha verde), com intensidade superior àqueles atribuídos ao HDL de MA (linha vermelha), conforme esperado, uma vez que foi empregada baixa proporção de HDL frente a magnetita. Além disso, observa-se a presença de HDL visto se observar os picos típicos desse material próximos a 10 e 23 graus em valores de 2θ , atribuídos aos picos indexados 003 e 006, respectivamente.

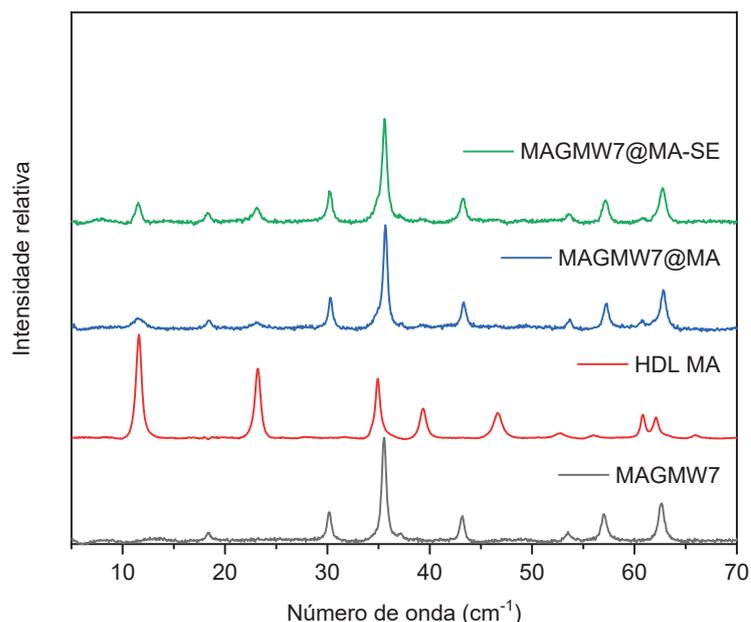


Figura 42. Difratogramas de raios X para os sólidos do tipo *core@shell* preparados pela rota proposta baseados no sólido MAGMW7 (core) e o HDL MA (shell).

Na sequência, os sólidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (**MEV** e **MET**). As imagens de MET para os sólidos MA, MAGMW7@MA e MAGMW7@MA-SE e as imagens de MEV dos sólidos MAGMW7@MA e MAGMW7@MA-SE são apresentadas na **Figura 43**.

As imagens de MET do sólido MA (**Figura 43, A e B**) mostram a obtenção de aglomerados do sólido lamelar HDL com partículas inferiores a 200 nm, em consequência do método utilizado, sugerindo que, como se tem a finalidade de se ter partículas menores do sólido lamelar em relação a magnetita, o método se mostra promissor.

Quando se analisa as imagens de MET dos sólidos MAGMW7@MA (**Figura 43 C**) e MAGMW7@MA-SE (**Figura 43 E**), observa-se que o padrão de crescimento do sólido MA se mantém na presença da dispersão de magnetita, bem como se tem a interação entre os dois sólidos, com (MAGMW7@MA) ou sem (MAGMW7@MA-SE) a etapa de envelhecimento de Ostwald, com aparente semelhança na morfologia do sólido obtido.

Contudo, ao se observar as imagens de MEV para esses dois sólidos (MAGMW7@MA e MAGMW7@MA-SE), nota-se que o sólido com a etapa de envelhecimento (**Figura 43 D**) possui mais esferas de magnetita com a superfície exposta, enquanto o sólido na ausência dessa etapa (**Figura 43 F**), apresenta pouca ou nenhuma esfera de magnetita exposta. Isso sugere que a etapa de envelhecimento pode favorecer a remoção do sólido lamelar que antes estava interagindo com a magnetita, ao passo que se evita tal ocorrência com a ausência

dessa etapa. Outro fato que pode estar associado a essa remoção, é o aumento da cristalinidade do sólido lamelar como consequência da etapa de envelhecimento [151], diminuindo os defeitos estruturais e desfavorecendo a interação entre as partículas lamelares e magnéticas. Diante do observado, decidiu-se pela continuidade da investigação sem a etapa de envelhecimento.

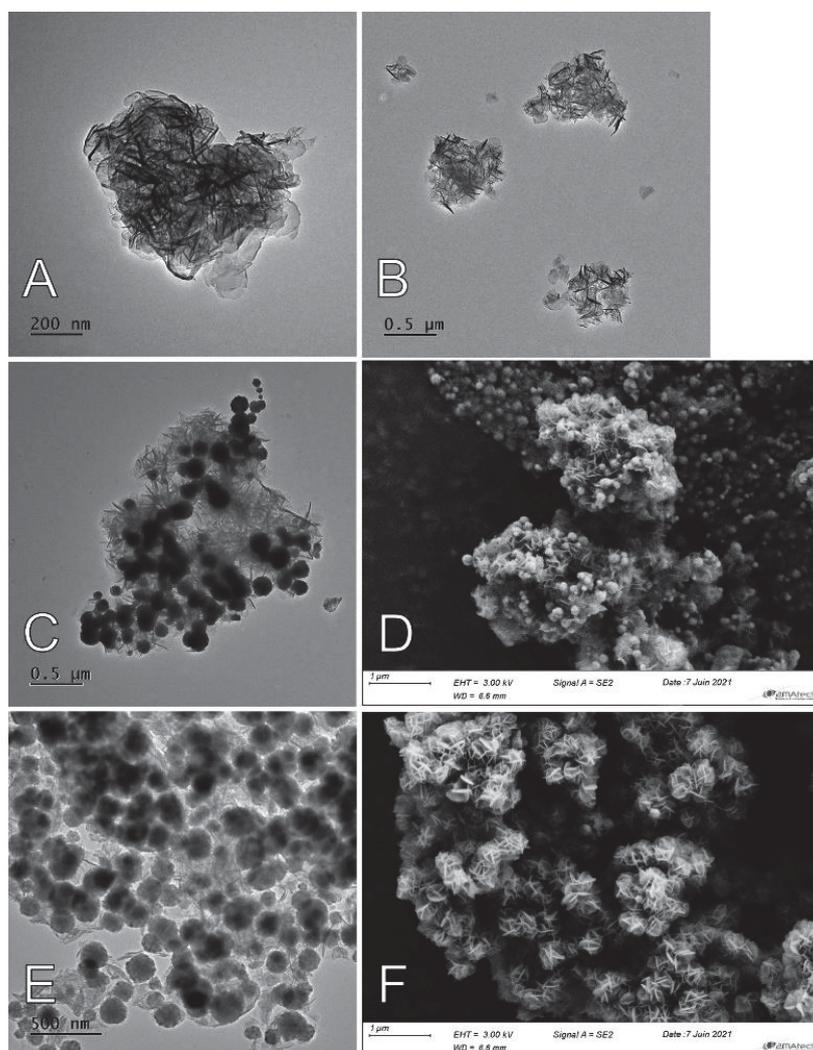


Figura 43. Imagens de MET para os sólidos MA (A e B), MAGMW7@MA (C), MAGMW7@MA-SE (E), além de imagens de MEV dos sólidos MAGMW7@MA (D) e MAGMW7@MA-SE (F).

Na sequência, realizou-se o estudo da influência da proporção HDL/MAGMW7 no sólido final, desde 0,1 a 0,6, para se encontrar a condição ideal de se preparar o *sólido core@shell*. Além disso, considerou-se a extensão da rota à outra composição do sólido lamelar, sendo preparados sólidos do tipo *core@shell* com HDL de Mg_3Al (**MA**) e também com HDL de Ni_3Al (**NA**), considerando-se que ao utilizar esse HDL de níquel(II), usualmente, pode-se observar o crescimento perpendicular da partícula de HDL em relação à superfície de partícula de maghemita [111].

Para fins de comparação, os sólidos lamelares foram também preparados na ausência da magnetita, utilizando a proporção 0,6 HDL MA ou NA. As condições de preparo dos sólidos híbridos são dispostas na **Tabela 8**.

Tabela 8. Condições das reações de tentativas de síntese dos sólidos utilizando o método proposto.

Sólido <i>core@shell</i> M = Mg²⁺ ou Ni²⁺	Volume da solução dos sais M²⁺ e M³⁺ (mL)	Concentração M²⁺ (mol·L⁻¹)	Concentração M³⁺ (mol·L⁻¹)
MAGMW@M ₃ AlO,1	16,6		
MAGMW@M ₃ AlO,2	33,3		
MAGMW@M ₃ AlO,3	50		
MAGMW@M ₃ AlO,4	66,6	9,36x10 ⁻³	3,12x10 ⁻³
MAGMW@M ₃ AlO,5	83,3		
MAGMW@M ₃ AlO,6	100		

Sólidos preparados a temperatura ambiente, pH 10, com velocidade de adição de 0,33 mL L⁻¹, com mesma concentração da solução de base, agitação mecânica a 400 RPM, sem etapa de envelhecimento.

Os sólidos preparados pelo método proposto e com variação da razão HDL/MAGMW, tanto para aqueles com MA quanto NA, têm os perfis de difração de raios X apresentados na **Figura 44, A e B**, respectivamente.

Nota-se que para ambas as composições de HDL, MA (**Figura 44 A**) quanto NA (**Figura 44 B**), foram obtidos os perfis esperados para esses sólidos, com ausência de impurezas visto não ter sido observado picos de difração diferentes daqueles esperados para as fases dos HDL preparados. Foram observados os picos, em graus de valores aproximados de 2θ, em 11,5 (003), 23,2 (006), 34,9 (012), 38,9 (015), 46,5 (018), 61,0 (110), 62,06 (113) e 65,8 (116). Além disso, foi observado também que os picos obtidos para o HDL de magnésio e alumínio são mais estreitos e definidos se comparados àqueles obtidos para o HDL de níquel e alumínio, sugerindo uma estrutura de HDL MA mais cristalina [183].

Além disso, empregando a equação de Bragg (**Equação 1**), obteve-se os valores de espaçamento basal para os HDL MA e NA de 7,63 e 7,62 Å respectivamente, sendo esses valores condizentes com a presença do ânion carbonato intercalado, assim como esperado, tendo em vista que não houve controle da atmosfera de reação, tão pouca a descarbonatação das soluções [184].

Com base no pico indexados como 110 dos HDL de MA e de NA (60,79 e 61,39 ° em valores de 2θ, respectivamente), os seguintes valores do parâmetro **a₀** foram obtidos, pelo

emprego da **Equação 4**: 3,045 Å para o sólido MA e 3,018 Å para o NA, sugerindo que a razão 3:1 (M^{2+}/M^{3+}) foi obtida para os dois sólidos preparados na rota proposta [183]

$$a_0 = 2d_{(110)}$$

Equação para cálculo do parâmetro a (110)

Equação 4

Onde: a = distância de ligação dos átomos que compõe a célula unitária cúbica, d = espaçamento basal (100)

De modo geral, os perfis de difração dos sólidos híbridos apresentam os picos típicos da magnetita (linha preta, A e B, **Figura 44**). Além disso, conforme se aumenta a quantidade de HDL de 0,1 a 0,6, nota-se o surgimento/intensificação dos picos 003 e 006 de cada sólido lamelar (11,63 e 23,26 ° em valores de 2θ para o sólido MA e 11,70 e 23,22 ° para o NA, respectivamente), além do pico na região de 60 graus, que pode ser atribuído ao plano de difração 110, usualmente atribuído a HDL com plaquetas hexagonais [110,111], como esperado, sugerindo a presença dos dois sólidos, lamelar e magnético.

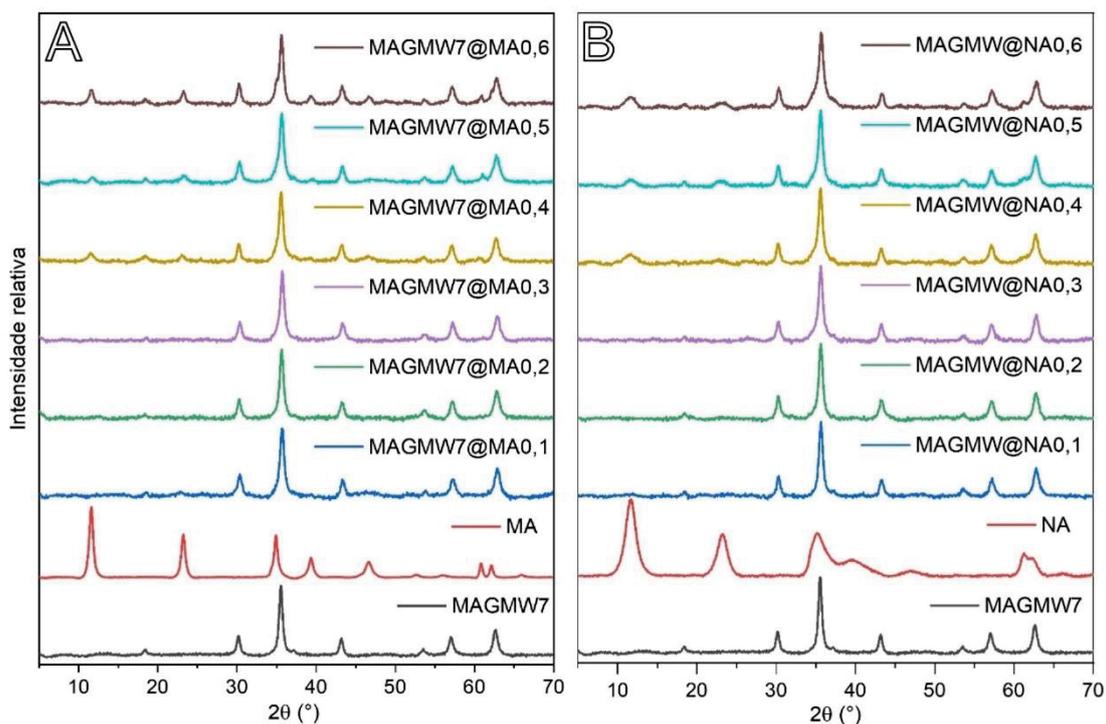


Figura 44. Difratomogramas de raios X dos sólidos *core@shell* preparados com a variação de HDL/MAGMW de 0,1 a 0,6, sendo os sólidos com HDL MA (A) e com HDL NA (B).

Os sólidos foram caracterizados por análise térmica com variação de temperatura (ATG) de 30 a 1000 °C e os resultados são apresentados na **Figura 45**.

Observam-se dois gráficos para os sólidos preparados com o uso do HDL MA (**Figura 45, A e B**), em virtude do uso de dois equipamentos distintos, cujas velocidades de varredura se diferenciam, não sendo possível o *plot* em apenas um gráfico.

Com o aumento da temperatura, observa-se a perda de massa para o sólido MA de 45% e de 35% para o sólido NA, com ocorrência de dois eventos de perda de massa, sendo o primeiro na região de 200 °C, atribuído a desidratação de água adsorvida e presente no espaçamento interlamelar, seguida da completa conversão a óxidos dos metais a partir de 250 °C [65,183,184].

De modo geral, e em acordo ao observado nos resultados obtidos na técnica de difração de raios X de pó, tanto para os sólidos contendo HDL de MA ou de NA, nota-se a crescente perda de massa conforme se aumenta a proporção de HDL no sólido híbrido, com a seguinte série (em ordem crescente de proporção HDL/MAG): 10%; 9%; 10%; 14%; 15% e 18% para os sólidos híbridos de MAGMW7 com MA e 6%; 10%; 13,6%; 14%; 16% e 18% para os sólidos contendo MAGMW7 e NA (valores considerando a subtração da perda de massa associada a magnetita, de 7%).

A inversão de alguns valores pode estar relacionada a erros operacionais, porém essas porcentagens são coerentes, com base no aumento das proporções HDL/MAG empregadas.

Tais perdas de massa são atribuídas ao material HDL do *sólido core@shell* analisado, pela completa calcinação desse material aos óxidos dos metais que o compõe [183,184]. Por meio destas análises também pode se sugerir que mesmo na menor proporção o sólido lamelar de fato está interagindo com a magnetita, tendo em vista que o sólido final, após a análise termogravimétrica, mantém sua propriedade magnética, ao contrário do sólido MAGMW7 isolado.

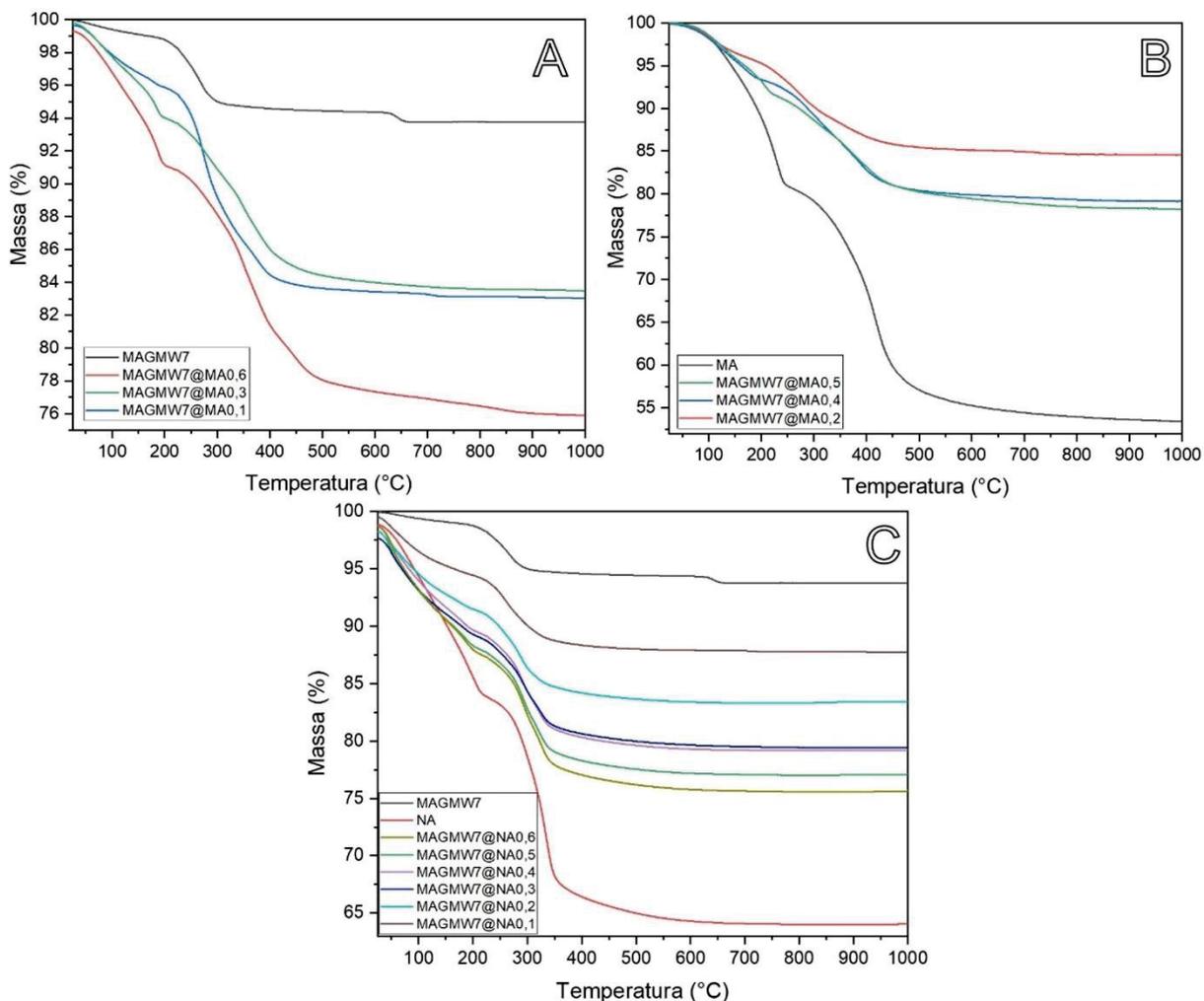


Figura 45. Gráficos de ATG dos sólidos contendo HDL de MA (A e B) e de NA (C).

Quando se realiza a relação de perda de massa com a quantidade de HDL teórica empregada (**Tabela 9**), considerando como a fase hematita como sólido final resultante do processo de oxidação da magnetita, observa-se a média global de perda de massa experimental de 12,6% em relação a perda de massa teórica calculada (considerando as porcentagens de perda de massa total para cada experimento na análise de ATG), com desvio padrão de 2,3%. Portanto, são valores considerados praticamente constantes, indicando que este erro relativo pode estar relacionado ao núcleo magnetita (atribuída a fase do material) tanto para o *core@shell* contendo HDL de magnésio quanto para HDL de níquel, uma vez que a fase hematita foi a considerada nos cálculos.

Além disso, esses valores sugerem que a razão experimental HDL/magnetita do sólido *core@shell* obtido deve ser muito semelhante a teórica obtida.

Tabela 9. Relação de perda de massa com a razão teórica HDL/magnetita a partir dos dados do ATG.

<i>core@shell</i>	HDL/magnetita ¹	m_{ft} (g) ²	m_{fe} (g) ³	erro relativo (%)
Mg₃Al	0,1	0,0169	0,0144	14,8
	0,2	0,0192	0,0170	11,3
	0,3	0,0110	0,0100	9,9
	0,4	0,0153	0,0135	11,7
	0,5	0,0154	0,0138	10,2
	0,6	0,0101	0,0090	11,0
Ni₃Al	0,1	0,0141	0,0128	9,2
	0,2	0,0118	0,0102	13,6
	0,3	0,0153	0,0129	15,7
	0,4	0,0119	0,0102	14,3
	0,5	0,0110	0,0094	14,7
	0,6	0,0106	0,0090	15,1
Média				12,6 ± 2,3

¹Razão de quantidade de matéria teórica HDL/magnetita. ²Massa final teórica considerando a razão HDL/magnetita. ³Massa final experimental.

Somente alguns dos sólidos preparados foram também caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão, por uma questão de disponibilidade do equipamento, conforme mostra a **Figura 46**.

A **Figura 46 A** exibe a imagem de MET do sólido MAGMW7@MA0,6, cujo arranjo dos sólidos magnético/lamelar se dá semelhante ao obtido para o sólido MAGMW7@MA, discutido anteriormente. É possível observar que as esferas magnéticas estão aglomeradas e, aparentemente, são mantidas coesas pelo crescimento do sólido lamelar entre elas, onde são acomodadas sob uma espécie de aprisionamento.

As imagens apresentadas na **Figura 46**, de **B a F**, representam os sólidos híbridos com HDL de Ni₃Al, nas proporções 0,1, 0,3 a 0,6, respectivamente. É notável a diferença na forma de crescimento do HDL em relação a superfície do sólido quando comparados àquele com HDL de magnésio e alumínio, estando esses, portanto, mais coerentes ao que se espera de um sólido *core@shell*, pelo recobrimento de partículas magnéticas pelo HDL de modo individual [65,66,108–111,185–187].

Observa-se também que, assim como para a outra composição do sólido lamelar, o HDL tende a formar partículas separadas das esferas, sendo observado em todas as proporções, entretanto esse evento é atenuado com o aumento dessa proporção.

Para os sólidos de HDL de níquel-alumínio (**Figura 46, B a F**), as imagens sugerem boa interação dos precursores do sólido lamelar com a superfície da magnetita, com destaque ao metal Ni^{2+} , com camada de aproximadamente 20 nm.

Tendo em vista a facilidade na obtenção de sólidos de ferritas de NiFe_2O_4 , por diferentes rotas [188–193], uma hipótese para justificar o observado é o possível favorecimento e espontaneidade da coordenação Ni-O-Fe, seguida da consequente formação de uma camada de níquel na superfície da magnetita, podendo assumir um ambiente coordenativo que pode se assemelhar ao da ferrita níquel-ferro, não sendo apenas uma interação eletrostática como a qual sugere a imagem para o sólido contendo HDL de magnésio-alumínio (**Figura 46 A**). Posterior a esse evento, esses íons de níquel podem servir como espécies de sementes para a nucleação do HDL e crescimento de partícula. Para investigar a hipótese levantada, será necessário o estudo da superfície desta composição de *core@shell*, com baixa quantidade do material lamelar (0,1 ou 0,2), por exemplo, por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Esses estudos não foram feitos neste trabalho.

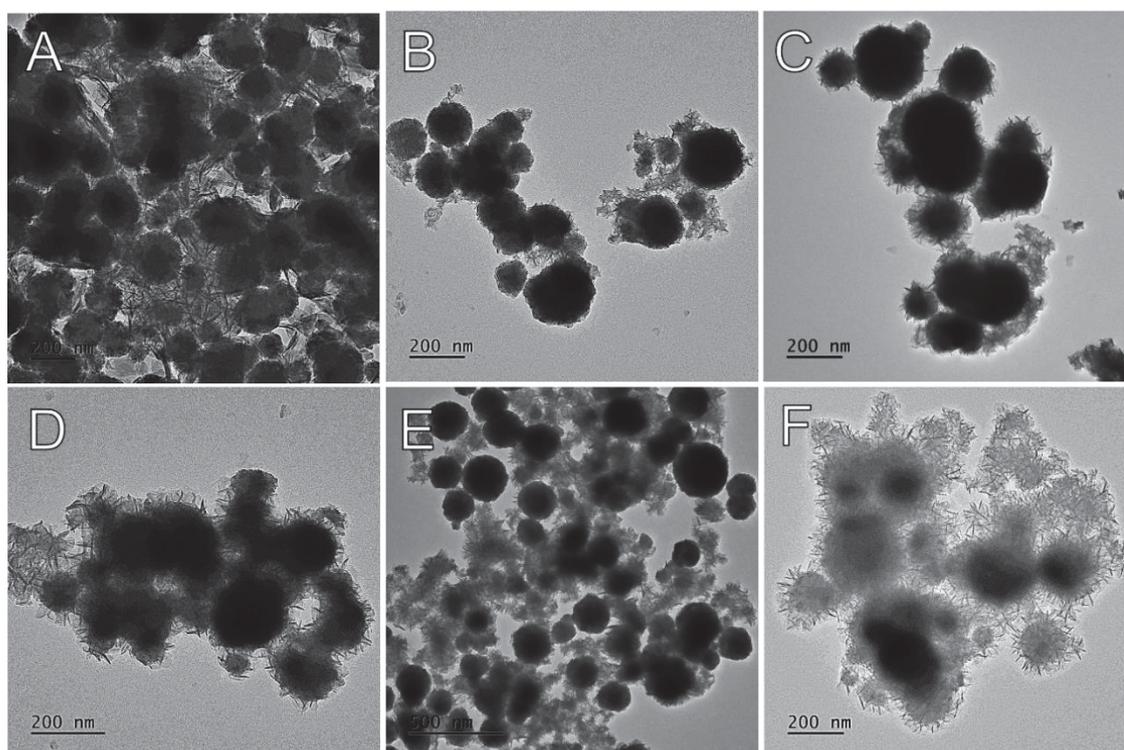


Figura 46. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão os sólidos MAGMW7@MA0,6 (A), MAGMW7@NA0,1 (B), MAGMW7@NA0,3 (C) e MAGMW7@NA0,4 ao 0,6 (D, E e F, respectivamente).

Os sólidos MAGMW7@MA0,1, MAGMW7@MA0,3, MAGMW7@MA0,6, MAGMW7@NA0,2, MAGMW7@NA0,4 e MAGMW7@NA0,6, foram também analisados por MEV (**Figura 47**).

Nota-se nos sólidos contendo MA (**Figura 47, A, B e C**) que, quando se tem a menor proporção de MA/MAGMW (**A**), observa-se a presença da baixa quantidade do material lamelar, ao passo que ao aumentá-la para 0,3 (**B**) e 0,6 (**C**), amplia-se a quantidade do material lamelar presente, como esperado. Além disso, tal observação pode sugerir que a interação eletrostática atua como força motriz no aprisionamento das esferas magnéticas pelo HDL, principalmente entre as cargas positivas centradas nos íons Al^{3+} no HDL e com as cargas negativas oriundas dos átomos de oxigênio insaturados, sendo de fato retidas quando se utiliza a maior proporção de 0,6.

Diferente dos sólidos *core@shell* com MA, para os sólidos contendo o HDL de níquel - NA (**Figura 47 D, E e F**), é possível observar a presença do sólido lamelar NA desde a imagem de MEV da menor proporção 0,2 (**Figura 47 D**), sendo que a camada de HDL cresce ao se aumentar a proporção, como se observa nas proporções 0,4 (**E**) e 0,6 (**F**). Tal observação corrobora a hipótese proposta na discussão das imagens de MET, com a presença íons de Ni^{2+} atuando como sementes, direcionando o crescimento do HDL.

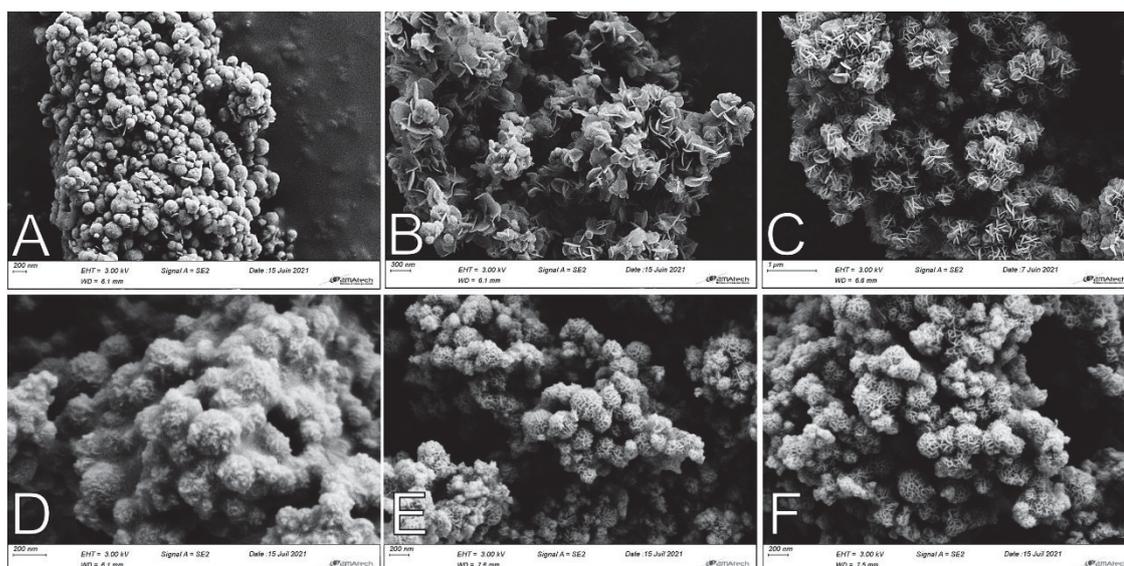


Figura 47. Imagens de MEV dos sólidos MAGMW7@MA0,1, MAGMW7@MA0,3 e MAGMW7@MA0,6 (A, B e C, respectivamente) e MAGMW7@NA0,2, MAGMW7@NA0,4 e MAGMW7@NA0,6 (D, E e F, respectivamente).

As imagens MET e MEV sugerem a preparação dos sólidos do tipo *core@shell* de magnetita MAGMW7 com HDL de MA e NA. Empregando a proporção obtida no cálculo realizado e duas composições diferentes de HDL, observou-se dois modos de “encapsulamento” da magnetita.

Preferencialmente os resultados sugerem que o HDL de níquel aparenta ter eventos de nucleação e crescimento de partícula sobre a superfície da magnetita. Em contrapartida, o

sólido de magnésio parece crescer de maneira independente à superfície do óxido de ferro, formando espécies de espaços que, por interação eletrostática, aprisionam as partículas magnéticas, conforme se propõe na **Figura 48**. Além disso, observa-se também o crescimento do sólido lamelar, tanto sobre a superfície da magnetita quanto de forma isolada, independente da proporção e composição utilizada do sólido lamelar.

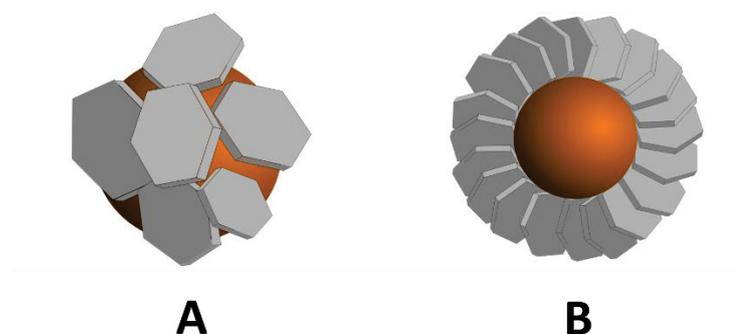


Figura 48. Representação dos diferentes modos de interação observados para as composições de HDL utilizadas na obtenção do *core@shell*; A) MAGMW7@MA e B) MAGMW7@NA.

Na sequência, realizou-se a análise de DRX-AT de ambos os sólidos *core@shell* com MA e com NA, preparados nas proporções 0,3 e 0,6 (**Figura 49**).

Na **Figura 49** pode ser observado o aumento da estabilidade térmica até 650 °C da fase magnetita nos sólidos *core@shell* frente a oxidação à hematita, independentemente da proporção estudada HDL/MAG, sendo que para a magnetita pura, a estabilidade se dava até 500 °C, conforme discutido anteriormente. Além disso, o perfil de difração da magnetita se mantém até 1000 °C, para os sólidos MAGMW7@MA0,6, MAGMW7@NA0,3 e MAGMW7@NA0,6 (**Figura 49, B, C e D**, respectivamente), podendo estar relacionado a maior presença de HDL (proporção 0,6) nestes sólidos, porém também possivelmente se relacionar com a forma com a qual o sólido lamelar interage com a partícula de magnetita, na qual no sólido híbrido com HDL de NA se tem uma interação mais eficiente, podendo justificar o porquê do sólido MAGMW7@NA0,3 ter o perfil da magnetita preservado até maiores temperaturas enquanto que para o sólido MAGMW7@MA0,3 isso não é observado.

Como consequência da preservação do perfil cristalino da magnetita em todos os sólidos, esses sólidos apresentaram propriedade magnética mantida mesmo após o tratamento térmico a 1000 °C, fato esse inusitado. Tal fato pode ser justificado pela possibilidade de formação de ligações químicas entre os óxidos dos metais, oriundos da decomposição dos sólidos HDL a alta temperatura, com a estrutura da magnetita, levando a formação de uma camada protetiva, evitando a completa oxidação dos íons de ferro(II) e

consequente mudanças estruturais na magnetita, preservando suas propriedades e fase cristalina [160].

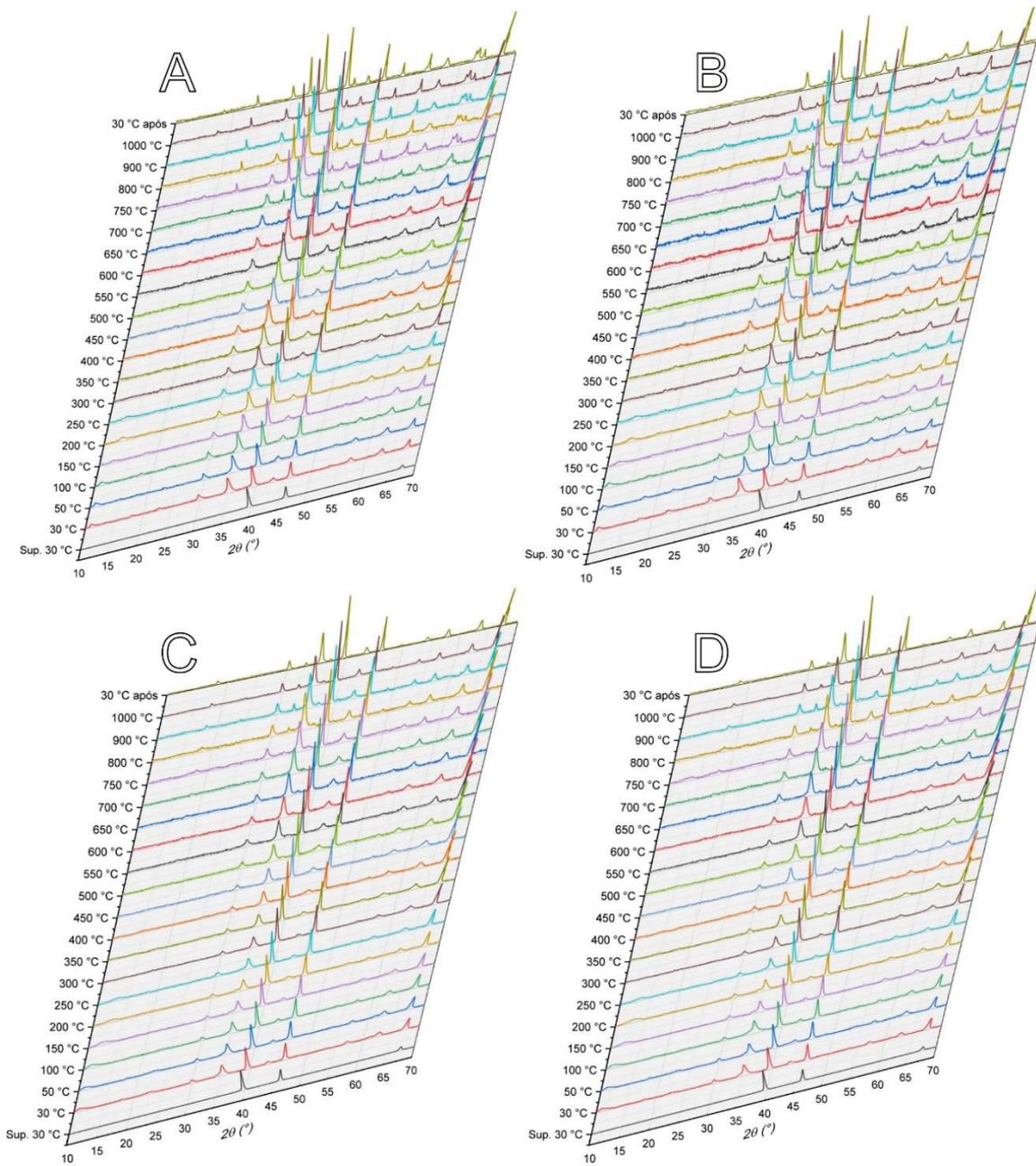


Figura 49. Difratogramas de raios X a alta temperatura realizadas para os sólidos (A) MAGMW7@MA0,3 (A), MAGMW7@MA0,6 (B), MAGMW7@NA0,3 (C) e MAGMW7@NA0,6 (D).

Com base nos resultados das análises realizadas, decidiu-se escolher uma proporção de HDL/MAG para cada composição de HDL, sendo os seguintes sólidos selecionados: MAGMW7@MA0,6 e MAGMW7@NA0,4.

A proporção indicada para o sólido *core@shell* contendo MA foi selecionada porque as análises realizadas, como a microscopia eletrônica varredura (MEV), sugerem que as partículas de magnetita se encontram, em sua maioria, recobertas pelo HDL de Mg₃Al, mesmo que a interação dos dois sólidos possa ser apenas física. Por outro lado, o sólido MAGMW7@NA0,4 foi selecionado em função, principalmente, das análises de MET, MEV e DRX. As duas primeiras técnicas sugerem a interação adequada dos dois sólidos utilizados, com morfologia de um *core@shell* esperado. Além disso, como em todas as proporções foram também observadas partículas do sólido lamelar em separado das partículas magnéticas, esta é a condição de proporção com quantidade mínima do HDL de Ni₃Al detectável pela técnica de DRX, entre os sólidos híbridos preparados para essa composição, podendo permitir minimizar o aparecimento dessas partículas de HDL isoladas, além do acessível e rápido monitoramento da presença do HDL em sínteses futuras dos sólidos híbridos.

Portanto, seguiu-se com as caracterizações texturais e de porosidade por BET para os sólidos MA, MAGMW7@MA0,6, NA e MAGNW7@NA0,4 (**Figura 50, A, B, e C**, respectivamente).

Para todos os sólidos são observados isoterms do tipo IV com histerese do tipo H3, sugerindo que os sólidos preparados, tanto HDL quanto os sólidos *core@shell*, apresentam mesoporos de tipo fenda, sendo o mesmo observado para sólidos semelhantes na literatura [66].

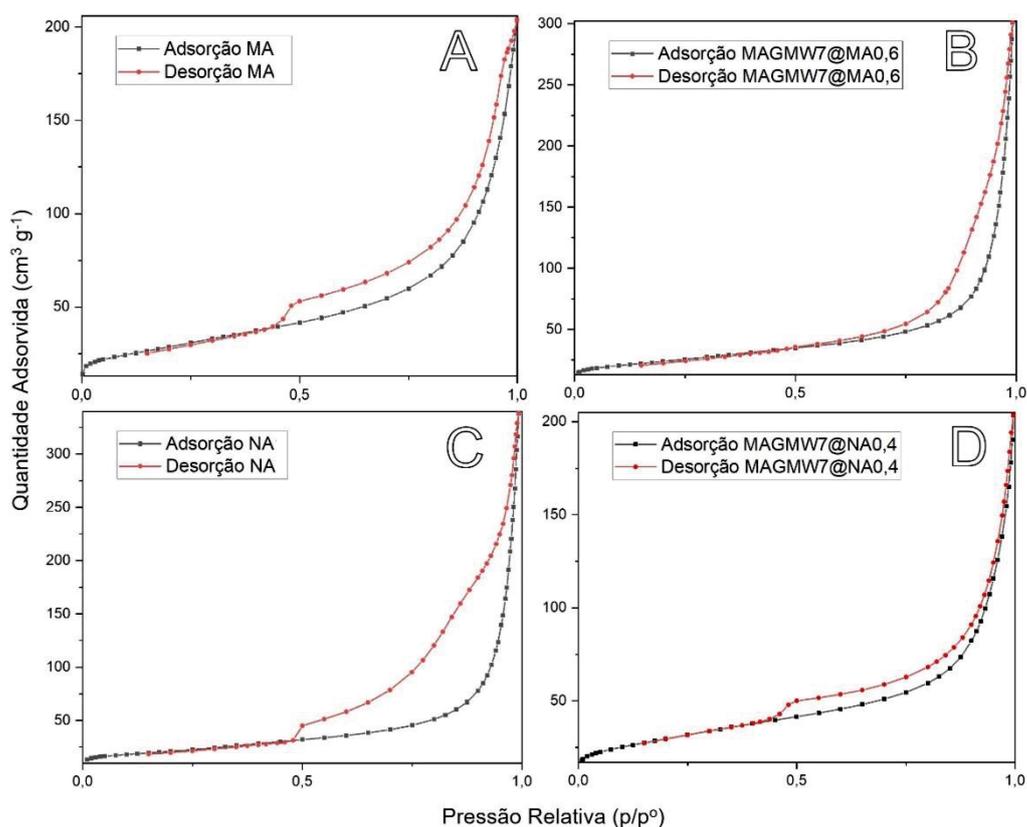


Figura 50. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para os sólidos MAGMW7@MA0,6 e MAGMW7@NA0,4, além dos sólidos MA e NA.

Os valores de área superficial, volume e tamanho de poros são reportados na **Tabela 10**. Esses parâmetros são coerentes com aqueles reportados na literatura para os sólidos com esse tipo de morfologia [65,66,110,194].

Os sólidos *core@shell* apresentam maior área superficial e volume de poros quando se compara a magnetita MAGMW7 sozinha, sendo esse fato, provavelmente, em decorrência da presença de partículas pequenas de HDL [194].

Contudo, observa-se maior área superficial para o sólido MAGMW7@NA0,4 se comparado ao sólido MAGMW7@MA0,6. Provavelmente, esse fato está relacionado ao tamanho e forma de interação das partículas de HDL de NA com a magnetita e considerando que essas partículas são menores que as de MA nos sólidos *core@shell* [65,110]. A interação observada se dá pelo crescimento do HDL de níquel perpendicular a superfície da magnetita, isso pode expor mais as partículas, levando ao aumento de área superficial observado, principalmente considerando que na forma isolada o HDL tende a aglomerar. Por outro lado, o sólido *core@shell* contendo o sólido lamelar de magnésio interage de forma eletrostática com a superfície da magnetita, favorecendo oclusão da superfície do HDL, levando a redução

da área superficial deste quando o sólido é combinado na morfologia *core@shell* com a magnetita.

Tabela 10. Resultados obtidos da análise de BET para os sólidos MAGMW7, MA, NA, MAGMW7@MA0,6 e MAGMW7@NA0,4.

Sólido	Área superficial (m ² ·g ⁻¹)	Tamanho de poro (nm)	Volume de poro (cm ³ ·g ⁻¹)
MAGMW7	45,57	13,03	0,14
MA	101,63	12,40	0,31
MAGMW7@MA0,6	84,46	22,04	0,46
NA	75,58	27,67	0,52
MAGMW7@NA0,4	103,50	12,17	0,31

A **Figura 51** apresenta os gráficos da diferencial de distribuição de tamanho de poros *versus* o tamanho de poro, calculados pelo método Barrett–Joyner–Halenda (BJH) [195].

Para a magnetita (**Figura 51 A**), observou-se uma distribuição uniforme de poros, predominante em 2,08 nm, mas com a faixa de distribuição se estendendo a 20 nm, característico de um material mesoporoso, conforme observado por BET. Este perfil também foi observado nos demais sólidos.

Quando se compara o sólido MA e o sólido M@MA, **Figura 51 B e C**, respectivamente, nota-se o aumento na faixa de distribuição de poros para o sólido M@MA, principalmente como decorrência do arranjo do HDL em torno da partícula magnética, o que também gerou a distribuição heterogênea no tamanho de poros.

O contrário do observado para os sólidos contendo MA foi obtido para os sólidos contendo o HDL de níquel NA e M@Ni, **Figura 51 D e E**, respectivamente. Na ausência da partícula magnética o sólido lamelar apresentou uma distribuição heterogênea do tamanho de poros de 5 a 150 nm, com um máximo próximo a 48 nm.

Entretanto, o sólido obtido após a interação da magnetita com o HDL de níquel (**Figura 51 D**) apresentou uma faixa de 3 a 50 nm, aproximadamente. O arranjo do sólido lamelar se deu de forma mais orientada e homogênea, conclusão sugerida pela faixa de distribuição de poros mais restrita em comparação ao sólido MA e pelas imagens de TEM (**Figura 46**).

De modo geral, os resultados obtidos a partir dos cálculos de BJH (**Figura 51**) e aqueles dos volumes de poro, obtidos a partir do método BET (**Tabela 10**), sugerem que o sólido *core@shell* contendo o HDL de magnésio apresenta maior porosidade, com uma faixa maior de tamanho e volume de poros, o que pode levar a imobilização dos complexos

metaloporfirínicos no interior destes e favorecer o maior contato entre o complexo e os substratos nas investigações catalíticas deste trabalho.

Embora o sólido M@NA apresente porosidade na faixa de mesoporos, os resultados do BJH sugerem que esses poros sejam menores ou estejam mais obstruídos do que o sólido M@MA, podendo ocasionar uma menor interação catalisador-substrato e reduzir o rendimento das reações catalíticas quanto este sólido for investigado.

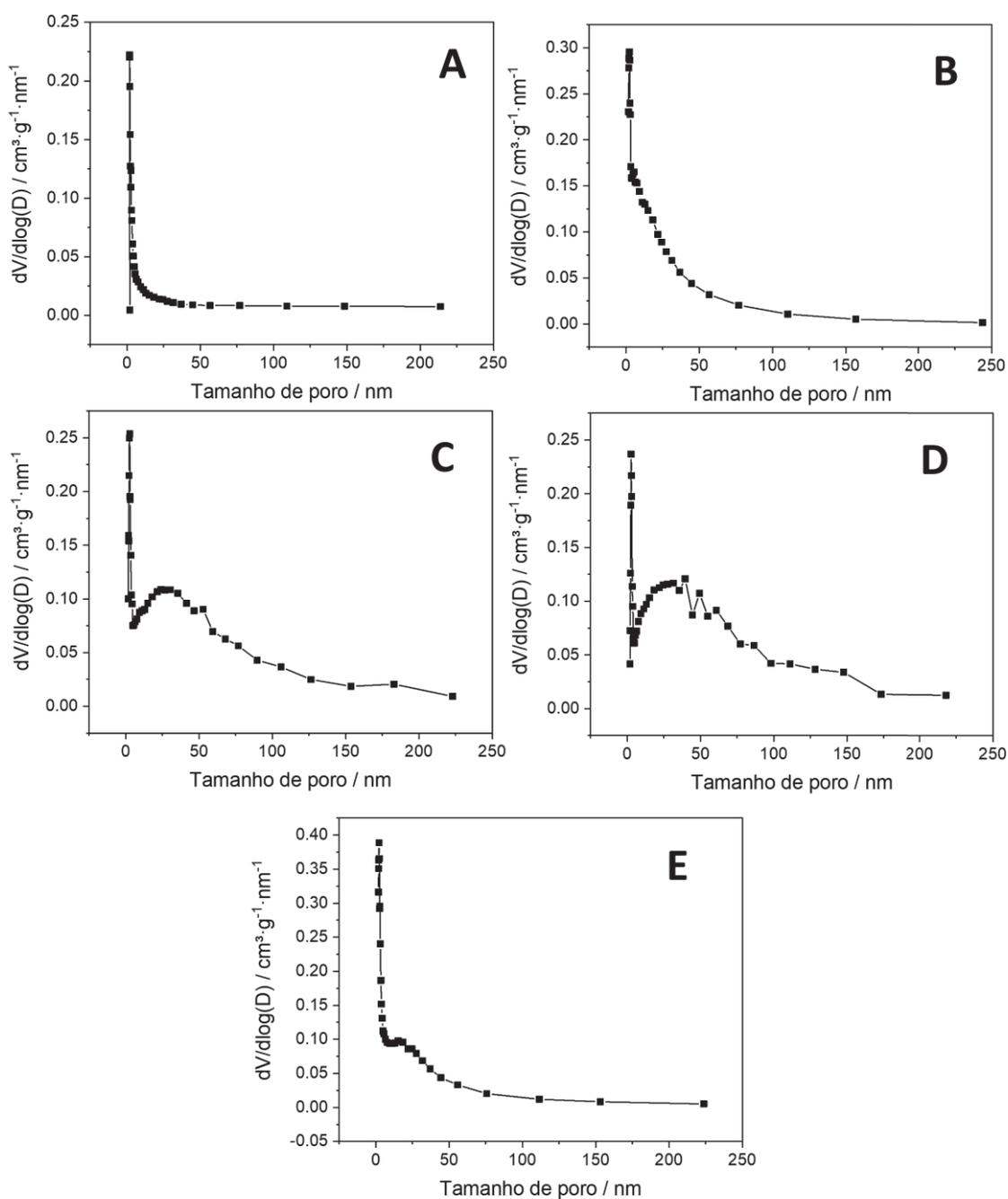


Figura 51. Gráficos da diferencial de distribuição de tamanho de poros para os sólidos preparados: A) MAGMW7, B) MA, C) M@MA, D) NA e E) M@NA.

Realizou-se a análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) para os sólidos MAGMW7@MA0,6 e MAGMW7@NA0,4, bem como dos respectivos precursores MAGMW7, MA e NA, sendo os espectros representados na **Figura 52**.

O espectro dos sólidos contendo HDL apresentam bandas pronunciadas e alargadas na região de 3600 a 3200 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento da ligação O-H, em decorrência principal da estrutura do HDL, bem como de moléculas de água que estão adsorvidas em suas lamelas, tal como sugerido a banda na região de 1650 cm^{-1} , que pode ser referenciada ao modo de deformação da molécula de água [124]. Além disso, os espectros apresentam banda na região de 1368 cm^{-1} que pode ser atribuída ao modo assimétrico de vibração ν_3 da molécula CO_3^{2-} , corroborando ao observado na difração de raios X desses compostos (**Figura 44**). As bandas atribuídas aos modos vibracionais da ligação M-O-M são esperadas abaixo de 700 cm^{-1} , sendo a banda na região de 400 atribuída as ligações metais (Mg/Ni/Al) coordenados octaedricamente aos átomos de oxigênio (M-O_6). Entretanto, fica clara a presença das bandas relacionadas a vibração da ligação Fe-O nos compostos *core@shell*, em 628 e 580 cm^{-1} , sugerindo a presença dos dois materiais nos sólidos finais obtidos [65,110,124].

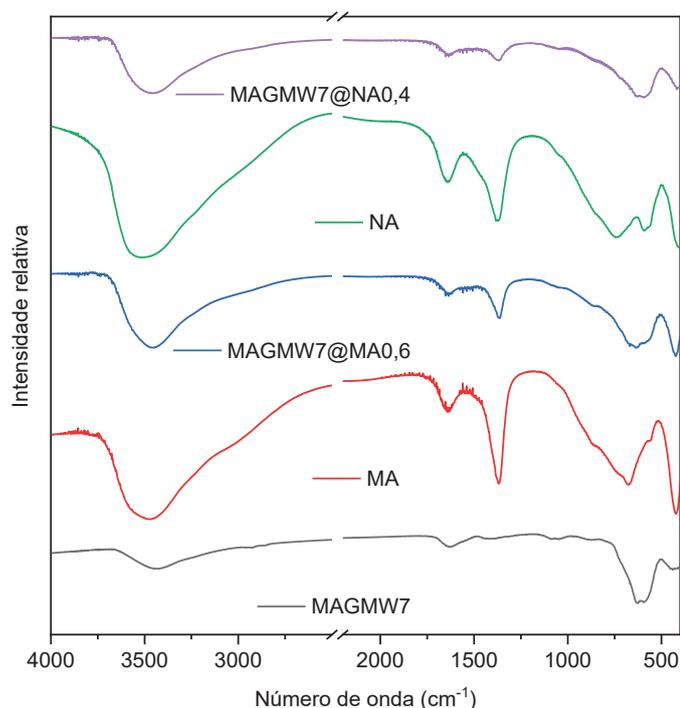


Figura 52. Espectros na região do infravermelho para os sólidos *core@shell* escolhidos da rota investigada, bem como dos sólidos lamelares e magnetita isolados.

O método proposto aqui se mostrou promissor no preparo dos sólidos *core@shell* de HDL de composição de magnésio ou níquel e alumínio desejados, levando a resultados satisfatórios. Com isso, decidiu-se estender o mesmo método adotado para o preparo dos sólidos MAGMW7@MA0,6 e MAGMW7@NA0,4, utilizando-se da mesma magnetita empregada nessas sínteses, para o preparo de *core@shell* com outras composições do sólido lamelar, além disso, avaliou-se outras rotas, sendo os resultados reportados no **Anexo III ao V**.

Para fins de simplificação, os sólidos MAGMW7@MA0,6 e MAGMW7@NA0,4 serão, a partir daqui, referidos como M@Mg e M@Ni, respectivamente.

4.2.3 Imobilização de metaloporfirinas nos sólidos selecionados

Na sequência do trabalho, os sólidos híbridos com estrutura *core@shell* foram utilizados como sólidos suporte para a imobilização dos complexos metaloporfirínicos MnP, ZnP, MgP e FeP, (como representado na **Figura 53**), conforme a experiência prévia do grupo na preparação de compostos catalíticos baseados na imobilização de metaloporfirinas em diferentes suportes inorgânicos, dentre eles os magnéticos e os lamelares [35,60,63].

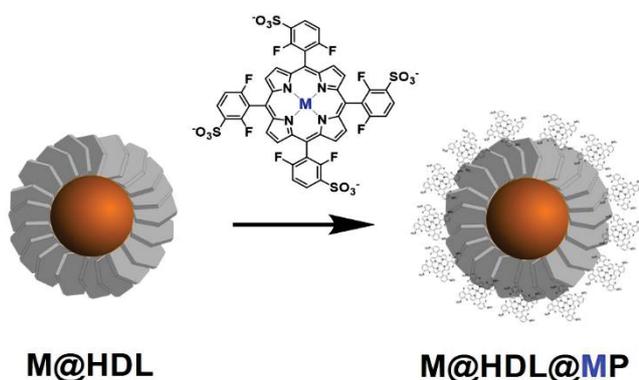


Figura 53. Esquema representativo da imobilização de MP nos sólidos *core@shell*.

No método adotado nessa parte do trabalho, utilizou-se a quantidade de 1×10^{-6} mol de uma MP (aproximadamente 1 mg) para cerca de 100 mg do sólido suporte desejado. Nessa condição não se espera a intercalação do catalisador na estrutura do sólido lamelar [196]. Para se favorecer a intercalação, dever-se-ia favorecer procedimentos físicos para ampliação do espaçamento lamelar, tal como por inserção/intercalação de contra-ânions maiores [197]. Todavia, esperava-se a imobilização dos complexos por adsorção na superfície das lamelas HDL do sólido *core@shell*, principalmente por interação eletrostática, tendo em vista que as MP utilizadas têm quatro cargas negativas em suas estruturas, devido a presença dos grupamentos sulfonatos, ao passo que os HDL apresentam cargas positivas residuais em

suas lamelas, como decorrência da presença de íons metálicos em diferentes estados de oxidação (2+ e 3+) [198,199].

Os sólidos após o processo de imobilização serão chamados de M@Mg@MP ou M@Ni@MP, onde MP = MnP ou FeP ou ZnP ou MgP.

Ao final do tempo pré-estabelecido de 5 h de reação, o sobrenadante da reação de imobilização foi analisado por UVVIS para a quantificação indireta da quantidade de complexo imobilizado no suporte, baseado no prévio conhecimento dos valores de absorvidade molares de cada complexo no solvente da reação de imobilização. Os valores referentes a porcentagem de imobilização dos complexos, bem como de *loading*, isto é, a quantidade de matéria de MP por massa (grama) do sólido suporte ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), são apresentados na **Tabela 11**.

De maneira geral, são observados valores próximos a 100% de porcentagem de imobilização para todos os sólidos. Essa média já era esperada tendo em vista a pequena quantidade de catalisador empregada frente a grande quantidade de sólido suporte usado na imobilização.

Tabela 11. Valores de porcentagem e loading obtidos na imobilização dos diferentes complexos nos sólidos *core@shell* selecionados.

Sólido	Imobilização (%) / <i>loading</i> ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)			
	MnP	FeP	ZnP	MgP
M@Mg@MP	98,8/1,12x10 ⁻⁵	100/1,05x10 ⁻⁵	100/1,04x10 ⁻⁵	96,4/9,56x10 ⁻⁶
M@Ni@MP	99,1/9,223x10 ⁻⁶	100/1,12x10 ⁻⁵	100/1,06 x10 ⁻⁵	98,2/1,02 x10 ⁻⁵

Os difratogramas de raios X dos sólidos contendo os catalisadores MP imobilizados são apresentados na **Figura 54**.

Não são observadas alterações no perfil de difração dos sólidos após a imobilização das diferentes espécies metaloporfirínicas, o que pode estar relacionado a boa estabilidade da estrutura *core@shell* preparada, bem como a ocorrência de adsorção superficial das diferentes MPs e não substituição das moléculas de CO₃²⁻ intercaladas [62].

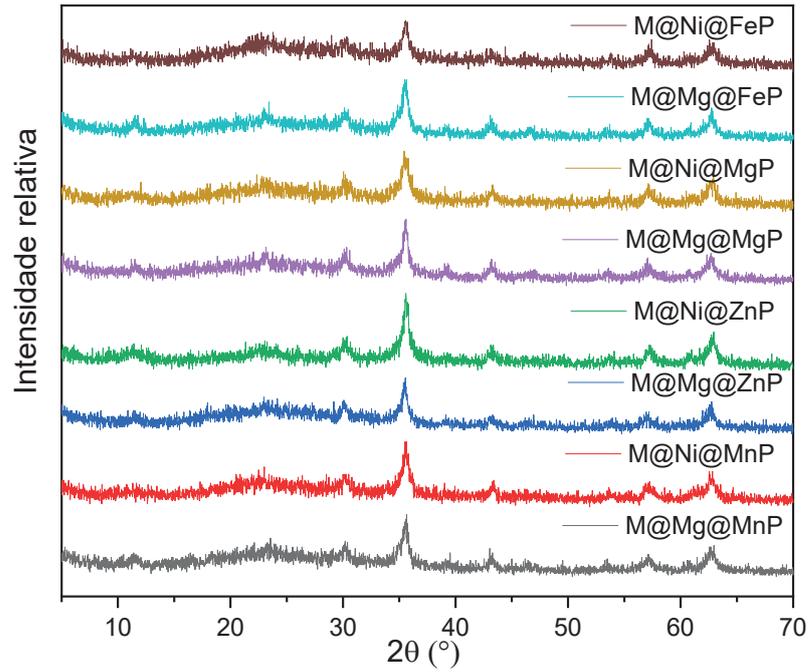


Figura 54. Difratogramas de raios X dos sólidos obtidos após a imobilização das diferentes metaloporfirinas.

Realizou-se análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para os sólidos oriundos da imobilização das MPs. Os espectros são exibidos na **Figura 55**.

Assim como a técnica de DRX, não foi possível observar alterações no perfil de absorção quando se compara os sólidos antecessores à imobilização com aqueles obtidos após o processo, dada a pequena quantidade do catalisador utilizada, portanto, não se tem intensidade suficiente, tampouco definição de bandas de absorção que possam ser atribuídas aos complexos MP [58,60,63,180,200].

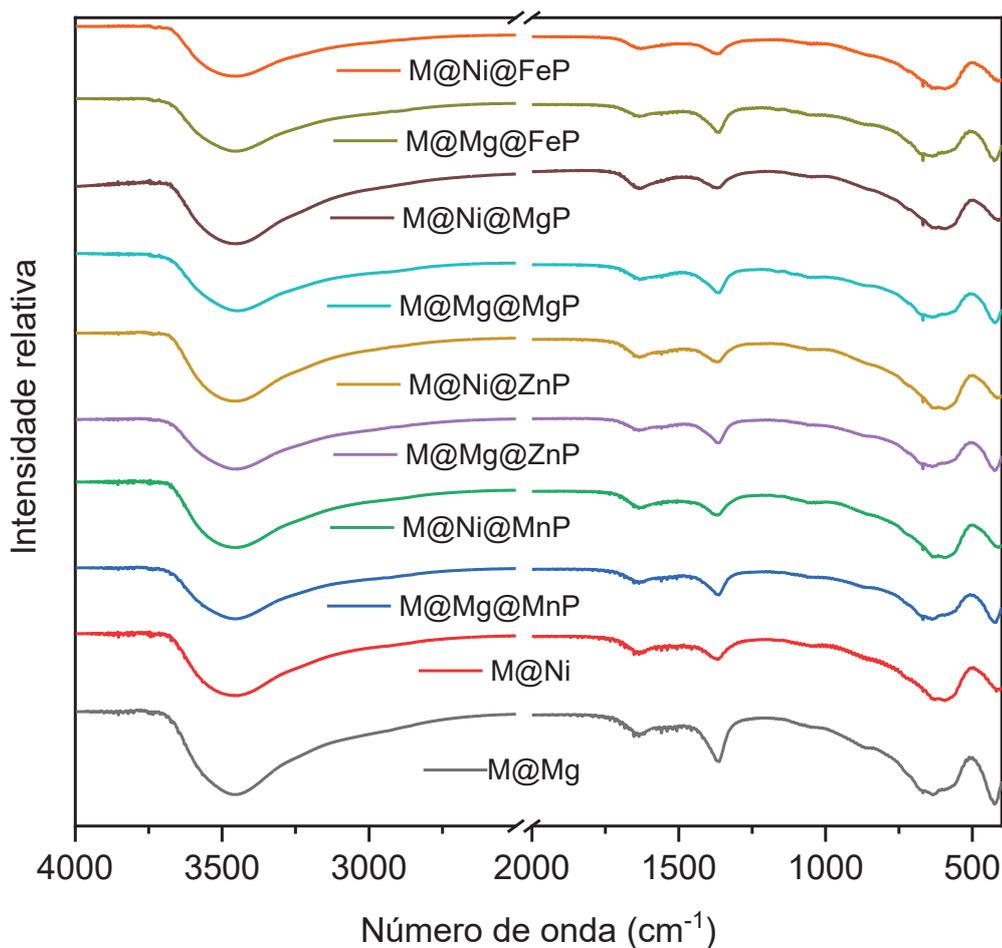


Figura 55. Espectros de FTIR dos sólidos obtidos após a imobilização das diferentes metaloporfirinas.

Foram feitas tentativas de se caracterizar esses sólidos contendo MP imobilizada por UVVIS de reflectância difusa, a fim de se observar a banda *Soret* [58,60,63]. Entretanto, não foi possível observar as bandas da MP em função da absorção do sólido na região do ultravioleta e visível, sobrepondo-se às bandas do complexo. Por esse motivo, os resultados dessas análises não foram apresentados nesta tese.

Após caracterização os sólidos foram posteriormente explorados como catalisadores em diferentes tipos de reações únicas para posterior estudo da viabilização do emprego em reações sequencial.

CAPÍTULO III

4.3 CATÁLISE

Os sólidos *core@shell* M@Mg e M@Ni contendo as MPs FeP, MnP, ZnP e MgP foram investigados e avaliados em diferentes reações de catálise, como oxidação do cicloexano, cicloocteno e estireno, além da condensação de epóxidos e CO₂ para formação de carbonato cíclicos e na reação fotoassistida de redução da água para formação do gás hidrogênio.

4.3.1 Oxidação do cicloocteno

A investigação da atividade catalítica dos sólidos preparados foi conduzida na epoxidação do cicloocteno, **Figura 56**. Usualmente se investiga o potencial da atividade catalítica de candidatos a catalisador nesse tipo de reação, pela oxidação facilitada do substrato frente a alcanos lineares ou cíclicos, os quais demandam de maior energia para a quebra da ligação C-H, além da formação de um único produto de reação nas condições utilizadas, o ciclooctenóxido [35,201].

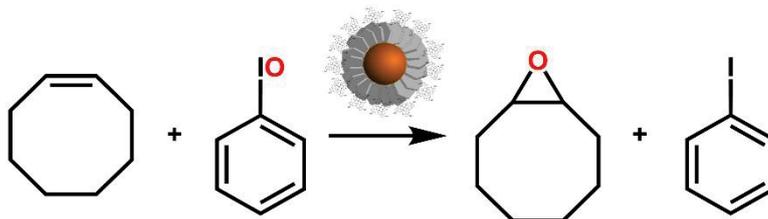


Figura 56. Representação esquemática da reação de oxidação do cicloocteno na presença do oxidante PhIO.

Os resultados para a reação de oxidação do cicloocteno ao epóxido são reportados na **Tabela 12** e graficamente na **Figura 57**.

No processo de epoxidação do cicloocteno primeiramente foi avaliada a condição na ausência de quaisquer possíveis catalisadores, seja MP ou sólido suporte, mas contendo o oxidante PhIO. Sob essa condição (reação 1), o rendimento observado para o produto ciclooctenóxido foi de apenas 2,53%, sugerindo que, embora seja um substrato de oxidação mais facilitada frente a alcanos, por exemplo, o cicloocteno ainda demanda condições adequadas e agentes facilitadores para que se tenha um rendimento considerável.

Para as reações realizadas com os componentes dos sólidos *core@shell*, (magnetita ou os HDL) bem como os próprios sólidos *core@shell* de magnésio e de níquel (reações 2-6), observa-se que cada componente leva a um pequeno rendimento de epóxido, por exemplo

de 20,22% (para a magnetita, reação 2), 29,03% (HDL de magnésio, reação 3) e 16,70%, e para o HDL de níquel; sendo esses valores similares aos reportados na literatura quando estruturas como essas são avaliadas como catalisadores nessa reação [35,112,114,202].

O melhor desempenho obtido para o HDL de magnésio se comparado ao de níquel pode ser uma consequência da sua maior área superficial, tornando-o melhor catalisador nesse processo.

Quando os sólidos contendo HDL e magnetita combinados (reação 5 e 6), foram utilizados como catalisadores, um decréscimo significativo no rendimento foi observado para os sólidos M@Mg (1,70%, reação 5) e M@Ni (3,68%, reação 6), podendo-se inferir que ao se combinar ambos os sólidos, magnetita e lamelar, na estrutura *core@shell*, pode-se ter um arranjo no qual se ocasiona a oclusão dos sítios catalíticos pelo material lamelar. Provavelmente estes sítios, antes disponíveis nos componentes isolados, podem ter sido utilizados como pontos para a interação entre ambos os materiais, justificando o decréscimo observado para ambos os *core@shell*.

Tabela 12. Catálise da oxidação do cicloocteno ao ciclooctenóxido com oxidante iodosilbenzeno¹ catalisada pelos sólidos preparados assim como reações controle.

Reação	Catalisador	Ciclooctenóxido / rendimento (%) ²
1	Sem catalisador ³	2,53 ± 0,43
2	MAGMW7 ³	20,22 ± 6,32
3	Mg ₃ Al-HDL ³	29,03 ± 0,88
4	Ni ₃ Al-HDL ³	16,70 ± 0,29
5	MAG@Mg ³	1,70 ± 0,23
6	MAG@Ni ³	3,68 ± 0,35
7	FeP ⁴	84,24 ± 7,71
8	MnP ⁴	41,90 ± 1,22
9	ZnP ⁴	41,19 ± 6,99
10	MgP ⁴	22,59 ± 1,79
11	M@Mg@FeP	79,96 ± 1,34
12	M@Ni@FeP	67,08 ± 2,06
13	M@Mg@MnP	81,88 ± 0,004
14	M@Ni@MnP	74,74 ± 0,02
15	M@Mg@ZnP	19,09 ± 0,56
16	M@Ni@ZnP	6,08 ± 0,733
17	M@Mg@MgP	1,87 ± 0,225
18	M@Ni@MgP	2,12 ± 0,15

¹Condições da reação: catalisador/oxidante/substrato (1:20:2000), em atmosfera de argônio e agitação magnética, solvente acetonitrila, ausência de luz, por 1 h. ²Rendimento baseado na quantidade de iodosilbenzeno utilizada. ³Reações controle. ⁴Catálise sistema homogêneo.

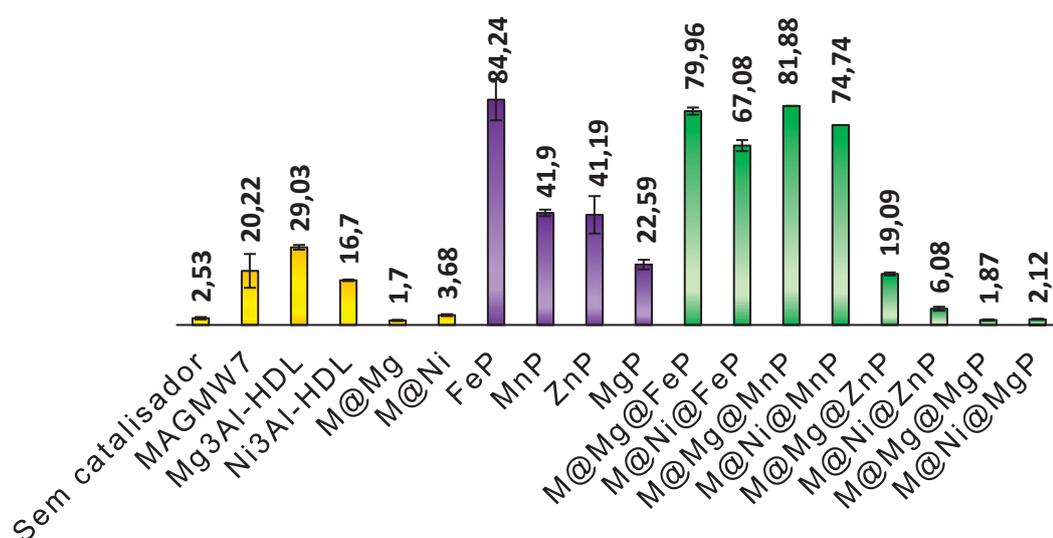


Figura 57. Representação gráfica dos resultados da reação de oxidação do cicloocteno apresentados na **Tabela 12**.

Nas reações realizadas em meio homogêneo, considerando as quatro metaloporfirinas preparadas neste trabalho (reações 7-10), nota-se a seguinte ordem decrescente de desempenho catalítico: FeP (84,24%), MnP (41,90%), ZnP (41,19%) e MgP (22,59%). Os melhores desempenhos são esperados para as metaloporfirinas FeP e MnP, como consequência da formação da espécie intermediária de alta valência (**Figura 3**), levando ao alto rendimento observado para a FeP [30,43,203], reafirmando a efeito protagonista desta classe de catalisadores em reações de oxidação.

O rendimento modesto de cerca de 42% (reação 8) obtido na reação empregando a MnP (aproximadamente 50% menor que o apresentado pela FeP, reação 7) pode ser uma consequência de dois eventos decorrentes do meio de reação, que podem ocorrer concomitantemente: baixa solubilidade do complexo em acetonitrila, que pode reduzir significativamente a interação entre a MnP, o PhIO e o substrato, diminuindo a formação do intermediário ativo, além de causar também uma redução no contato efetivo catalisador-substrato [62,63,93,112–114]. Além disso, como a reação ocorre em meio homogêneo, reações bimoleculares podem ocorrer, levando a direta inativação do catalisador e discutido previamente [62,63,93,112–114].

Na reação empregando a ZnP (reação 9), observa-se 41,19% de ciclooctenóxido formado, sugerindo que o mecanismo por formação do complexo intermediário hipervalente entre o metal zinco do complexo e iodeto do PhIO pode estar ocorrendo, conforme sugerido por Nam e colaboradores quando investigaram um complexo de zinco na oxidação de olefinas,

como o cicloexeno [204], atuando por via radicalar [205], justificando o rendimento obtido (**Figura 58**).

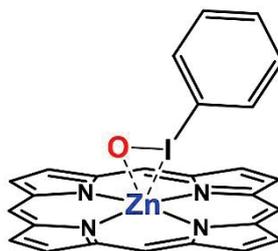


Figura 58. Possível representação do intermediário hipervalente reportado por Nam e colaboradores [204].

Em contrapartida, na reação com MgP (reação 10), obteve-se 22,59% de rendimento de epóxido. Esse resultado indica que o complexo pode estar desempenhando algum papel no processo, tendo em vista apresentar rendimento superior as reações controles. O mecanismo pelo qual o processo pode estar acontecendo pode ser similar ao sugerido para ZnP, principalmente por essas estruturas compartilharem aspectos químicos similares, como estado de oxidação do íon metálico e sua disposição fora do plano do anel porfirínico.

Nas reações empregando o complexo FeP imobilizado nos sólidos *core@shell* de Mg₃Al-HDL (reação 11) e Ni₃Al-HDL (reação 12), foram obtidos, como esperado, resultados similares, mas inferiores ao observado na catálise em meio homogêneo empregando a FeP, visto o catalisador estar imobilizado em um suporte, diminuindo o contato efetivo com o agente oxidante e substrato.

Recentemente, nosso grupo de pesquisa reportou valores semelhantes de rendimento para a oxidação do cicloocteno empregando diferentes FeP imobilizada em diferentes sólidos, como óxido de zinco [206], hidroxissais lamelares [58,113], diferentes aluminossilicatos [207,208].

Quando são comparados os catalisadores M@Mg@FeP (reação 11) e M@Ni@FeP (reação 12), observa-se que o primeiro leva a um resultado catalítico superior em cerca de 16 pontos percentuais.

Quando os sólidos *core@shell* contendo MnP foram avaliados na epoxidação do cicloocteno (reação 13 e 14), rendimentos expressivos de epóxido foram obtidos, para ambas as composições de HDL nos sólidos *core@shell*, superior ao resultado observado para a catálise homogênea com a MnP (reação 8), com valores de rendimentos de 81,88% e 74,74% para os sólidos M@Mg@MnP e M@Ni@MnP, respectivamente. Esses rendimentos em meio heterogêneo sugerem que com a imobilização do complexo nos diferentes suportes as desvantagens da parcial insolubilidade da MnP no meio de reação, efeito decisivo na catálise

homogênea, desaparecem e a MnP atua como catalisador efetivo na reação de epoxidação [62,63,93,112–114].

Para os sólidos *core@shell* contendo os complexos ZnP e MgP (reações 15 a18), observam-se resultados inferiores àqueles em meio homogêneo (reações 9 e 10), sugerindo que ao ser imobilizado os mecanismos que levam as metaloporfirinas a atuarem como catalisadores são em função dos íons metálicos dessas metaloporfirinas e que por sua vez são obstruídos pela interação com o suporte, causando diminuição do grau de liberdade desses complexos quando imobilizados [62,63,93,112–114].

Todavia, como já discutido anteriormente, o provável mecanismo para a ação catalítica dessas MPs se dá pela formação de um intermediário hipervalente [204], os pontos de ancoragem do sólido ao metal do anel porfirínico, podem levar a inibição desse mecanismo, levando ao decréscimo no rendimento das reações de fase heterogênea.

Os menores rendimentos obtidos para os sólidos contendo como suporte do *core@shell* M@Ni, em comparação ao sólido contendo o HDL de magnésio, são inversamente proporcionais a área superficial dos suportes (**Tabela 10**), considerando que o sólido contendo Mg₃Al possui o equivalente a 81,6% da área superficial do sólido M@Ni, sugerindo pouca ou nenhuma influência desta propriedade textural nos resultados.

Por outro lado, embora o sólido M@Ni tenha a maior área superficial, também dispõe de poros com tamanho menor frente ao sólido M@Mg (**Tabela 10**). Como consequência, pode-se favorecer a maior oclusão das espécies MP nos interiores desses poros para o sólido M@Ni, diminuindo-se consideravelmente o contato efetivo desses complexos com os substratos de reação, gerando o menor rendimento observado.

A fim de se avaliar a capacidade de reutilização dos sólidos catalisadores preparados, os sólidos contendo FeP e MnP, cujos resultados de rendimento foram superiores, foram empregados em cinco ciclos de reuso. Os resultados obtidos estão apresentados na **Tabela 13** e graficamente na **Figura 59**.

Os resultados de reuso dos sólidos catalíticos mostraram uma redução no rendimento já no primeiro reuso para todos os catalisadores (**Tabela 13**, reações 19, 24, 29 e 34). Tal fato da redução no rendimento pode estar associada a lixiviação dos complexos dos sólidos suportes após o processo de recuperação empregando ímã e lavagem dos sólidos com acetonitrila para o próximo uso [58,113,206].

Eventualmente, esse processo de lavagem e a possível interação fraca entre o *shell* e o *core*, pode ter proporcionado a perda de partículas do sólido lamelar, no qual se tem a MP imobilizada, atenuando ainda mais na redução da atividade catalítica nos novos ciclos. Entretanto, logo primeiro reuso já foi alcançado um platô de perda deste rendimento.

É importante também notar nos resultados da **Tabela 13** que para todos os catalisadores investigados neste estudo de recuperação e reutilização, os sólidos apresentam

resultados semelhantes do primeiro ao quinto reuso, sugerindo a estabilização dos catalisadores nos suportes e seu potencial para reciclagem após uma primeira lixiviação eventual das metaloporfirinas.

Além disso, observa-se nos resultados da **Tabela 13** que os sólidos cujo suporte *core@shell* apresenta HDL de magnésio/alumínio, acumularam maiores e mais significativas reduções no rendimento do primeiro reuso em relação ao primeiro uso, com valor médio de 42% (43% para M@Mg@FeP e 41% para M@Mg@MnP), frente aos sólidos contendo HDL de níquel-alumínio, média de 29,5% (32% para M@Ni@FeP e 27% para M@Ni@MnP). Essa diferença de rendimento no primeiro reuso desses sólidos de HDL de magnésio em relação ao HDL de níquel pode estar associada diretamente a morfologia e modo de crescimento da partícula de HDL sobre a magnetita.

Tabela 13. Reações de reuso de alguns dos sólidos catalíticos preparados na reação de oxidação do cicloocteno.

Reação	Catalisador	Ciclooctenóxido/ rendimento (%) ²
11	M@Mg@FeP	79,96 ± 1,34
19	1º reuso	45,62 ± 3,08
20	2º reuso	48,55 ± 1,36
21	3º reuso	48,85 ± 0,84
22	4º reuso	43,04 ± 2,03
23	5º reuso	45,65 ± 0,47
12	M@Ni@FeP	67,08 ± 2,06
24	1º reuso	45,54 ± 2,53
25	2º reuso	49,47 ± 2,31
26	3º reuso	42,20 ± 2,99
27	4º reuso	40,46 ± 2,42
28	5º reuso	39,18 ± 2,60
13	M@Mg@MnP	81,88 ± 0,004
29	1º reuso	48,28 ± 1,20
30	2º reuso	56,59 ± 0,08
31	3º reuso	53,76 ± 3,16
32	4º reuso	42,16 ± 0,04
33	5º reuso	43,75 ± 1,35
14	M@Ni@MnP	74,74 ± 0,02
34	1º reuso	54,44 ± 0,06
35	2º reuso	50,89 ± 0,75
36	3º reuso	50,73 ± 1,01
37	4º reuso	44,14 ± 0,09
38	5º reuso	52,73 ± 2,68

¹Condições da reação: catalisador/oxidante/substrato (1:20:2000), sob atmosfera de argônio e agitação magnética, solvente acetonitrila, ausência de luz, por 1h. ²Rendimento baseado na quantidade de iodossilbenzeno utilizada.

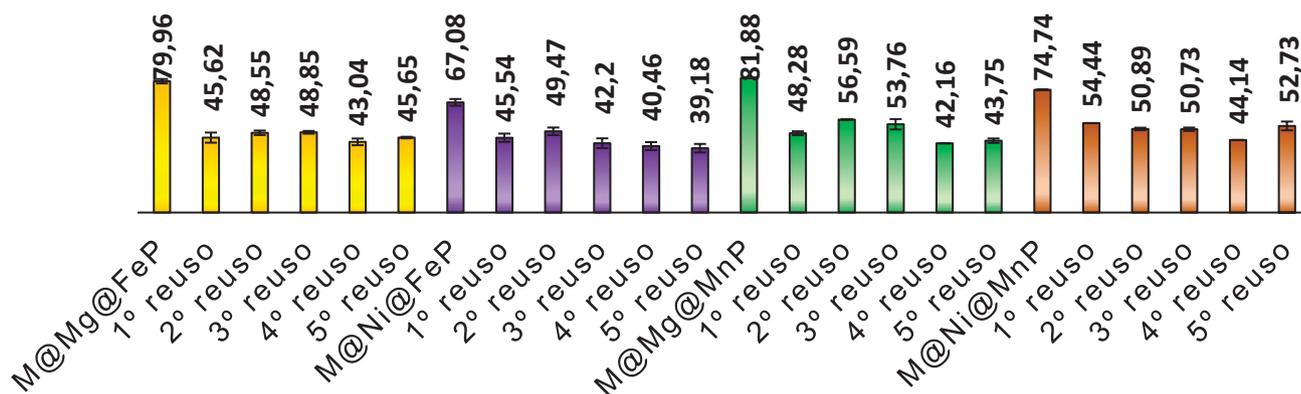


Figura 59. Representação gráfica dos resultados apresentados na **Tabela 13** para as reações de reuso dos catalisadores na oxidação do cicloocteno.

A fim de se obter informações sobre a morfologia dos sólidos preparados após reusos nos processos catalíticos, foram realizadas imagens dos catalisadores ao final de cinco ciclos de reuso. Os resultados estão ilustrados na **Figura 60**.

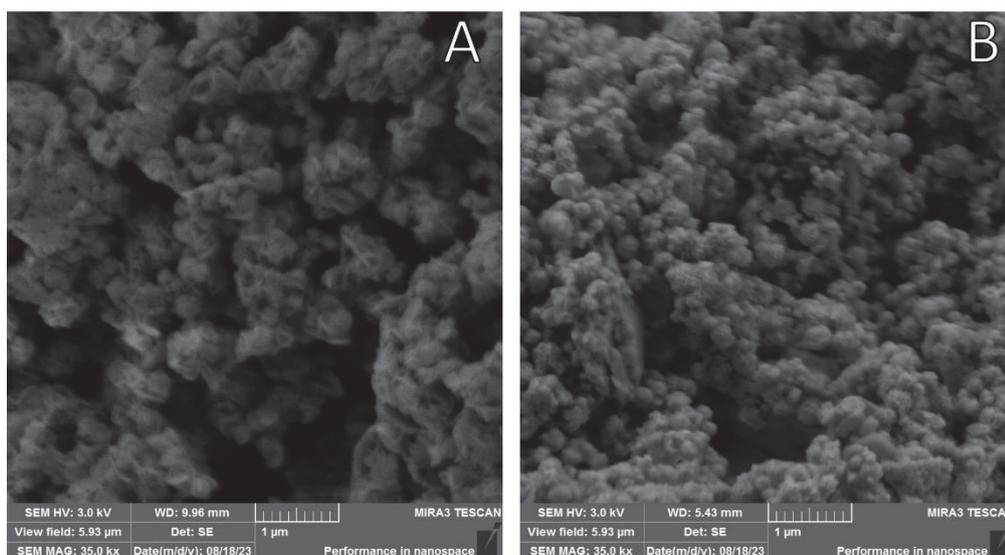


Figura 60. Imagens de MEV dos sólidos A) M@Mg@FeP e B) M@Ni@FeP após 5 ciclos de reuso.

As imagens de MEV, ainda que tenham sido obtidas com baixa resolução/foco, devido à dificuldade com relação a natureza do material, sugerem que o sólido *core@shell* de magnésio apresenta regiões onde se tem maior ausência do material lamelar (**Figura 60 A**), diferente do sólido *core@shell* contendo o composto de lamelar de níquel-alumínio (**Figura 60 B**). Esse fato pode sugerir que o sólido com menos material HDL consequentemente tem menos metaloporfirina corroborando a perda de rendimento catalítico.

Como já comentado anteriormente, o sólido *core@shell* contendo o HDL de magnésio parece ter caráter de interação eletrostática predominante entre a casca e o núcleo, ao passo que no sólido com o HDL de níquel predomina o caráter covalente, baseado na proposta de nucleação de espécies de níquel sobre a superfície da magnetita. Isto posto, dada a interação eletrostática do HDL de magnésio com a magnetita, resultados obtidos sugerem que esse material é mais facilmente removido da superfície da magnetita, levando a direta perda de complexos MP, conduzindo à redução mais expressiva no rendimento de reação. Portanto, nesse sentido, o sólido M@Ni se mostra mais robusto em processos que envolvam diversos reusos do catalisador dada a menor redução de rendimento (29,5% contra 42% dos sólidos M@Mg).

4.3.2 Oxidação do cicloexano

O cicloexano foi escolhido como substrato nesse estudo catalítico afim de se verificar a eficiência catalítica dos materiais preparados frente a um substrato mais inerte, além de também observar se os sólidos podem apresentar seletividade a um dado produto quando em reações que se pode ter mais de um produto gerado, como é o caso do cicloexanol e da cicloexanona, produtos usualmente favorecidos nessa reação (**Figura 61**) [62,63,93,112–114].

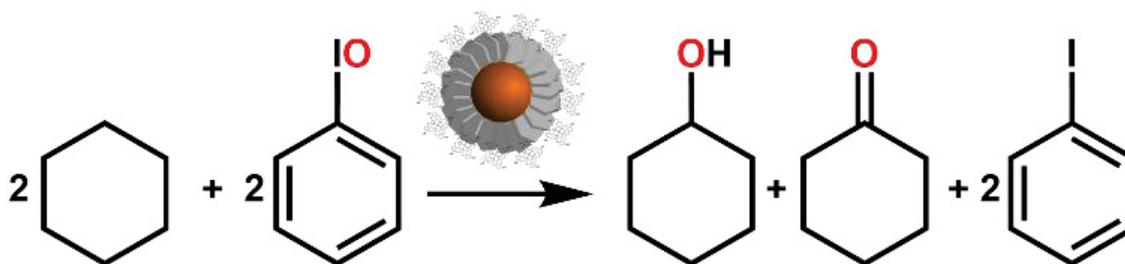


Figura 61. Reação esquemática de oxidação o cicloexano ao álcool e a cetona correspondente, utilizando-se PhIO como oxidante e o sólido *core@shell@MP* como catalisador.

A **Figura 62** apresenta a representação esquematizado do mecanismo proposto para o processo de oxidação do cicloexano levando ao cicloexanol e a cicloexanona [62,63,93,112–114]. Observa-se que são duas as possíveis rotas envolvidas na formação dos produtos majoritados dessa reação quando empregando catalisadores metaloporfirínicos a exemplo das ferroporfirinas e das manganesporfirinas.

Para formação do álcool, tem-se o colapso do ambiente onde se encontra o intermediário ativo e o radical do substrato, denominado de gaiola do solvente, levando a direta transferência do íon hidróxido ao substrato dando origem ao cicloexanol. Caso nesse ambiente (gaiola do solvente) o intermediário ativo tenha maior estabilidade, pode-se ter a “fuga” do radical, levando a posterior reação com outras espécies tais como dióxigênio, solventes clorados ou mesmo uma nova molécula de PhIO, por exemplo. Isso implica por exemplo na formação de cicloexanona ou mesmo clorocicloexano [58,93]. Todavia, o álcool inicialmente formado ainda pode ser reoxidado à cetona, dependendo de diversos fatores como, por exemplo, a retenção do álcool nas proximidades dos sítios catalíticos ativos formados em reações com excesso de oxidante [58].

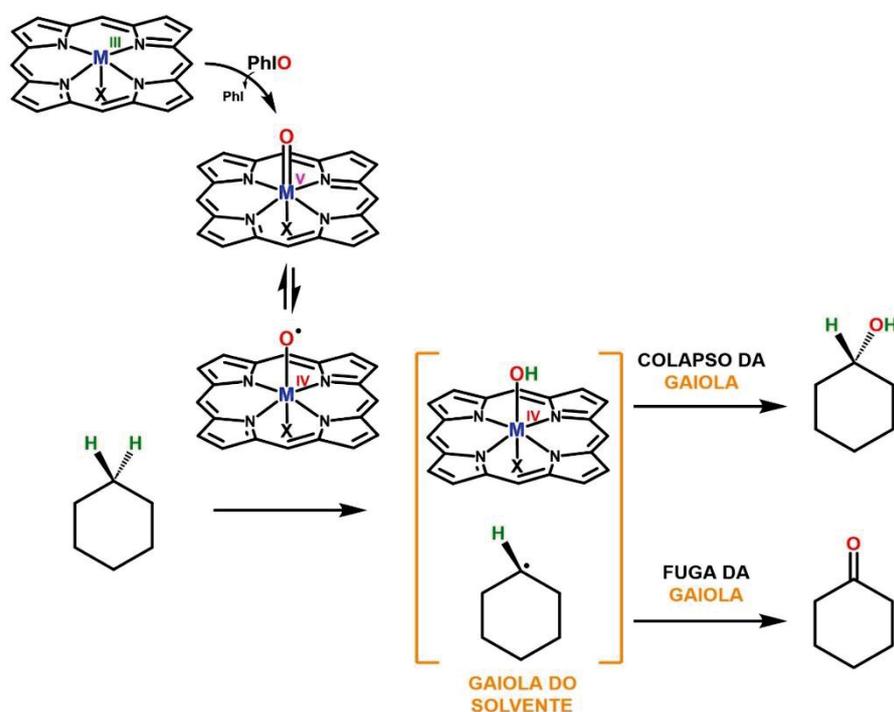


Figura 62. Esquema representativo do mecanismo de oxidação de compostos orgânicos envolvendo PhIO como oxidante e MP, onde M = manganês(III) ou ferro(III). Os átomos de hidrogênio do substrato, representados em verde, são quimicamente iguais, podendo a reação acontecer com ambos, baseado nas referências 30,43,209,210.

Os resultados para as reações de oxidação do ciclohexano empregando como catalisadores os sólidos preparados neste trabalho são mostrados na **Tabela 14** e graficamente na **Figura 63**.

Inicialmente, nas reações controle, na ausência de metaloporfirinas (reações 1 a 6) nota-se baixo rendimento dos produtos como esperado visto ser esse substrato inerte a oxidação dada a alta energia envolvida na quebra da ligação C-H como já discutido [211].

A literatura mostra rendimentos discretos quando os sólidos, seja magnetita ou HDL, foram avaliados na reação de oxidação do cicloexano [62,63,93,112–114]. Apenas uma ligeira seletividade à cetona foi observada quando foi usado como catalisador da reação sólidos contendo HDL, de ambas as composições (Ni e Mg – reações 3 a 6).

Tabela 14. Resultado das reações catalíticas de oxidação do cicloexano ao cicloexanol (c-ol) e a cicloexanona (c-ona) empregando o oxidante iodossilbenzeno¹ e os catalisadores preparados neste trabalho.

Reação	Catalisador	Rendimento ²		Rendimento (c-ol + c- ona)/%	Razão c-ol/c-ona
		c-ol/%	c-ona/%		
1	Sem catalisador	0,61 ± 0,12	0,43 ± 0,17	1,04	1,41
2	MAGMW7 ³	0,71 ± 0,12	0,69 ± 0,38	1,41	1,03
3	Mg ₃ Al-HDL ³	0,51 ± 0,11	1,00 ± 0,06	1,51	0,51
4	Ni ₃ Al-HDL ³	0,82 ± 0,07	1,31 ± 0,20	2,13	0,63
5	MAG@Mg ³	0,51 ± 0,19	2,33 ± 0,99	2,85	0,22
6	MAG@Ni ³	0,63 ± 0,29	1,88 ± 1,45	2,51	0,34
7	FeP ⁴	32,51 ± 1,25	1,56 ± 1,09	34,07	20,87
8	MnP ⁴	17,73 ± 3,41	2,58 ± 1,12	20,31	6,88
9	ZnP ⁴	5,02 ± 0,47	1,79 ± 0,50	6,81	2,80
10	MgP ⁴	0,70 ± 0,06	0,93 ± 0,31	1,62	0,75
11	M@Mg@FeP	18,82 ± 2,21	2,29 ± 1,51	21,14	8,21
12	M@Ni@FeP	6,06 ± 0,40	1,71 ± 1,18	7,77	3,55
13	M@Mg@MnP	12,04 ± 0,91	6,42 ± 1,73	18,46	1,87
14	M@Ni@MnP	7,44 ± 1,43	3,70 ± 0,53	11,15	2,01
15	M@Mg@ZnP	1,27 ± 0,32	2,52 ± 0,78	3,79	0,50
16	M@Ni@ZnP	0,81 ± 0,30	1,77 ± 0,81	2,59	0,46
17	M@Ni@MgP	0,68 ± 0,31	1,46 ± 0,76	2,14	0,46
18	M@Ni@MgP	0,46 ± 0,06	1,32 ± 0,12	1,78	0,35

¹Condições da reação: catalisador/oxidante/substrato (1:20:2000), sob argônio e agitação magnética, ausência de luz, por 1h. ²Rendimento baseado na quantidade de iodossilbenzeno utilizada. ³Reações controle. ⁴Catálise sistema homogêneo. Solvente acetonitrila.

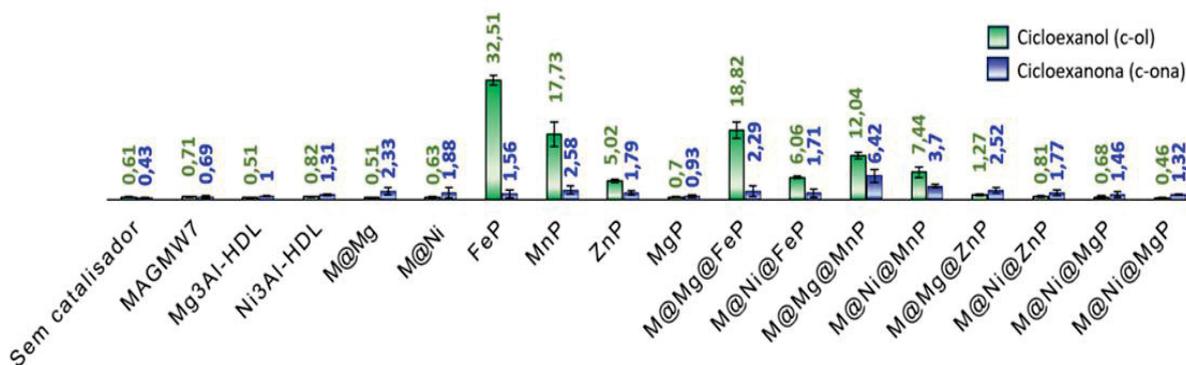


Figura 63. Representação gráfica dos resultados apresentados na **Tabela 14** para as reações de oxidação do cicloexano.

Nas reações em meio homogêneo onde as metaloporfirinas em solução (ou parcialmente solúveis) são as espécies catalíticas, é possível observar rendimento aos produtos desejados, com valores totais de até 34,07 e 20,31% e seletividade à álcool, para os complexos FeP e MnP, respectivamente (reações 7 e 8), sendo esses valores e seletividade similares aos reportados na literatura [212,213] e por nosso grupo de pesquisa [63,93].

Lemos e colaboradores [213] avaliaram diferentes manganês porfirinas *meso* substituídas, como Mn(TPP)Cl, Mn(T₄APP)Cl e Mn(T₂APP)Cl, e obtiveram rendimentos de 21 a 32% para cicloexanol + cicloexanona, com seletividade de 62 a 100% para o cicloexanol, quando empregando PhIO e a proporção de 1:10:5000.

Quando Nappa e colaboradores avaliaram 14 diferentes ferro(III)porfirinas *meso* substituídas na oxidação do cicloexano [209], tiveram como resultado médio 27,4% de rendimento para o produto álcool, empregando iodosilbenzeno como oxidante.

No geral os resultados deste trabalho e dos reportados na literaturam mostram que o cicloexano por ser um substrato mais difícil de oxidar quando se compara ao cicloocteno, o resultado em rendimento é mais modesto.

Quando a ZnP é empregada como catalisador, observou-se rendimento total de 6,81% na reação, com seletividade ao álcool. Nesse sentido, pode-se inferir que o mecanismo de reação envolvendo a formação de um intermediário de hipervalência para a ZnP, pela interação do centro metálico com o átomo de iodo do PhIO, como discutido anteriormente, pode estar ocorrendo.

Ao se investigar o uso catalítico da MgP (reação 10), nota-se rendimento menor que 2%, resultado esse que pode ser relacionado a pouca capacidade dessa metaloporfirina em atuar como catalisador em reações de oxidação, principalmente diante de um substrato pouco reativo como é o caso do cicloexano.

Após a imobilização da metaoporfirinas nos sólidos suportes do tipo *core@shell* (reações 11-18), de forma geral, rendimentos de álcool e cetona inferiores são observados em comparação aos resultados obtidos nas reações efetuadas em meio homogêneo (reações 7-10), como por exemplo a redução no rendimento de até 77,2% para FeP imobilizada em M@Ni@FeP (reação 12) comparado a 37,95% de redução observada para o sólido M@Mg@FeP (reação 11).

Esses resultados eram esperados e são frequentemente reportados na literatura quando se usa um catalisador em meio homogêneo em comparação ao seu uso em meio heterogêneo após a sua imobilização em algum suporte [63,93]. Esse fato, como já comentado, pode estar relacionado principalmente a diminuição do grau de liberdade do complexo quando imobilizado, bem como oclusão desses complexos em função das propriedades texturais dos sólidos suportes, levando ao aprisionamento no interior dos poros, o que pode dificultar o acesso do oxidante e substrato ao centro do anel porfirínico. Esses fatores são mais evidentes quando substratos mais inertes são utilizados.

Observou-se também maior seletividade à cetona para a reação onde se empregou a MnP imobilizada no sólido M@Mg (reação 13) se comparado a reação em meio homogêneo empregando a MnP (reação 8). O ambiente do suporte parece oferecer um ambiente químico favorável à formação de cetona, possivelmente estabilizando a gaiola de solvente (**Figura 62**), em função da provável consequência da interação axial entre MP e suporte, como já observado em nosso grupo no trabalho de Machado e coautores [58] e relatado com maior discussão no trabalho de Westrup e colaboradores [93], onde mostraram a interação axial entre o metal da MP com o grupo hidroxila do sólido suporte, resultando numa maior estabilização do intermediário ativo, levando a um alto rendimento de cetona.

Não obstante ao menor rendimento observado para os sólidos *core@shell* contendo MP imobilizadas, principalmente aqueles com FeP e MnP, comparados ao sistema homogêneo, o emprego desses sólidos como catalisadores é interessante essencialmente pela possibilidade da sua fácil recuperação visto o sólido suporte ser magnético, para posterior reuso, fornecendo maior ciclo de vida para o catalisador.

4.3.3 Reação de cicloadição de CO₂ a óxido de estireno

Dentre as reações que permeiam a fixação do gás CO₂ para obtenção produtos com valores agregados, tem-se a condensação do gás a moléculas orgânicas, como epóxidos, levando a formação do produto de interesse, denominado de carbonato cíclico [115–117], representada na **Figura 64**.

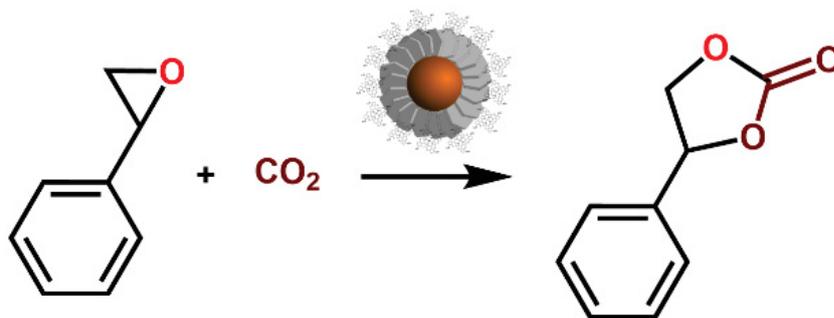


Figura 64. Representação esquemática da reação de cicloadição de CO_2 ao óxido de estireno para a produção do carbonato de estireno estudada neste trabalho.

Esse tipo de reação exemplificada da **Figura 64** é favorável termodinamicamente dada a liberação da energia em consequência da quebra do anel de três membros do epóxido e pela presença de agentes que rompem a inércia do CO_2 [214,215].

Para que a reação de adição de CO_2 aconteça, alguns pontos devem ser levados em consideração nessa reação. A escolha do cocatalisador deve ser feita de tal forma que a contraparte do haleto (do cocatalisador) seja inerte na reação, para evitar a formação de produtos secundários. Além disso esse haleto deve ser um bom grupo abandonador [215], considerando que para o produto desejado ser formado, este deve ser eliminado. Usualmente como cocatalisador são utilizados compostos contendo brometo ou iodeto, embora o primeiro seja reportado com mais frequência. No trabalho aqui reportado, investigou-se compostos como PhI, KI e TBABr (ou TBAB) como cocatalisadores, empregando os sólidos *core@shell* preparados.

Dentre os complexos MP investigados, ZnP e MgP são reportados por terem boa atividade catalítica nesse tipo de reação, atuando como bons catalisadores ácidos de Lewis, em decorrência do centro metálico, embora os complexos FeP e MnP também sejam estudados, com bons resultados.

Uma e colaboradores reportaram rendimentos de até 100% de conversão quando $[\text{Zn}(\text{TPP})]$ ou $[\text{Mg}(\text{TPP})]$ (TPP = tetrafenilporfirina) foram utilizadas como catalisadores nesse tipo de reação, sob condições de 120 °C e pressão de CO_2 de até 30 bar [51,216].

Em temperatura ambiente, Maede e colaboradores descreveram a atividade catalítica de uma ZnP, levando a rendimentos de até 82% para um carbonato cíclico em meio homogêneo [52].

Dias e colaboradores reportaram rendimentos de até 100% em reações de 24 h, 10 bar de pressão de CO_2 a 80 °C empregando metaloporfirinas de cobre ou manganês imobilizadas em um *core@shell* de magnetita@sílica [78].

Além dos complexos imobilizados nos suportes, também é esperada a atividade catalítica dos sólidos suportes lamelares, seja de magnésio ou níquel, considerando a

composição de íons metálicos e, também, como consequência da presença de grupos hidroxilas nas extremidades da superfície do sólido, podendo atuar como ácido de Brønsted-Lowry pela desprotonação deste grupo ou mesmo atuando por meio de ligação de hidrogênio com o oxigênio do substrato [217–219].

No típico mecanismo que é proposto para essa classe de reação (**Figura 65**), usualmente se tem a necessidade de catalisadores que apresentem acidez de Lewis [51,78,215–217], sendo neste trabalho esperado que algum dos componentes dos sólidos *core@shell@MP* apresentem esta acidez, como por exemplo o sólido lamelar e a metaloporfirina.

No mecanismo esquematizado e apresentado na **Figura 65** os sítios ácidos do catalisador (I) devem interagir com o substrato epóxido (II) a fim de favorecer a abertura do anel de três membros deste (III). Como facilitador, usualmente se utilizam cocatalisadores, contendo haletos (IV), que possam auxiliar nesse processo de abertura por meio do ataque nucleofílico a um dos átomos de carbono do anel de três membros do epóxido, abrindo-o e formando o intermediário alcoolato metálico (V). Nessa situação, o ataque ao átomo de carbono indicado no mecanismo é o favorecido ser o menos substituído e que tem menor impedimento estérico. Seguida a essa etapa, dada a proximidade das moléculas de CO₂ à molécula de substrato, a interação com o gás deve ocorrer pelo ataque do par de elétrons do átomo oxigênio interagindo com o metal, ao carbono eletrofílico da molécula de CO₂ (VI), formando a espécie intermediária hemicarbonato (VII). Nesse sentido, a ligação dupla entre o átomo de carbono e um dos átomos de oxigênio do CO₂ deve ser rompida, com o par de elétrons retornando ao oxigênio da molécula, e este, por sua vez, ataca o carbono do substrato ligado ao haleto, sendo o haleto eliminado da molécula e o produto carbonato de estireno é obtido (VIII) e o catalisador reconstituído para um novo ciclo.

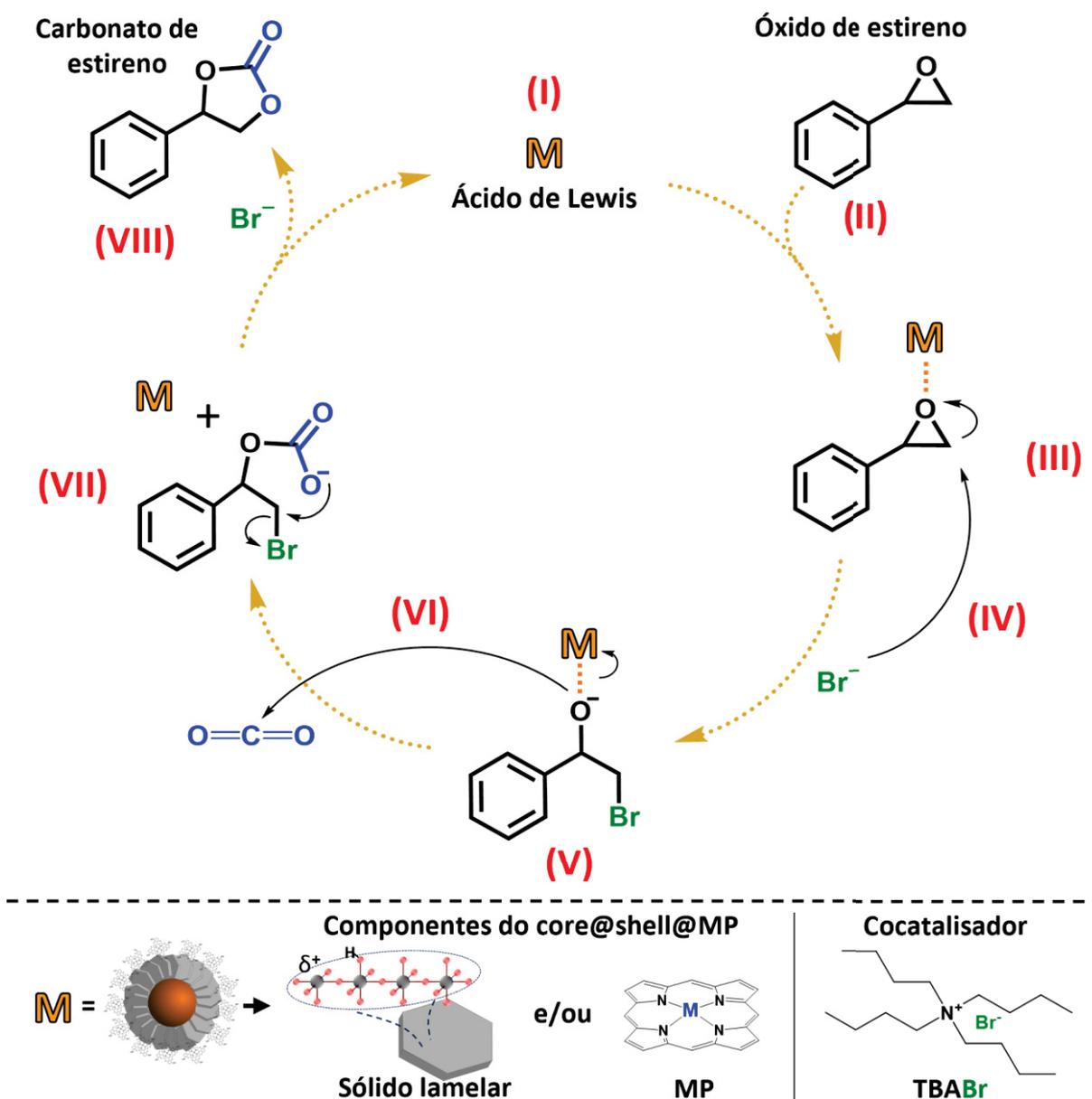


Figura 65. Mecanismo esquematizado da reação de cicloadição de CO₂ a óxido de estireno catalisador por ácido de Lewis na presença do cocatalisador TBABr, baseado nas referências 51 e 215 desse trabalho. **M** representa o sítio ácido de Lewis do catalisador idealizado, esses sítios podem ser originados do sólido lamelar e/ou do centro metálico da MP.

Para dar andamento as investigações de atividade catalítica dos sólidos preparados neste trabalho, verificou-se o aparato mais adequado para utilizar como reator da reação. Nesse sentido, avaliaram-se dois sistemas diferentes: um sistema com fluxo de CO₂ de passagem (**Figura 66**, foto da esquerda), sendo esse sistema idealizado pelo autor deste trabalho, baseado em trabalhos reportados na literatura [115,220], que foi fabricado pelo hiotécnico Geraldo Batista de Paiva, no Departamento de Química da UFPR. A segunda

opção foi a escolha do reator de pressurização Parr (**Figura 66**, foto da direita), sistema que permite o uso de menor quantidade do gás, mantendo a pressão interna próximo do constante.

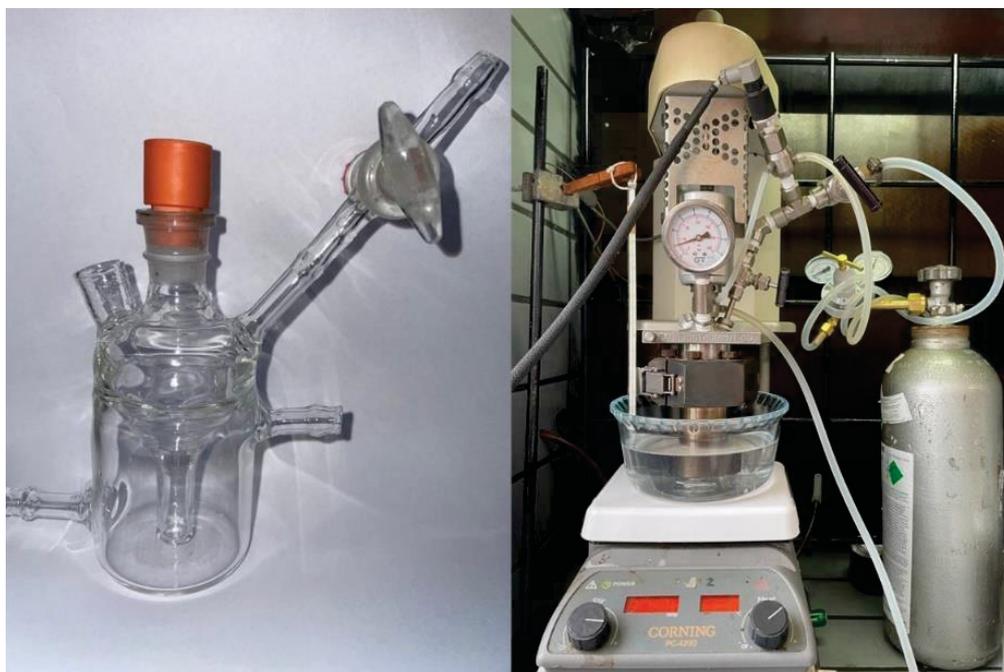


Figura 66. Reatores investigados neste trabalho. A foto da esquerda se refere ao reator idealizado e fabricado para esse trabalho. A foto da direita se refere ao reator Parr acoplado ao cilindro de CO₂ e chapa de aquecimento com banho de silicone. Fonte: o autor (2023).

Embora sistemas semelhantes, como o idealizado e fabricado para esse trabalho (**Figura 66**, reator da esquerda), sejam comumente reportados na literatura, observou-se a inviabilidade no seu uso, considerando a grande quantidade de CO₂ necessária para a execução das reações. Além disso, manter uma pressão considerável e constante nesse sistema também foi inviável, principalmente pela vedação inapropriada do reator. Portanto, o reator Parr, que leva a um gasto mínimo de CO₂, pois possibilita a manutenção de uma pressão interna de até 2 bar com segurança, foi o sistema escolhido para dar sequência aos estudos.

As reações catalíticas foram realizadas considerando uma média das condições de reação reportadas na literatura (**Tabela 15**), principalmente como consequência dos diferentes frascos e reatores empregados nessas reações (quando informado sobre essas condições nas referências consultadas), sendo proposto um conjunto de condições relativamente brandas e adequadas para o sistema disponível em laboratório, o reator Parr.

Inicialmente, investigou-se as reações por um período de seis horas, conduzidas a 80 °C, temperatura essa mantida com banho de silicone.

Posteriormente, essas condições foram variadas empregando o tempo de até 24 h e, visando condições ideais para uma reação sequencial, a melhor condição foi usada para avaliar a reação em temperaturas de 25 e 50 °C, sob 2 bar de pressão de CO₂, pressão essa menor quando comparada ao reportado em literatura (de até 150 bar) [221]. Foi empregada agitação mecânica a 300 rpm, além da proporção de matéria 1:14 (cocatalisador/substrato) na ausência de solvente [115].

Como inicialmente se tratou de um estudo exploratório, as reações foram realizadas majoritariamente sem replicatas. Apenas as reações promissoras foram executadas em duplicata, considerando, principalmente a presença de erro sistemático, levando a valores com baixo desvio padrão entre eles.

Tabela 15. Diferentes condições disponíveis na literatura para a reação estudada.

Catalisador	Ref.	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo (h)	Recipiente de reação	Rendimento (%)
ZnP e MgP	[222]	114	12	6 a 7	Autoclave	97
POP de CoP	[115]	25	1	48	Schlenk	98
CoP	[220]	120	1	24	Schlenk	94
MOF de ZnPs	[223]	120	25	8	Autoclave	98
MnP e CrP	[78]	80	10	24	Autoclave	100
MnP	[224]	80	1	8	Refluxo	97

A quantificação da conversão do epóxido de estireno ao produto carbonato cíclico empregando os catalisadores preparados foi realizada com base nos espectros de RMN de hidrogênio [116,117].

O espectro de RMN ¹H obtido para reação envolvendo o substrato óxido de estireno é reportado na **Figura 67**, além dos espectros do estireno, óxido de estireno e TBABr.

Para a determinação da porcentagem de conversão, considerou-se a soma dos valores das integrais dos picos referente ao substrato epóxido (EP) e do produto carbonato cíclico (CC), como valor total do reagente. Com base nisso, utilizou-se a **Equação 5** para determinação da conversão ao produto.

$$\%CC \text{ formado} = 100 \times \frac{\text{integral CC}}{(\text{integral EP} + \text{integral CC})}$$

Cálculo de conversão de produto

Equação 5

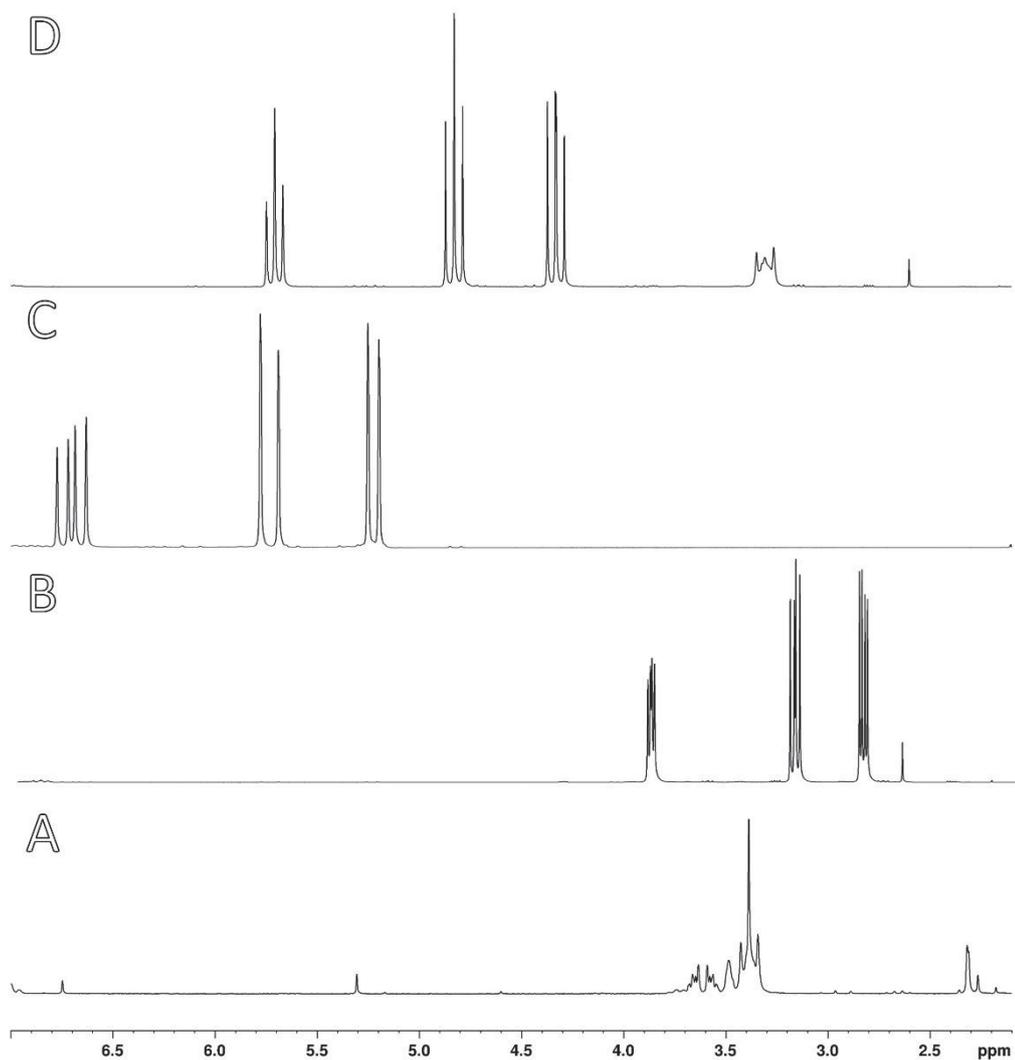


Figura 67. Espectro de RMN ^1H do resultado de uma reação catalítica de conversão do epóxido de estireno ao carbonato de estireno empregando o catalisador HNZ@FeP. A) TBABr, B) óxido de estireno, C) estireno e D) espectro do produto após uma reação de cicloadição de CO_2 a óxido de estireno. Espectros realizados em solvente clorofórmio deuterado. Os picos cujos deslocamentos químicos foram integrados entre 4,8787 e 4,7104 ppm e entre 3,1826 e 3,0484 ppm, se referem ao tripleto do produto carbonato de estireno e ao duplete do óxido de estireno, respectivamente.

De maneira preliminar, priorizou-se nesses estudos catalíticos a avaliação de espécies que podem atuar como cocatalisadores na reação, já disponíveis em laboratório. Na literatura há a sugestão de que o subproduto iodobenzeno (PhI) formado na reação de oxidação empregando o PhIO como doador de oxigênio, pode ser explorado como cocatalisador dessa reação [224,225], uma vez que o composto de iodo seria capaz de atuar como nucleófilo frente a abertura do anel de epóxido da molécula de substrato.

Considerando a idealização de uma reação sequencial envolvendo oxidação seguida da formação de carbonato cíclico, esta molécula seria um catalisador ideal pois é um subproduto do processo de oxidação. Além disso, o sal iodeto de potássio é frequentemente estudado como catalisador [226] e foi considerado nesse estudo preliminar. Como comumente se utiliza TBABr como cocatalisador nesse tipo de reação [115], este foi adquirido e, também, avaliado. Os resultados na investigação de possíveis cocatalisadores, na ausência de qualquer possível catalisador, estão dispostos na **Tabela 16**.

Tabela 16. Avaliação de candidatos a cocatalisadores para a reação de formação de carbonato cíclico.

Reação	Cocatalisador	Carbonato de estireno / conversão (%) ²
1	PhI	0
2	KI	-
3	TBABr	20,7 ± 0,56

Reações conduzidas por 6 h, a 80 °C, pressão de CO₂ igual a 2 bar, 300 rpm, 811,15 g TBABr (2,56x10⁻³ mol), 4 mL de estireno (3,49x10⁻² mol), na ausência de solvente e dos sólidos e complexos preparados.

Os resultados mostraram que para o PhI (reação 1) não se teve conversão ao produto esperado, possivelmente como consequência da coordenação do iodo ao fenil, não estando disponível forma de iodeto necessária para a reação, podendo gerar impedimento estérico. A reação 2 não foi executada pois, após teste de solubilidade, observou-se que o sal KI não é solúvel nas condições empregadas, sendo descartado *a priori*. O TBABr quando empregado com reagente cocatalisador (reação 3), levou a um rendimento apreciável de 20,7% de conversão. Com isso, pode-se inferir que o TBABr atua como espécie ativa na abertura do anel de três membros do substrato, e como consequência da pressão positiva constante do gás, pode-se favorecer o contato entre a espécie contendo o haleto ligado (**Figura 65**, intermediário V) e a molécula do gás (**Figura 65**, intermediário VII), resultando no rendimento de conversão. Corroborando ao observado, resultados de conversão para o produto também foram observados na literatura quando reações apenas com o cocatalisador foram investigadas [115].

Na sequência, iniciaram-se os estudos empregando os sólidos preparados na reação de formação de carbonato cíclico a partir de óxido de estireno e CO₂. Os resultados obtidos

para a investigação catalítica sob as condições previamente indicadas são reportados na **Tabela 17**.

Primeiramente, realizou-se a reação na ausência de quaisquer espécies que pudessem atuar como catalisador (reação 1) e, também, na presença apenas do cocatalisador TBABr, reação 2. Nenhuma conversão ao produto foi observada quando a reação foi realizada apenas com estireno e CO₂, sugerindo que a reação não deve ser termodinamicamente favorável ou as condições empregadas não são as ideais. Entretanto, a reação na presença do cocatalisador levou a um rendimento de conversão de 20,7%, como discutido anteriormente.

Tabela 17. Resultados obtidos na investigação de cicloadição de CO₂ ao óxido de estireno catalisada por diferentes sólidos.

Reação	Catalisador	Carbonato de estireno / conversão (%) ²
1	Controle ¹	0
2	Controle com TBABr	20,7 ± 0,56
3	MAGMW7	27,1 ± 6,32
4	M@Mg	24,5 ± 0,00
5	M@Ni	19,3 ± 0,00
6	M@Mg ativado	20,6 ± 0,00
7	M@Mg_30 mg	23,2 ± 0,00
8	M@Mg_100 mg	27,6 ± 0,00
9	M@Mg@FeP	23,4 ± 0,00
10	M@Mg@ZnP	19,7 ± 0,00
11	HNZ_1	33,95 ± 1,76
12	2x HNZ_1	35,2 ± 0,00
13	HNZ@FeP	37,7 ± 0,00

Reações conduzidas por 6 h, a 80 °C, pressão de CO₂ igual a 2 bar, 300 rpm, 811,15 g TBABr = 2,56x10⁻³ mol. ¹Reação controle na ausência de solvente e dos sólidos e complexos preparados.

As reações controles na presença dos componentes do sólido suporte do catalisador, MAGMW7, além do *core@shell* M@Mg e M@Ni (reações 3-5, respectivamente) mostram valores de conversão de 19,3 a 27,5%, bastante similares a reação 2, sugerindo que esses sólidos, sob essas condições de reação, não desempenharam atividade catalítica. Esse resultado inusitado e inesperado levou a investigação de variações nas condições de reação

visando-se encontrar uma melhor condições para explorar a reação catalítica empregando os sólidos preparados.

Considerando-se o certo grau de higroscopicidade do sólido M@Mg, decidiu-se submetê-lo a um processo de ativação, a 110 °C, por um período de, aproximadamente, 16 h (*overnight*) antes do seu emprego como catalisador. O sólido ativado (reação 6) levou a um resultado de 20,6% de conversão, inferior ao resultado sem ativação (reação 4) e semelhante ao resultado obtido na presença apenas de cocatalisador (reação 2), sugerindo que a presença eventual de moléculas de água, por exemplo causando a oclusão de possíveis sítios catalíticos no material, pode não afetar o resultado catalítico para esse sólido.

Foram feitas mudanças na condição mássica do sólido *core@shell* M@Mg (reações 7 e 8), cujos resultados de conversão foram superiores, por exemplo ao observado para o sólido M@Ni (reação 5). Como a massa de catalisador empregada (5 mg) pode ser pequena frente ao volume de reação, variou-se a massa do sólido de 6 e 20 vezes (30 e 100 mg), reações 7 e 8, levando aos respectivos valores de conversão de 23,2 e 27,6%, sendo esses próximos ao obtido para reação 4, onde foi utilizada apenas 5 mg. Esses resultados sugerem que o sólido pode não apresentar atividade catalítica na reação proposta, considerando os valores próximos, independente do estado do sólido *core@shell*, ativado ou hidratado, bem como em relação a massa empregada.

Nesse sentido, tomando-se como base o trabalho publicado pelo grupo, onde se fez uso de catalisadores em reações que dependessem da acidez de Lewis ou Bronsted-Lowry [60], realizou-se um estudo qualitativo da presença dos possíveis sítios ácidos dos sólidos preparados pela difusão de piridina (py) [227–229] e os sólidos MAGMW7, M@Mg e M@Ni, sendo os materiais resultantes analisados por infravermelho. A **Figura 68** exhibe os resultados das análises dos sólidos antes e depois do processo de difusão. Nessa técnica, espera-se observar bandas relacionadas a interação (Py)N-M ou (PyN)-H, revelando a presença ou ausência dos respectivos sítios ácidos no material.

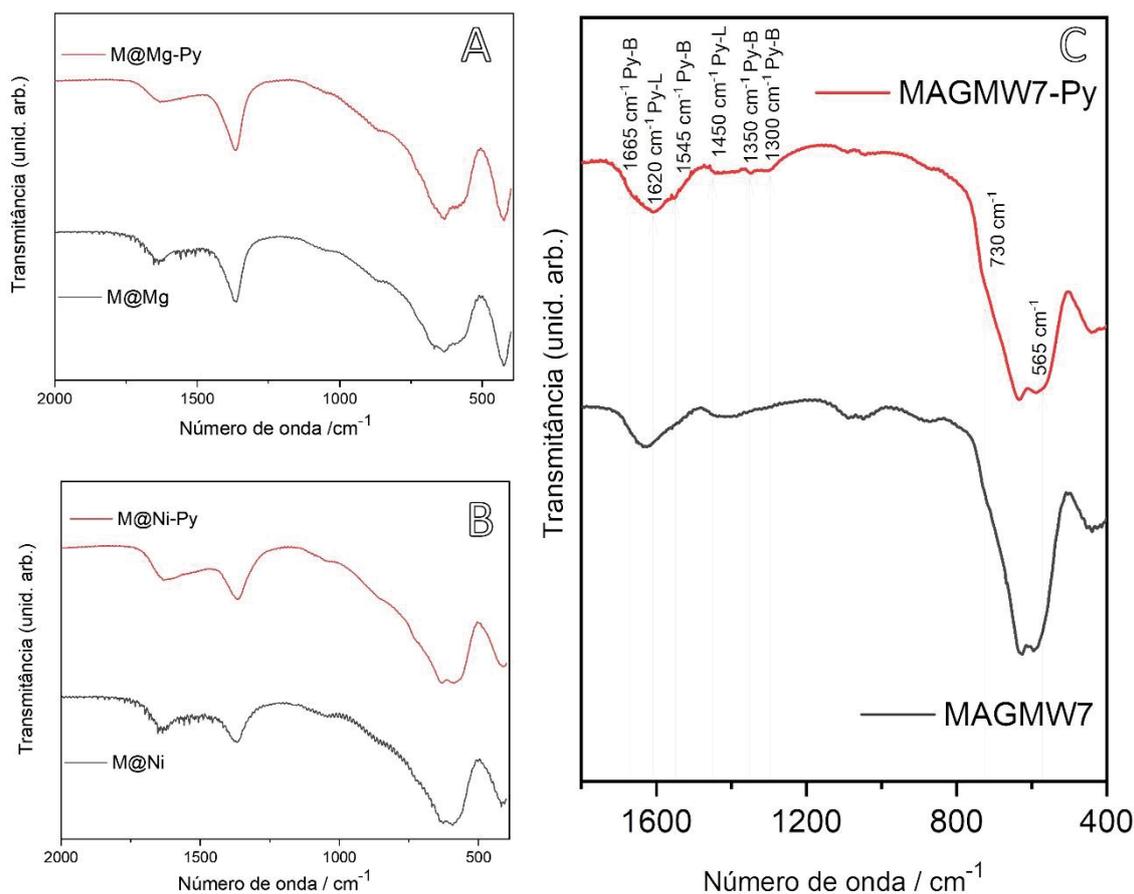


Figura 68. Espectros vibracionais de FTIR dos sólidos: A) M@Mg, B) M@Ni e C) MAGMW7 antes e após o processo de difusão de piridina.

Por meio dessa análise, **Figura 68**, foi possível inferir que os sólidos M@Mg (A) e M@Ni (B) não apresentam bandas correspondentes a acidez, seja de Lewis ou Brønsted-Lowry, necessária para que estes atuem como catalisadores na reação proposta. Entretanto, o espectro obtido para a MAGMW7 (C), após o processo de difusão, apresenta, embora com baixa intensidade, bandas que podem ser atribuídas a acidez de Brønsted-Lowry [227–229], podendo ser consequência da presença dos grupamentos hidroxilas na superfície do sólido [79,111], o que pode justificar o sutil, porém, maior resultado de conversão ao produto observado para o emprego catalítico desse sólido (**Tabela 17**), quando comparado aos sólidos M@Mg e M@Ni.

Além disso, no processo de desprotonação da superfície da magnetita para deposição da casca de sólido lamelar, esses sítios podem ser extintos pela interação magnetita-composto lamelar no sólido *core@shell*. Diante desses resultados, decidiu-se por continuar com os estudos empregando os sólidos M@Mg@FeP e M@Mg@ZnP no processo catalítico aqui discutido.

Na literatura é reportado o emprego de FeP e ZnP porfirinas como catalisadores para essa classe de reação, levando a bons rendimentos [223,230,231], porém em condições menos brandas em comparação as empregadas neste trabalho, dada a limitação operacional do nosso sistema.

Quando os sólidos *core@shell* contendo metaloporfirinas imobilizadas (M@Mg@FeP e M@Mg@ZnP) foram empregados como catalisadores (reações 9-10), rendimentos de 23,4 e 19,7%, respectivamente, foram obtidos, cujos valores de conversão são, assim como para os sólidos suportes, próximos à reação realizada apenas com o cocatalisador, sugerindo a ausência de atividade catalítica das metaloporfirinas, quando imobilizadas no suporte, sob as condições experimentais adotadas. Esses baixos resultados catalíticos também podem ser consequência da baixa quantidade das espécies MP nos suportes, considerando o valor de *loading* desses sólidos (**Tabela 11**) de aproximadamente $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$. Como foram utilizados 5 mg de sólido catalítico na reação, a quantidade de matéria do complexo equivale a aproximadamente $1 \times 10^{-7} \text{ mol}$ em reação, o que pode ser inapropriada para a catálise.

Diante da suposta baixa acidez dos sólidos investigados como suporte das metaloporfirinas baseada em compostos *core@shell*, decidiu-se investigar o uso do sólido lamelar HNZ (cuja síntese é reportada no **Anexo I**, item **A**) no processo catalítico de conversão do epóxido de estireno ao carbonato de estireno, visto que recentemente em nosso grupo de pesquisa [60], este sólido foi analisado e apresentou acidez de Lewis elevada e adequada a seu emprego como catalisador ácido para a reação de acetalização de cetonas.

Para tal investigação, sob as mesmas condições de massa de catalisador (5 mg), o sólido HNZ foi empregado, reação 11, levando a um resultado de conversão de aproximadamente 34% para o produto, cerca de 14 pontos percentuais a mais do que a reação na presença apenas do cocatalisador, sugerindo o efeito catalítico do HNZ e a necessidade dos sítios ácidos para a eficiência da reação catalítica.

Comprovado o efeito catalítico do HNZ, foi estudado o efeito da quantidade de massa do catalisador sobre o resultado da reação. Para tanto foi utilizado o dobro de massa (reação 12), onde observou-se um resultado de 35,2% de conversão, ou seja, um pequeno incremento de 3,7% no rendimento sugerindo que a massa do catalisador adotada inicialmente (5 mg) já é efetiva na reação.

Investigou-se também um sólido HNZ contendo uma FeP imobilizada já preparado em trabalhos anteriores do grupo. Neste sólido a mesma FeP utilizada em todo esse trabalho está imobilizada. O resultado catalítico (reação 13) desse sólido mostra um rendimento de aproximadamente 10 pontos percentuais superior a reação empregando apenas HNZ (reação 11). Esse resultado sugere que a FeP também apresenta algum papel catalítico na reação investigada, mesmo em quantidade de aproximadamente $1 \times 10^{-7} \text{ mol}$.

Considerando os resultados das reações realizadas em 6 horas e excluindo algumas mudanças de condições de reação tais como variação da massa de catalisador e temperatura (de 80 °C como a temperatura média reportada na literatura), baseado na sua pouca influência no resultado catalítico (reações 6-8 e 11-12 na **Tabela 17**) realizou-se um planejamento fatorial 2², para se estabelecer os fatores predominantes no resultado catalítico.

A escolha deste planejamento se deu pelo número pequeno de experimentos necessários, empregando ponto médio, o sólido HNZ como catalisador e TBABr como cocatalisador, sendo considerados como fatores a quantidade de cocatalisador, considerando como nível inferior para TBABr a metade da quantidade já utilizada (405,6 mg), o ponto médio (608,4 mg) e o nível superior, que seria a quantidade já utilizada (811,15 mg), além do tempo de reação, variando do nível inferior de 6 h ao ponto superior de 24 h, com ponto médio de 15 h, considerando que na literatura são empregados tempos superiores a 36 h [115].

Os dados utilizados e os resultados para o planejamento são apresentados na **Tabela 18**.

Tabela 18. Condições empregadas para a condução do planejamento fatorial empregando o sólido HNZ como catalisador e TBABr como cocatalisador.

Reação	Tempo (h)	Cocatalisador (mg)	Carbonato de estireno / conversão (%) ²
1	6	405,6	31,2 ± 2,68
2	6	811,15	33,9 ± 1,76
3	24	405,6	76,1 ± 2,82
4	24	811,15	82,0 ± 1,69
5	15	608,4	64,6 ± 0,00

Reações conduzidas a 80 °C, sob pressão de CO₂ de 2 bar, 300 rpm, na ausência de solvente.

Os resultados obtidos para as condições do planejamento fatorial, **Tabela 18**, revelam uma influência de menos de 10% quando se dobra a quantidade de cocatalisador na reação de 6 h (reações 1 e 2). O rendimento aumenta aproximadamente de 7 pontos percentuais quando o mesmo estudo comparativo é feito para a quantidade de cocatalisador, porém em reação com duração de 24 horas (reações 3 e 4). Todavia, quando se aumenta o tempo de reação de 6 para 24 horas, com a menor quantidade de cocatalisador, um aumento de 243 vezes no valor de conversão é observado (reações 1 e 3), elevando o rendimento de 31,2% para 76,1%. Quando se compara a reação utilizando a maior quantidade de cocatalisador em tempos de 6 e 24 horas, um aumento de 241 vezes é observado também (reações 2 e 4).

Além disso, a fim de se confirmar a linearidade das observações realizadas, o ponto médio, abrangendo tanto a temperatura média quando a quantidade média de TBABr, levou

ao resultado que sugere a linearidade, com desvio padrão de aproximadamente 5% das médias das respostas observadas em relação aos níveis máximo e mínimo. A partir dos dados apresentados, pôde-se gerar o gráfico de superfície de resposta exemplificado na **Figura 69**.

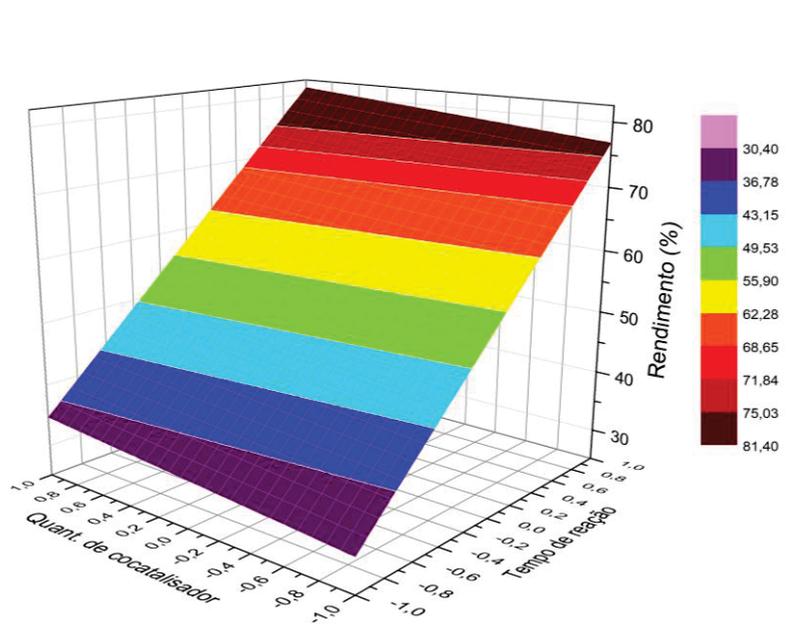


Figura 69. Gráfico de superfície de resposta obtido a partir do estudo de planejamento fatorial executado neste trabalho para a reação catalítica de carbonatação do epóxido de estireno.

O gráfico obtido (**Figura 69**) sugere condições para as quais se pode otimizar as condições experimentais adotadas na reação de carbonatação do epóxido de estireno e, nesse sentido, os dados sugerem que os resultados observados sofrem maior interferência do fator temperatura frente a quantidade de cocatalisador utilizada.

Além disso, a análise de DRX do sólido recuperado após reação de 24 h (**Figura 70**) sugere que o sólido mantém o perfil cristalino semelhante àquele observado para o sólido após a síntese.

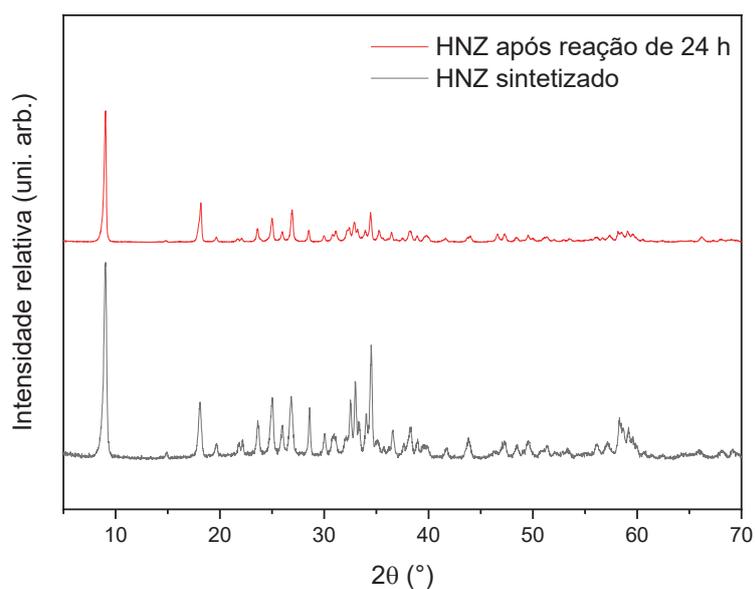


Figura 70. DRX de pó do sólido HNZ após síntese (linha preta) e do sólido recuperado após 24 h de reação catalítica (linha vermelha).

Portanto, a fim de se conduzir o sistema catalítico empregando os sólidos preparados para a melhor resposta de conversão possível, nas condições estudadas, continuou-se avaliando os sólidos preparados nas condições de 24 h, com a quantidade de 811,15 mg de TBABr, sendo os resultados obtidos reportados na **Tabela 19**.

Na reação controle, avaliando apenas o efeito do cocatalisador (reação 1, **Tabela 19**), observa-se 53,8% de rendimento. Quando se compara com a mesma reação executada a 6 h (reação 1, **Tabela 17**), o rendimento aumentou em 259 vezes, corroborando aos resultados obtidos a partir do planejamento fatorial pelo impacto significativo do tempo de reação na conversão ao produto.

Tabela 19. Reações de condensação entre óxido de estireno e CO₂ em 24 horas empregando diferentes sólidos catalíticos.

Reação	Catalisador	Carbonato de estireno / conversão (%) ²
1	Controle - sem catalisador e com TBABr	53,8 ± 0,00
2	MAGMW7	55,7 ± 0,00
3	M@Mg@ZnP ⁴	55,9 ± 0,00
4	FeP	81,8 ± 3,33
5	HNZ@FeP	98,5 ± 0,001
6	MAGC3@HNZ7	78,7 ± 0,00
7	M@HNZ	80,3 ± 0,002

Reações conduzidas por 24 h, a 80 °C, sob pressão de CO₂ de 2 bar, 300 rpm, na proporção molar, 811,15 g TBABr = 2,56x10⁻³ mol, na ausência de solvente e dos sólidos e complexos preparados.

Ao se avaliar o sólido MAGMW7 como catalisador na reação de 24 horas (reação 2), nota-se o rendimento de 55,7%, levando a um aumento em mais de 205 vezes no valor de conversão em relação a mesma reação realizada a 6 h (reação 3, **Tabela 17**). No entanto, a melhora no rendimento também pode ser apenas devido ao maior tempo de reação empregado bem como ao TBABr já que, considerando o resultado apresentado pela reação 1 realizada a 24 horas (**Tabela 19**), houve um aumento de apenas 3%.

Considerando que a ZnP é um bom catalisador nesse tipo de reação, avaliou-se como catalisador o sólido core@shell contendo essa metaloporfirina imobilizada (M@Mg@ZnP, reação 3) nessa condição de reação. O resultado obtido foi muito semelhante ao observado para a magnetita (reação 2), podendo-se inferir que o sólido MAGMW7 e o sólido M@Mg@ZnP podem não ser efetivos catalisadores nessa reação, sobre as condições testadas ou ainda por possuírem quantidades discretas de sítios ácidos somente na parte da magnetita do *sólido* e ausência destes sítios no sólido *core@shell*, como observado no estudo de difusão de piridina (**Figura 68**).

A FeP foi também empregada como catalisador em sistema catalítico homogêneo (reação 4). Observou-se nessa reação um rendimento expressivo de 85% de conversão do epóxido de estireno para o produto carbonato cíclico. Esse resultado de conversão equivale a um valor de TON (*turnover number*, TON = mol produto/mol catalisador) de 296624 e um valor de TOF (*turnover frequency*, TOF = TON·h⁻¹) de 12359 h⁻¹, relativo à quantidade de produto gerado por mol de catalisador por hora. Os valores de TON e TOF também foram

calculados para a reação empregando o HNZ (**Tabela 18**, reação 4), observa-se valores de TON de 3561 e de TOF de 148 h⁻¹.

Os valores de TON e TOF apresentados pela FeP são bastantes expressivos quando comparados a outros complexos porfirínicos que apresentam valores de TON de até 13000 e TOF de 2000 h⁻¹ [78,222,224], bem como uma porfirina de magnésio(II) funcionalizada com brometo, cujo TON foi de até 103000 [216] e outros diferentes catalisadores reportados na literatura, onde são observados valores de TOF de até 6000 h⁻¹ para reações empregando diferentes sólidos como catalisadores [232,233]. Esses valores de TON e TOF para a FeP são muito interessantes quando se considera também que essas reações são realizadas muitas vezes em condições mais severas de pressão e temperatura do que as adotadas neste trabalho para a FeP.

A reação de carbonatação do estireno na ausência de catalisador, apenas usando o cocatalisador TBABr (controle - reação 1) levou a um valor de TON de 7,45 e de TOF de 0,31, justificando a necessidade de se empregar o catalisador nesta reação.

Esses resultados e os resultados previamente discutidos mostram que o complexo FeP é um catalisador eficiente tanto em reações de oxidação de compostos orgânicos (por um mecanismo que envolve um intermediário de alta valência) e em reações que demandem que o catalisador apresente acidez de Lewis (como a reação de carbonatação de epóxidos), reafirmando a versatilidade da classe dos compostos catalíticos baseados em metaloporfirinas.

O sólido lamelar HNZ contendo FeP imobilizada (reação 5), apresentou resultado de conversão de 98,5%. Esse resultado é bastante promissor porque mostra um aumento no rendimento de conversão do HNZ atuando como catalisador, tendo em vista que quando se compara o rendimento obtido para a reação empregando apenas o HNZ (**Tabela 18**, reação 4), um incremento de 16,5 pontos percentuais no resultado de conversão de produto é observado, valor esse parecido quando se compara a reação em meio homogêneo da FeP com o sólido HNZ@FeP.

Visto que, empregando o planejamento fatorial se chegou a uma condição mais adequada para a reação catalítica, avaliou-se os sólidos MAGC3@HNZ7 e o sólido M@HNZ como catalisadores.

O sólido MAGC3@HNZ7 foi preparado com a magnetita obtida via coprecipitação e com tamanho de partícula de até 30 nm (síntese e caracterização descritas no **Anexo I**). O segundo sólido, o M@HNZ, foi produzido com o sólido MAGMW7 e com a deposição de HNZ via método sol-gel (síntese e caracterização descritas no **Anexo IV**).

Esses dois sólidos apresentam em comum a tentativa de se preparar um sólido *core@shell* tendo a magnetita como *core* o HNZ como *shell*, cuja disposição se dá como uma espécie de decoração das partículas de magnetita pelas lamelas de HNZ.

Os resultados de conversão do epóxido ao carbonato de estireno empregando os sólidos MAGC3@HNZ7 e o M@HNZ (reações 6 e 7), foram de 78,7% e 80,3%, respectivamente, resultados muito semelhantes àquele obtido para o sólido HNZ (82%, reação 4, **Tabela 18**). Esses resultados sugerem que, embora esses sólidos contendo magnetita não tenham sido obtidos com a morfologia *core@shell*, conforme observado nas microscopias (**Anexo I, Figura A8, C e F** para MAGC3@HNZ7; **Anexo IV, Figura AIV2, G e H**), ainda assim dispõem de interação entre sólido magnético e lamelar de HNZ e que desempenham papel como catalisador na reação de geração de carbonato cíclico a partir da condensação entre epóxido de estireno e CO₂ podendo inferir que a presença de sítios catalíticos ácidos ativos nessa reação estão presentes nos sólidos independente da morfologia resultante da sua preparação.

4.3.4 Oxidação do estireno

Visto que os sólidos HNZ e HNZ@FeP apresentaram-se como os mais promissores na reação de ciclo adição de epóxido e CO₂, eles foram também investigados como catalisador na reação de oxidação do estireno ao seu respectivo epóxido.

Nessa reação o substrato é oxidado ao epóxido a partir do uso do agente oxidante PhIO, na presença do catalisador, levando a formação do produto esperado óxido de estireno (**Figura 71**).

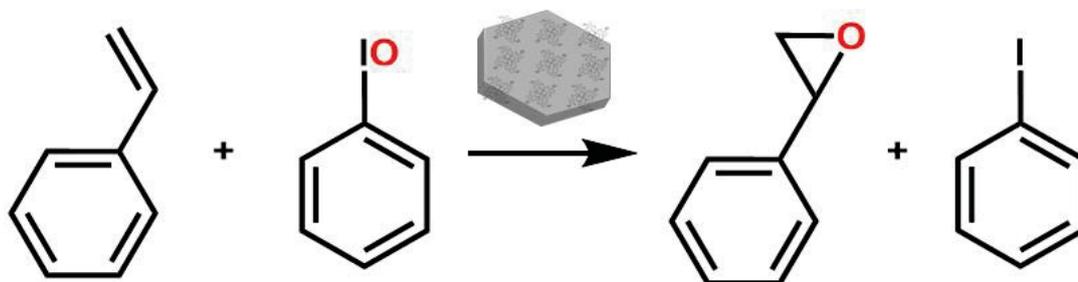


Figura 71. Esquema representativo da reação de oxidação do estireno na presença do oxidante PhIO e catalisador metaloporfirínico imobilizado em HNZ.

O mecanismo catalítico proposto para essa reação é muito similar aquele apresentado na **Figura 62**, e proposto para explicar a ação catalítica de metaloporfirinas em reações de oxidação [30,43,209,210]. Entretanto, diferem-se pelo fato de que existem duas rotas possíveis da interação do intermediário ativo da MP com o substrato [234], como demonstrado na **Figura 72**.

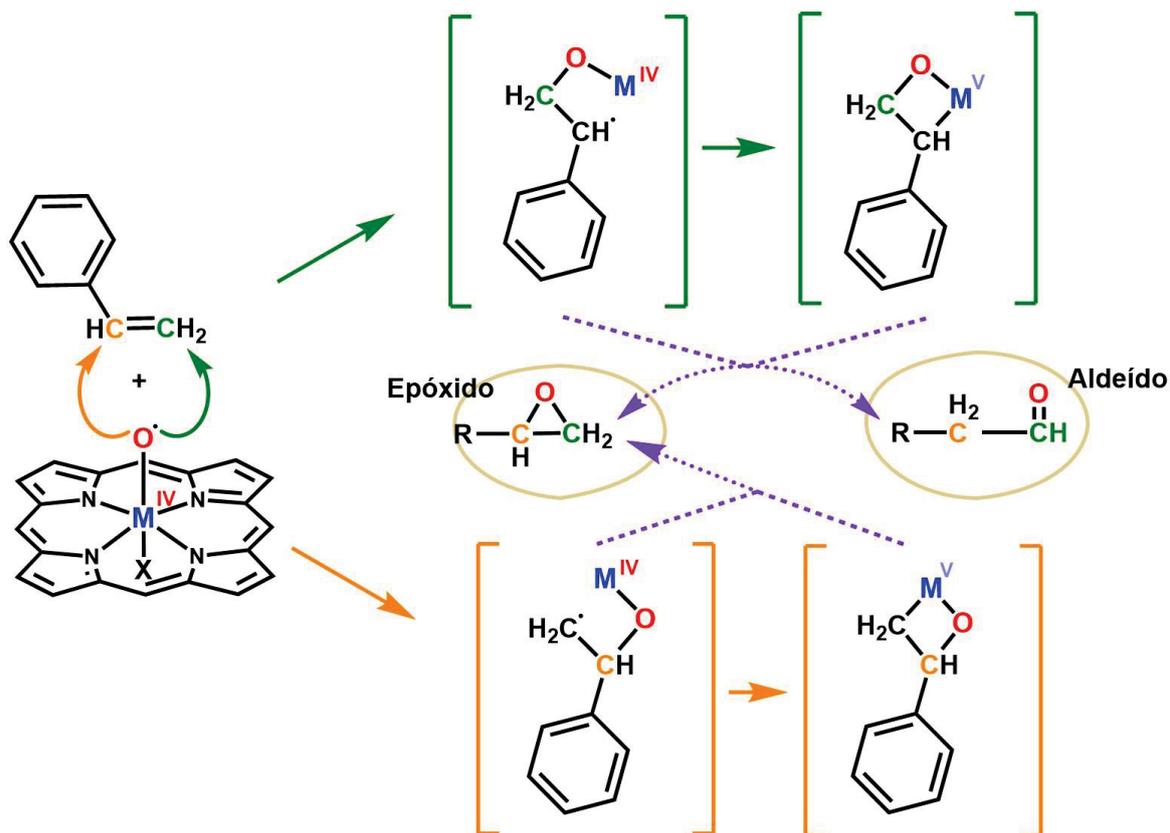


Figura 72. Representação das rotas possíveis no processo de oxidação do estireno por MP, adaptada da referência 234.

A interação pode acontecer com o carbono ligado diretamente ao anel aromático (rota representada em laranja) levando unicamente a formação do produto epóxido. Todavia, caso a interação se dê com o átomo de carbono terminal (rota representada em verde), além do produto epóxido, é possível a formação do produto fenilacetaldeído. Apesar disso e como demonstrado no esquema, o produto epóxido é estatisticamente favorecido, portanto sendo formado como produto majoritário no processo de oxidação do estireno [235].

As condições para a realização das reações foram semelhantes as utilizadas para as reações de oxidação do cicloocteno, mas também foram investigadas considerando a condição de 1:400:8000 (catalisador/oxidante/substrato). Os resultados obtidos são exibidos na **Tabela 20**.

Tabela 20. Resultados obtidos na oxidação do estireno utilizando PhIO como oxidante.

Reação	Catalisador	Óxido de estireno / rendimento (%) ¹
1 ²	Sem catalisador	10,05 ± 1,51
2 ²	HNZ	22,30 ± 6,03
3 ²	FeP	67,97 ± 0,14
4 ²	HNZ@FeP	59,58 ± 4,14
5 ³	HNZ400	27,60 ± 3,90
6 ³	HNZ@FeP400	94,23 ± 1,30

¹Rendimento baseado na quantidade de iodosilbenzeno utilizada. ²Condições da reação: relação em quantidade de matéria de catalisador/oxidante/substrato (1:20:2000), em atmosfera de argônio e agitação magnética, ausência de luz, por 1 h. ³Reação realizada em quantidade de matéria catalisador/oxidante/substrato (1:400:8000), na presença de CO₂, agitação magnética, ausência de luz, por 1 h. Solvente acetonitrila.

Na presença de apenas o oxidante PhIO (**Tabela 20**, reação 1), observou-se conversão de 10,05% na formação do produto epóxido, sendo justificado pela baixa energia necessária para a quebra da ligação C-H e formação do respectivo produto [211].

Na reação empregando apenas o sólido suporte HNZ (**Tabela 20**, reação 2) o rendimento de epóxido foi de 22,3%. Esse resultado pode ser explicado, assim como discutido para as reações de oxidação do cicloocteno e cicloexano empregando o complexo metaloporfirínico de zinco (itens 4.3.1 e 4.3.2), para o sólido HNZ pode ocorrer a formação do intermediário hipervalente a partir da interação o átomo de zinco com os átomos de iodo e oxigênio do oxidante PhIO, sendo capaz de realizar a transferência do átomo de oxigênio ao substrato, levando ao rendimento observado na formação do produto óxido de estireno. Somando-se a isso, tem-se a maior facilidade de se oxidar olefinas, conforme previamente discutido para os resultados obtidos para a oxidação do cicloocteno e cicloexano, onde somente os sólidos suporte levaram ao rendimento de até 29% para o óxido do cicloocteno e menos de 3% para os produtos cicloexanol e cicloexanona.

Observa-se o valor de conversão de 67,97% quando a FeP é investigada como catalisador em meio homogêneo (**Tabela 20**, reação 3), um incremento de mais de 500 pontos percentuais em relação a reação 1, confirmando o papel protagonista do complexo como catalisador nessa reação. Esse resultado se assemelha aos reportados na literatura para quando MP de ferro(III) foi avaliada nessa reação [235,236].

Quando a FeP é imobilizada no sólido HNZ, HNZ@FeP (**Tabela 20**, reação 4), o resultado de rendimento de 59,58% é obtido. Esse valor corresponde a 167 pontos

percentuais de incremento em relação a empregando apenas o sólido HNZ (reação 2), porém aproximadamente 12,3% menor que o resultado obtido para a reação onde se investigou o complexo isolado na catálise (reação 3). Esses dados são entendidos com base na presença da MP no sólido, levando ao incremento catalítico significativo comparado ao sólido HNZ sozinho (reação 2), uma vez que o complexo é um catalisador efetivo para a reação. Entretanto, como na reação em questão a MP se encontra imobilizada, o contato efetivo com o substrato-oxidante pode ser diminuído, bem como a ocorrência da possível oclusão do centro metálico pela imobilização, levando ao decréscimo de rendimento ao se comparar ao resultado da reação 3.

Considerando as quantidades de catalisador e substrato utilizadas na investigação da cicloadição de CO₂ ao epóxido (item 4.3.3), decidiu-se investigar a proporção de 1:400:8000 (catalisador/oxidante/substrato), mantendo-se a proporção de 20:2000 (oxidante/substrato) empregada nas reações de oxidação reportadas neste trabalho (itens 4.3.1, 4.3.2 e 4.3.4) para se avaliar a possibilidade da degradação do complexo metaloporfirínico sob essas condições. O resultado para essa condição empregando o HNZ sem MP (**Tabela 20**, reação 5) levou a um incremento de 23,7 pontos percentuais, relativo à reação 2, onde se empregou o mesmo sólido sob a condição de 1:20:2000. Considerando o aumento em 20 vezes a quantidade de oxidante em relação a quantidade sólido, conclui-se um efeito pouco significativo na reação com o aumento do oxidante, na presença da atmosfera de CO₂ da reação de cicloadição.

Entretanto, quando se emprega o sólido HNZ@FeP nessas condições (**Tabela 20**, reação 6), observa o expressivo resultado de rendimento de 94,23%, com incremento catalítico de 58 pontos percentuais em relação a reação empregando o mesmo sólido sob a proporção de matéria de 1:20:2000 (reação 4). Sob essas condições poderia se esperar a degradação do complexo FeP pela grande quantidade de oxidante presente no meio de reação [210,237]. O resultado sugere que a imobilização MP no sólido lamelar está protegendo-a, evitando assim a degradação oxidativa do complexo, suportando o resultado obtido.

Os resultados obtidos mostram a efetividade da MP como catalisador na reação de oxidação do estireno para formação do produto óxido de estireno. Além disso, a imobilização do complexo no sólido suporte gerou proteção adicional quando se empregando o catalisador em condições de excesso do oxidante PhIO.

4.3.5 Reação sequencial *one-pot* auto Tandem

Propostas de reações sequenciais *one-pot* estão diretamente ligadas aos princípios da química verde [5], considerando o melhor aproveitamento dos componentes de uma

reação, menor geração de resíduos, sejam esses gerados na reação ou a partir da lavagem de catalisadores entre processos de reuso, além da maior eficiência energética do sistema. Como consequência dos benefícios citados, a proposta desse tipo de reação está alinhamento com os ODS 9, 11, 12 e 13, e consequentemente impactando os demais ODS.

Considerando os resultados catalíticos dos sólidos preparados em reações de oxidação de alcanos e alcenos e em reações de formação de carbonato cíclico a partir de epóxidos, uma reação sequencial foi idealizada (**Figura 60**). Baseado no ótimo desempenho catalítico do complexo FeP na oxidação do cicloexano e dos alcenos investigados e do composto lamelar HNZ em reações de formação de carbonato cíclico, o sólido HNZ@FeP foi utilizado na investigação da reação sequencial *one-pot* auto Tandem [20], pois nessa classe de reação dois ou mais mecanismos catalíticos são possíveis de acontecer na reação *one-pot*, os quais devem acontecer de forma independente um do outro, sem a intervenção pela adição de algum reagente desencadeador (como seria o caso da Tandem assistida) [20]. A reação proposta ocorre pela oxidação do estireno seguida da cicloadição de CO₂, conforme representada na **Figura 73**.

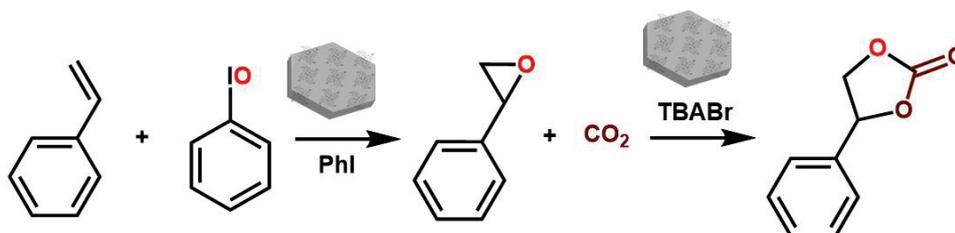


Figura 73. Reação sequencial *one-pot* auto Tandem proposta nessa etapa do trabalho.

Inicialmente foi realizado um estudo de investigação das condições ideais para investigação da reação sequencial considerando os pontos específicos de cada reação única de oxidação e de cicloadição, já que as condições ótimas para uma reação podem não ser adequadas para outra. Como a reação de oxidação do alceno se dá em solvente acetonitrila (ACN), principalmente por motivos de solubilidade dos componentes da reação, como o iodossilbenzeno, a primeira avaliação feita foi em relação a presença de ACN no meio de reação de cicloadição, tendo em vista que o iodossilbenzeno não é solúvel em estireno e nessas condições não desempenharia o papel de oxidante. Além disso, dada a possível evaporação e perda do solvente a 80 °C, as reações foram avaliadas em temperaturas menores, de 25 e 50 °C, avaliando o sólido HNZ como catalisador. Os resultados catalíticos obtidos por meio da **Equação 5** sob essas condições iniciais de reação são reportados na **Tabela 21**.

Tabela 21. Estudo de condições iniciais de reação catalítica sequencial auto Tandem para a produção do carbonato de estireno empregando o catalisador **HNZ@FeP**.

Reação	Temperatura (° C)	Carbonato de estireno / conversão (%) ¹
1	25	15,8
2	50	74,0

Reação realizada com 3 mL de acetonitrila e 1 mL de estireno e ¼ mol TBABr, a 24 h, sob pressão de CO₂ de 2 bar e 300 rpm. ¹Conversões calculadas com base nos espectros de RMN de núcleo de hidrogênio.

Observa-se que empregando as condições de reação onde se utiliza solvente acetonitrila, mesmo em meio diluído por esse solvente, ainda é observada a conversão ao produto carbonato cíclico partindo-se do reagente estireno (reação 1).

Ao se comparar os resultados obtidos a 25 e 50 °C (reações 1 e 2 **Tabela 21**), nota-se um decréscimo significativo na porcentagem de conversão de produto formado para a reação realizada a 25 °C (ideal para a reação de oxidação do estireno ao epóxido), quando comparada a reação a 50 °C (ideal para a conversão do epóxido ao carbonato), sugerindo que a reação realizada a temperatura mais baixa pode não ser uma condição apropriada para a reação sequencial, principalmente considerando a quantidade de produto que é formada na reação de oxidação (próximo de 100%). Portanto, a condição de temperatura de 50 °C, em solvente acetonitrila foi escolhida visando o desenvolvimento da reação sequencial desejada.

A primeira reação realizada no estudo exploratório (AT-1, onde AT = auto Tandem), **Tabela 22**, levando-se em consideração o tempo como um parâmetro fundamental para o bom rendimento na reação de cicloadição, conforme os resultados do planejamento fatorial indicaram, a reação sequencial foi proposta e executada com um tempo de 24 h. A quantidade do catalisador **HNZ@FeP** foi mantida, levando em conta os resultados da formação de carbonato cíclico com a variação de massa do catalisador (que não resultou em mudanças significativas no resultado catalítico), bem como a proporção de matéria 1:14 cocatalisador/substrato. Utilizou-se na reação a proporção em quantidade de matéria de 1:100 de PhIO/estireno (o volume de estireno equivale a 1 mL) e 1:800, sendo que normalmente em uma reação de oxidação de substratos envolvendo metaloporfirinas como catalisadores se emprega a proporção 1:20:2000 catalisador/oxidante/substrato. Portanto, com base no catalisador (aproximadamente 1×10^{-7} mol de catalisador), a seguinte proporção em quantidade de matéria global foi empregada nas reações sequenciais investigadas 1:400:8000:571 (catalisador / oxidante / substrato / cocatalisador) em 3 mL de acetonitrila. O espectro de RMN H¹ da reação realizada sob essas condições é apresentado na **Figura 74**.

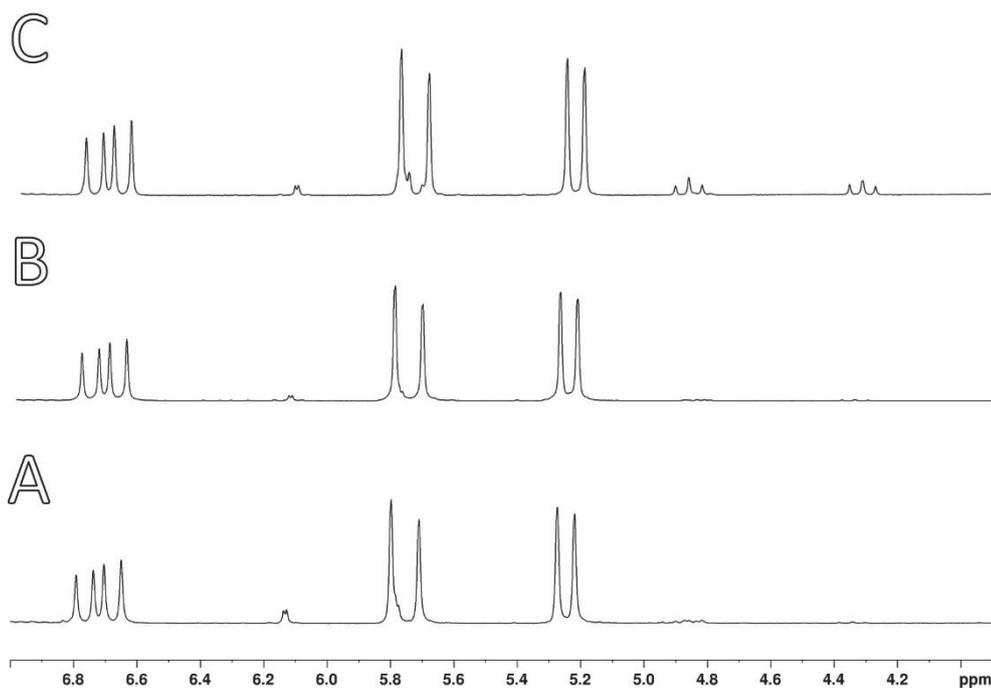


Figura 74. Espectro de RMN ^1H para a reação A) reação controle na presença de TBABr, B) reação na presença de TBABr e HNZ e C) reação sequencial AT-1.

Observa-se que a reação controle apenas com TBABr e a reação com TBABr e HNZ não levaram à conversão do estireno ao carbonato de estireno. Para a reação AT-1, observa-se conversão de 10,6% para o produto carbonato de estireno. Esse valor é relativamente pequeno quando se compara a literatura [117], sendo reportado valores de até 90,1% quando um MOF baseado em porfirinas base-livre como *linkers* foi empregado como catalisador (**Figura 75**). No sistema reportado, os autores utilizaram uma relação de quantidade de matéria de 1:80:40:10 (catalisador/PhIO/Estireno/TBABr), a 50 °C, porém a 8 bar de pressão de CO_2 .

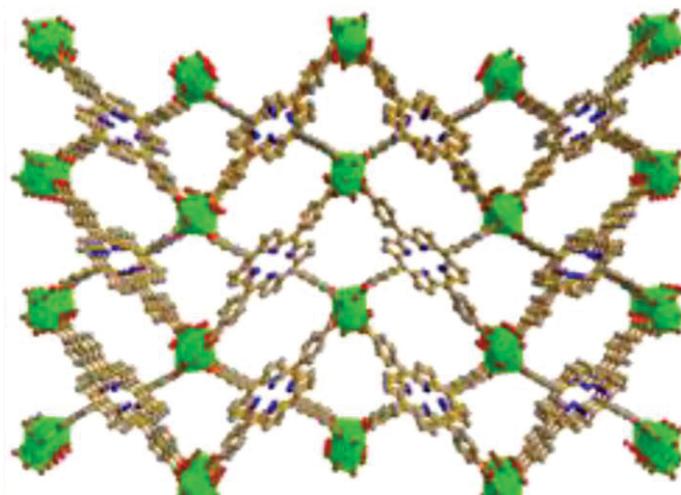


Figura 75. Figura representativa do MOF reportado por Sharma e colaboradores [91].

Com o intuito de se investigar melhor as condições de reação utilizadas (**Tabela 22**), foram feitas novas reação denominadas de AT-2 e AT-3.

Tabela 22. Resultados de conversão para o produto carbonato cíclico em reações auto Tandem investigadas em diferentes condições de quantidade de matéria dos reagentes e catalisador.

Reação	Quantidade de matéria ¹	Conversão de carbonato cíclico (%) ²
AT-1	1:400:8000:571	10,6
AT-2	1:20:8000:571	29
AT-3	1:20:2000:142	35

Reações realizadas por 24 h, sob pressão de CO₂ de 2 bar e 300 rpm a 50 °C. ¹Quantidade de matéria de catalisador/oxidante/substrato/cocatalisador. ²Conversões calculadas com base nos espectros de RMN de núcleo de hidrogênio.

Visto ter sido utilizado para a reação AT-1 um grande excesso de oxidante e que essa quantidade poderia estar inativando a metaloporfirina, levando ao baixo resultado de conversão de carbonato de estireno, outras duas condições foram investigadas. Na reação AT-2 (**Tabela 22**) foi investigada a reação sequencial na mesma proporção de catalisador/oxidante empregada nas reações de oxidação (1:20), nesse sentido, empregou-se aproximadamente $1,0 \times 10^{-7}$ mol do catalisador para $2,0 \times 10^{-6}$ mol do oxidante, as demais condições foram mantidas iguais as empregadas em AT-1. Nessa condição, 29,0% de

conversão foi observada para o produto contra 10,6% obtida para AT-1. O espectro obtido para essa reação é apresentado na **Figura 76**. Esse aumento do rendimento de epóxido ao se diminuir a quantidade de oxidante na reação sugere que em AT-1 provavelmente o excesso de iodosilbenzeno pode ter causado a destruição do catalisador, não sendo produzido epóxido de estireno suficiente para ser utilizado como substrato para a segunda reação catalítica da reação sequencial que leva a formação do carbonato de estireno.

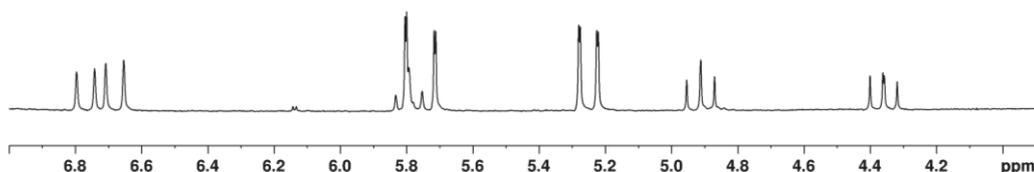


Figura 76. Espectro de RMN ^1H para a reação sequencial AT-2.

Realizou-se também uma reação sequencial denominada de AT-3 (**Tabela 22**) onde se fez um escalonamento de 4 vezes na quantidade de catalisador e oxidante para a reação, sendo utilizado na reação a relação de quantidade de matéria de 4:80:8000:571 (catalisador/oxidante/substrato/cocatalisador), sendo simplificado pela divisão por 4 para (1:20:2000:142). A análise da solução de reação resultante está apresentada na **Figura 77**.

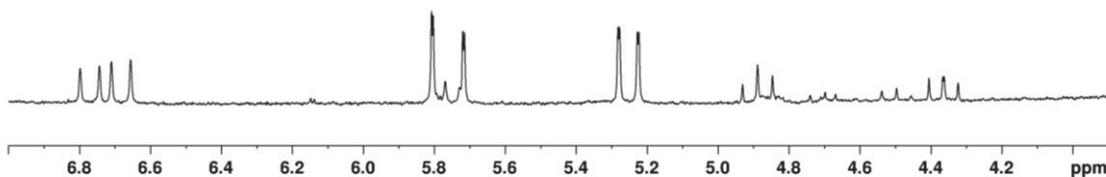


Figura 77. Espectro de RMN ^1H para a reação sequencial AT-3.

O resultado de conversão obtido para a reação AT-3 foi de 35%, sendo o mais alto resultado de conversão observado nas três condições investigadas.

Os resultados obtidos para as três diferentes proporções de matéria investigadas nas reações auto Tandem (**Tabela 22**), sugerem que no meio de reação da reação sequencial, o excesso de oxidante pode estar inativando por degradação ou mesmo favorecer o produto fenilacetaldeído pelo mecanismo apresentado na **Figura 72** ou pela reoxidação do epóxido a outros produtos, como aldeído e ácido carboxílico [238], impossibilitando o decorrer da segunda reação. Entretanto, nota-se que quando se reduz a quantidade de PhIO, o resultado

de conversão aumenta 18,3 pontos percentuais (AT-2, **Tabela 22**), suportando a hipótese da possível reoxidação do óxido de estireno quando do excesso de oxidante.

Entretanto, a quantidade empregada de oxidante (2×10^{-6} mol) pode ser um limitante na produção de quantidade apreciável de óxido de estireno, principalmente frente a grande quantidade do substrato, levando à uma baixa conversão para o carbonato cíclico. Nesse sentido, a reação AT-3 (**Tabela 22**) foi avaliada escalonando em 4 vezes a quantidade de oxidante e catalisador, levando a um aumento de 6 pontos percentuais na conversão ao carbonato cíclico quando se compara à AT-2.

Os resultados apresentados pelo emprego do sólido HNZ@FeP como catalisador em reação sequencial *one-pot* auto Tandem (**Tabela 22**) sugerem que esse *sólido* apresenta sítios catalíticos adequados as reações únicas envolvidas na reação sequencial e que as condições experimentais investigadas foram adequadas a investigação catalítica sequencial proposta.

Quando na ausência da metaloporfirina o sólido HNZ não foi capaz de promover a conversão ao carbonato cíclico, suportando o fato de que na reação sequencial proposta se tem a necessidade de se ter a FeP imobilizada no sólido, desempenhando inicialmente o protagonismo catalítico na oxidação do estireno, gerando o produto necessário para que a segunda etapa da reação ocorra.

Além disso, um excesso de oxidante frente ao catalisador é inapropriado, levando a desativação do complexo por via oxidativa ou reoxidação do produto a subprodutos, resultando em uma conversão aproximadamente 3 vezes menor que a mesma reação utilizando 400 vezes menos oxidante, quando se compara a reação AT-1, AT-2 e a AT-3.

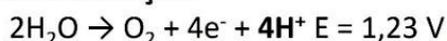
Os resultados até aqui reportados são promissores do ponto de vista da elaboração de um catalisador multifuncional, exibindo resultados satisfatórios na reação sequencial proposta, sendo uma alternativa viável e com características que atendem aos objetivos de desenvolvimento sustentável, propondo uma alternativa de catalisador que leve a menor geração de resíduos ao se realizar reações sequenciais.

Todavia, os resultados obtidos são inferiores àqueles reportados na literatura. Como o trabalho supracitados de Sharma e colaboradores [117], com o MOF em questão os autores obtiveram a conversão de 65,3% ao carbonato de estireno quando investigaram o MOF de porfirina base livre com linkers de ferro(III) (**Figura 75**), em um tempo de reação de 24 h, utilizando 8 bar de CO₂. Quando os pesquisadores aumentaram o tempo de reação para 48 h, obtiveram o valor de 90,1%. Portanto, ainda se faz necessária a investigação de outros fatores, como o tempo de reação proposto.

4.3.6 Reação fotoassistida de redução da H₂O para a geração de H₂

A busca por fontes renováveis de energia é um tema em ascensão na sociedade atual, refletindo num crescente número de pesquisas relacionadas a esta área, tanto na academia quanto na indústria [239]. Dentre as fontes alternativas de energias consideradas renováveis se tem o gás H₂. Esse gás pode ser produzido pela fotocatalise de redução da H₂O, uma fonte limpa, no qual o processo de oxirredução desta molécula gera os gases H₂ e O₂ [240], conforme representado nas equações apresentadas na **Figura 78**.

Semi-reação de oxidação:



Semi-reação de redução:



Reação global:

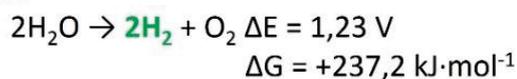


Figura 78. Semirreações e reação global do processo de oxirredução da H₂O para geração dos gases H₂ e O₂.

Como se trata de um processo cineticamente desfavorável, existe a dependência de um catalisador, por exemplo um material semiconductor, como é o caso dos sólidos óxido de titânio [241], óxido de tungstênio [241], óxido de zinco [242], MOFs [243], entre outros [244–246].

A partir da excitação fotoinduzida de um material semiconductor, são desencadeados dois processos na sua estrutura de bandas: 1) a excitação de elétrons (e⁻) da banda de valência (BV) à banda de condução do semiconductor (BC) e 2) a ausência dos elétrons na BV gera lacunas com cargas positivas (h⁺). Sob as condições adequadas de energia, ocorre a transferência de elétrons, reduzindo íons H⁺ ao gás H₂ (0 eV) e, dada a presença das lacunas na BV, a oxidação da água ao gás O₂ ocorre (1,23 eV), conforme representado na **Figura 79**.

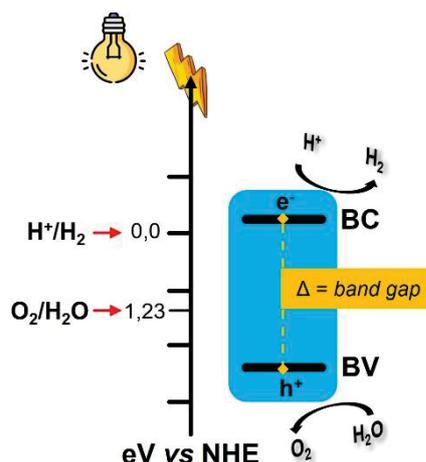


Figura 79. Esquema de uma reação de geração de H_2 e O_2 fotoassistida por um semicondutor (em azul).

Portanto, para que um fotocatalisador seja efetivo na fotólise da água para geração do gás hidrogênio, idealmente este deve apresentar *band gap* acima de 1,23 eV, além da banda de condução deste material com potencial de redução mais negativo que o par redox H^+/H_2 (0 eV *versus* SHE) [240].

Observa-se na literatura que os componentes dos sólidos *core@shell* preparados neste trabalho podem apresentar *band gap* de energia com posição da BV e BC adequadas para desempenharem atividade catalítica fotoassistida na redução da molécula de H_2O ao gás H_2 , sendo o caso para o sólido lamelar em ambas as composições [247] e os complexos MP [248–250]. Somado a isso, os ligantes porfirínicos e mesmo os complexos metaloporfirínicos são investigados como possíveis compostos sensibilizadores, uma vez que a absorção energia no comprimento de onda do espectro visível, e, a depender das posições dos orbitais HOMO e LUMO da MP, pode ocorrer a transferência de elétrons excitados a um semicondutor, para que este então realize a redução da água.

Os valores de evolução fotocatalítica de H_2 para as reações empregando os sólidos preparados neste trabalho como catalisadores, são exibidos na **Tabela 23** e graficamente na **Figura 80**.

Nessa reação foram investigados como catalisadores os sólidos magnetita (MAGMW7), os sólidos obtidos a partir do recobrimento da magnetita pelos compostos lamelares de Mg_3Al e Ni_3Al (M@Mg e M@Ni, respectivamente), bem como os sólidos obtidos a partir da imobilização dos complexos MP nesses sólidos *core@shell*: M@Mg@MP e M@Ni@MP, onde MP são os complexos FeP, MnP, ZnP e MgP.

Tabela 23. Resultados de evolução de H₂ a partir da reação fotoassistida de redução da água empregando os sólidos preparados neste trabalho.

Reação	Catalisador	Evolução de H ₂ (μmol·g ⁻¹) em função tempo (h)						
		0 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h
1	MAGMW7	0	20,3 ± 0,74	33,63 ± 0,47	41,4 ± 0,20	49,7 ± 0,41	55,3 ± 0,91	64,3 ± 0,60
2	MAG@Mg	0	18,0 ± 0,88	28,04 ± 0,20	36,1 ± 0,48	38,9 ± 0,96	46,3 ± 0,60	51,6 ± 1,26
3	MAG@Ni	0	10,2 ± 0,02	16,4 ± 0,45	22,6 ± 0,61	24,6 ± 0,13	27,5 ± 1,09	33,0 ± 1,48
4	FeP	0	2885,9 ± 86,8	5150,5 ± 185	6537,2 ± 445	7241,6 ± 328	7955,1 ± 253	8444,3 ± 305
5	MnP	0	3911,1 ± 305	6554,7 ± 466	8252,1 ± 731	9204,7 ± 723	9420,9 ± 340	10055 ± 391
6	ZnP	0	1710,7 ± 451	2878,7 ± 933	3116,2 ± 894	3650,8 ± 992	3974,3 ± 1255	3872,1 ± 1027
7	MgP	0	1825,3 ± 27,2	3071,5 ± 552	3878,6 ± 457	4281,5 ± 470	4555,5 ± 526	4730,8 ± 545
8	M@Mg@FeP	0	10,4 ± 1,09	19,1 ± 0,90	25,9 ± 1,49	31,8 ± 1,21	35,3 ± 1,25	39,1 ± 2,60
9	M@Ni@FeP	0	17,4 ± 0,16	30,9 ± 0,48	38,2 ± 0,30	43,4 ± 1,56	49,1 ± 2,92	56,2 ± 3,36
10	M@Mg@MnP	0	24,3 ± 1,57	37,3 ± 2,53	44,0 ± 3,31	48,3 ± 5,60	53,1 ± 3,19	56,8 ± 3,93
11	M@Ni@MnP	0	20,6 ± 3,33	32,4 ± 2,92	34,6 ± 1,58	41,7 ± 2,168	47,2 ± 3,26	51,3 ± 2,88
12	M@Mg@ZnP	0	22,3 ± 3,87	34,2 ± 3,72	42,2 ± 3,63	48,8 ± 3,35	55,0 ± 3,71	60,4 ± 5,92
13	M@Ni@ZnP	0	19,0 ± 1,29	29,1 ± 1,06	37,2 ± 3,02	41,2 ± 1,79	46,55 ± 2,85	51,3 ± 2,99
14	M@Mg@MgP	0	18,5 ± 0,46	28,0 ± 0,08	33,66 ± 0,01	38,7 ± 0,40	42,3 ± 0,90	48,6 ± 0,31
15	MAG@Ni@MgP	0	17,6 ± 0,87	29,4 ± 2,10	32,0 ± 0,27	37,2 ± 0,64	40,7 ± 1,19	45,1 ± 1,15

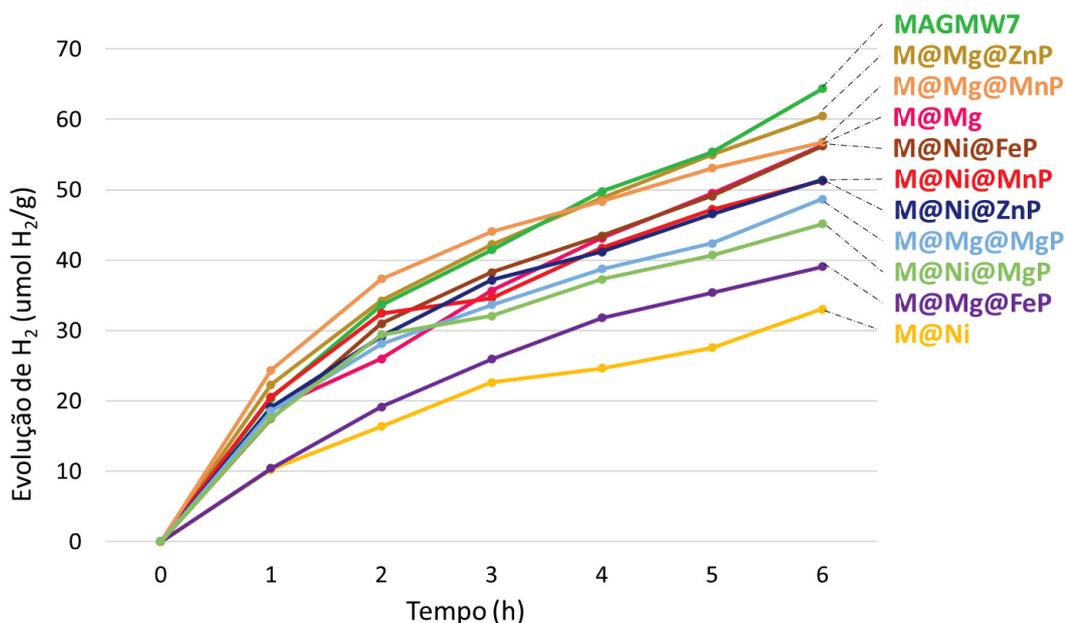


Figura 80. Representação gráfica dos resultados apresentados na **Tabela 23** na evolução de H₂ a partir da água meio heterogêneo. Os resultados para as reações em meio homogêneo (apenas MPs) não são apresentados em função da magnitude maior dos valores obtidos.

Quando o sólido de magnetita (MAGMW7) foi investigado isoladamente (reação 1), sendo observados valores de evolução de H₂ da ordem de 64 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ em 6 horas de reação [251]

Embora a fase magnetita não possui *band gap* e nem bandas de condução e de valência com energias adequadas para desempenhar atividade catalítica na fotocatalise de redução da água [252], como representado no esquema da **Figura 81**. Porém, sugere-se que o rendimento da magnetita na produção de H₂ pode ser consequência da presença de outras fases de óxido de ferro, tal como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-FeOOH}$ [253].

Essas fases podem ter sido produzidas simultaneamente a síntese da magnetita, como $\alpha\text{-FeOOH}$ ou após processo de oxidação de Fe^{2+} , como a maghemita e hematita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, respectivamente), podem ter ajustado o *band gap* e as posições das bandas de valência e condução do sólido resultante de forma a favorecer a geração de hidrogênio.

eV vs NHE

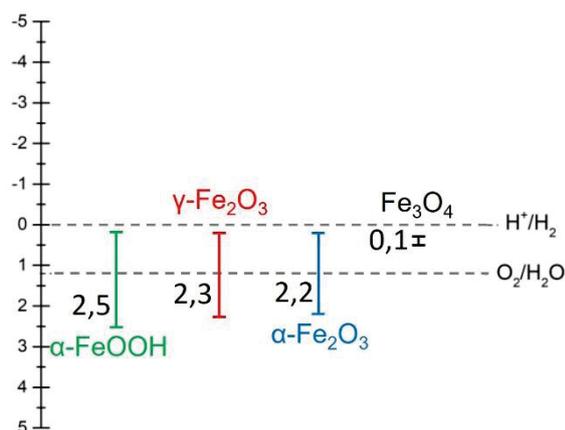


Figura 81. Representação dos valores de band gap das diferentes fases de óxido de ferro e hidróxido de ferro, adaptado da referência 253.

Para entender melhor os resultados da atividade fotocatalítica da magnetita na reação de geração de H₂, realizou-se a determinação do *band gap* óptico via espectroscopia na região do ultravioleta-visível no estado sólido no modo refletância difusa, **Figura 82**.

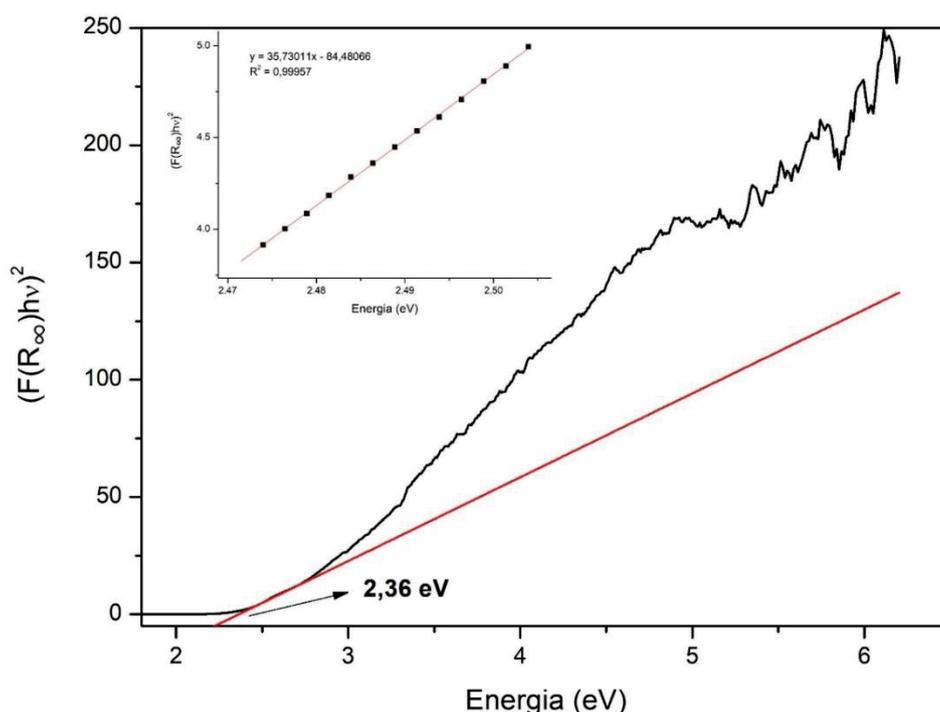


Figura 82. Gráfico de Tauc para obtenção do *band gap* óptico do sólido MAGMW7.

O valor de energia de *band gap* obtido de 2,36 eV é de fato diferente daquele reportado para a fase magnetita pura (0,1 eV) [253] e corresponde à absorção da radiação com comprimento de onda de 540 nm. A absorção na região do visível pelo fotocatalisador é um fator importante para de fotocatalisador para esse tipo de reação, considerando que

aproximadamente 43% da radiação solar é composta de luz visível e somente 5% de luz ultravioleta [254,255].

O valor de 2,36 eV também sugere a presença de outras fases, como a γ -Fe₂O₃, considerando que essa fase metaestável possui *band gap* equivalente a 2,3 eV [253]. Além disso, outra característica necessária para ocorrer a geração de H₂ é de que o semicondutor apresente a banda de condução com potencial de redução mais negativo que o par redox H₂O/H₂ [255]. Assim, os elétrons excitados populando a banda de condução do semicondutor são transferidos à água para a reduzi-la a H₂. Portanto, a atividade catalítica apresentada por este sólido sugere que a banda de condução tenha um valor mais negativo que esse par redox.

Quando se recobre a partícula magnética com os compostos lamelares (M@Mg e M@Ni, reações 2 e 3, respectivamente), nota-se um decréscimo na evolução de H₂. Esse menor rendimento deve ser uma consequência direta do revestimento e oclusão dos sítios onde poderia acontecer a excitação eletrônica na magnetita, embora as duas composições de HDL sejam reportadas contendo *band gap* e posições de bandas com energias apropriadas [247]. Para o caso do sólido M@Mg, uma redução de 8,1 pontos percentuais é observada, enquanto para o sólido M@Ni a redução é mais significativa, de 31,3 pontos percentuais (reação 1 comparada com reação 2 e 3, respectivamente).

O menor resultado para o sólido M@Ni pode estar diretamente associado a menor quantidade do material lamelar comparado ao sólido M@Mg, de 0,4 e 0,6 de HDL/magnetita, respectivamente, além do diferente modo de interação com a superfície da partícula magnética. Os resultados obtidos são inversamente proporcionais à área superficial de cada sólido (M@Mg = 84,46 m²·g⁻¹ e M@Ni = 103,5 m²·g⁻¹). O sólido cujo poro é de maior tamanho, M@Mg = 22,04 nm, levou ao maior rendimento frente ao M@Ni = 12,17 nm. Essa observação sugere que, embora o sólido M@Ni tenha uma área superficial maior, este sólido apresenta poros com diâmetro menor, gerando regiões mais oclusas, diminuindo o rendimento de reação. Esse comportamento é oposto ao que foi observado para o sólido M@Mg, o qual possui regiões de poros mais abertos, levando a um melhor desempenho catalítico.

As reações catalíticas em meio homogêneo empregando os diferentes complexos metaloporfirínicos mostraram a seguinte tendência em termos de quantidade de evolução de hidrogênio: MnP > FeP > ZnP > MgP. O rendimento obtido para as porfirinas MnP e FeP são substancialmente maiores do que as com os metais zinco(II) e magnésio(II). Esses resultados sugerem que as metaloporfirinas ZnP e MgP também possuem o orbital LUMO em posição adequada de energia para atuar como catalisador na reação proposta. Entretanto, os menores valores de geração de hidrogênio para essas MP podem estar associadas à maior facilidade de se formar os pares redox M³⁺/M²⁺ e M³⁺/M⁴⁺ para FeP e MnP frente a ZnP e MgP. Além

disso, nota-se que as metaloporfirinas apresentam resultados catalíticos muito superiores aos sólidos core@shell ou a própria magnetita.

Para determinação dos potenciais anódicos e catódicos, ou seja, potenciais de oxidação e redução referentes ao HOMO e LUMO, respectivamente, desses complexos, além dos valores de energia dos orbitais e respectivos gaps de energia E_g , os complexos metaloporfirínicos FeP e MnP foram avaliados por voltametria cíclica e os complexos ZnP e MgP foram investigados por voltametria de onda quadrada, sendo os voltamogramas apresentados na **Figura 83**.

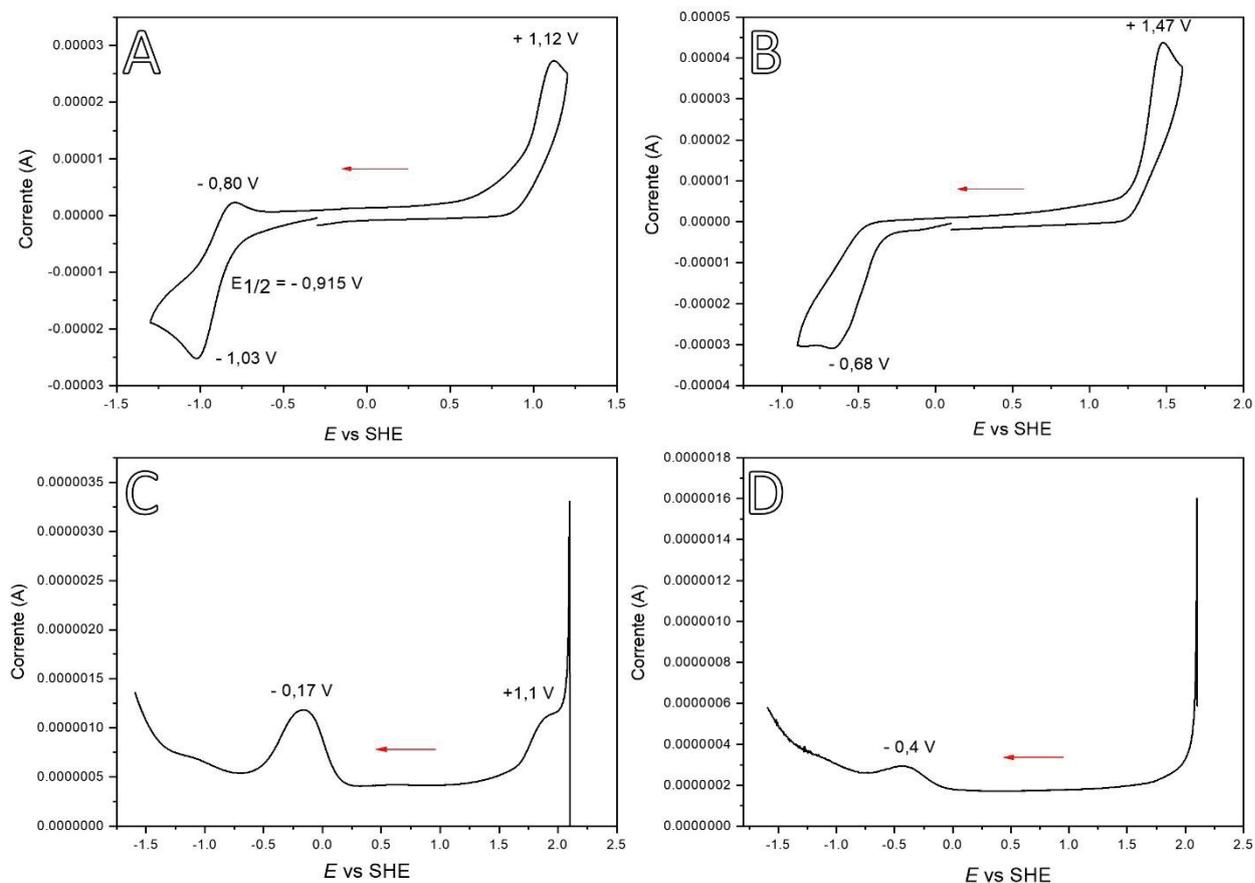


Figura 83. Voltamogramas cíclicos para os complexos A) FeP e B) MnP, e voltamogramas de onda quadrada obtidos para os complexos C) ZnP e D) MgP utilizados neste trabalho. A seta em vermelho indica que primeiro foi aplicado um potencial no sentido catódico. A análise foi realizada em uma solução de DMF seco, em temperatura ambiente e utilizando hexafluorofosfato de tetrabutilamônio $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ como eletrólito suporte em um sistema padrão de três componentes: eletrodo de trabalho de carbono vítreo; eletrodo auxiliar de fio de platina e eletrodo de pseudo-referência de fio de prata. Para monitorar o eletrodo de referência, o par redox ferroceno/ferrocênio foi usado como referência interna.

Para as metaloporfirinas FeP, MnP são observados processos em regiões de potenciais catódico e anódico, que podem ser atribuídos aos pares redox M^{3+}/M^{2+} e M^{3+}/M^{4+} , conforme reportado na literatura [256], respectivamente. Dada a ausência de processos anódicos e catódicos para a ZnP e MgP na voltametria cíclica na janela de potencial estudada, realizou-se a voltametria de onda quadrada, uma técnica mais sensível. Pode-se observar um processo catódico e um anódico para a ZnP, enquanto apenas um processo catódico para a MgP, não tendo ocorrido a oxidação dessa espécie durante a análise. A primeira oxidação se refere ao orbital HOMO enquanto que a primeira redução se refere ao orbital LUMO, sendo possível construir um diagrama da posição relativa desses orbitais (**Figura 84**) *versus* SHE como comparativo com os potenciais redox H_2O/H_2 e H_2O/O_2 *versus* SHE.

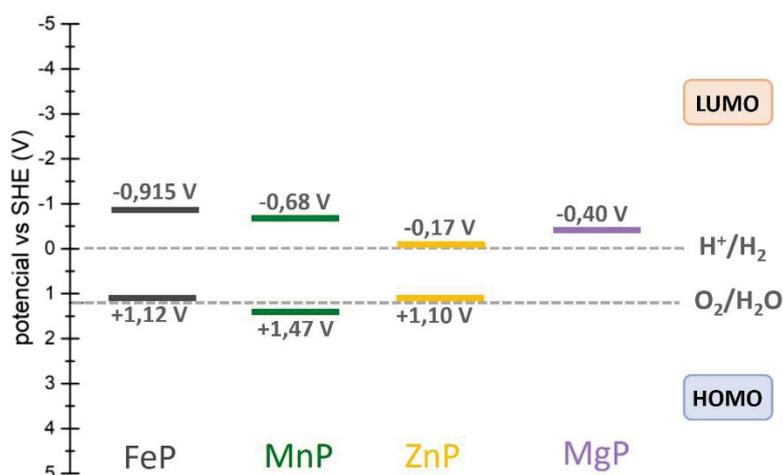


Figura 84. Diagrama representando a posição dos orbitais HOMO e LUMO das metaloporfirinas FeP, MnP, ZnP e MgP. Valores obtidos a partir dos voltamogramas desses complexos (**Figura 83**).

Considerando o fato de que para um fotocatalisador ser eficiente na reação de redução de H_2O para geração de H_2 , este deve ter seu orbital LUMO com potencial mais negativo que o par redox H^+/H_2 . Todas as MPs estudadas neste trabalho se enquadram nesse quesito. Quanto mais negativo for o potencial do orbital LUMO, mais redutor será o fotocatalisador [255], justificando o porquê da ZnP ter o menor desempenho entre as MPs estudadas.

Quando os complexos MP foram imobilizados no sólido M@Mg (reações 8, 10, 12 e 14), houve uma redução significativa na evolução de H_2 se comparado à catálise homogênea ou com o uso do sólido sem MP.

As reações empregando os sólidos contendo as MP imobilizadas no suporte M@Ni (reações 9, 11, 13 e 15) também apresentaram uma queda significativa se comparado à

catálise homogênea, mas incrementos significativos na produção de H₂ foram observados se comparados os resultados com os do sólido sem MP (reação 3). Nesse caso, observou-se a seguinte ordem decrescente de H₂ produzido: FeP > MnP = ZnP > MgP.

Quando se compara os sólidos contendo o mesmo complexo, com exceção dos sólidos contendo FeP, os demais apresentam maior resultado quando o complexo MP está imobilizado no M@Mg. Esse resultado pode estar associado diretamente a textura do suporte visto que esse sólido apresenta poros maiores, gerando menos oclusão dos complexos catalíticos ali imobilizados, diferente do sólido de M@Ni.

Os resultados obtidos na catálise heterogênea empregando os sólidos contendo as MP sugerem que quando MPs estão imobilizadas no suporte a própria MP pode atuar como catalisador promovendo a reação. No entanto, os resultados são muito menos expressivos se comparados aos da catálise homogênea dado o baixo valor de *loading* do complexo na massa de sólido catalítico *core@shell@MP*. Além disso, é possível ainda considerar que, com a imobilização no suporte, pode existir a parcial inibição dos sítios catalíticos das MP dado, por exemplo, a coordenação axial do íon metálico ao suporte na sua parte lamelar.

As MP podem atuar em associação com o suporte baseado no possível efeito antena advindo da estrutura eletrônica da porfirina, ampliando a região do espectro de energia, com a qual o sólido pode interagir, incluindo comprimentos de onda na região do visível.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao longo desta tese se demonstrou que não é trivial preparar sólidos com a morfologia *core@shell* e que rotas reportadas na literatura podem não ser reproduzíveis. O preparo desses sólidos requer atenção desde o tamanho de partícula do sólido utilizado como núcleo, a forma com a qual se realiza a deposição do composto empregado como casca, tal como concentração das soluções dos precursores e suas velocidades de adição.

Diante das adversidades observadas e reportadas no preparo da magnetita nesta tese, a rota proposta solvotérmica assistida por reator micro-ondas levou a sólidos com propriedades texturais diferentes das reportadas para esse tipo de óxido de ferro magnético na literatura, obtendo-se um sólido com a presença de mesoporos, elevada área superficial e características físicas como o *band gap* de um material semicondutor em função da presença de outras fases, tal como a maghemita.

Como alternativa para preparar o sólido na morfologia *core@shell* proposta, utilizou-se de um simples cálculo de volume para propor uma condição adequada para a deposição do sólido hidróxido duplo lamelar sobre a magnetita com a morfologia desejada.

O uso de diferentes composições do sólido lamelar, Mg_3Al e Ni_3Al , levou a diferentes formas de interação magnetita-HDL, gerando propriedades texturais singulares e consequente reatividade distintas quando empregados em diferentes reações de catálise. As propriedades magnéticas da fase magnetita se mostraram estáveis acima de 500 °C, consequência da proteção contra a oxidação dos íons de ferro(II) proporcionada pela camada de sólido lamelar. Os sólidos obtidos foram empregados como suporte para espécies metaloporfirínicas e possibilitaram o fácil reuso do catalisador a partir da recuperação com um ímã.

Resultados promissores nas reações de oxidação dos substratos orgânicos cicloocteno e cicloexano foram observados, a partir dos quais se conclui que os complexos de ferro(III) e manganês(III) desempenham papel protagonista na eficiência do catalisador sólido. As ZnP e MgP não levaram a bons resultados, principalmente por consequência da impossibilidade de formar a espécie intermediária ativa de alta valência na catálise. Apesar disso, em meio homogêneo, a ZnP levou a um resultado considerável pela possível formação de um intermediário hipervalente com o oxidante.

Os *core@shell* contendo ou não MP desempenharam papel catalítico na reação de geração foto assistida de hidrogênio, confirmando a versatilidade e aplicação destes em reações distintas. Supreendentemente, o sólido magnetita preparado por meio da rota proposta levou ao melhor resultado, possivelmente atrelado a presença de outras fases de óxidos e hidróxidos de ferro. A tendência de diminuição na atividade catalítica foi observada quando a magnetita foi recoberta pelos sólidos lamelar e foi atribuída a oclusão dos sítios catalíticos do sólido magnético. Por outro lado, os resultados voltaram a aumentar após

imobilização dos complexos metaloporfirínicos, sugerindo o efeito antena a partir dos complexos.

Os complexos MP quando avaliados na reação de fotólise da água para geração de hidrogênio levaram a ótimos resultados, sendo confirmado o potencial catódico mais negativo em relação ao par H^+/H_2 para os complexos. Além disso, ZnP e MgP cujos potenciais eram menos negativos quando comparado a MnP e FeP levaram a menores resultados frente a essas últimas.

Os sólidos preparados com a morfologia *core@shell* não demonstraram atividade catalítica na reação de cicloadição de CO_2 a epóxido como esperado, mesmo após a imobilização dos complexos metaloporfirínicos. Por meio da técnica de difusão de piridina se confirmou a ausência de sítios ácidos nesses materiais, justificando o observado.

Como alternativa, o sólido HNZ@FeP foi empregado nesta reação, levando a altos valores de conversão pelo possível efeito sinérgico entre os sítios ácidos do sólido e do centro metálico do complexo. Resultados semelhantes foram observados para a FeP em meio homogêneo, reafirmando a eficiência e versatilidade desta classe de catalisadores em diferentes reações.

O sólido HNZ@FeP foi avaliado na reação de oxidação do estireno, levando a bons valores de rendimento. A partir disso, foi proposta a reação sequencial *one-pot* auto Tandem, na qual se observou a formação do produto desejado. Finalmente, os resultados corroboram à idealização de sólidos contendo MP como catalisadores de diferentes reações únicas e sequenciais, bem como a versatilidade dos complexos metaloporfirínicos frente a uma gama de reações.

Frente aos efeitos adversos ocasionados pelas mudanças climáticas em função do aquecimento global, são necessários esforços para se investigar e obter alternativas mais sustentáveis, que consumam menos energia, tenham maior eficiência e menor geração de resíduos. Como objetivo da tese foi o desenvolvimento de sólidos contendo metaloporfirina visando a aplicação como catalisadores para a reação sequencial de oxidação seguida de fixação de CO_2 , ao final desse trabalho, conclui-se que se obteve sucesso no alcance deste propósito.

Finalmente, este trabalho de tese de doutorado reafirma a versatilidade e eficiência dos complexos metaloporfirínicos frente a diferentes classes de reações e, embora apresentando elevado fator E para se obter o precursor porfirina base livre, pode-se idealizar e construir diferentes materiais que podem ser utilizados como suporte destas MP, obtendo-se catalisadores robustos e capazes de atuar em reações únicas ou sequenciais, em condições mais brandas que àquelas reportadas na literatura com fácil reuso, indo ao encontro do desenvolvimento de rotas químicas mais eficientes e que levem a humanidade o mais próximo de atingir os ODS, minimizando os impactos negativos no planeta.

6 REFERÊNCIAS

- [1] Warren E. S, The Importance of Adjuvants to the Agricultural Chemical Industry. In: Adjuvants for Agrichemicals. CRC Press, pp 247–249
- [2] Campos KR, Coleman PJ, Alvarez JC, Dreher SD, Garbaccio RM, Terrett NK, Tillyer RD, Truppo MD, Parmee ER, The importance of synthetic chemistry in the pharmaceutical industry. *Science* (80-) 363 (2019) 80. <https://doi.org/10.1126/science.aat0805>
- [3] Research And Markets G co., Chemicals Global Market Forecast Report 2022-2026: CAGR of 8.4% with Market Set to Reach \$6,371.09 Billion in 2026. <https://www.globenewswire.com/en/news-release/2022/06/08/2458592/28124/en/Chemicals-Global-Market-Forecast-Report-2022-2026-CAGR-of-8-4-with-Market-Set-to-Reach-6-371-09-Billion-in-2026.html>. Accessed 20 Jul 2023
- [4] XiaoZhi L, How the chemicals industry's pollution slipped under the radar. www.theguardian.com/environment/2021/nov/22/chemicals-industry-pollution-emissions-climate. Accessed 13 Aug 2023
- [5] Anastas PT, Warner JC, Green Chemistry: Theory and Practice, 1st ed. Oxford University Press, Oxford, England, 1998
- [6] Rothenberg G, Catalysis: Concepts and Green Applications, 2nd ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008
- [7] Sheldon RA, Catalysis: The Key to Waste Minimization. *J Chem Technol Biotechnol* 68 (1997) 381–388. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199704\)68:4<381::AID-JCTB620>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199704)68:4<381::AID-JCTB620>3.0.CO;2-3)
- [8] Schoenberg A, Heck RF, Palladium-catalyzed formylation of aryl, heterocyclic, and vinylic halides. *J Am Chem Soc* 96 (1974) 7761–7764. <https://doi.org/10.1021/ja00832a024>
- [9] F. Knifton J, Syngas reactions. *J Organomet Chem* 188 (1980) 223–236. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)82815-6](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)82815-6)
- [10] Hershman A, Craddock JH, Hydroformylation of 1-Olefins in Tertiary Organophosphine-Cobalt Hydrocarbonyl Catalyst Systems. *I&EC Prod Res Dev* 7 (1968) 226–227. <https://doi.org/10.1021/i360027a016>
- [11] Cometti G, Chiusoli GP, Palladium-catalysed synthesis of the cinnamic methyl ester from styrene, carbon monoxide and methanol. *J Organomet Chem* 181 (1979) C14–

C16. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)82840-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)82840-5)

- [12] Cooke MP, Facile conversion of alkyl bromides into aldehydes using sodium tetracarbonylferrate(II). *J Am Chem Soc* 92 (1970) 6080–6082. <https://doi.org/10.1021/ja00723a056>
- [13] Cassar L, Foà M, Nickel-catalyzed carbonylation of aromatic halides at atmospheric pressure of carbon monoxide. *J Organomet Chem* 51 (1973) 381–393. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)93534-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)93534-4)
- [14] Forster D, Mechanistic Pathways in the Catalytic Carbonylation of Methanol by Rhodium and Iridium Complexes. In: Stone FGA, West R (eds) *Advances in Organometallic Chemistry*, 17th ed. Academic Press, pp 255–267
- [15] Fraile JM, García N, Herrerías CI, Martín M, Mayoral JA, Heterogeneous Catalysis for Tandem Mukaiyama–Michael and Hydrogenation Reactions: One-Pot vs Sequential Processes. *ACS Catal* 2 (2012) 56–64. <https://doi.org/10.1021/cs200518s>
- [16] Fogg DE, dos Santos EN, Tandem catalysis: a taxonomy and illustrative review. *Coord Chem Rev* 248 (2004) 2365–2379. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.05.012>
- [17] Liu P, Li C, Hensen EJM, Efficient Tandem Synthesis of Methyl Esters and Imines by Using Versatile Hydrotalcite-Supported Gold Nanoparticles. *Chem – A Eur J* 18 (2012) 12122–12129. <https://doi.org/10.1002/chem.201202077>
- [18] Jagadeesan D, Multifunctional nanocatalysts for tandem reactions: A leap toward sustainability. *Appl Catal A Gen* 511 (2016) 59–77. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.11.033>
- [19] Jiang G, Chen J, Thu H-YY, Huang J-SS, Zhu N, Che C-MM, Ruthenium porphyrin-catalyzed aerobic oxidation of terminal aryl alkenes to aldehydes by a tandem epoxidation-isomerization pathway. *Angew Chemie - Int Ed* 47 (2008) 6638–6642. <https://doi.org/10.1002/anie.200801500>
- [20] Santos EH, Carvalho C, Terzi CM, Nakagaki S, Recent Advances in Catalyzed Sequential Reactions and the Potential Use of Tetrapyrrolic Macrocycles as Catalysts. *Molecules* 23 (2018) 2796. <https://doi.org/10.3390/molecules23112796>
- [21] Filice M, Palomo JM, Cascade Reactions Catalyzed by Bionanostructures. *ACS Catal* 4 (2014) 1588–1598. <https://doi.org/10.1021/cs401005y>
- [22] Daniels BE, Ni J, Reisman SE, Synthesis of Enantioenriched Indolines by a Conjugate Addition/Asymmetric Protonation/Aza-Prins Cascade Reaction. *Angew Chemie - Int Ed*

- 55 (2016) 3398–3402. <https://doi.org/10.1002/anie.201510972>
- [23] Palomo JM, Filice M, New emerging bio-catalysts design in biotransformations. *Biotechnol Adv* 33 (2015) 605–613. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2014.12.010>
- [24] Groves JT, High-valent iron in chemical and biological oxidations. *J Inorg Biochem* 100 (2006) 434–447. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2006.01.012>
- [25] Mansuy D, A brief history of the contribution of metalloporphyrin models to cytochrome P450 chemistry and oxidation catalysis. *CR Chim* 10 (2007) 392–413. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2006.11.001>
- [26] Mansuy D, The great diversity of reactions catalyzed by cytochromes P450. *Comp Biochem Physiol - C Pharmacol Toxicol Endocrinol* 121 (1998) 5–14. [https://doi.org/10.1016/S0742-8413\(98\)10026-9](https://doi.org/10.1016/S0742-8413(98)10026-9)
- [27] Omura T, Sato R, The Carbon Monoxide-binding Pigment of Liver Microsomes. *J Biol Chem* 239 (1964) 2370–2378. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(20\)82244-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(20)82244-3)
- [28] Klingenberg M, Pigments of rat liver microsomes. *Arch Biochem Biophys* 75 (1958) 376–386. [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(58\)90436-3](https://doi.org/10.1016/0003-9861(58)90436-3)
- [29] Shaik S, Wang Y, Chen H, Song J, Meir R, Valence bond modelling and density functional theory calculations of reactivity and mechanism of cytochrome P450 enzymes: thioether sulfoxidation. *Faraday Discuss* 145 (2010) 49–70. <https://doi.org/10.1039/B906094D>
- [30] Lindsay Smith JR, Iamamoto Y, Vinhado FS, Oxidation of alkanes by iodosylbenzene (PhIO) catalysed by supported Mn(III) porphyrins: Activity and mechanism. *J Mol Catal A Chem* 252 (2006) 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.01.064>
- [31] Meunier B, de Visser SP, Shaik S, Mechanism of Oxidation Reactions Catalyzed by Cytochrome P450 Enzymes. *Chem Rev* 104 (2004) 3947–3980. <https://doi.org/10.1021/cr020443g>
- [32] Pereira MM, Dias LD, Calvete MJFF, Metalloporphyrins: Bioinspired Oxidation Catalysts. *ACS Catal* 8 (2018) 10784–10808. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01871>
- [33] Wijesekera TP, Dolphin D, ChemInform Abstract: Synthetic Aspects of Porphyrin and Metalloporphyrin Chemistry. *ChemInform* 26 (2010). <https://doi.org/10.1002/chin.199534281>
- [34] Cook LP, Brewer G, Wong-Ng W, Structural Aspects of Porphyrins for Functional Materials Applications. *Crystals* 7 (2017) 223. <https://doi.org/10.3390/cryst7070223>

- [35] Ucoski GM, Castro KADF de F, Ciuffi KJ, Ricci GP, Marques JA, Nunes FS, Nakagaki S, Use of iron and manganese porphyrins in solution and immobilized on silica obtained by the sol-gel process as catalyst in the oxidation of organic substrates. *Appl Catal A Gen* 404 (2011) 120–128. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.019>
- [36] Iamamoto Y, Assis MD, Ciuffi KJ, Prado CM. C, Prellwitz B. Z, Moraes M, Nascimento OR, Sacco HC, Manganese(III) porphyrins: catalytic activity and intermediate studies in homogeneous systems. *J Mol Catal A Chem* 116 (1997) 365–374. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(96\)00343-3](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00343-3)
- [37] Nadeem S, Mumtaz A, Mumtaz M, Abdul Mutalib MI, Shaharun MS, Abdullah B, Visible light driven CO₂ reduction to methanol by Cu-porphyrin impregnated mesoporous Ti-MCM-48. *J Mol Liq* 272 (2018) 656–667. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.077>
- [38] Zardi P, Intrieri D, Caselli A, Gallo E, Co(porphyrin)-catalysed amination of 1,2-dihydronaphthalene derivatives by aryl azides. *J Organomet Chem* 716 (2012) 269–274. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2012.07.013>
- [39] Han Y, Wu Y, Lai W, Cao R, Electrocatalytic Water Oxidation by a Water-Soluble Nickel Porphyrin Complex at Neutral pH with Low Overpotential. *Inorg Chem* 54 (2015) 5604–5613. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00924>
- [40] Gallo E, Buonomenna MG, Viganò L, Ragaini F, Caselli A, Fantauzzi S, Cenini S, Drioli E, Heterogenization of ruthenium porphyrin complexes in polymeric membranes: Catalytic aziridination of styrenes. *J Mol Catal A Chem* 282 (2008) 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.11.030>
- [41] Shelnutz JA, Song X-ZZ, Ma J-GG, Jia S-LL, Jentzen W, Medforth CJ, A. Shelnutz J, Song X-ZZ, Ma J-GG, Jia S-LL, Jentzen W, J. Medforth C, J. Medforth C, Nonplanar porphyrins and their significance in proteins. *Chem Soc Rev* 27 (1998) 31. <https://doi.org/10.1039/a827031z>
- [42] Groves JT, Nemo TE, Myers RS, Hydroxylation and epoxidation catalyzed by iron-porphine complexes. Oxygen transfer from iodosylbenzene. *J Am Chem Soc* 101 (1979) 1032–1033. <https://doi.org/10.1021/ja00498a040>
- [43] Meunier B, Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage. *Chem Rev* 92 (1992) 1411–1456. <https://doi.org/10.1021/cr00014a008>
- [44] Mansuy D, Biomimetic catalysts for selective oxidation in organic chemistry. *Pure Appl Chem* 62 (1990) 741–746. <https://doi.org/10.1351/pac199062040741>
- [45] Ucoski GM, Machado GS, DeFreitas-Silva G, Nunes FS, Wypych F, Nakagaki S,

- Heterogeneous oxidation of the dye Brilliant Green with H₂O₂ catalyzed by supported manganese porphyrins. *J Mol Catal A Chem* 408 (2015) 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.07.020>
- [46] Fackler P, Huber SM, Bach T, Enantio- and Regioselective Epoxidation of Olefinic Double Bonds in Quinolones, Pyridones, and Amides Catalyzed by a Ruthenium Porphyrin Catalyst with a Hydrogen Bonding Site. *J Am Chem Soc* 134 (2012) 12869–12878. <https://doi.org/10.1021/ja305890c>
- [47] Raoul N, Gallo E, Rose E, Synthesis of chiral ruthenium and cobalt (meso -2-amidophenyl)porphyrins and their catalytic activity in cyclopropanation reactions. *J Porphyr Phthalocyanines* 15 (2011) 602–611. <https://doi.org/10.1142/S1088424611003525>
- [48] Intrieri D, Caselli A, Ragaini F, Macchi P, Casati N, Gallo E, Insights into the Mechanism of the Ruthenium–Porphyrin-Catalysed Allylic Amination of Olefins by Aryl Azides. *Eur J Inorg Chem* 2012 (2012) 569–580. <https://doi.org/10.1002/ejic.201100763>
- [49] Ramírez G, Ferraudi G, Chen Y-Y, Trollund E, Villagra D, Enhanced photoelectrochemical catalysis of CO₂ reduction mediated by a supramolecular electrode of packed Coll(tetrabenzoporphyrin). *Inorganica Chim Acta* 362 (2009) 5–10. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.08.024>
- [50] Espinosa M, Pacheco S, Vargas S, Estevez M, Llanos ME, Rodríguez R, Homogeneous and heterogeneous catalytic behavior of Ni-porphyrines immobilized in SBA-15 for the esterification of DMT. *Appl Catal A Gen* 401 (2011) 119–123. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.05.006>
- [51] Ema T, Miyazaki Y, Shimonishi J, Maeda C, Hasegawa J, Bifunctional Porphyrin Catalysts for the Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO₂: Structural Optimization and Mechanistic Study. *J Am Chem Soc* 136 (2014) 15270–15279. <https://doi.org/10.1021/ja507665a>
- [52] Maeda C, Shimonishi J, Miyazaki R, Hasegawa JY, Ema T, Highly Active and Robust Metalloporphyrin Catalysts for the Synthesis of Cyclic Carbonates from a Broad Range of Epoxides and Carbon Dioxide. *Chem - A Eur J* 22 (2016) 6556–6563. <https://doi.org/10.1002/chem.201600164>
- [53] Dolphin D, Traylor TG, Xie LY, Polyhaloporphyrins: Unusual Ligands for Metals and Metal-Catalyzed Oxidations. *Acc Chem Res* 30 (1997) 251–259. <https://doi.org/10.1021/ar960126u>

- [54] de Freitas Silva G, da Silva DC, Guimarães AS, do Nascimento E, Rebouças JS, de Araujo MP, de Carvalho MEMD, Idemori YM, Cyclohexane hydroxylation by iodobenzene and iodobenzene diacetate catalyzed by a new β -octahalogenated Mn-porphyrin complex: The effect of meso-3-pyridyl substituents. *J Mol Catal A Chem* 266 (2007) 274–283. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.11.003>
- [55] Nakagaki S, Ramos AR, Benedito FL, Peralta-Zamora PG, Zarbin AJG, Immobilization of iron porphyrins into porous vycor glass: Characterization and study of catalytic activity. *J Mol Catal A Chem* 185 (2002) 203–210. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00025-0](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00025-0)
- [56] Ucoski GM, Pinto VHA, DeFreitas-Silva G, Rebouças JS, Mazzaro I, Nunes FS, Nakagaki S, Ucoski GM, Arau VH, Magnetic HMS silica as a Support to Immobilization of Catalysts Based on Cationic Manganese Porphyrins. *ChemistrySelect* 2 (2017) 3703–3715. <https://doi.org/10.1002/slct.201700501>
- [57] Castro KADF, Halma M, Machado GS, Ricci GP, Ucoski GM, Ciuffi KJ, Nakagaki S, Preparation of catalysts based on iron(III) porphyrins heterogenized on silica obtained by the sol-gel process for hydroxylation and epoxidation reactions. *J Braz Chem Soc* 21 (2010) 1329–1340. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532010000700020>
- [58] Machado GS, Arízaga GGCC, Wypych F, Nakagaki S, Immobilization of anionic metalloporphyrins on zinc hydroxide nitrate and study of an unusual catalytic activity. *J Catal* 274 (2010) 130–141. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.06.012>
- [59] Stählin W, Oswald HR, The crystal structure of zinc hydroxide nitrate, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. *Acta Crystallogr Sect B Struct Crystallogr Cryst Chem* 26 (1970) 860–863. <https://doi.org/10.1107/S0567740870003230>
- [60] da Silva Junior RM, dos Santos EH, Nakagaki S, Silva Jr RM, dos Santos EH, Nakagaki S, da Silva Junior RM, dos Santos EH, Nakagaki S, Metalloporphyrin-based multifunctional catalysts for one-pot assisted Tandem reaction. *Mol Catal* 541 (2023) 113080. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113080>
- [61] Arizaga GGC, Satyanarayana KG, Wypych F, Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. *Solid State Ionics* 178 (2007) 1143–1162. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.04.016>
- [62] Halma M, Aparecida Dias de Freitas Castro K, Taviot-Gueho C, Prévot V, Forano C, Wypych F, Nakagaki S, Synthesis, characterization, and catalytic activity of anionic iron(III) porphyrins intercalated into layered double hydroxides. *J Catal* 257 (2008) 233–

243. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.04.026>

- [63] Mantovani KM, Westrup KCM, Silva Jr RM, Jaerger S, Wypych F, Nakagaki S, Oxidation catalyst obtained by the immobilization of layered double hydroxide/Mn(III) porphyrin on monodispersed silica spheres. *Dalt Trans* 47 (2018) 3068–3073. <https://doi.org/10.1039/c7dt03656f>
- [64] Gwak G-H, Kim M-K, Oh J-M, Nanocomposites of Magnetite and Layered Double Hydroxide for Recyclable Chromate Removal. *J Nanomater* 2016 (2016) 1–10. <https://doi.org/10.1155/2016/8032615>
- [65] Kumar P, Gill K, Kumar S, Ganguly SK, Jain SL, Magnetic Fe₃O₄@MgAl-LDH composite grafted with cobalt phthalocyanine as an efficient heterogeneous catalyst for the oxidation of mercaptans. *J Mol Catal A Chem* 401 (2015) 48–54. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.03.001>
- [66] Chen X, Mi F, Zhang H, Zhang H, Facile synthesis of a novel magnetic core-shell hierarchical composite submicrospheres Fe₃O₄@CuNiAl-LDH under ambient conditions. *Mater Lett* 69 (2012) 48–51. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.11.052>
- [67] Philipse AP, Van Bruggen MPB, Pathmamanoharan C, Magnetic Silica Dispersions: Preparation and Stability of Surface-Modified Silica Particles with a Magnetic Core. *Langmuir* 10 (1994) 92–99. <https://doi.org/10.1021/la00013a014>
- [68] Ucoski GM, Pinto VHA, DeFreitas-Silva G, Rebouças JS, Marcos da Silva R, Mazzaro I, Nunes FS, Nakagaki S, Silva Jr. RM, Mazzaro I, Nunes FS, Nakagaki S, Manganese porphyrins immobilized on magnetic SBA-15 mesoporous silica as selective and efficient catalysts for cyclic and linear alkane oxidation. *Microporous Mesoporous Mater* 265 (2018) 84–97. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.02.003>
- [69] McQuarters AB, Wolf MW, Hunt AP, Lehnert N, 1958 - 2014: After 56 years of research, cytochrome p450 reactivity is finally explained. *Angew Chemie - Int Ed* 53 (2014) 4750–4752. <https://doi.org/10.1002/anie.201402404>
- [70] Zhang Z, Satpathy S, Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite. *Phys Rev B* 44 (1991) 13319–13331. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.13319>
- [71] Usman M, Byrne JM, Chaudhary A, Orsetti S, Hanna K, Ruby C, Kappler A, Haderlein SB, Magnetite and Green Rust: Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Mixed-Valent Iron Minerals. *Chem Rev* 118 (2018) 3251–3304. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00224>

- [72] Bao Y, Sherwood JA, Sun Z, Magnetic iron oxide nanoparticles as T 1 contrast agents for magnetic resonance imaging. *J Mater Chem C* 6 (2018) 1280–1290. <https://doi.org/10.1039/C7TC05854C>
- [73] Marashdeh MW, Ababneh B, Lemine OM, Alsadig A, Omri K, El Mir L, Sulieman A, Mattar E, The significant effect of size and concentrations of iron oxide nanoparticles on magnetic resonance imaging contrast enhancement. *Results Phys* 15 (2019) 102651. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102651>
- [74] Zheng J, Dong X, Zu P, Ji J, Su H, Ping Shum P, Intensity-modulated magnetic field sensor based on magnetic fluid and optical fiber gratings. *Appl Phys Lett* 103 (2013) 183511. <https://doi.org/10.1063/1.4828562>
- [75] Taghizadeh M, Bozorgzadeh F, Ghorbani M, Designing magnetic field sensor based on tapered photonic crystal fibre assisted by a ferrofluid. *Sci Rep* 11 (2021) 14325. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-93568-z>
- [76] Zhang D, Tian Y, Zou S, Tang J, Li Y, Highly efficient organic light-emitting devices based on multifunctional nanoparticles. *Opt Lett* 44 (2019) 2462. <https://doi.org/10.1364/OL.44.002462>
- [77] Dudchenko N, Pawar S, Perelshtein I, Fixler D, Magnetite Nanoparticles: Synthesis and Applications in Optics and Nanophotonics. *Materials (Basel)* 15 (2022) 2601. <https://doi.org/10.3390/ma15072601>
- [78] Dias LD, Carrilho RMBB, Henriques CA, Calvete MJFF, Masdeu-Bultó AM, Claver C, Rossi LM, Pereira MM, Masdeu-Bultó AM, Claver C, Rossi LM, Pereira MM, Hybrid Metalloporphyrin Magnetic Nanoparticles as Catalysts for Sequential Transformation of Alkenes and CO₂ into Cyclic Carbonates. *ChemCatChem* 10 (2018) 2792–2803. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800397>
- [79] Panda HSS, Bahadur D, Study of the preparation, properties and kinetics of anion release in drug intercalated magnetic nanohybrids. *Mater Res Bull* 47 (2012) 571–579. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.12.041>
- [80] Li Y, Bi HY, Li H, Mao XM, Liang YQ, Synthesis, characterization, and sustained release property of Fe₃O₄@(enrofloxacin-layered double hydroxides) nanocomposite. *Mater Sci Eng C* 78 (2017) 886–891. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.104>
- [81] Nikiforov VN, Goodilin EA, Ivanov A V., Ignatenko AN, Irkhin VY, Influence of size and surface on magnetism of magnetite and maghemite nanoparticles. *Int J Nanotechnol* 14 (2017) 654–664. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2017.083440>

- [82] Sun ZX, Su FW, Forsling W, Samskog PO, Surface characteristics of magnetite in aqueous suspension. *J Colloid Interface Sci* 197 (1998) 151–159. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5239>
- [83] Nakagaki S, Machado GS, Stival JF, Santos EH, Silva GM, Wypych F, Natural and synthetic layered hydroxide salts (LHS): Recent advances and application perspectives emphasizing catalysis. *Prog Solid State Chem* 64 (2021) 100335. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2021.100335>
- [84] Crepaldi EL, Valim JB, Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Quim Nova* 21 (1998) 300–311. <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000300011>
- [85] Chung DDL, Review: Graphite. *J Mater Sci* 37 (2002) 1475–1489. <https://doi.org/10.1023/A:1014915307738>
- [86] Li F, Duan X, Layered Double Hydroxides, 119th ed. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
- [87] Bernardo MP, Guimarães GGF, Majaron VF, Ribeiro C, Controlled Release of Phosphate from Layered Double Hydroxide Structures: Dynamics in Soil and Application as Smart Fertilizer. *ACS Sustain Chem Eng* 6 (2018) 5152–5161. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04806>
- [88] Oro G, Giona RM, Pauli NM, Bittencourt PRS, de Oliveira Basso RL, Canan C, Cursino ACT, Novel slow-release nanohybrid from zinc hydroxysalt intercalated with dicamba herbicide. *Appl Clay Sci* 244 (2023) 107114. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107114>
- [89] de Sousa ALMD, dos Santos WM, de Souza ML, Silva LCPBB, Yun AEHK, Aguilera CSB, Chagas B de F, Rolim LA, da Silva RMF, Neto PJR, Layered Double Hydroxides as Promising Excipients for Drug Delivery Purposes. *Eur J Pharm Sci* 165 (2021) 105922. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2021.105922>
- [90] Terzi CM, dos Santos EH, Carvalho C, Prevot V, Wypych F, Forano C, Nakagaki S, MgAl and ZnAl layered double hydroxides modified with molybdate and tungstate anions as catalysts for oxidation of cyclohexane. *Catal Today* 422 (2023) 114221. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114221>
- [91] Wang F, Liu H, Yan L, Construction of layered double hydroxide composites derived from tungsten tailing particles for simultaneously enhancing fire protection and anti-ageing properties of intumescent fire-resistant coatings applied in wood surface. *J Build Eng* 77 (2023) 107409. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.107409>

- [92] Forano C, Costantino U, Prévot V, Gueho CT, Layered double hydroxides (LDH). *Dev Clay Sci* 5 (2013) 745–782. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00025-0>
- [93] Westrup KCM, Silva Jr. RM, Mantovani KM, Bach L, Stival JF, Zamora PGP, Wypych F, Machado GS, Nakagaki S, Light-assisted cyclohexane oxidation catalysis by a manganese(III) porphyrin immobilized onto zinc hydroxide salt and zinc oxide obtained by zinc hydroxide salt hydrothermal decomposition. *Appl Catal A Gen* 602 (2020) 117708. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117708>
- [94] Prinetto F, Ghiotti G, Durand R, Tichit D, Investigation of Acid–Base Properties of Catalysts Obtained from Layered Double Hydroxides. *J Phys Chem B* 104 (2000) 11117–11126. <https://doi.org/10.1021/jp002715u>
- [95] Xu F, Chen W, Walenta CA, O'Connor CR, Friend CM, Dual Lewis site creation for activation of methanol on Fe₃O₄ (111) thin films. *Chem Sci* 11 (2020) 2448–2454. <https://doi.org/10.1039/C9SC06149E>
- [96] Chen Y, Luo R, Xu Q, Jiang J, Zhou X, Ji H, Metalloporphyrin Polymers with Intercalated Ionic Liquids for Synergistic CO₂ Fixation via Cyclic Carbonate Production. *ACS Sustain Chem Eng* 6 (2018) 1074–1082. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03371>
- [97] Jayakumar S, Li H, Chen J, Yang Q, Cationic Zn-Porphyrin Polymer Coated onto CNTs as a Cooperative Catalyst for the Synthesis of Cyclic Carbonates. *ACS Appl Mater Interfaces* 10 (2018) 2546–2555. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b16045>
- [98] Li P, Cao Z, Catalytic Preparation of Cyclic Carbonates from CO₂ and Epoxides by Metal–Porphyrin and –Corrole Complexes: Insight into Effects of Cocatalyst and meso-Substitution. *Organometallics* 37 (2018) 406–414. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00830>
- [99] Ferreira GKB, Carvalho C, Nakagaki S, Studies of the Catalytic Activity of Iron (III) Porphyrins for the Protection of Carbonyl Groups in Homogeneous Media. *Catalysts* 9 (2019) 334. <https://doi.org/10.3390/catal9040334>
- [100] Cabral BN, Milani JLS, Meireles AM, Martins DC da S, Ribeiro SL da S, Rebouças JS, Donnici CL, das Chagas RP, Mn(III)–porphyrin catalysts for the cycloaddition of CO₂ with epoxides at atmospheric pressure: effects of Lewis acidity and ligand structure. *New J Chem* 45 (2021) 1934–1943. <https://doi.org/10.1039/D0NJ05280A>
- [101] Williams S, Jin J, Kan SBJ, Li M, Gibson LJ, Paterson I, An Expedient Total Synthesis of Chivosazole F: an Actin-Binding Antimitotic Macrolide from the Myxobacterium *Sorangium Cellulosum*. *Angew Chemie* 129 (2017) 660–664.

<https://doi.org/10.1002/ange.201610636>

- [102] Nishibayashi Y, Yoshikawa M, Inada Y, Milton MD, Hidai M, Uemura S, Novel Ruthenium- and Platinum-Catalyzed Sequential Reactions: Synthesis of Tri- and Tetrasubstituted Furans and Pyrroles from Propargylic Alcohols and Ketones. *Angew Chemie Int Ed* 42 (2003) 2681–2684. <https://doi.org/10.1002/anie.200351170>
- [103] Lindsey JS, Wagner RW, the Synthesis of Ortho-Substituted Tetraphenylporphyrins. *J Org Chem* 54 (1989) 828–836. <https://doi.org/10.1021/jo00265a021>
- [104] Turk H, Ford WT, Epoxidation of styrene with aqueous hypochlorite catalyzed by a manganese(III) porphyrin bound to colloidal anion-exchange particles. *J Org Chem* 56 (1991) 1253–1260. <https://doi.org/10.1021/jo00003a058>
- [105] Adler AD, Longo FR, Kampas F, Kim J, On the preparation of metalloporphyrins. *J Inorg Nucl Chem* 32 (1970) 2443–2445. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(70\)80535-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80535-8)
- [106] Rothmund P, Menotti AR, Porphyrin Studies. V. 1 The Metal Complex Salts of $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetraphenylporphine. *J Am Chem Soc* 70 (1948) 1808–1812. <https://doi.org/10.1021/ja01185a047>
- [107] Deng H, Li X, Peng Q, Wang X, Chen J, Li Y, Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres. *Angew Chemie - Int Ed* 44 (2005) 2782–2785. <https://doi.org/10.1002/anie.200462551>
- [108] Yousefi V, Tarhriz V, Eyvazi S, Dilmaghani A, Synthesis and application of magnetic@layered double hydroxide as an anti-inflammatory drugs nanocarrier. *J Nanobiotechnology* 18 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.1186/s12951-020-00718-y>
- [109] Gonçalves RGL, Lopes PA, Resende JA, Pinto FG, Tronto J, Guerreiro MC, de Oliveira LCA, de Castro Nunes W, Neto JL, Performance of magnetite/layered double hydroxide composite for dye removal via adsorption, Fenton and photo-Fenton processes. *Appl Clay Sci* 179 (2019) 105152. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105152>
- [110] Gao X, Niu L, Qiao X, Feng W, Cao Y, Bai G, Facile Preparation of a Stable Fe₃O₄@LDH@NiB Magnetic Core-Shell Nanocomposite for Hydrogenation. *Chinese J Chem* 35 (2017) 1149–1156. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201600759>
- [111] Yin S, Li J, Zhang H, Hierarchical hollow nanostructured core@shell recyclable catalysts γ -Fe₂O₃@LDH@Au 25-x for highly efficient alcohol oxidation. *Green Chem* 18 (2016) 5900–5914. <https://doi.org/10.1039/C6GC01290F>
- [112] Ucoski GM, Nunes FS, Defreitas-Silva G, Idemori YM, Nakagaki S, Metalloporphyrins

- immobilized on silica-coated Fe₃O₄ nanoparticles: Magnetically recoverable catalysts for the oxidation of organic substrates. *Appl Catal A Gen* 459 (2013) 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.03.012>
- [113] Machado GS, Wypych F, Nakagaki S, Anionic iron(III) porphyrins immobilized on zinc hydroxide chloride as catalysts for heterogeneous oxidation reactions. *Appl Catal A Gen* 413–414 (2012) 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.046>
- [114] Nakagaki S, Halma M, Bail A, Arízaga GGC, Wypych F, First insight into catalytic activity of anionic iron porphyrins immobilized on exfoliated layered double hydroxides. *J Colloid Interface Sci* 281 (2005) 417–423. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.098>
- [115] Guo D, Li C, Zhang J, Liu G, Luo X, Wu F, Metalloporphyrin-based porous organic polymer as an efficient catalyst for cycloaddition of epoxides and CO₂. *J Solid State Chem* 293 (2021) 121770. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121770>
- [116] Ozorio LP, Henrique FJS, Comerford JW, North M, Mota CJA, Zeolite-mediated production of cyclic organic carbonates: reaction of CO₂ with styrene oxide on zeolite Y impregnated with metal halides. *React Chem Eng* 6 (2021) 672–678. <https://doi.org/10.1039/D1RE00036E>
- [117] Sharma N, Dhankhar SS, Kumar S, Kumar TJD, Nagaraja CM, Rational Design of a 3D Mn II -Metal–Organic Framework Based on a Nonmetallated Porphyrin Linker for Selective Capture of CO₂ and One-Pot Synthesis of Styrene Carbonates. *Chem – A Eur J* 24 (2018) 16662–16669. <https://doi.org/10.1002/chem.201803842>
- [118] da Silva FD, Bortolotto T, Tirloni B, Daudt N de F, Lang ES, Cargnelutti R, Bis(2-pyridyl)ditellane as a precursor to Co II , Cu I and Cu II complex formation: structural characterization and photocatalytic studies. *New J Chem* 46 (2022) 18165–18172. <https://doi.org/10.1039/D2NJ02761E>
- [119] Mello M de A, Rodrigues JF, Salgueiro Soares TA, Silva GM de M e, Piquini PC, Tirloni B, Machado G, Lang ES, Synthesis and characterisation of [Cu₄In(PPH₃)₃SePh(μ-SePh)₃(μ₃-SePh)₃], and its application as a precursor of a sensitizer for a photocatalyst. *New J Chem* 43 (2019) 14196–14201. <https://doi.org/10.1039/C9NJ02046B>
- [120] Gouterman M, Bajema L, Gouterman M, Meyer B, Spectra of porphyrins. *J Mol Spectrosc* 6 (1961) 138–163. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(61\)90236-3](https://doi.org/10.1016/0022-2852(61)90236-3)
- [121] Hölzel H, Muth M, Lungerich D, Jux N, Addressing Environmental Challenges of Porphyrin Mixtures Obtained from Statistical Syntheses. *Chemistry–Methods* 1 (2021)

142–147. <https://doi.org/10.1002/cmttd.202000055>

- [122] Ma X, Li P, Ma T-X, Chu G-W, Luo Y, Zou H-K, Sun B, Chen J-F, Study on phenol sulfonation by concentrated sulfuric acid: Kinetics and process optimization. *Chem Eng Sci* 202 (2019) 15–25. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.03.002>
- [123] Clayden J, Greeves N, Warren S, *Organic Chemistry*, 2nd ed. Oxford University Press, Oxford, England, 2001
- [124] Nakamoto K, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6th ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2008
- [125] Togashi DM, Costa SM., Sobral AJF., Gonsalves AM d'A. ., Electric polarization effects on the electronic spectral shift of centrosymmetric compounds. *Chem Phys* 300 (2004) 267–275. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2004.02.009>
- [126] Starukhin A, Kruk M, Distorted forms of metalloporphyrins probed by methods of highly resolved spectroscopy. *J Porphyr Phthalocyanines* 13 (2009) 957–963. <https://doi.org/10.1142/s1088424609001297>
- [127] Machado GS, de Freitas Castro KAD, Wypych F, Nakagaki S, Immobilization of metalloporphyrins into nanotubes of natural halloysite toward selective catalysts for oxidation reactions. *J Mol Catal A Chem* 283 (2008) 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.12.009>
- [128] Stevens AL, Joshi NK, Paige MF, Steer RP, Photophysics of Zinc Porphyrin Aggregates in Dilute Water–Ethanol Solutions. *J Phys Chem B* 121 (2017) 11180–11188. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09868>
- [129] Borah BP, Majumder S, Borah KD, Bhuyan J, The quest for a better understanding of ethanol coordination to magnesium and zinc porphyrin: A combined experimental and theoretical study. *J Mol Struct* 1230 (2021) 129646. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129646>
- [130] Horváth O, Valicsek Z, Harrach G, Lendvay G, Fodor MA, Spectroscopic and photochemical properties of water-soluble metalloporphyrins of distorted structure. *Coord Chem Rev* 256 (2012) 1531–1545. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.02.011>
- [131] Horváth O, Huszánk R, Valicsek Z, Lendvay G, Photophysics and photochemistry of kinetically labile, water-soluble porphyrin complexes. *Coord Chem Rev* 250 (2006) 1792–1803. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.02.014>
- [132] Huszánk R, Lendvay G, Horváth O, Air-stable, heme-like water-soluble iron(II)

- porphyrin: in situ preparation and characterization. *JBIC J Biol Inorg Chem* 12 (2007) 681–690. <https://doi.org/10.1007/s00775-007-0217-y>
- [133] Huszánk R, Horváth O, A heme-like, water-soluble iron(II) porphyrin: thermal and photoinduced properties, evidence for sitting-atop structure. *Chem Commun* (2005) 224–226. <https://doi.org/10.1039/B414673E>
- [134] Harriman A, Porter G, Photochemistry of manganese porphyrins. Part 2.— Photoreduction. *J Chem Soc, Faraday Trans 2* 75 (1979) 1543–1552. <https://doi.org/10.1039/F29797501543>
- [135] Palewska K, Sworakowski J, Lipiński J, Molecular aggregation in soluble phthalocyanines – Chemical interactions vs. π -stacking. *Opt Mater (Amst)* 34 (2012) 1717–1724. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.02.009>
- [136] Shannon RD, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr Sect A* 32 (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- [137] Castro KADF, Silva S, Pereira PMR, Simões MMQ, Neves M da GPMS, Cavaleiro JAS, Wypych F, Tomé JPC, Nakagaki S, Galactodendritic Porphyrinic Conjugates as New Biomimetic Catalysts for Oxidation Reactions. *Inorg Chem* 54 (2015) 4382–4393. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00196>
- [138] dos Santos-Durndell VC, Peruzzolo TM, Ucoski GM, Ramos LP, Nakagaki S, Magnetically recyclable nanocatalysts based on magnetite: an environmentally friendly and recyclable catalyst for esterification reactions. *Biofuel Res J* 5 (2018) 806–812. <https://doi.org/10.18331/BRJ2018.5.2.4>
- [139] Selim MS, Wang FQ, Yang H, Huang Y, Kuga S, Hyperbranched alkyd/magnetite-silica nanocomposite as a coating material. *Mater Des* 135 (2017) 173–183. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.09.023>
- [140] Muniz FTL, Miranda MAR, Morilla dos Santos C, Sasaki JM, The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Crystallogr Sect A Found Adv* 72 (2016) 385–390. <https://doi.org/10.1107/S205327331600365X>
- [141] Moghanian H, Mobinikhaledi A, Blackman AG, Sarough-Farahani E, Sulfanilic acid-functionalized silica-coated magnetite nanoparticles as an efficient, reusable and magnetically separable catalyst for the solvent-free synthesis of 1-amido- and 1-aminoalkyl-2-naphthols. *RSC Adv* 4 (2014) 28176–28185. <https://doi.org/10.1039/C4RA03676J>

- [142] Kemp SJ, Ferguson RM, Khandhar AP, Krishnan KM, Monodisperse magnetite nanoparticles with nearly ideal saturation magnetization. *RSC Adv* 6 (2016) 77452–77464. <https://doi.org/10.1039/c6ra12072e>
- [143] Fievet F, Ammar-Merah S, Brayner R, Chau F, Giraud M, Mammeri F, Peron J, Piquemal JY, Sicard L, Viau G, The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. *Chem Soc Rev* 47 (2018) 5187–5233. <https://doi.org/10.1039/c7cs00777a>
- [144] Aivazoglou E, Metaxa E, Hristoforou E, Microwave-assisted synthesis of iron oxide nanoparticles in biocompatible organic environment. *AIP Adv* 8 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.4994057>
- [145] Hernández-Hernández AA, Álvarez-Romero GA, Castañeda-Ovando A, Mendoza-Tolentino Y, Contreras-López E, Galán-Vidal CA, Páez-Hernández ME, Optimization of microwave-solvothermal synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles. Coating, modification, and characterization. *Mater Chem Phys* 205 (2018) 113–119. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.11.009>
- [146] Jamil S, Sabir MI, Jing X, Wang J, Ge L, Wang J, Zhang M, Microwave Assisted Solvothermal Synthesis of Magnetic Fe₃O₄ Micro Spheres and Spherical Aggregates at Low Temperature. *Integr Ferroelectr* 127 (2011) 193–198. <https://doi.org/10.1080/10584587.2011.576126>
- [147] Xavier CS, Paskocimas CA, Motta FV da, Araújo VD, Aragón MJ, Tirado JL, Lavela P, Longo E, Delmonte MRB, Microwave-assisted hydrothermal synthesis of magnetite nanoparticles with potential use as anode in lithium ion batteries. *Mater Res* 17 (2014) 1065–1070. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.264714>
- [148] Fan T, Pan D, Zhang H, Study on formation mechanism by monitoring the morphology and structure evolution of nearly monodispersed Fe₃O₄ submicroparticles with controlled particle sizes. *Ind Eng Chem Res* 50 (2011) 9009–9018. <https://doi.org/10.1021/ie200970j>
- [149] Vreeland EC, Watt J, Schober GB, Hance BG, Austin MJ, Price AD, Fellows BD, Monson TC, Hudak NS, Maldonado-Camargo L, Bohorquez AC, Rinaldi C, Huber DL, Enhanced Nanoparticle Size Control by Extending LaMer's Mechanism. *Chem Mater* 27 (2015) 6059–6066. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02510>
- [150] Peng Y, Yu W, Zheng Y, Recovery of magnetite from waste ferrous sulfate using polyethylene glycol (PEG) as a dispersant. *Trans Nonferrous Met Soc China* 28 (2018)

1465–1474. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64785-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64785-5)

- [151] Thanh NTKK, Maclean N, Mahiddine S, Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem Rev* 114 (2014) 7610–7630. <https://doi.org/10.1021/cr400544s>
- [152] Kotoulas, Dendrinou-Samara, Angelakeris, Kalogirou, The Effect of Polyol Composition on the Structural and Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles for Magnetic Particle Hyperthermia. *Materials (Basel)* 12 (2019) 2663. <https://doi.org/10.3390/ma12172663>
- [153] Zanchettin G, Falk G da S, González SYG, Hotza D, High performance magnetically recoverable Fe₃O₄ nanocatalysts: fast microwave synthesis and photo-fenton catalysis under visible-light. *Chem Eng Process - Process Intensif* 166 (2021) 108438. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108438>
- [154] Lehtinen KEJ, Zachariah MR, Energy accumulation in nanoparticle collision and coalescence processes. *J Aerosol Sci* 33 (2002) 357–368. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(01\)00177-X](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(01)00177-X)
- [155] Zhang D, Lu C, Ni Y, Xu Z, Zhang W, Effect of water on size-controllable synthesis of mesoporous Fe₃O₄ microspheres and their applications in waste water treatment. *CrystEngComm* 15 (2013) 4755. <https://doi.org/10.1039/c3ce26971j>
- [156] Pati SS, Gopinath S, Panneerselvam G, Antony MP, Philip J, High temperature phase transformation studies in magnetite nanoparticles doped with Co²⁺ ion. *J Appl Phys* 112 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.4748318>
- [157] Fock J, Bogart LK, González-Alonso D, Espeso JI, Hansen MF, Varón M, Frandsen C, Pankhurst QA, On the “centre of gravity” method for measuring the composition of magnetite/maghemite mixtures, or the stoichiometry of magnetite-maghemite solid solutions, via ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. *J Phys D Appl Phys* 50 (2017). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa73fa>
- [158] Hiraga R, Gomes O da FM, Neumann R, Maghemite in brazilian iron ores: Quantification of the magnetite-maghemite isomorphic series by x-ray diffraction and the rietveld method, and confirmation by independent methods. *Minerals* 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/min11040346>
- [159] Yuan K, Lee SS, Cha W, Ulvestad A, Kim H, Abdilla B, Sturchio NC, Fenter P, Oxidation induced strain and defects in magnetite crystals. *Nat Commun* 10 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08470-0>

- [160] Xu X, Ge M, Wang C, Jiang JZ, High temperature stable monodisperse superparamagnetic core-shell iron-oxide@ SnO₂ nanoparticles. *Appl Phys Lett* 95 (2009) 2–5. <https://doi.org/10.1063/1.3261756>
- [161] Grau-Crespo R, Al-Baitai AY, Saadouni I, De Leeuw NH, Vacancy ordering and electronic structure of γ -Fe₂O₃ (maghemite): A theoretical investigation. *J Phys Condens Matter* 22 (2010). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/25/255401>
- [162] El Mendili Y, Bardeau JF, Randrianantoandro N, Grasset F, Greneche JM, Insights into the mechanism related to the phase transition from γ -Fe₂O₃ to α -Fe₂O₃ nanoparticles induced by thermal treatment and laser irradiation. *J Phys Chem C* 116 (2012) 23785–23792. <https://doi.org/10.1021/jp308418x>
- [163] Javanbakht M, Salahinejad E, Hadianfard MJ, The effect of sintering temperature on the structure and mechanical properties of medical-grade powder metallurgy stainless steels. *Powder Technol* 289 (2016) 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.11.054>
- [164] Sotomayor FJ, Quantatec AP, Cychosz KA, Thommes M, Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies. *Acc Mater Surf Res* 3 (2018) 34–50
- [165] Zheng Y, Ji S, Liu H, Li M, Yang H, Synthesis of mesoporous γ -AlOOH@Fe₃O₄ magnetic nanomicrospheres. *Particuology* 10 (2012) 751–758. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2012.04.003>
- [166] Iyengar SJ, Joy M, Ghosh CK, Dey S, Kotnala RK, Ghosh S, Magnetic, X-ray and Mössbauer studies on magnetite/maghemite core–shell nanostructures fabricated through an aqueous route. *RSC Adv* 4 (2014) 64919–64929. <https://doi.org/10.1039/C4RA11283K>
- [167] Bai C, Sun S, Xu Y, Yu R, Li H, Facile one-step synthesis of nanocomposite based on carbon nanotubes and Nickel-Aluminum layered double hydroxides with high cycling stability for supercapacitors. *J Colloid Interface Sci* 480 (2016) 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.07.001>
- [168] Shao M, Ning F, Zhao J, Wei M, Evans DG, Duan X, Preparation of Fe₃O₄@SiO₂@layered double hydroxide core-shell microspheres for magnetic separation of proteins. *J Am Chem Soc* 134 (2012) 1071–1077. <https://doi.org/10.1021/ja2086323>
- [169] Xu ZP, Stevenson GS, Lu C-Q, Lu GQ (Max), Bartlett PF, Gray PP, Stable Suspension of Layered Double Hydroxide Nanoparticles in Aqueous Solution. *J Am Chem Soc* 128

(2006) 36–37. <https://doi.org/10.1021/ja056652a>

- [170] Golmohammadi F, Amiri M, Biomass-derived graphene-based nanocomposite: A facile template for decoration of ultrathin nickel–aluminum layered double hydroxide nanosheets as high-performance supercapacitors. *Int J Hydrogen Energy* 45 (2020) 15578–15588. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.044>
- [171] Liu J, Song J, Xiao H, Zhang L, Qin Y, Liu D, Hou W, Du N, Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis. *Powder Technol* 253 (2014) 41–45. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.11.007>
- [172] Granados-Reyes J, Salagre P, Cesteros Y, Effect of the preparation conditions on the catalytic activity of calcined Ca/Al-layered double hydroxides for the synthesis of glycerol carbonate. *Appl Catal A Gen* 536 (2017) 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.02.013>
- [173] Abdolmohammad-Zadeh H, Ayazi Z, Nezami K, Magnetic solid-phase extraction based on Ni-Al layered double hydroxide/magnetite nano-hybrid for speciation of Mn(vii)/Mn(ii) in water samples by FAAS. *Anal Methods* 11 (2019) 462–471. <https://doi.org/10.1039/c8ay02347f>
- [174] Gao Z, Sasaki K, Qiu X, Structural Memory Effect of Mg–Al and Zn–Al layered Double Hydroxides in the Presence of Different Natural Humic Acids: Process and Mechanism. *Langmuir* 34 (2018) 5386–5395. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00059>
- [175] Santos RMM, Tronto J, Briois V, Santilli C V., Thermal decomposition and recovery properties of ZnAl–CO₃ layered double hydroxide for anionic dye adsorption: insight into the aggregative nucleation and growth mechanism of the LDH memory effect. *J Mater Chem A* 5 (2017) 9998–10009. <https://doi.org/10.1039/C7TA00834A>
- [176] Zhang Y, Xu H, Lu S, Preparation and application of layered double hydroxide nanosheets. *RSC Adv* 11 (2021) 24254–24281. <https://doi.org/10.1039/D1RA03289E>
- [177] Wang F, Liu J, Wang X, Kong J, Qiu S, Synthesis of hollow Fe₃O₄ at ZnO at anatase TiO₂ core-shell structured spheres. *Ceram Int* 38 (2012) 6899–6902. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.080>
- [178] Ruiz C V., Becerra ME, Giraldo O, Structural, thermal, and release properties of hybrid materials based on layered zinc hydroxide and Caffeic Acid. *Nanomaterials* 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/nano10010163>
- [179] Lincoln S, Mechanistic Studies of Metal Aqua Ions: A Semi-Historical Perspective. *Helv Chim Acta* 88 (2005) 523–545. <https://doi.org/10.1002/hlca.200590036>

- [180] Nakagaki S, Mantovani K, Machado GS, Castro KADF, Wypych F, Sippel Machado G, Dias de Freitas Castro K, Wypych F, Recent Advances in Solid Catalysts Obtained by Metalloporphyrins Immobilization on Layered Anionic Exchangers: A Short Review and Some New Catalytic Results. *Molecules* 21 (2016) 291. <https://doi.org/10.3390/molecules21030291>
- [181] Inacio J, Taviot-Guého C, Forano C, Besse J., Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides. *Appl Clay Sci* 18 (2001) 255–264. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00029-1](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00029-1)
- [182] Ostwald W, Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. *Zeitschrift für Phys Chemie* 34U (1900) 495–503. <https://doi.org/10.1515/zpch-1900-3431>
- [183] Evans DG, Slade RCT, Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. In: Duan, X., Evans DG (ed) *Structure and Bonding*, 119th ed. Springer, Berlin, Heidelberg, pp 1–87
- [184] Sharma U, Tyagi B, Jasra R V., Synthesis and Characterization of Mg–Al–CO₃ Layered Double Hydroxide for CO₂ Adsorption. *Ind Eng Chem Res* 47 (2008) 9588–9595. <https://doi.org/10.1021/ie800365t>
- [185] Lin Z, Chen J, Magnetic Fe₃O₄@MgAl-LDH@La(OH)₃ composites with a hierarchical core-shell structure for phosphate removal from wastewater and inhibition of labile sedimentary phosphorus release. *Chemosphere* 264 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128551>
- [186] Bi X, Fan T, Zhang H, Novel morphology-controlled Hierarchical core@shell structural organo-layered double hydroxides magnetic nanovehicles for drug release. *ACS Appl Mater Interfaces* 6 (2014) 20498–20509. <https://doi.org/10.1021/am506113s>
- [187] Shi S, Zhang W, Wu H, Li Y, Ren X, Li M, Liu J, Sun J, Yue T, Wang J, In Situ Cascade Derivation toward a Hierarchical Layered Double Hydroxide Magnetic Absorbent for High-Performance Protein Separation. *ACS Sustain Chem Eng* 8 (2020) 4966–4974. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00934>
- [188] Dinkar DK, Das B, Gopalan R, Dehiya BS, Magnetic and optical properties of green synthesized nickel ferrite nanoparticles and its application into photocatalysis. *Nanotechnology* 32 (2021). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac24c2>
- [189] Kannan K, Mukherjee J, Mishra P, Gupta MN, Nickel ferrite nanoparticles as an adsorbent for immobilized metal affinity chromatography of proteins. *J Chromatogr Sci* 59 (2021) 262–268. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmaa102>

- [190] Mandziak A, de la Figuera J, Ruiz-Gómez S, Soria GD, Pérez L, Prieto P, Quesada A, Foerster M, Aballe L, Structure and magnetism of ultrathin nickel-iron oxides grown on Ru(0001) by high-temperature oxygen-assisted molecular beam epitaxy. *Sci Rep* 8 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-36356-6>
- [191] Kulkarni GD, Khedkar M V., Somvanshi SB, Borade RM, More SD, Jadhav KM, Green synthesis and investigations of structural, cation distribution, morphological, and magnetic properties of nanoscale nickel ferrites: the effect of green fuel proportion. *Phase Transitions* 94 (2021) 994–1005. <https://doi.org/10.1080/01411594.2021.1993221>
- [192] Babu B, Koutavarapu R, Shim J, Kim J, Yoo K, Improved sunlight-driven photocatalytic abatement of tetracycline and photoelectrocatalytic water oxidation by tin oxide quantum dots anchored on nickel ferrite nanoplates. *J Electroanal Chem* 900 (2021) 115699. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115699>
- [193] Cherpin C, Lister D, Dacquait F, Liu L, Study of the solid-state synthesis of nickel ferrite (NiFe₂O₄) by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and raman spectroscopy. *Materials (Basel)* 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14102557>
- [194] Jung IK, Jo Y, Han SC, Yun J II, Efficient removal of iodide anion from aqueous solution with recyclable core-shell magnetic Fe₃O₄@Mg/Al layered double hydroxide (LDH). *Sci Total Environ* 705 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135814>
- [195] Zhang K, Davis M, Qiu J, Hope-Weeks L, Wang S, Thermoelectric properties of porous multi-walled carbon nanotube/polyaniline core/shell nanocomposites. *Nanotechnology* 23 (2012) 385701. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/38/385701>
- [196] Maruyama SA, Westrup KCM, Nakagaki S, Wypych F, Immobilization of a cationic manganese(III) porphyrin on lithium gordaite (LiZn₄(OH)₆(SO₄)Cl·6H₂O), a layered hydroxide salt with cation exchange capacity. *Appl Clay Sci* 139 (2017) 108–111. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.01.010>
- [197] Halma M, Castro KADF, Prévot V, Forano C, Wypych F, Nakagaki S, Immobilization of anionic iron(III) porphyrins into ordered macroporous layered double hydroxides and investigation of catalytic activity in oxidation reactions. *J Mol Catal A Chem* 310 (2009) 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.05.017>
- [198] Benedito FL, Nakagaki S, Saczk AA, Peralta-Zamora PG, Costa CMM, Study of metalloporphyrin covalently bound to silica as catalyst in the ortho-dianisidine oxidation. *Appl Catal A Gen* 250 (2003) 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00663-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00663-4)

- [199] Mantovani KM, Stival JF, Wypych F, Bach L, Peralta Zamora PG, Luiza Rocco M, Nakagaki S, Unusual catalytic activity after simultaneous immobilization of two metalloporphyrins on hydrozincite/nanocrystalline anatase. *J Catal* 352 (2017) 442–451. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.06.015>
- [200] Wypych F, Bubniak GA, Halma M, Nakagaki S, Exfoliation and immobilization of anionic iron porphyrin in layered double hydroxides. *J Colloid Interface Sci* 264 (2003) 203–207. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00374-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00374-6)
- [201] Antonangelo AR, Bezzu CG, Mughal SS, Malewschik T, McKeown NB, Nakagaki S, A porphyrin-based microporous network polymer that acts as an efficient catalyst for cyclooctene and cyclohexane oxidation under mild conditions. *Catal Commun* 99 (2017) 100–104. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.05.024>
- [202] Castro KADF, Bail A, Groszewicz PB, Machado GS, Schreiner WH, Wypych F, Nakagaki S, New oxidation catalysts based on iron(III) porphyrins immobilized on Mg-Al layered double hydroxides modified with triethanolamine. *Appl Catal A Gen* 386 (2010) 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.07.031>
- [203] De Paula R, Simões MMQ, Neves MGPMS, Cavaleiro JAS, Oxidation of styrene and of some derivatives with H₂O₂ catalyzed by novel imidazolium-containing manganese porphyrins: A mechanistic and thermodynamic interpretation. *J Mol Catal A Chem* 345 (2011) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.05.013>
- [204] Nam W, Valentine JS, Zinc(II) complexes and aluminum(III) porphyrin complexes catalyze the epoxidation of olefins by iodosylbenzene. *J Am Chem Soc* 112 (1990) 4977–4979. <https://doi.org/10.1021/ja00168a063>
- [205] Neta P, Harriman A, Zinc porphyrin π -radical cations in aqueous solution. Formation, spectra and decay kinetics. *J Chem Soc, Faraday Trans 2* 81 (1985) 123–138. <https://doi.org/10.1039/F29858100123>
- [206] Machado GS, Wypych F, Nakagaki S, Immobilization of anionic iron(III) porphyrins onto in situ obtained zinc oxide. *J Colloid Interface Sci* 377 (2012) 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.03.083>
- [207] Machado GS, Lima OJ de, Ciuffi KJ, Wypych F, Nakagaki S, Iron(III) porphyrin supported on metahalloysite: an efficient and reusable catalyst for oxidation reactions. *Catal Sci Technol* 3 (2013) 1094–1101. <https://doi.org/10.1039/c2cy20736b>
- [208] Machado GS, Groszewicz PB, Castro KAD de F, Wypych F, Nakagaki S, Catalysts for heterogeneous oxidation reaction based on metalloporphyrins immobilized on kaolinite

- modified with triethanolamine. *J Colloid Interface Sci* 374 (2012) 278–286. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.02.014>
- [209] Nappa MJ, Tolman CA, Steric and electronic control of iron porphyrin catalyzed hydrocarbon oxidations. *Inorg Chem* 24 (1985) 4711–4719. <https://doi.org/10.1021/ic00220a056>
- [210] Smith JRL, Sleath PR, Model systems for cytochrome P450 dependent monooxygenases. Part 1. Oxidation of alkenes and aromatic compounds by tetraphenylporphyrinatoiron(III) chloride and Iodosylbenzene. *J Chem Soc Perkin Trans 2* (1982) 1009. <https://doi.org/10.1039/p29820001009>
- [211] Thomas JM, Raja R, Sankar G, Bell RG, Molecular sieve catalysts for the regioselective and shape-selective oxyfunctionalization of alkanes in air. *Acc Chem Res* 34 (2001) 191–200. <https://doi.org/10.1021/ar970020e>
- [212] Nunes GS, Mayer I, Toma HE, Araki K, Kinetics and mechanism of cyclohexane oxidation catalyzed by supramolecular manganese(III) porphyrins. *J Catal* 236 (2005) 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.09.003>
- [213] Lemos BRS, CarvalhoDa-Silva D, Mussi DZ, Santos L da S, Silva MM da, Carvalho MEMD de, Rebouças JS, Idemori YM, High selectivity toward cyclohexanol in oxidation of cyclohexane using manganese aminophenylporphyrins as catalysts. *Appl Catal A Gen* 400 (2011) 111–116. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.04.024>
- [214] Della Monica F, Maity B, Pehl T, Buonerba A, De Nisi A, Monari M, Grassi A, Rieger B, Cavallo L, Capacchione C, [OSSO]-Type Iron(III) Complexes for the Low-Pressure Reaction of Carbon Dioxide with Epoxides: Catalytic Activity, Reaction Kinetics, and Computational Study. *ACS Catal* 8 (2018) 6882–6893. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01695>
- [215] Shaikh RR, Pornpraprom S, D'Elia V, Catalytic Strategies for the Cycloaddition of Pure, Diluted, and Waste CO₂ to Epoxides under Ambient Conditions. *ACS Catal* 8 (2018) 419–450. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03580>
- [216] Ema T, Miyazaki Y, Koyama S, Yano Y, Sakai T, A bifunctional catalyst for carbon dioxide fixation: cooperative double activation of epoxides for the synthesis of cyclic carbonates. *Chem Commun* 48 (2012) 4489. <https://doi.org/10.1039/c2cc30591g>
- [217] Xiao L-F, Lv D-W, Su D, Wu W, Li H-F, Influence of acidic strength on the catalytic activity of Brønsted acidic ionic liquids on synthesizing cyclic carbonate from carbon dioxide and epoxide. *J Clean Prod* 67 (2014) 285–290.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.12.031>

- [218] Vara BA, Struble TJ, Wang W, Dobish MC, Johnston JN, Enantioselective Small Molecule Synthesis by Carbon Dioxide Fixation using a Dual Brønsted Acid/Base Organocatalyst. *J Am Chem Soc* 137 (2015) 7302–7305. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04425>
- [219] Brege A, Grignard B, Méreau R, Detrembleur C, Jerome C, Tassaing T, En Route to CO₂-Based (a)Cyclic Carbonates and Polycarbonates from Alcohols Substrates by Direct and Indirect Approaches. *Catalysts* 12 (2022) 124. <https://doi.org/10.3390/catal12020124>
- [220] Wu QJ, Mao MJ, Chen JX, Huang YB, Cao R, Integration of metalloporphyrin into cationic covalent triazine frameworks for the synergistically enhanced chemical fixation of CO₂. *Catal Sci Technol* 10 (2020) 8026–8033. <https://doi.org/10.1039/d0cy01636e>
- [221] Sun J, Fujita S, Bhanage BM, Arai M, Direct oxidative carboxylation of styrene to styrene carbonate in the presence of ionic liquids. *Catal Commun* 5 (2004) 83–87. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2003.11.016>
- [222] Li Z, Su Z, Xu W, Shi Q, Yi J, Bai C, Wang N, Li J, Cycloaddition Reactions of Epoxides and CO₂ by the Novel Imidazolium-Functionalized Metalloporphyrins: Optimization and Analysis using Response Surface Methodology. *ChemCatChem* 12 (2020) 4839–4844. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000720>
- [223] Liu J, Zhao G, Cheung O, Jia L, Sun Z, Zhang S, Highly Porous Metalloporphyrin Covalent Ionic Frameworks with Well-Defined Cooperative Functional Groups as Excellent Catalysts for CO₂ Cycloaddition. *Chem - A Eur J* 25 (2019) 9052–9059. <https://doi.org/10.1002/chem.201900992>
- [224] Jiang X, Gou F, Qi C, C_{2v}-symmetric metalloporphyrin promoted cycloaddition of epoxides with CO₂ under atmospheric pressure. *J CO₂ Util* 29 (2019) 134–139. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.12.003>
- [225] Ngatimin M, Frey R, Levens A, Nakano Y, Kowalczyk M, Konstas K, Hutt OE, Lupton DW, Iodobenzene-Catalyzed Oxabicyclo[3.2.1]octane and [4.2.1]Nonane Synthesis via Cascade C–O/C–C Formation. *Org Lett* 15 (2013) 5858–5861. <https://doi.org/10.1021/ol4029308>
- [226] Chen A, Zhang Y, Chen J, Chen L, Yu Y, Metalloporphyrin-based organic polymers for carbon dioxide fixation to cyclic carbonate. *J Mater Chem A* 3 (2015) 9807–9816. <https://doi.org/10.1039/c5ta00993f>

- [227] Parry E, An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *J Catal* 2 (1963) 371–379. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(63\)90102-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(63)90102-7)
- [228] Barzetti T, Selli E, Moscotti D, Forni L, Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts. *J Chem Soc Faraday Trans* 92 (1996) 1401. <https://doi.org/10.1039/ft9969201401>
- [229] Zholobenko V, Freitas C, Jendrlin M, Bazin P, Travert A, Thibault-Starzyk F, Probing the acid sites of zeolites with pyridine: Quantitative AGIR measurements of the molar absorption coefficients. *J Catal* 385 (2020) 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.03.003>
- [230] Li P, Cao Z, Catalytic Preparation of Cyclic Carbonates from CO₂ and Epoxides by Metal-Porphyrin and -Corrole Complexes: Insight into Effects of Cocatalyst and meso-Substitution. *Organometallics* 37 (2018) 406–414. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00830>
- [231] Das R, Kamra S, Nagaraja CM, Ionic Fe(III)-porphyrin frameworks for the one-pot synthesis of cyclic carbonates from olefins and CO₂. *Inorg Chem Front* 10 (2023) 2088–2099. <https://doi.org/10.1039/D2QI02599J>
- [232] Sun J, Fujita S, Zhao F, Arai M, Synthesis of styrene carbonate from styrene oxide and carbon dioxide in the presence of zinc bromide and ionic liquid under mild conditions. *Green Chem* 6 (2004) 613. <https://doi.org/10.1039/b413229g>
- [233] North M, Pasquale R, Young C, Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂. *Green Chem* 12 (2010) 1514–1539. <https://doi.org/10.1039/c0gc00065e>
- [234] Mansuy D, Leclaire J, Fontecave M, Dansette P, Regioselectivity of olefin oxidation by iodobenzene catalyzed by metalloporphyrins : control by the catalyst. *Tetrahedron* 40 (1984) 2847–2857. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)91293-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)91293-1)
- [235] Guedes AA, Santos ACMA, Assis MD, Some factors influencing the selectivity of styrene oxidation by active oxygen donors catalyzed by three generations of ironporphyrins. *Kinet Catal* 47 (2006) 555–563. <https://doi.org/10.1134/S0023158406040112>
- [236] Rose E, Ren Q-Z, Andrioletti B, A Unique Binaphthyl Strapped Iron–Porphyrin Catalyst for the Enantioselective Epoxidation of Terminal Olefins. *Chem - A Eur J* 10 (2004) 224–230. <https://doi.org/10.1002/chem.200305222>
- [237] Traylor TG, Marsters JC, Nakano T, Dunlap BE, Kinetics of iron(III) porphyrin catalyzed

- epoxidations. *J Am Chem Soc* 107 (1985) 5537–5539.
<https://doi.org/10.1021/ja00305a042>
- [238] Zhu X, Shen R, Zhang L, Catalytic oxidation of styrene to benzaldehyde over a copper Schiff-base/SBA-15 catalyst. *Chinese J Catal* 35 (2014) 1716–1726.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60131-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60131-5)
- [239] Kothari R, Tyagi VV, Pathak A, Waste-to-energy: A way from renewable energy sources to sustainable development. *Renew Sustain Energy Rev* 14 (2010) 3164–3170.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.05.005>
- [240] Maeda K, Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev* 12 (2011) 237–268.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.07.001>
- [241] Castro IA, Byzinski G, Dawson M, Ribeiro C, Charge transfer mechanism of WO₃/TiO₂ heterostructure for photoelectrochemical water splitting. *J Photochem Photobiol A Chem* 339 (2017) 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.02.024>
- [242] Hsu Y-K, Lin Y-G, Chen Y-C, Polarity-dependent photoelectrochemical activity in ZnO nanostructures for solar water splitting. *Electrochem Commun* 13 (2011) 1383–1386.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.08.016>
- [243] Leng F, Liu H, Ding M, Lin Q-P, Jiang H-L, Boosting Photocatalytic Hydrogen Production of Porphyrinic MOFs: The Metal Location in Metalloporphyrin Matters. *ACS Catal* 8 (2018) 4583–4590. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00764>
- [244] Cechin CN, Cabral BN, Bublitz F, Bortolotto T, da Silveira GD, de Carvalho LM, Cargnelutti R, Abram U, Nakagaki S, Lang ES, Tirloni B, Nuclearity growth of new Pd II complexes induced by the electronic effect of selenium-containing ligands. *New J Chem* 45 (2021) 19255–19263. <https://doi.org/10.1039/D1NJ03710B>
- [245] Cihlar J, Bartonickova E, Cihlar J, Low-temperature sol–gel synthesis of anatase nanoparticles modified by Au, Pd and Pt and activity of TiO₂/Au, Pd, Pt photocatalysts in water splitting. *J Sol-Gel Sci Technol* 65 (2013) 430–442.
<https://doi.org/10.1007/s10971-012-2955-8>
- [246] Yeh T-F, Cihlář J, Chang C-Y, Cheng C, Teng H, Roles of graphene oxide in photocatalytic water splitting. *Mater Today* 16 (2013) 78–84.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.03.006>
- [247] Xu S-MM, Pan T, Dou Y-BB, Yan H, Zhang S-TT, Ning F-YY, Shi W-YY, Wei M, Theoretical and Experimental Study on M II M III -Layered Double Hydroxides as

- Efficient Photocatalysts toward Oxygen Evolution from Water. *J Phys Chem C* 119 (2015) 18823–18834. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01819>
- [248] Wang J, Zhong Y, Wang L, Zhang N, Cao R, Bian K, Alarid L, Haddad RE, Bai F, Fan H, Morphology-Controlled Synthesis and Metalation of Porphyrin Nanoparticles with Enhanced Photocatalytic Performance. *Nano Lett* 16 (2016) 6523–6528. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03135>
- [249] Tian X, Lin C, Zhong Z, Li X, Xu X, Liu J, Kang L, Chai G, Yao J, Effect of Axial Coordination of Iron Porphyrin on Their Nanostructures and Photocatalytic Performance. *Cryst Growth Des* 19 (2019) 3279–3287. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00125>
- [250] Natali M, Luisa A, Iengo E, Scandola F, Efficient photocatalytic hydrogen generation from water by a cationic cobalt(II) porphyrin. *Chem Commun* 50 (2014) 1842. <https://doi.org/10.1039/c3cc48882a>
- [251] Pang F, Zhang R, Lan D, Ge J, Synthesis of Magnetite–Semiconductor–Metal Trimer Nanoparticles through Functional Modular Assembly: A Magnetically Separable Photocatalyst with Photothermic Enhancement for Water Reduction. *ACS Appl Mater Interfaces* 10 (2018) 4929–4936. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17046>
- [252] Mishra P, Patnaik S, Parida K, An overview of recent progress on noble metal modified magnetic Fe₃O₄ for photocatalytic pollutant degradation and H₂ evolution. *Catal Sci Technol* 9 (2019) 916–941. <https://doi.org/10.1039/C8CY02462F>
- [253] Kurien U, Hu Z, Lee H, Dastoor AP, Ariya PA, Radiation enhanced uptake of Hg⁰(g) on iron (oxyhydr)oxide nanoparticles. *RSC Adv* 7 (2017) 45010–45021. <https://doi.org/10.1039/C7RA07401H>
- [254] Sarina S, Waclawik ER, Zhu H, Photocatalysis on supported gold and silver nanoparticles under ultraviolet and visible light irradiation. *Green Chem* 15 (2013) 1814. <https://doi.org/10.1039/c3gc40450a>
- [255] Jafari T, Moharreri E, Amin A, Miao R, Song W, Suib S, Photocatalytic Water Splitting—The Untamed Dream: A Review of Recent Advances. *Molecules* 21 (2016) 900. <https://doi.org/10.3390/molecules21070900>
- [256] Anderson OP, Kopelove AB, Lavalley DK, Structures and properties of N-methyltetraphenylporphyrin complexes. Crystal and molecular structure and cyclic voltammetry of an air-stable iron(II) porphyrin: chloro(N-methyl-5,10,15,20-tetraphenylporphinato)iron(II). *Inorg Chem* 19 (1980) 2101–2107.

<https://doi.org/10.1021/ic50209a053>

ANEXOS

ANEXO I

OUTROS MÉTODOS DE SÍNTESE DOS SÓLIDOS SUPORTES ESTUDADOS NESTE TRABALHO

A) Preparação do sólido hidroxissal lamelar hidroxinitrato de zinco (HNZ)

A obtenção do sólido HNZ foi feita por meio do método de precipitação com adição de base em temperatura ambiente [59].

Uma solução aquosa de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (6,2566 g em 100 mL, $0,33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), foi preparada em um béquer e integralmente transferida para um erlenmeyer de 150 mL, mantendo-se a solução sob agitação magnética.

Adicionou-se lentamente, gota a gota, uma solução concentrada de amônia aquosa (28%) à solução do sal (aproximadamente 3 mL), até que o pH subisse de 4,28 e fosse mantido e estabilizado em 6,75. A suspensão obtida foi centrifugada e o sólido branco obtido lavado duas vezes com água desionizada e duas vezes com etanol (40 mL cada lavagem). O sólido lavado foi transferido para um vidro de relógio e seco a temperatura ambiente, na capela, durante 48 horas. Ao final do processo, obteve-se 1,9640 g do sólido HNZ.

O difratograma de raios X para o composto HNZ é exibido na **Figura A1**.

É possível observar picos em regiões de valores de 2θ de ângulo em 9,06, 18,4, 34,6, 35,4, 46,8 e 47,4 graus, que são atribuídos aos planos de difração (200), (400), (221), (710), (10 0 0) e (-712), respectivamente, típicos e característicos dessa família de materiais lamelares e que são os mesmos observados no *card* deste material (JCPDS *card* 24-1460), sugerindo que o sólido preparado se refere ao composto lamelar hidroxissal lamelar de zinco com ânions nitrato (HNZ) desejado [59,61].

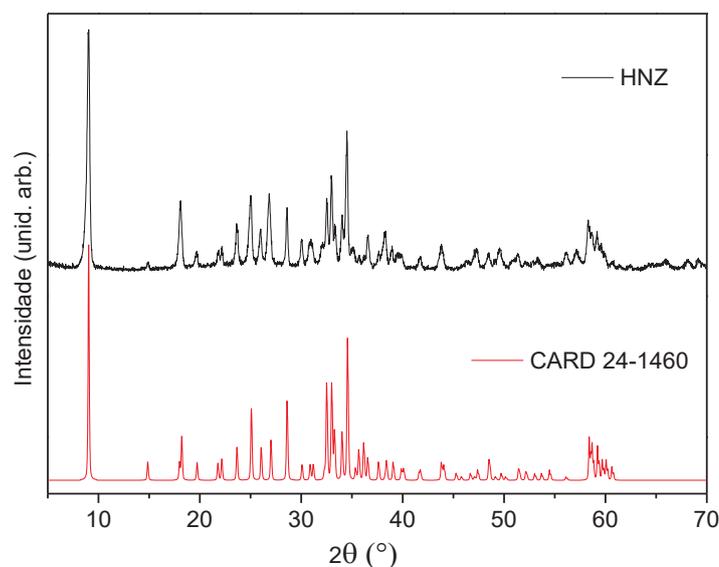


Figura A1. Difratoograma de raios X do sólido HNZ preparado neste trabalho (linha preta) e difratoograma do JCPDS card 24-1460 referente ao material HNZ.

Utilizando-se a Equação de Bragg (**Equação 1**), pôde-se calcular a distância basal do sólido HNZ preparado, com base no pico indexado pelo índice de Miller hkl igual a 400 em valor de 2θ de 18,08 graus. O valor resultante do cálculo foi de 9,80 Å sugerindo a presença de nitrato no espaçamento basal do sólido preparado, visto que para essa classe de material é reportado o valor de 9,80 Å, característico da presença o contra ânion nitrato hidratado presente no domínio interlamelar [59,61].

Na **Figura A2** são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura do sólido de hidroxinitrato de zinco preparado. Nessas imagens foi possível observar a formação de estruturas com morfologia de hexágonos e plaquetas empilhadas, tal como é esperado para as imagens dessa família de materiais lamelares, sugerindo a preparação de materiais lamelares no procedimento experimental adotado [59,61].

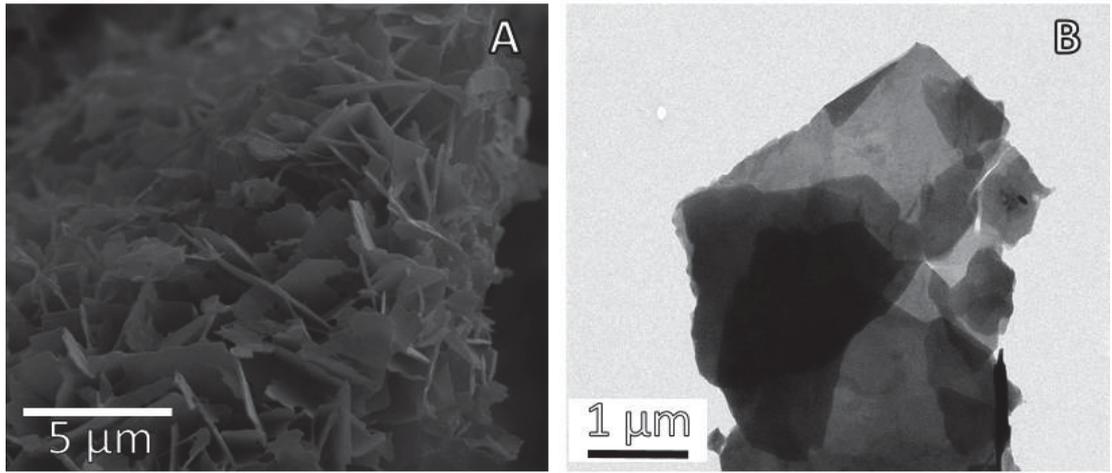


Figura A2. Imagens de MEV (A) e MET (B) do sólido de HNZ preparado neste trabalho.

B) Preparação do sólido hidróxido duplo lamelar (HDL) com diferentes metais e com ânion carbonato intercalado ($-\text{CO}_3^{2-}$)

O sólido foi previamente preparado de acordo com o procedimento de hidrólise da ureia a pH crescente [171].

Preparou soluções aquosas de cada um dos reagentes em 100 mL de água desionizada (0,05 mol de cloreto de zinco, 0,025 mol de cloreto de alumínio(III) e 0,25 mol de ureia) e após, verificou-se o pH de cada solução (soluções de zinco(II) pH=6,0; de alumínio(III) pH=3,0 e ureia pH=7,0). As soluções foram adicionadas a um único balão de três bocas de fundo redondo de 2 L. O pH do sistema foi novamente medido (pH=4,0) e o balão foi acoplado a um sistema de refluxo, sendo a solução de reação (translúcida) mantida na temperatura entre 90 e 95 °C, por 48 h, sob agitação rigorosa. Verificou-se, após 24 h, que o pH da reação estava próximo a 8.

Após o tempo de reação, a dispersão resultante foi centrifugada e o sólido obtido lavado com água desionizada por três vezes (100 mL). O sólido resultante foi seco a 65 °C em estufa, durante 72 horas. A massa obtida de HDL de Zn/Al foi de 6,579 g, rendimento de 65,79% (m/m).

C) Tentativa de obtenção de sólidos magnéticos revestido com diferentes compostos lamelares (*core@shell*) considerando o uso de MAGC e MAGS

Preparação do sólido MAG@HDL, utilizando-se o HDL Zn/Al 2:1

Foram realizadas quatro tentativas para a obtenção do sólido resultante do recobrimento das partículas de magnetita pelo composto lamelar HDL (MAG@HDL), utilizando-se o sólido HDL previamente preparado e descrito no item (Anexo I, B) e ambas as magnetitas preparadas previamente e descritas no item 3.7: a) *in situ*, b) efeito memória, c) codispersão e d) maceração com codispersão.

a) Rota *in situ*

Essa rota consiste na formação do sólido HDL na presença de uma dispersão de magnetita [64,65].

Uma determinada massa de magnetita MAGC2 (103,3 mg) foi dispersa em 100 mL de água desionizada (15 min, ultrassom) e o pH desta dispersão ajustado para o valor de -10,0 com uma solução de NaOH ($0,402 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, aproximadamente 1 mL). À essa dispersão foram adicionadas gota-a-gota, simultaneamente, duas soluções, utilizando dois gotejadores adaptados (“equipos de infusão” adquiridos comercialmente em farmácia), sendo que uma das soluções continha a mistura dos sais precursores do sólido lamelar HDL na proporção molar 2:1 ($2,986 \times 10^{-3} \text{ mol AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $5,966 \times 10^{-3} \text{ mol ZnCl}_2$) e a outra continha a solução de NaOH ($0,355 \text{ mol L}^{-1}$). Monitorou-se o pH da dispersão de magnetita para que esse se mantivesse na faixa de 9,80 a 10,5, até o término da adição das duas soluções. O sistema foi mantido a temperatura ambiente e agitação mecânica durante todo o processo de adição e coprecipitação (aproximadamente 30 min). Após o processo de adição das soluções contendo os precursores de HDL, o béquer contendo dispersão foi recoberto com papel alumínio e mantido em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h para o período de envelhecimento. Ao término deste período, o sólido foi separado da solução com um ímã e submetido a lavagem com água seguido de etanol (4 vezes com 50 mL de cada solvente) e posteriormente, foi submetido a secagem a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h. Massa obtida: 791,4 mg de MAGC2@HDL. Os seguintes sólidos foram obtidos por esse método: MAGC2@HDL, MAGS1@HDL, sendo o primeiro usando a magnetita obtida via coprecipitação e a segunda via rota solvotérmica.

b) Rota Efeito Memória

Esse procedimento foi proposto baseado no efeito memória (capacidade de reconstrução das lamelas a partir da reidratação do sólido de HDL resultante do tratamento térmico a temperatura controlada para a obtenção de misturas de óxidos [174,175].

O sólido de HDL Zn/Al 2:1 CO₃ (298,1 mg), previamente preparado foi transferido para um cadinho e em seguida foi calcinado em forno mufla a 480 °C por 4 h. Preparou-se uma dispersão da magnetita (290 mg MAGC3) em água desionizada (100 mL), em banho ultrassom, por 1 h. A massa de misturas de óxidos resultantes do HDL calcinado foi transferida para a dispersão de magnetita, sendo o sistema mantido em banho ultrassom e sob agitação mecânica vigorosa por 1 h. Ao término deste tempo, o sólido resultante foi separado com um ímã, lavado com água desionizada (30 mL), redisperso em água desionizada e lavado novamente com esse solvente (30 mL), a fim de se remover o excesso de sólido HDL que não interagiu com a magnetita. O sólido resultante foi seco em estufa a 60 °C por 6 h. Massa obtida: 582,2 mg (MAGC3@HDL). Os seguintes sólidos foram obtidos por esse método: MAGC3@HDL3 (MAG/HDL 20:1 m/m), MAGS4@HDL2 (MAG/HDL 1:2 m/m), MAGS6@HDL2 (duplicata MAGS4@HDL2), MAGS9@HDL3 (MAG/HDL 20:1 m/m).

c) Rota de codispersão

Realizou-se esta síntese baseado no procedimento reportado na literatura [172].

Determinadas massas do sólido MAGC3 (112,7 mg) e do sólido de HDL Zn/Al CO₃ (2:1) (110,8 mg) previamente preparado (item 3.6) foram transferidas para um balão de fundo redondo de 100 mL, ao qual foi adicionado 50 mL de água desionizada. A dispersão foi mantida em banho de ultrassom e agitação mecânica rigorosa por 1 h. Em seguida, o sólido foi separado com ímã, lavado com água desionizada (30 mL) e redisperso em água (30 mL) e o processo de lavagem repetido mais uma vez (água, 30 mL). Ao final, o sólido resultante foi seco em estufa a 60 °C por 6 h. Massa obtida: 146,2 mg (MAGC3@HDL2).

d) Rota da maceração com codispersão

O sólido HNZ (97,6 mg) foi macerado manualmente em almofariz por 30 min. e na sequência, o sólido de magnetita (52,6 mg) previamente disperso em 25 mL de água desionizada por 5 min foi adicionado a massa do HNZ macerado. O sistema foi mantido em banho ultrassom por 3 h. Após esse tempo, o sólido resultante foi separado com um ímã e submetido a processos de lavagem com água e redispersão (2 vezes) e por fim lavado novamente 4 vezes com água e 4 vezes com etanol (30 mL cada). O sólido resultante foi seco em estufa a 60 °C por 6 h. Massa obtida de 105,8 mg (MAGS6@HNZ). Os sólidos obtidos por esse método são apresentados na **Tabela A1**.

Tabela A1. Sólidos MAG@HNZ preparados a partir do método de maceração e dispersão.

Sólido obtido	Proporção MAG/HDL (m/m)	Tipo de moagem
---------------	----------------------------	----------------

MAGS6@HNZ¹	1:2	Almofariz, 30 min.
MAGS9@HNZ	20:1	Almofariz, 30 min.
MAGS9@HNZ2	1:1	Moinho de bolas ²

¹Ambos os sólidos HNZ e MAG foram previamente macerados simultaneamente para o preparo deste sólido. ² Moagem do HNZ realizada a 500 rpm, por 15 min.

DISCUSSÃO DOS OUTROS MÉTODOS EXPLORADOS PARA O PREPARO DOS SÓLIDOS DO TIPO CORE@SHELL

Sólidos com magnetita e HDL (emprego de MAGC ou MAGS)

Inicialmente, preparou-se compostos empregando os sólidos de magnetita previamente preparados e denominados de MAGC2 e MAGC3 e o sólido lamelar HDL (preparado pelo método de hidrólise da ureia a pH crescente). Os compostos preparados são reportados na **Tabela A2**.

Tabela A2. Sólidos MAGC_n@HDL preparados a partir do uso de magnetita sintetizadas.

Compostos preparado	Método
MAGC2@HDL	<i>In situ</i> (A)
MAGC3@HDL	Efeito memória 1:1 MAG/HDL (B2)
MAGC3@HDL2	Codispersão (B1)
MAGC3@HDL3	Efeito memória 20:1 MAG/HDL (B2)

Foram empregadas diferentes métodos na tentativa de obtenção de sólidos core@shell como A) *in situ*, onde o HDL é preparado na presença de magnetita com a obtenção do composto de MAGC2@HDL e B) codispersão em água, sendo essa última subdividida em duas tentativas: B1) via codispersão de uma dispersão de magnetita e outra de HDL no mesmo solvente levando ao sólido MAGC3@HDL2 e B2) via a utilização do efeito memória do HDL, realizando-se o tratamento térmico prévio deste sólido no forno mufla (480 °C, 4 h), com o intuito de levar a formação de uma mistura de óxidos de metais componentes do HDL, seguido da re-hidratação dos óxidos na dispersão de magnetita para a formação do HDL na presença da magnetita, (proporção de massa dos sólidos de magnetita/mistura de óxidos 1:1 m/m levando ao sólido MAGC3@HDL e com proporção MAG/HDL 20:1 m/m levando ao sólido MAGC3@HDL3).

Os sólidos preparados foram analisados por difração de raios X (**Figura A3**).

Quando o perfil de difração de cada amostra (**Figura A3**) é comparado ao dos padrões de magnetita (**Figura A3**, linha preta) e HDL Zn/Al 2:1 (**Figura A3**, linha vermelha) é possível observar, para todas os sólidos preparados independentemente do método utilizado, picos característicos de cada um dos sólidos isolados, seja magnetita, seja HDL, assim como reportado em literatura [64,65].

Para o sólido MAGC2@HDL (**Figura A3**, linha azul), é possível notar picos referentes ao HDL mais intensos que os da magnetita, sendo esse resultado uma consequência da maior

quantidade do sólido lamelar produzido em relação ao sólido magnetita utilizado na rota *in situ* (A) (aproximadamente 7 vezes a massa de magnetita).

Os sólidos MAGC3@HDL (**Figura A3**, linha rosa) e MAGC3@HDL2 (**Figura A3**, linha verde) foram preparados pela rota da codispersão (B), porém sendo o primeiro a partir do efeito memória do sólido lamelar (B2) e o segundo apenas por codispersão (B1). Pode-se notar no difratograma do sólido MAGC3@HDL (linha rosa) e MAGC3@HDL2 (linha verde) picos de ambos os materiais (HDL e magnetita) bem definidos. No entanto, para esse último, observa-se também um halo, referente a uma estrutura amorfa, presente de 20 a 30 graus para esse sólido que é devido ao resultado da presença do suporte de vidro empregado na análise.

Além disso, os DRX de ambos os sólidos MAGC3@HDL e MAGC3@HDL2 mostram intensidades proporcionais dos picos de cada material presente nos sólidos (magnetita e HDL), como esperado uma vez que foi utilizada a proporção 1:1 MAG/HDL (m/m).

O sólido MAGC3@HDL3 foi preparado pelo método da codispersão (B), a partir do efeito memória do sólido lamelar (B2), baseado no realizado para o sólido MAGC3@HDL, porém empregando uma proporção 20:1 (MAG/HDL m/m) ao invés de 1:1 m/m empregado no sólido MAGC3@HDL.

O DRX do sólido MAGC3@HDL3 (**Figura A3**, linha azul escura) apresenta os picos referentes a magnetita e, com baixa intensidade, picos que podem ser atribuídos ao sólido lamelar HDL. Essa proporção 20:1 m/m foi empregada porque na literatura o comum observado para o sólido *core@shell* é que a intensidade dos picos do HDL seja menos intensa do que os picos da magnetita [64,65], em relação a intensidade do pico *001* do HDL (próximo a 10 graus), pois se tem o sólido HDL delaminado.

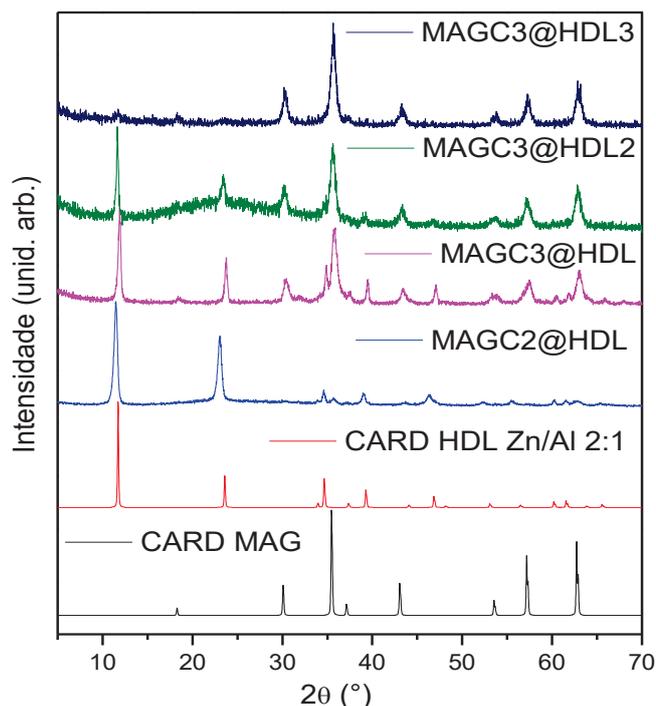


Figura A3. DRX obtidos para os sólidos resultantes da interação MAGC_n e HDL (sólidos MAGC_n@HDL_n), por meio de diferentes rotas, enquanto as linhas preta e vermelha se referem, respectivamente, aos padrões de magnetita (JCPDS *card* 01-1111) e HNZ (JCPDS *card* 24-1460).

As imagens de MEV e MET para MAGC2@HDL e MAGC3@HDL preparados pela interação de magnetita e HDL são reportadas na **Figura A4**. As imagens obtidas para os sólidos MAGC3@HDL2 e MAGC3@HDL3 se assemelham ao observado para o sólido MAGC2@HDL e, portanto, são reportadas no **Anexo II**.

Nas imagens de MEV de ambos os sólidos MAGC2@HDL e MAGC3@HDL (**Figura A4 A e C**) é possível notar a presença de ambos os sólidos magnético e lamelar de forma isolada, sem uma visível interação entre eles, sugerindo que não houve sucesso na preparação de sólidos do tipo *core@shell*, como esperado e reportado na literatura [64,65]. O mesmo pode ser inferido ao se analisar a imagem de MET do sólido MAGC2@HDL onde se observam plaquetas de HDL e pontos mais escuros de magnetita (**Figura A4 B**). Entretanto, ao se analisar a imagem de MET obtida para o sólido MAGC3@HDL são observadas lamelas de HDL decoradas por partículas de magnetita (pontos mais escuros, **Figura A4 D**) ao contrário do esperado visto que se esperava produzir um composto contendo esferas de magnetita decoradas com o composto lamelar como um sólido *core@shell* [64,65].

Esse arranjo observado das partículas nas imagens do composto MAGC3@HDL não era o desejado, mas pode ser explicado pela remontagem das lamelas de HDL a partir da mistura de óxidos resultantes da calcinação do HDL, a partir do efeito memória do sólido HDL e o surgimento de defeitos estruturais ao longo dessa estrutura [174,175], levando a uma

maior interação com as partículas magnéticas. Além disso, a reconstrução do HDL levou a formação de lamelas maiores em tamanho e em maior quantidade do que as partículas esféricas de magnetita, ocorrendo, portanto, a decoração das partículas lamelares (em maior quantidade) pelas partículas esféricas de magnetita em menor quantidade no meio.

A fim de se verificar se a diminuição da quantidade de massa de HDL levaria a formação de um sólido resultante *core@shell* do tipo esperado (HDL decorando magnetita e não o contrário como obtido no sólido MAGC3@HDL), repetiu-se o procedimento adotado para a preparação do sólido de MAGC3@HDL, entretanto, utilizando-se a proporção em massa de MAGC3/HDL de 20:1 no lugar de 1:1. O sólido obtido nesse processo foi denominado de MAGC3@HDL3. Para este sólido as imagens de microscopia não mostraram evidências da presença do sólido lamelar, apesar do resultado de DRX sugerir a presença desse composto lamelar (**Figura A3**, linha azul escura).

Os sólidos obtidos a partir da interação entre o composto lamelar HDL e magnetita, com diâmetro de aproximadamente 30 nm, parecem apresentar, segundo as imagens da **Figura A4**, pouca interação entre os sólidos precursores MAG e HDL. A única exceção foi observada para do sólido MAGC3@HDL. No sólido MAGC3@HDL foi observado boa interação do sólido HDL e magnetita, com a decoração das lamelas do HDL pelas partículas de magnetita, sugerindo que o tamanho de partícula de magnetita pode não ser adequada para a preparação de um sólido do tipo *core@shell*.

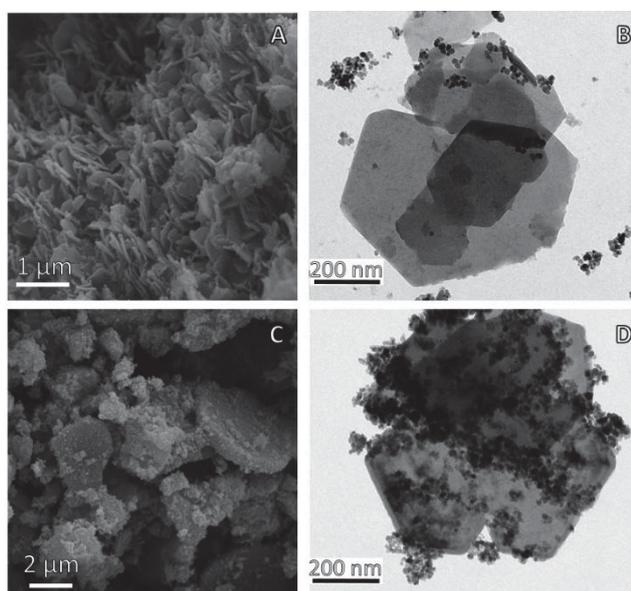


Figura A4. Imagens de MEV (A e C) e MET (B e D) dos sólidos MAGC2@HDL e MAGC3@HDL, respectivamente.

Foram feitas tentativas de obtenção de sólidos do tipo *core@shell* utilizando magnetitas de diâmetros maiores. Para obtenção de partículas magnéticas de tamanhos maiores, nessa

etapa do trabalho, optou-se pela rota solvotérmica (MAGSn). Essa estratégia tinha por objetivo verificar a influência do tamanho de partícula magnética na preparação desse tipo de estrutura (*core@shell*).

Foram adotadas os seguintes métodos na tentativa de preparação dos materiais ditos *core@shell: in situ* (resultando no sólido MAGS1@HDL), codispersão (MAGS6@HDL, MAGS7@HDL, MAGS4@HDL), efeito memória (MAGS4@HDL2, MAGS6@HDL2, MAGS9@HDL3) e maceração por moinho de bolas (MAGS9@HDL e MAGS9@HDL2), (**Tabela A3**).

Tabela A3. Compostos MAGS@HDL preparados a partir do uso de magnetita sintetizada via rota de coprecipitação.

Sólido preparado	Método
MAGS1@HDL	<i>In situ</i>
MAGS4@HDL	Efeito memória (1:1 m/m MAG/HDL)
MAGS4@HDL2	Codispersão (1:2 m/m MAG/HDL)
MAGS6@HDL	Codispersão com maceração em almofariz (1:2 m/m MAG/HDL)
MAGS6@HDL2	Efeito memória (1:2 m/m MAG/HDL)
MAGS7@HDL	Codispersão com maceração em almofariz (1:2 m/m MAG/HDL)
MAGS9@HDL	Codispersão com maceração em moinho e proporção (20:1 m/m MAG/HDL)
MAGS9@HDL2	Codispersão com maceração em moinho (1:1 m/m MAG/HDL)
MAGS9@HDL3	Efeito memória (20:1 m/m MAG/HDL)

Os sólidos obtidos foram caracterizados por difração de raios X (**Figura A5**).

Com exceção dos sólidos MAGS7@HDL (**Figura A5**, linha marrom) e MAGS9@HDL3 (**Figura A5**, linha verde escuro), todos os sólidos apresentam o perfil de difração dos sólidos de magnetita (**Figura A5**, linha azul) e HDL (**Figura A5**, linha vermelha) isolados.

O sólido MAGS1@HDL-ASII (**Figura A5**, linha rosa) é o sólido resultante da purificação de parte do sólido MAGS1@HDL (pelo processo de dispersão do sólido em ultrassom, seguido da separação com ímã e descarte da dispersão contendo HDL, sendo o sólido lavado com água e etanol, 4 vezes com 30 mL de cada solvente), uma vez que no sólido MAGS1@HDL foi verificado uma separação de sólidos, provavelmente a fração lamelar

(caracterizada por uma dispersão com turbidez branca) do sólido magnético, ao se utilizar um ímã. Após o processo de purificação, o sólido resultante purificado apresentou cor mais escura e o DRX para esse sólido (**Figura A5**, linha rosa) apresentou picos referentes ao HDL menos intensos em comparação com o DRX do sólido MAGS1@HDL (**Figura A5**, linha azul) e linhas referentes ao sólido de magnetita mais intensos sugerindo que o sólido MAGS1@HDL apresenta o sólido lamelar em grande quantidade e em aglomerados independentes ao sólido magnético.

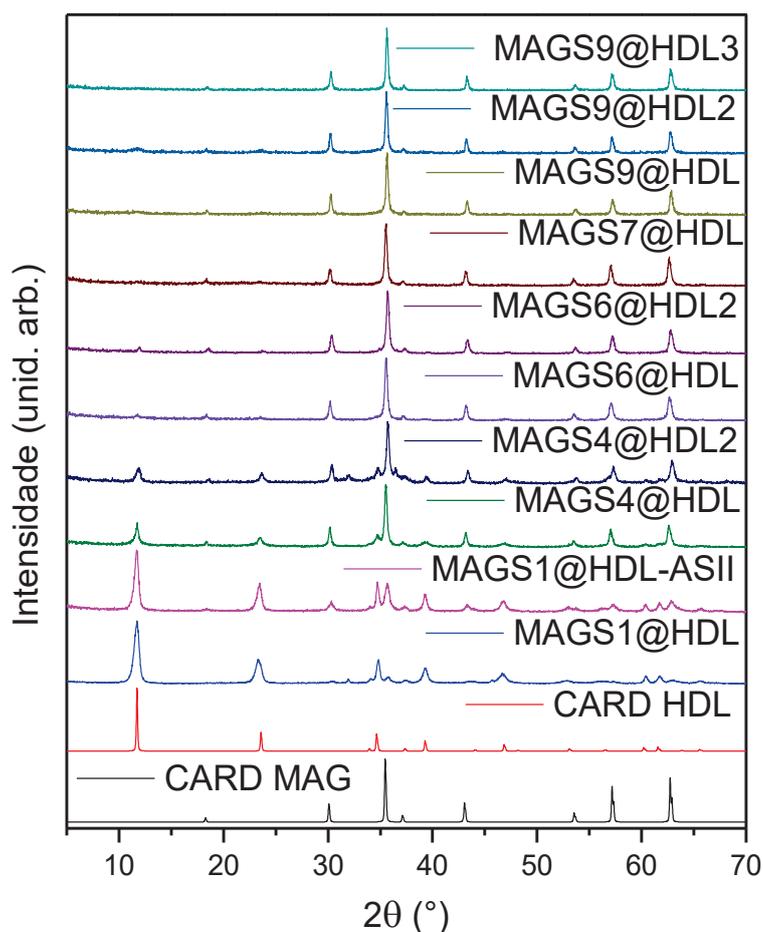


Figura A5. DRX obtidos para os sólidos a partir da interação entre MAGSn e o sólido lamelar HDL (sólidos MAGSn@HDL). O DRX padrão para o sólido HDL Zn/Al 2:1 (JCPDS 48-1023) é representado pela linha vermelha e o padrão da magnetita apresentado em linha preta (JCPDS 01-1111).

As imagens de MET e MEV obtidas para alguns dos sólidos preparados do tipo MAGSn@HDL são reportadas na **Figura A6**. As imagens para os demais sólidos são apresentadas no Anexo II.

Em geral, para todos os sólidos obtidos em diferentes procedimentos e analisados é possível verificar alguma interação entre ambos os sólidos visto que se observa nas imagens

de MET pontos pretos de magnetita junto com lamelas de HDL e não sólidos segregados, diferente das imagens obtidas para os sólidos preparados a partir do uso de partículas de magnetita com diâmetro menor (sólidos MAGCn@HDL, **Figura A4**).

As imagens dos sólidos MAGS1@HDL e MAGS1@HDL-ASII (resultante da purificação de MAGS1@HDL) apresentam lamelas aparentemente de tamanhos menores que os outros sólidos. O sólido MAGS1@HDL foi preparado na proporção de quantidade de massa de 1:1 MAG/HDL o que pode ter contribuído para resultar nesse menor tamanho aparente das partículas resultantes (**Figura A6 A, B, E e F**).

Semelhante ao observado para o sólido MAGC3@HDL, os sólidos MAGS6@HDL (Anexo II), MAGS6@HDL2 (**Figura A6 D e H**), MAGS4@HDL2 (Anexo II) apresentam lamelas decoradas por partículas magnéticas, entretanto com formação de agregados de magnetita sem interação com o sólido lamelar, indicando que a proporção m/m de MAG e HDL e a método empregada para obtenção de um sólido MAG@HDL ainda não são ideais.

O sólido MAGS4@HDL (**Figura A6 C e G**), preparado a partir do método de codispersão, porém precedida por uma etapa de maceração de ambos os sólidos juntos, levou ao sólido resultante mais próximo do tipo *core@shell* esperado, no qual as partículas magnéticas seriam rodeadas pelo sólido lamelar.

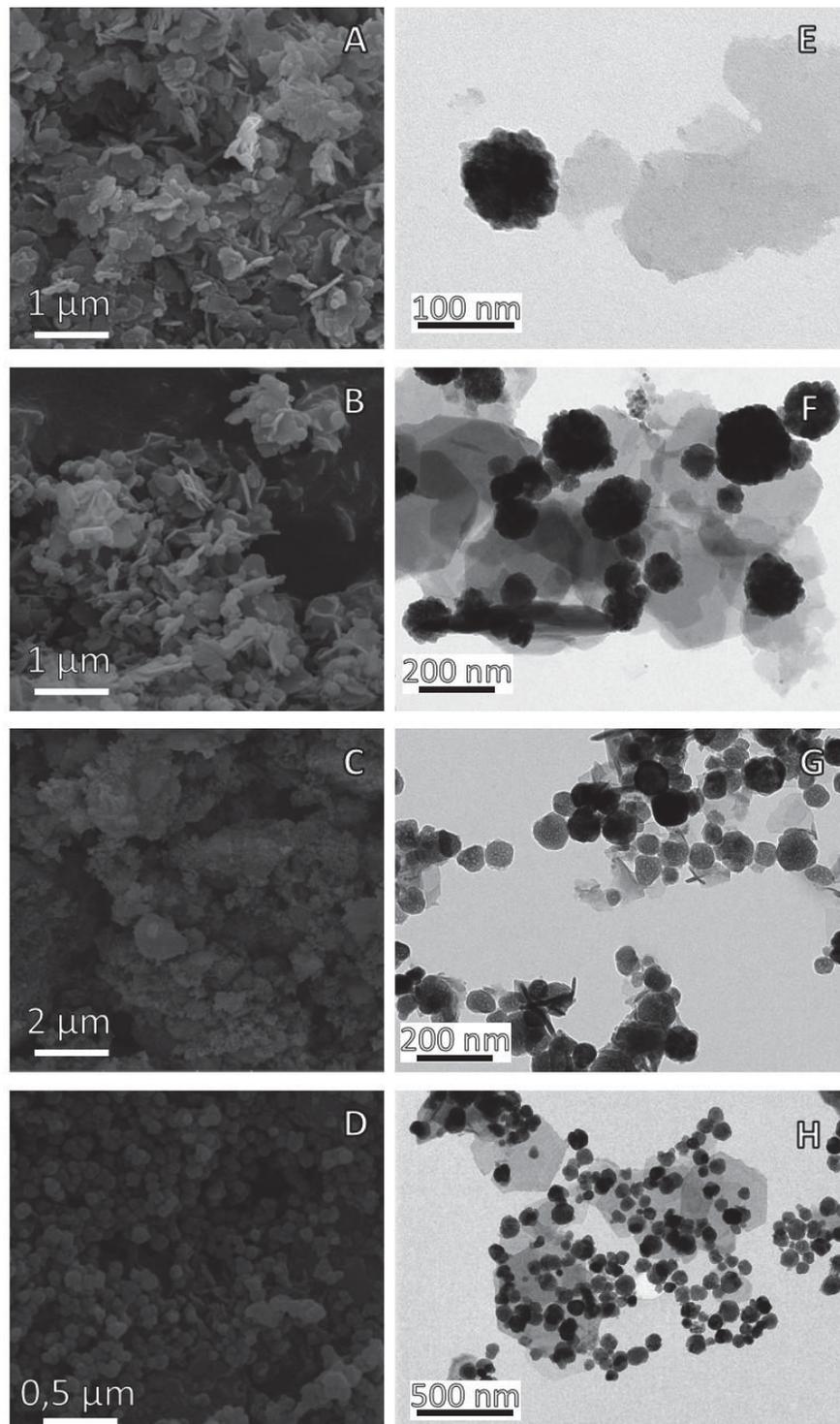


Figura A6. Imagens de MEV (A, B, C e D) e MET (E, F, G e H) dos sólidos MAGS1@HDL, MAGS1@HDL-AS-II, MAGS4@HDL e MAGS6@HDL2, respectivamente.

O processo de maceração empregado pode fornecer a energia necessária para romper a interação eletrostática entre as lamelas, levando a delaminação das lamelas do HDL [176], gerando a redução de tamanho dessas e o surgimento de maior quantidade de defeitos estruturais, podendo-se ter maior interação magnetita-HDL.

Os sólidos MAGS9@HDL e MAGS9@HDL2 foram preparados usando a método com a moagem do sólido lamelar em moinho de bolas para promover a redução do tamanho das lamelas de HDL, para favorecer a interação desse sólido com as partículas magnéticas. Para ambos os sólidos não foram observados picos referentes ao sólido lamelar no DRX (**Figura A5**, linha amarelo escuro e azul), mas foi observada a presença do sólido lamelar HDL nas imagens de microscopia eletrônica de varredura e transmissão (Anexo II). As análises realizadas para esses sólidos sugerem que a rota que emprega moagem em moinho de bolas do sólido lamelar não seja adequada para o preparo de um sólido a partir da interação do sólido HDL e do sólido magnetita do tipo *core@shell* [64,65].

Os sólidos preparados nessa etapa mostram em suas imagens em geral, boa interação entre os sólidos precursores magnetita e HDL, sugerindo que a obtenção de sólidos com algum tipo de interação entre essas espécies é melhor quando se usa partículas magnéticas com diâmetros maiores (50-90 nm) frente àquelas sínteses com partículas de diâmetro menor (30 nm). Apesar disso, o tipo de interação desses compostos não levou à formação de sólidos do tipo *core@shell*, o qual era o tipo esperado.

Sólidos com magnetita e HNZ

Realizaram-se tentativas de obtenção de sólidos do tipo *core@shell* utilizando o sólido magnetita (*core*) e o sólido lamelar HNZ (*shell*), por meio de duas rotas: A) *in situ* (sendo obtidos os compostos MAGC2@HNZ, MAGC2@HNZ2, MAGC3@HNZ ao MAGC3@HNZ6) e B) codispersão (sendo obtidos os compostos MAGC3@HNZ7 e MAGC3@HNZ8), **Tabela A4**.

Tabela A4. Sólidos MAGCn@HNZ preparados a partir do uso de magnetita sintetizada via rota de coprecipitação.

Composto preparado	Rota de preparação
MAGC2@HNZ	<i>In situ</i>
MAGC2@HNZ2	<i>In situ</i> 4:1 m/m MAG/HNZ
MAGC3@HNZ	<i>In situ</i> 4:1 m/m MAG/HNZ
MAGC3@HNZ2	<i>In situ</i> 4:1 m/m MAG/HNZ
MAGC3@HNZ3	<i>In situ</i> 4:1 m/m MAG/HNZ (rota 1)
MAGC3@HNZ4	<i>In situ</i> 4:1 m/m MAG/HNZ (rota 2)
MAGC3@HNZ5	<i>In situ</i> 4:1 m/m MAG/HNZ (rota 3)
MAGC3@HNZ6	<i>In situ</i> (duplicata MAGC3@HNZ3)
MAGC3@HNZ7	Codispersão 1:1 m/m MAG/HNZ
MAGC3@HNZ8	Codispersão 20:1 m/m MAG/HNZ

Os sólidos MAGC2@HNZ, MAGC2@HNZ2 (proporção 4:1 m/m MAGC/HNZ) e MAGC3@HNZ (duplicata de MAGC2@HNZ2) foram preparados via rota *in situ* (A) da preparação do sólido HNZ com a magnetita MAGC, baseado no reportado na literatura, empregando como sólido lamelar o HDL [64,65].

Os sólidos MAGC3@HNZ3, MAGC3@HNZ4, MAGC3@HNZ5 e MAGC3@HNZ6 foram preparados via rota *in situ* (A), utilizando a proporção 4:1 m/m MAG/HNZ, com algumas modificações tais como ordem de adição das soluções de base, do sal precursor do HNZ e da dispersão de magnetita (rotas 1, 2 e 3), sendo obtidos os compostos MAGC3@HNZ3, MAGC3@HNZ4, MAGC3@HNZ5 e MAGC3@HNZ6. Os sólidos MAGC3@HNZ3 e MAGC3@HNZ6 foram preparados por meio da adição simultânea da solução do sal e da solução de base sobre a dispersão de magnetita (rota 1). O sólido MAGC3@HNZ6 é uma duplicata do sólido MAGC3@HNZ3, pois nesse último, o pH do meio foi de 9,00, ficando acima do pH ideal para preparo do HNZ (6,75) [59,61]. O sólido MAGC3@HNZ4 foi preparado pela adição simultânea da solução de base e da dispersão de magnetita sobre a solução de nitrato de zinco (rota 2), enquanto que para o sólido MAGC3@HNZ5 foi adicionado simultaneamente a solução do sal e a dispersão de magnetita sobre a solução de base (rota 3).

Os sólidos MAGC3@HNZ7 (1:1 m/m MAG/HNZ) e MAGC3@HNZ8 (20:1 m/m MAG/HNZ) foram preparados pela rota de codispersão (B) de ambos os sólidos MAGC3 e HNZ previamente preparados em água desionizada.

Os difratogramas obtidos para os sólidos dessa etapa do trabalho são mostrados na **Figura A7**.

Nos difratogramas dos sólidos MAGC2@HNZ (**Figura A7**, linha azul escuro), MAGC3@HNZ5 (**Figura A7**, linha marrom) obtidos pela rota *in situ* (A) e MAGC3@HNZ7 (**Figura A7**, linha azul mais clara) obtido pela rota de codispersão (B) são observados os picos de difração típicos dos sólidos HNZ (**Figura A7**, linha vermelha) e da magnetita (**Figura A7**, linha preta), assim como foi observado para os sólidos obtidos com o uso de do material lamelar HDL (**Figura A3**), indicando que nesses sólidos existe uma mistura do sólido lamelar e do sólido magnético. Não se pode afirmar, no entanto, que houve a formação do composto *core@shell* nos sólidos analisados.

A presença do composto lamelar HNZ no sólido MAGC3@HNZ5 (**Figura A7**, linha marrom) é intrigante, uma vez que a síntese desse sólido ocorreu pela adição simultânea da solução de sal e da dispersão de magnetita sobre uma solução de base, e nessas condições, o pH do meio é mais elevado do que o ideal para a formação de HNZ (6,75) [59,61].

Para os demais sólidos analisados (MAGC2@HNZ2 (linha rosa), MAGC3@HNZ ao MAGC3@HNZ4 (linhas verde, azul escuro, lilás e roxa, respectivamente), MAGC3@HNZ6 (linha amarela escura) e MAGC3@HNZ8 (linha azul ciano)) os difratogramas mostram apenas

picos de difração que podem ser atribuídos ao sólido magnético (**Figura A7**, linha preta), sugerindo que nesses sólidos preparados não se tem o sólido lamelar HNZ.

Por meio do difratograma obtido para o sólido MAGC3@HNZ8 (**Figura A7**, linha azul ciano) é possível inferir que a proporção m/m MAG/HNZ utilizada de 20:1 é inadequada para o preparo do sólido desejado contendo magnetita e HNZ.

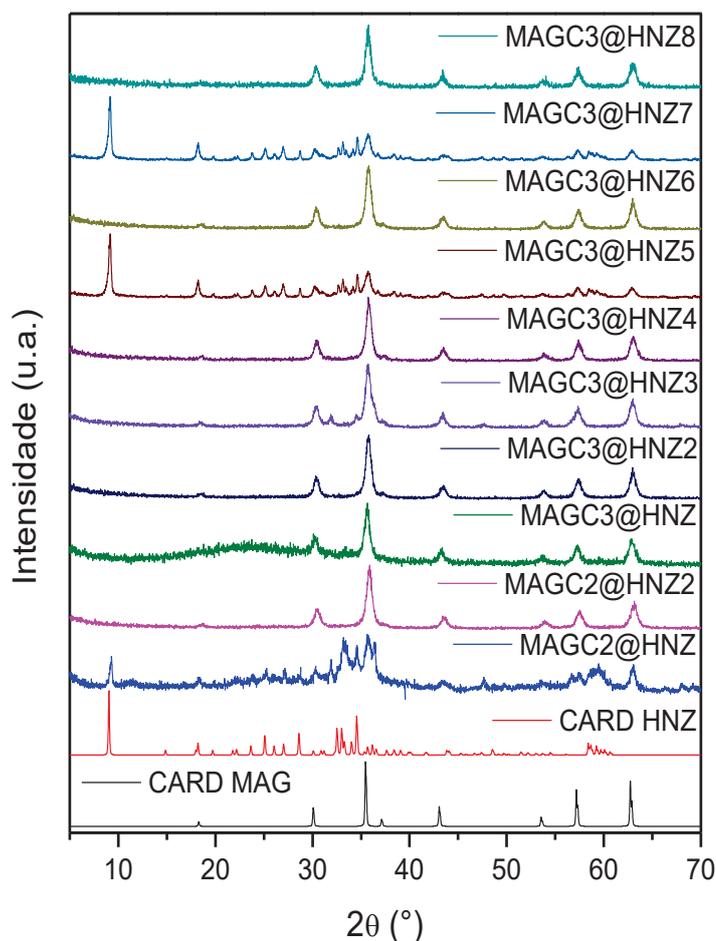


Figura A7. DRX obtidos para os sólidos a partir da interação entre MAGC_n e o sólido lamelar HNZ (resultando nos sólidos MAGC_n@HNZ). O DRX padrão para o sólido HNZ (JCPDS 24-1460) é representado pela linha vermelha e o padrão da magnetita apresentado em linha preta (JCPDS 01-1111).

As imagens obtidas de MEV e MET para os sólidos MAGC3@HNZ5, MAGC3@HNZ6 e MAGC3@HNZ7 são apresentadas na **Figura A8**. As imagens de MEV e MET para os demais sólidos MAGC_n@HNZ são apresentadas Anexo II.

Nas imagens de MEV e MET para MAGC3@HNZ5 (**Figura A8 A e D**) é possível observar a presença de ambos os sólidos HNZ e magnético com pouca interação entre eles mostrando espécies segregadas na imagem de MET (**Figura A8 D**). Esse resultado sugere

que as condições de reação usadas na obtenção do material não foram adequadas ao preparo de um sólido *core@shell* desejado entre HNZ e magnetita.

As imagens de MEV e MET do sólido MAGC3@HNZ6 (**Figura A8 B e E**) mostram a presença de sólido lamelar (lamelas cinzas na imagem de MET, **Figura A8 E**) apesar do difratograma de raios X desse sólido não mostrar picos de difração referentes a presença de HNZ (**Figura A7**, linha amarelo escuro). Entretanto, a Figura de MET também sugere que não há interação entre as partículas magnéticas e o sólido lamelar HNZ. Esses resultados também indicam que as condições experimentais que resultaram nos sólidos também não foram adequadas a obtenção dos sólidos *core@shell* desejado.

As imagens de MEV e MET do sólido MAGC3@HNZ7 (**Figura A8 C e F**) exibem a presença de ambos os materiais precursores dos sólidos, A magnetita (pontos pretos) e o HNZ (lamelas em cinza (imagem de TEM) e arranjo de “castelo de cartas” (MET)). Além disso, as imagens sugerem também que parece que há uma boa interação entre os dois sólidos, pois se observa principalmente na **Figura A8 F** o recobrimento das lamelas do HNZ por partículas magnéticas (pontos escuros), semelhante ao que foi observado para o sólido MAGC3@HDL (**Figura A4 B e D**). A método empregada no preparo desse sólido é semelhante ao reportado na literatura para o preparo dos sólidos de magnetita como HDL [173].

A partir das sínteses realizadas nessa etapa do trabalho para a obtenção de sólidos do tipo *core@shell*, utilizando magnetita obtida via rota de coprecipitação e o sólido HNZ, observou-se a obtenção de sólidos com pouca interação entre as espécies precursoras, com exceção do sólido MAGC3@HNZ7. Esse sólido parece ter sido formado com grande interação entre as partículas magnéticas e o composto lamelar HNZ, entretanto diferente do sólido *core@shell* esperado visto que se desejava partículas esféricas de magnetita recobertas por lamelas do sólido lamelar. Esses resultados sugerem, portanto, que os métodos empregados nessa etapa bem como o uso da espécie precursora magnética de diâmetro próximo a 30 nm não são adequadas para obtenção de sólido do tipo *core@shell* onde o núcleo é composto das partículas magnéticas.

Foram feitas tentativas de se preparar sólidos de magnetita/HNZ empregando partículas de magnetitas com diâmetros maiores, baseado no que foi realizado para os sólidos preparados a partir da interação MAGC e HDL. Essas tentativas foram feitas para se verificar a influência do tamanho de partícula magnética na obtenção da estrutura do tipo *core@shell*.

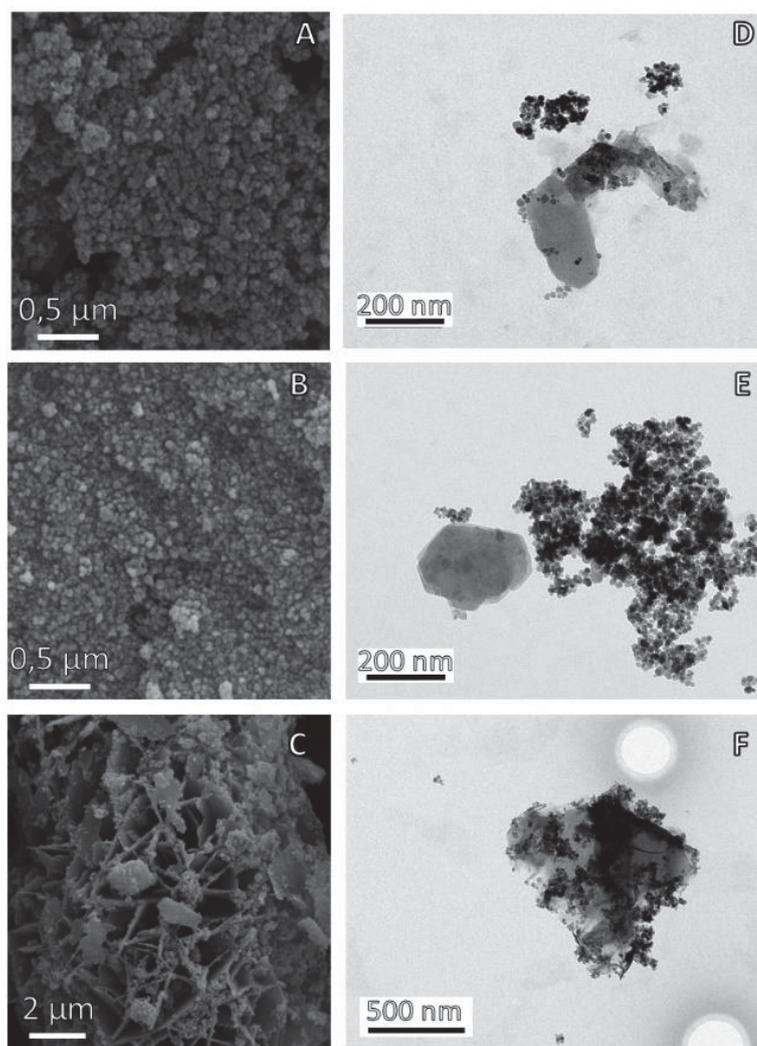


Figura A8. Imagens de MEV (A, B e C) e MET (D, E e F) para os sólidos MAGC3@HNZ5, MAGC3@HNZ6 e MAGC3@HNZ7, respectivamente.

Nessa etapa do trabalho foram realizados o preparo de sólidos do tipo MAGSn@HNZ por meio de dois procedimentos distintos, reportados na **Tabela A5**: A) codispersão das espécies previamente preparadas, sendo obtido por meio desta rota o sólido MAGS9@HNZ3 e B) maceração com codispersão dos sólidos MAGSn e HNZ, dividido em dois tipos de procedimento: B1) maceração em almofariz por 30 min. Do sólido HNZ, sendo obtido os sólidos MAGS6@HNZ e MAGS9@HNZ e, por fim, B2) moagem em moinho de bolas a 500 rpm por 15 min. Do sólido HNZ, sendo obtido o sólido MAGS9@HNZ2.

Tabela A5. Compostos MAGSn@HNZ preparados neste trabalho.

Composto obtido	Rota de preparação
MAGS6@HNZ ¹	Maceração com codispersão 1:2 m/m MAG/HNZ

MAGS9@HNZ	Maceração com codispersão 20:1 m/m MAG/HNZ
MAGS9@HNZ2	Maceração com codispersão 1:1 m/m MAG/HNZ
MAGS9@HNZ3	Codispersão 20:1 m/m MAG/HNZ

Os sólidos obtidos foram caracterizados por difração de raios X (**Figura A9**). Quando se compara o perfil de difração dos sólidos MAGS6@HNZ (**Figura A9**, linha rosa) e MAGS9@HNZ3 (**Figura A9**, linha lilás) com os padrões dos sólidos precursores HNZ (**Figura A9**, linha azul, pico de difração próximo a 10 graus em valores de 2θ e magnetita (**Figura A9**, linha preta), é possível observar a presença de desses sólidos precursores por meio da presença de picos de difração característicos dos sólidos precursores (**Figura A9**, linhas preta (MAG) e vermelha (HNZ)), no entanto, não se pode inferir que houve a formação de sólidos do tipo *core@shell*, como reportado na literatura (para o sólido HDL) [65].

Além disso, para o sólido MAGS6@HNZ (**Figura A9**, linha rosa) se observa a presença de demais picos de difração atribuído ao HNZ. Esse resultado sugere que o HNZ esteja delaminado em relação aos outros sólidos MAGSn@HNZ, uma vez que a intensidade entre o pico na região de 10 graus de 2θ em relação aos demais do HNZ nesse sólido é pequena.

Os difratogramas dos sólidos MAGS9@HNZ (**Figura A9**, linha verde) e MAGS9@HNZ2 (**Figura A9**, linha azul escuro) não mostraram a presença de picos de difração característico da presença de sólidos lamelar referente ao sólido HNZ, principalmente o pico em 10 graus em valores de 2θ referente ao empilhamento basal das lamelas de HNZ.

Além disso, esse resultado sugere que ou o sólido lamelar não está presente no sólido analisado ou ele está presente de forma esfoliada o que justificaria a ausência do pico basal referente ao empilhamento das lamelas. No caso do sólido MAGS9@HNZ2 (**Figura A9**, linha azul escuro) é observado a presença de picos de difração que podem ser atribuídos a presença de óxido de zinco quando comparado ao padrão deste sólido (**Figura A9**, linha azul), o que pode sugerir que a rota empregada, maceração em moinho de bolas nas condições de 500 rpm por 10 min., pode ter levado à decomposição do sólido HNZ em seu óxido, como já observado em nosso grupo a partir do aquecimento do sólido lamelar [59,61].

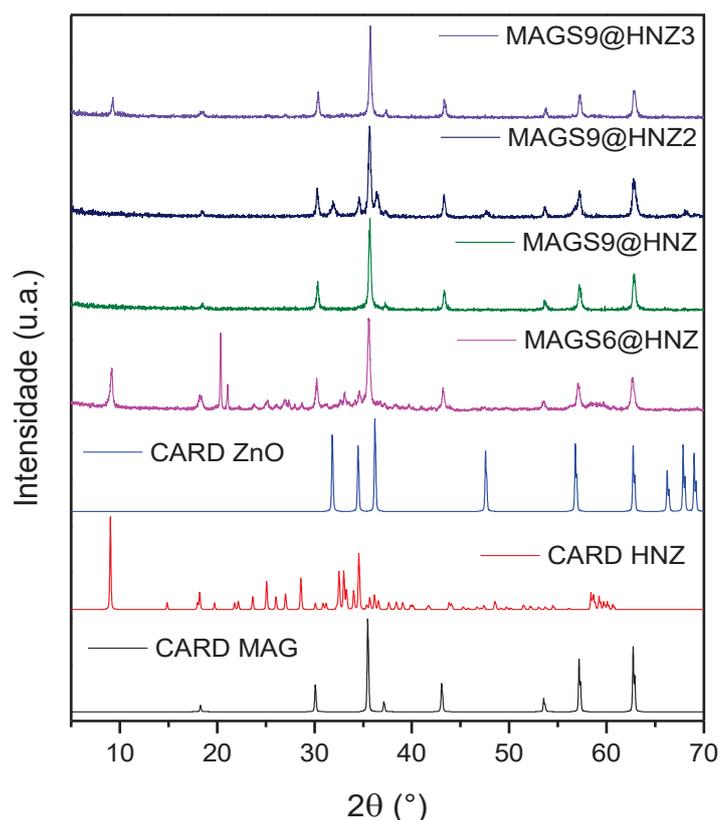


Figura A9. DRX obtidos para os sólidos a partir da interação entre MAGSn e o sólido lamelar HNZ (sólidos MAGSn@HNZ). O DRX padrão para o sólido HNZ (JCPDS 24-1460) é representado pela linha vermelha, o padrão do sólido ZnO (JCPDS 79-2205) em linha azul e o padrão da magnetita (JCPDS 01-1111) apresentado em linha preta.

As imagens de MEV e MET dos sólidos MAGS6@HNZ, MAGS9@HNZ, MAGS9@HNZ2 e MAGS9@HNZ3, preparados a partir dos sólidos magnético obtido via rota solvotérmica e lamelar HNZ são apresentadas na **Figura A10**.

Nas imagens de MEV e MET dos sólidos MAGS6@HNZ (**Figura A10 A e E**), MAGS9@HNZ (**Figura A10 B e F**), MAGS9@HNZ2 (**Figura A10 C e G**) e MAGS9@HNZ3 (**Figura A10 D e H**) preparados nessa etapa do trabalho mostram a presença tanto da magnetita (pontos pretos) quanto do HNZ (lamelas cinzas) principalmente nas imagens de MET.

As imagens do sólido MAGS6@HNZ (**Figura A10 A e E**) sugerem a preparação de um sólido com interações entre os sólidos magnetita e HNZ mais próximo do tipo esperado (*core@shell*). Na imagem de MET (**Figura A10 E**) são observadas lamelas do sólido HNZ ao redor e na vizinhança de partículas de magnetita. O sólido lamelar produzido nesse composto parece ser de tamanho menor que o observado nos demais sólidos preparados empregando a magnetita de diâmetro de até 30 nm (sólidos MAGC3@HNZ5, MAGC@HNZ6 e MAGC3@HNZ7, **Figura A8 D, E e F**, respectivamente), sugerindo que na rota empregada

para a preparação desse sólido (rota de maceração com codispersão), o processo de maceração seguida de dispersão do sólido HNZ foi eficiente para obtenção desse sólido delaminado, na presença da magnetita. Além disso, o tamanho de partícula magnética empregada também pode ter resultado no arranjo observado no sólido MAGS6@HNZ. Portanto, nas próximas etapas de trabalho serão feitas novas investigações sobre as condições experimentais adotadas na preparação do composto MAGS6@HNZ haja em face desses resultados promissores encontrados na tentativa de se obter um sólido do tipo *core@shell* desejado.

As imagens de MEV e MET dos sólidos MAGS9@HNZ (**Figura A10, B e F**) e MAGS9@HNZ3 (**Figura A10, D e H**) mostram a interação entre partículas de magnetita e do sólido HNZ. Todavia, também é observado sólido MAGS9@HNZ3 a segregação da espécie lamelar e da magnética, sendo possível observar também a presença de lamelas grandes se comparado qualitativamente ao tamanho observado nos demais sólidos analisados (MAGS6@HNZ, MAGS9@HNZ e MAGS9@HNZ2), sugerindo que o banho de ultrassom utilizado para realizar codispersão do sólido MAGS9 e HNZ, no preparo do composto MAGS9@HNZ3 não seja o suficiente para reduzir o tamanho das lamelas do sólido HNZ.

Pode-se observar nas imagens do sólido MAGS9@HNZ2 (**Figura A10, C e G**) que há uma certa interação entre as espécies precursoras que dão origem ao sólido. Entretanto, não se pode afirmar pelas imagens que se trata somente de entre magnetita e de HNZ, uma vez que o difratograma obtido para esse sólido (**Figura A9**, linha azul escuro) sugere também a presença de sólido de ZnO no material preparado [242]. Além de HNZ, pelos padrões de picos de difração observados.

Além disso, é esperado que o sólido de ZnO possua uma estrutura polar com carga variável (positiva, atribuída ao íon de metal Zn e negativa que é atribuída ao oxigênio insaturado e a defeitos estruturais), sendo possível, portanto, a sua interação com a partícula magnética precursora. Para compreender melhor os componentes presentes nesse sólido, será realizada futuramente análises de espectroscopia na região do infravermelho, por meio da qual será possível observar a presença ou não do grupamento nitrato, que está presente na estrutura do HNZ caracterizando ou não sua presença no sólido MAGS9@HNZ2 preparado.

Os resultados obtidos até o momento na tentativa de preparação de sólidos resultantes da interação do sólido lamelar HNZ e do sólido magnético magnetita com um diâmetro maior levaram a formação de compostos que apresentam nas imagens de microscopia uma certa interação entre os sólidos precursores e, de modo geral, observa-se a presença de lamelas de HNZ menores e mais agrupadas ao redor das partículas magnéticas. Essas características levam a supor que os sólidos da família MAGS@HNZ são mais próximos ao sólido desejado do tipo *core@shell* [64,65].

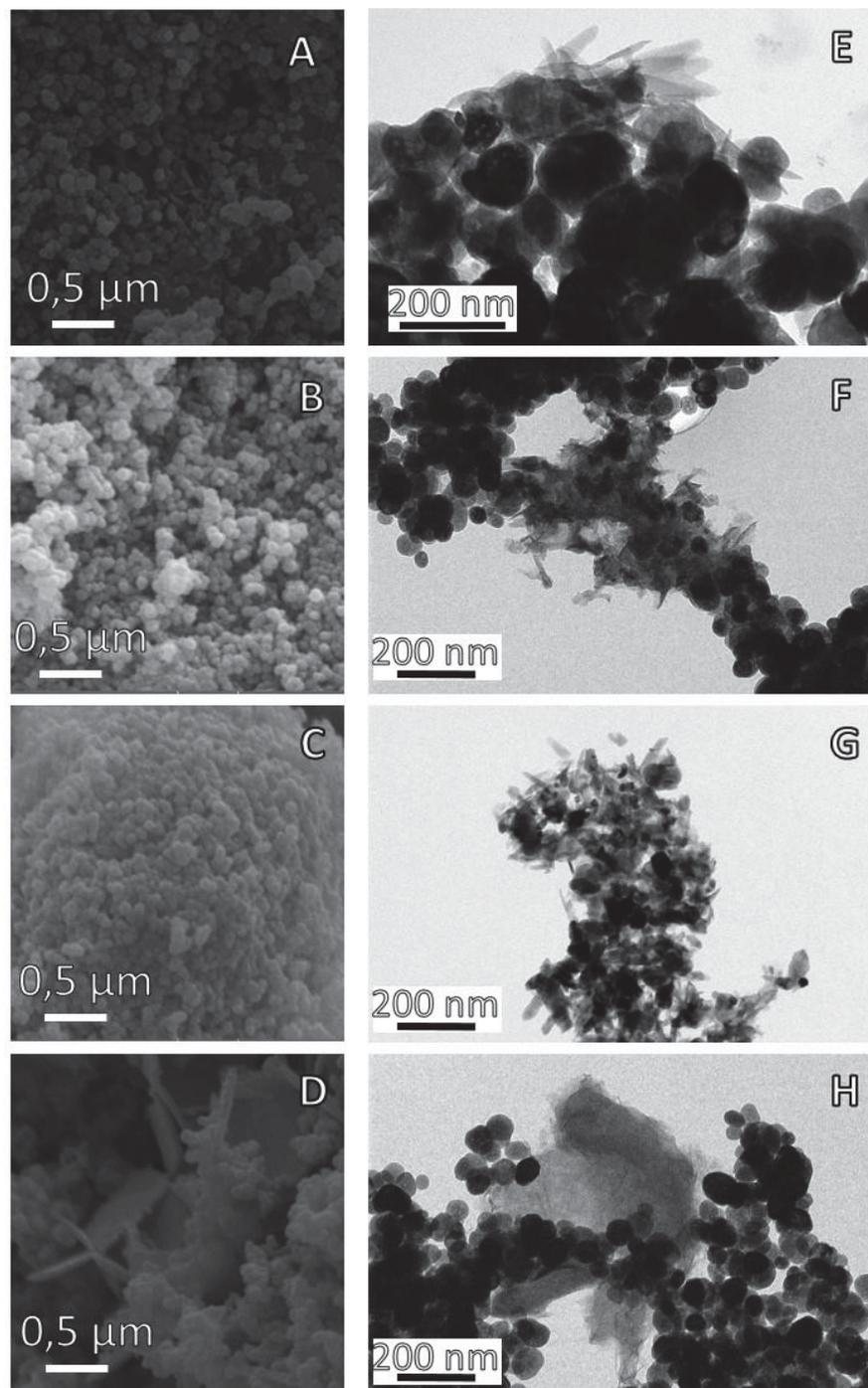


Figura A10. Imagens de MEV (A, B, C e D) e MET (E, F, G e H) para os sólidos MAGS6@HNZ, MAGS9@HNZ, MAGS9@HNZ2e MAGS9@HNZ3, respectivamente.

ANEXO II

ALGUMAS FIGURAS EXTRAS OBTIDAS NESTA PARTE DO TRABALHO PARA SÓLIDOS MAGS, MAGC@HDL E MAGS@HDL

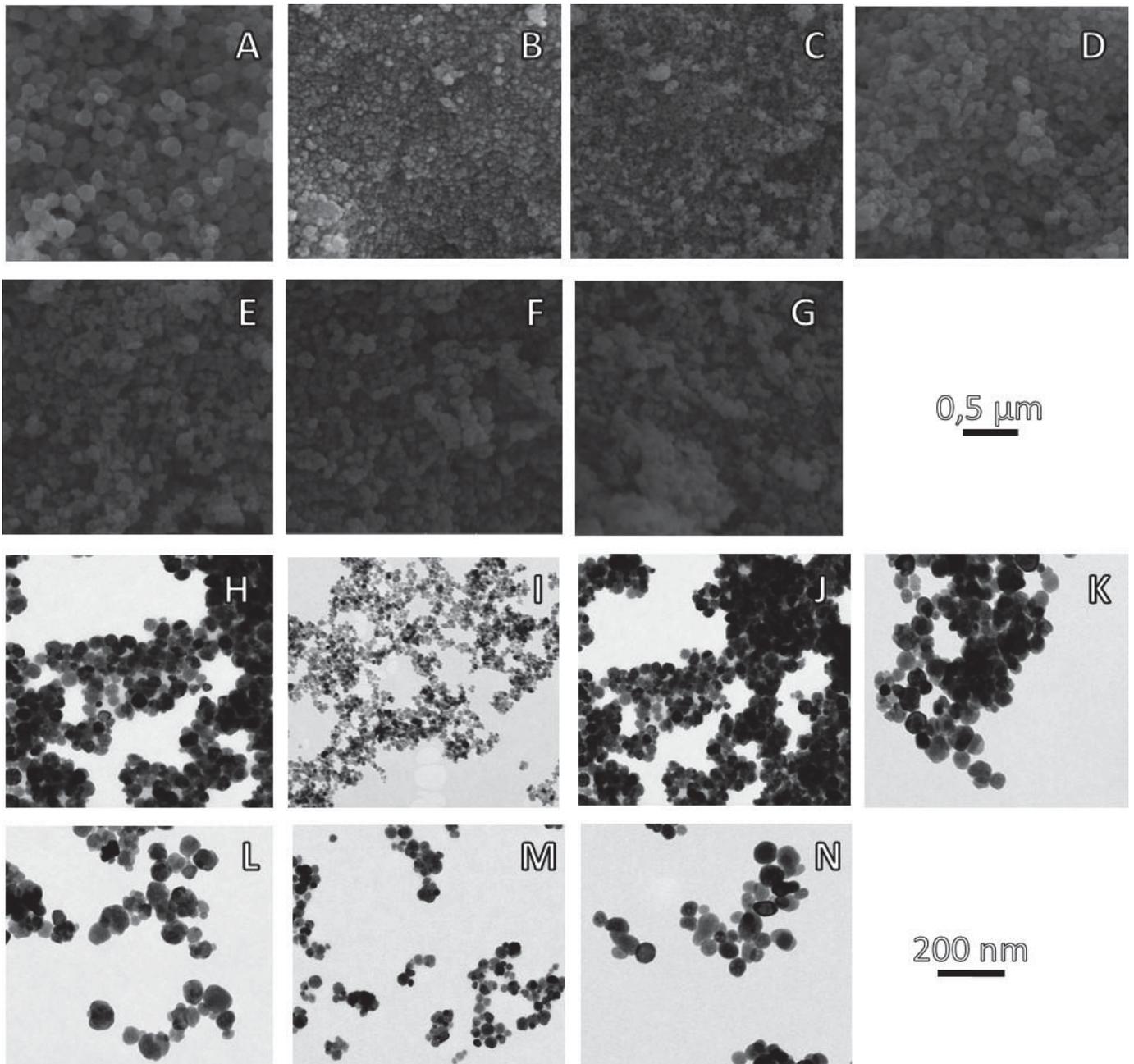


Figura AII1. Imagens de MEV (A, B, C, D, E, F e G) e MET (H, I, J, K, L, M e N) dos sólidos MAGS1, MAGS2, MAGS3, MAGS4, MAGS6, MAGS7 e MAGS10, respectivamente.

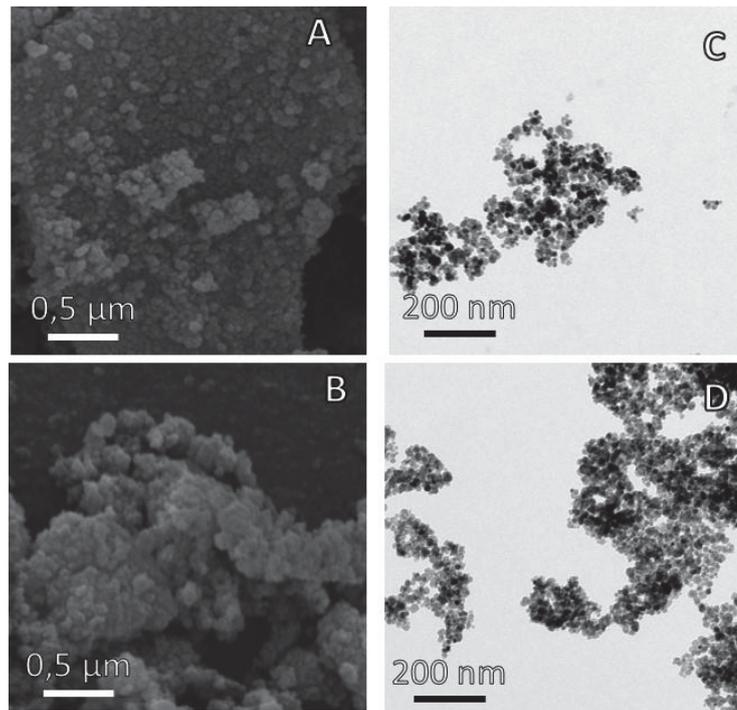


Figura All2. Imagens de MEV (A e B) e MET (C e D) dos sólidos MAGC3@HDL2 e MAGC3@HDL3, respectivamente.

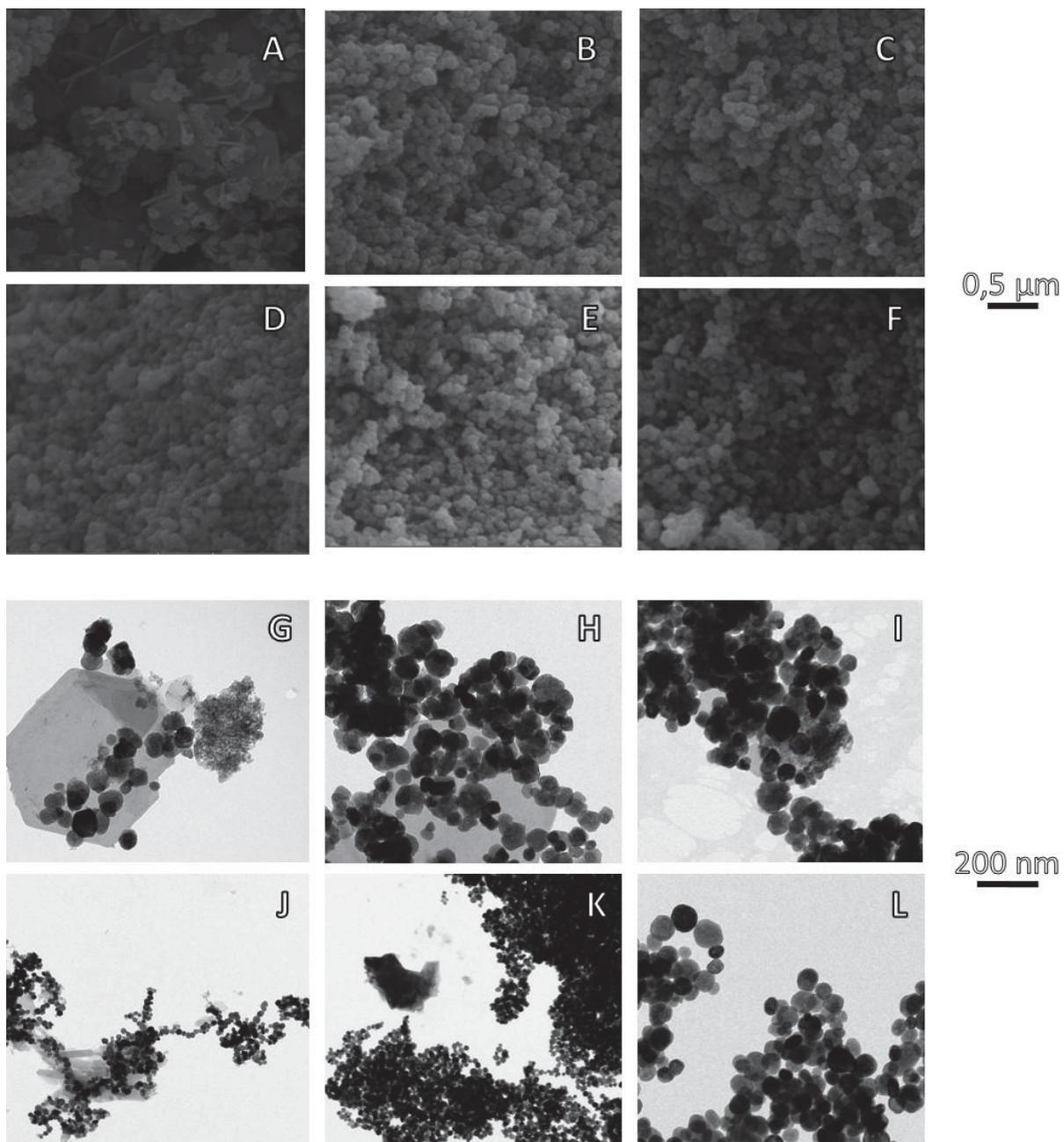


Figura A113. Imagens de MEV (A, B, C, D, E e F) e MET (G, H, I, J, K e L) dos sólidos MAGS4@HDL2, MAGS6@HDL, MAGS7@HDL, MAGS9@HDL, MAGS9@HDL2 e MAGS9@HDL3, respectivamente. A escala das imagens J e K equivale a 1 μm.

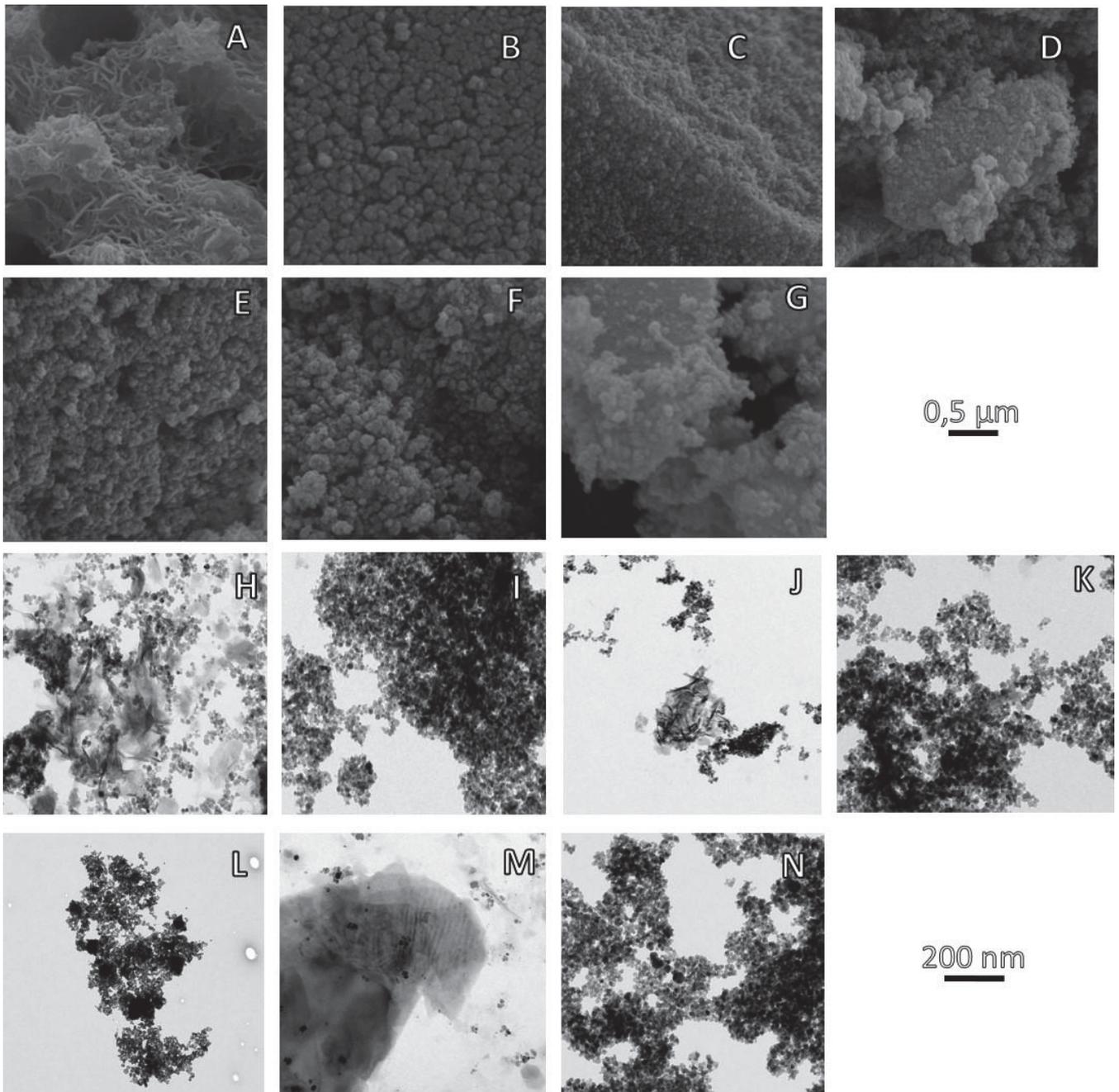


Figura A14. Imagens de MEV (A, B, C, D, E, F e G) e MET (H, I, J, K, L, M e N) dos sólidos MAGC2@HNZ, MAGC2@HNZ2, MAGC3@HNZ, MAGC3@HNZ2, MAGC3@HNZ3, MAGC3@HNZ4 e MAGC3@HNZ8, respectivamente.

ANEXO III

TENTATIVA DE OBTENÇÃO DE SÓLIDOS MAGNÉTICOS REVESTIDOS COM DIFERENTES COMPOSTOS LAMELARES (*core@shell*) COM MAGMW7

Preparação dos sólidos MAGMW@Mg₃Al e MAGMW@Ni₃Al por outras rotas

Rota *Flash-Coprecipitation* (com HDL Zn₃Al e Mg₃Al) e *core@shell*

A síntese foi baseada na literatura [167] e tem como objetivo preparar partículas de HDL com tamanhos menores de 50 nm com alto grau de cristalinidade, pela rápida adição das soluções precursoras seguida do *quench* da reação e posterior etapa de envelhecimento.

Primeiramente, duas soluções A e B foram preparadas, sendo que a primeira (A) uma solução aquosa (100 mL) sais nitrato de magnésio ou zinco (0,75 mol·L⁻¹) e nitrato de alumínio (0,25 mol·L⁻¹), enquanto a segunda (B) composta por uma solução aquosa de hidróxido de sódio 0,25 mol·L⁻¹ (200 mL). Na sequência, 80% (80 mL) da solução A foi adicionada rapidamente ao reator contendo 50% (100 mL) da solução B, sendo a mistura mantida sob agitação mecânica por 15 min (considerando a síntese envolvendo o sólido magnético). Manteve-se o pH 10 (pH 8 para Zn₃Al), corrigindo, se necessário, com solução de hidróxido de sódio ou ácido nítrico, ambas a 0,25 mol L⁻¹.

Em seguida, separou-se o precipitado por centrifugação a 4000 rpm por 10 min., lavando o precipitado com água destilada duas vezes. Após nova centrifugação, o sólido foi redisperso em 25 mL de água e transferido a um reator do tipo *autoclave*, para tratamento hidrotérmico a 150 °C (80 °C para Zn₃Al) por 4 h. Ao final, após resfriamento da dispersão, centrifugou-se metade dessa dispersão a 10000 rpm por 30 min, sendo seco a temperatura ambiente por aproximadamente 24 h. Massa obtida de 754,9 mg. O sólido foi denominado MAFP (Quando obtido o HDL de Zn₃Al, foi denominado de ZAFP).

O sólido MAFP foi caracterizado por difratometria de raios X, sendo o difratograma apresentado na **Figura AIII1**.

Observa-se picos intensos e estreitos, característico de estruturas com alto grau de cristalinidade, conforme esperado para o sólido obtido pela rota realizada [167].

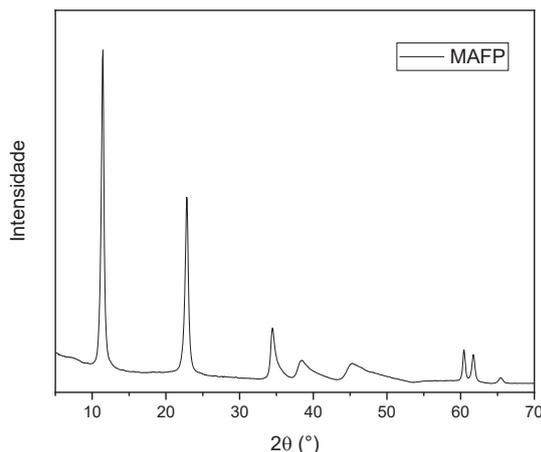


Figura AIII1. DRX do sólido MAFP obtido via rota de *flash coprecipitation*.

O sólido também foi caracterizado por MET e as imagens são apresentadas na **Figura AIII2**. Pode-se observar a presença de partículas bem definidas, com tamanho homogêneo e aproximadamente com 50 nm.

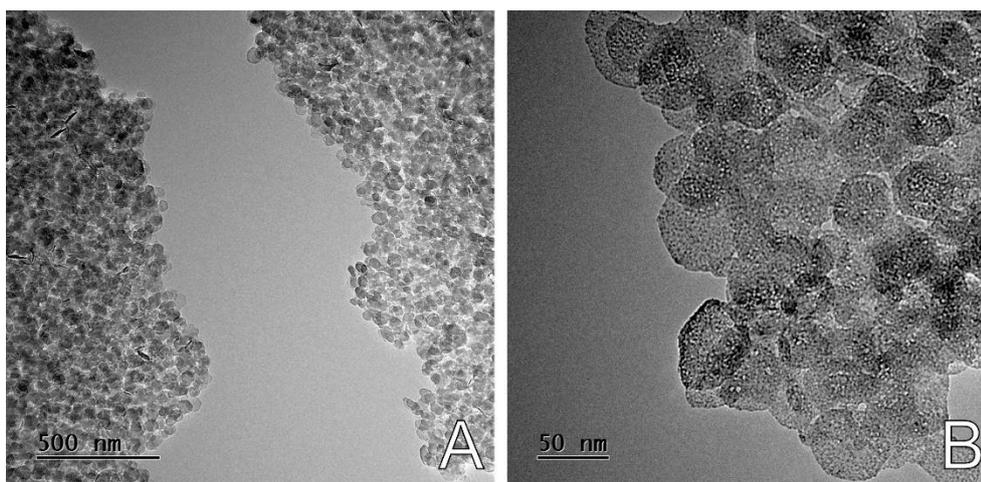


Figura AIII2. Imagens de MET do sólido MAFP onde (A) imagem com magnificação 20 k e (B) imagem com magnificação de 100 k.

Na **Figura AIII3** pode-se observar o difratograma de raios X para o sólido HDL Zn₃Al (ZAFP). Observa-se que além dos picos atribuídos ao HDL de ZA, observa-se, em vermelho, picos que são atribuídos ao ZnO [242]. Tal fase pode ser decorrente do aumento momentâneo do pH (acima de 8) pela adição rápida da solução de NaOH, bem como do tratamento hidrotérmico, mesmo embora a temperatura para essa síntese tenha sido reduzida de 150 para 80 °C.

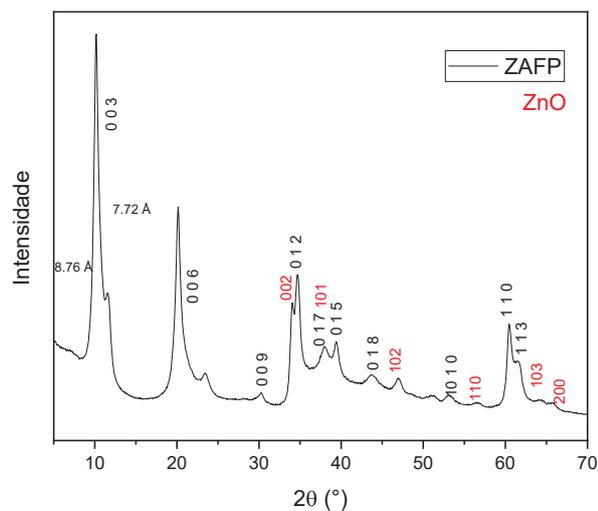


Figura AIII3. Difratoograma de raios X do sólido ZAFP. Indexação em vermelho se refere a fase do óxido de zinco [242].

Na **Figura AIII4**, pode-se observar a presença de partículas com tamanhos distintos, sendo acima do esperado, além de morfologias diferentes, podendo estar relacionada com a presença de óxido de zinco.

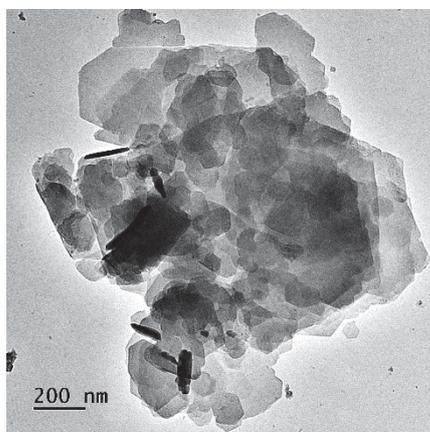


Figura AIII4. Imagem de MET do sólido ZAFP obtido via rota de flash coprecipitation.

A partir dos resultados, considerou-se a investigação da obtenção do sólido *core@shell* via rota proposta apenas para a composição MAFP.

Investigação da rota *flash coprecipitation* na obtenção de sólidos *core@shell*

O mesmo procedimento realizado em na etapa de obtenção dos HDL fia rota de *flash coprecipitation* foi realizada, entretanto, utilizando-se 550 mg do sólido MAGMW7.

O sólido obtido pela rota de *flash coprecipitation* foi caracterizado por TEM, e suas imagens são apresentadas na **Figura AIII5 (A e B)**.

Observa-se a presença das duas espécies de sólido: lamelar e magnética, sendo constatado a presença em excesso de HDL. Além disso, pode-se dizer que existe a mínima interação, ao menos eletrostática, entre as duas classes de sólidos, tendo em vista que a recuperação do sólido MAGMW7@HDLFP se deu pelo uso de um ímã. Outra possibilidade que justifica a presença em excesso de HDL, mesmo após lavagem, é o fato dessas partículas serem muito pequenas, podendo ser arrastadas quando da aplicação de um campo magnético externo. Nesse sentido, o sólido foi novamente lavado, exaustivamente, com etanol, sendo o resultado após a lavagem apresentado na **Figura AIII5 C e D**. Pode-se notar que ainda há a presença do HDL em excesso e independente a magnetita.

Diante disso, decidiu-se realizar um tratamento mecanoquímico para se observar se a interação entre as espécies poderia ser otimizada. Para isso, utilizou-se duas condições de tempo: 4 e 8 h, a 450 rpm em um moinho de bolas. Nesse sentido as imagens **Figura AIII5 (E e F)** são referentes ao tempo de 4 h enquanto as **Figura AIII5 (G e F)** se referem ao tratamento em 8 h. Para o tempo de 4 h, observa-se que as partículas de HDL tiveram seus tamanhos reduzidos e que essa redução pode ter contribuído com a diminuição da cristalinidade dessas partículas e com o surgimento de cargas residuais que pudessem favorecer a interação com as partículas magnéticas.

Por outro lado, ainda se observa a presença de partículas de HDL em separado. Quando se observa as imagens para o tratamento de 8 h, é possível observar que, nessa condição, houve energia o suficiente para segregar as partículas de magnetita, que estavam coesas e resultavam em uma partícula com diâmetro aproximado de 200 nm. Além disso, as lamelas do HDL curiosamente se mantiveram com tamanhos relativamente maiores às partículas de magnetita.

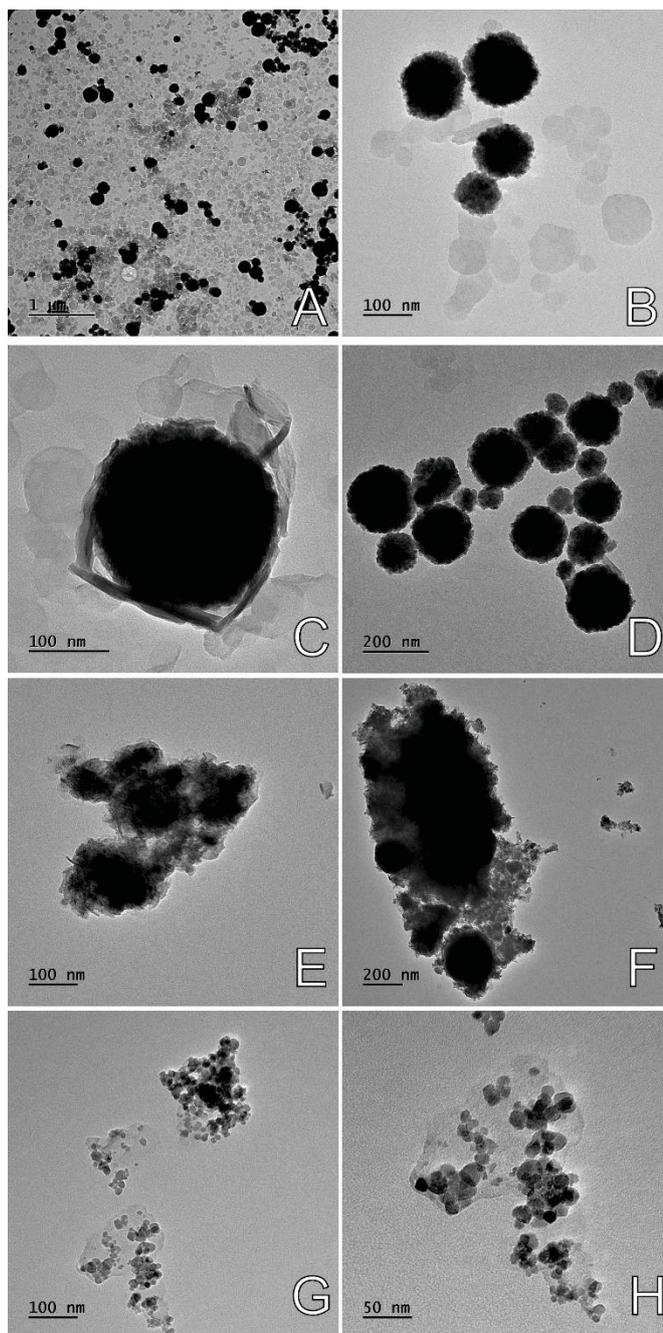


Figura AIII5. Imagens de MET dos sólidos MAGMW7@HDLFP (A e B) e daqueles após tratamento de lavagem exaustiva (C e D) e mercanoquímico de 4 h (E e F) e 8 h (G e H).

Na **Figura AIII6** são apresentados os difratogramas de raios X dos sólidos obtidos via rota de *flash coprecipitation* e àqueles obtidos após tratamento mecanoquímico do sólido MAGMW7@HDLFP.

No geral, observa-se o perfil de difração do sólido HDL no sólido preparado na presença de magnetita, sugerindo a formação do sólido lamelar. Entretanto, quando se compara ao difratograma dos sólidos MAGMW7@MA0,6 ou MAGMW7@NA0,4, observa-se que a diferença da intensidade relativa entre o pico 003 do HDL e 311 da magnetita é maior do que

para o sólido MAGMW7@HDLFP, sendo um indicativo da presença de HDL em excesso, em relação a magnetita. Quanto se realizou os tratamentos mecanoquímicos de 4 e 8 h, observar-se a diminuição na intensidade do pico 003 atribuído ao HDL, além de seu deslocamento à região de menor grau. Além disso, observa-se a presença de um pico na região de 27 °, podendo ser atribuído ao surgimento de uma nova fase do sólido lamelar, como os óxidos dos metais que o compõe, frente a alta energia aplicada ao sistema durante ao tratamento realizado.

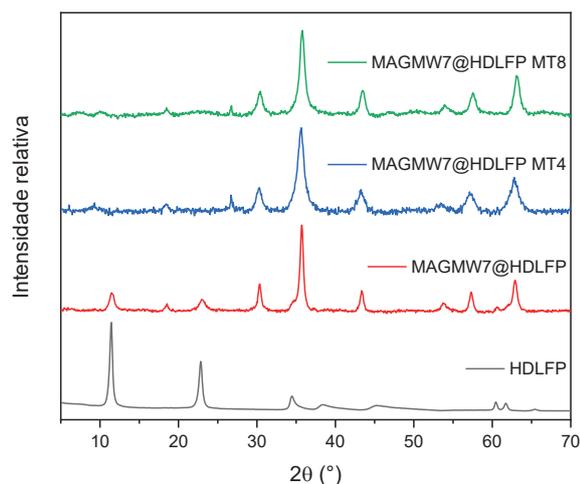


Figura AIII6. Difratogramas de raios X dos sólidos derivados da rota flash coprecipitation.

Rota funcionalização da superfície da MAGMW7 com AIOOH

Para a funcionalização do sólido MAGMW7 com AIOOH foram utilizados dois momentos distintos, explicados nos Métodos 1 e 2.

Método 1 [165]

0,250 g de MAGMW7 foi dispersa em 150 mL de uma solução etanólica de alumínio isopropóxido (AIP) $2,40 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ por 30 min em banho de ultrassom. Em seguida, a dispersão foi transferida para um reator de vidro e mantido sob agitação mecânica por 1 h, a 45 °C. Após, 125 mL de uma solução etanol/água na proporção 5:1 foi adicionada a reação, sendo mantido sob agitação por 1 hora, sendo na sequência realizado um tratamento hidrotérmico a 80 °C por 20 h. O sólido foi separado com um íma e seco a 60 °C por 16 h. Sólido resultante MAGMW7@AIOOH1

Método 2 [168]

11,3 g de AIP foi solubilizado em 100 mL de água a 85 °C por 20 min. O pH da solução foi ajustado em 3,5 com uma solução de HNO_3 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ para promover a hidrólise do AIP, por 2 h a 85 °C. A reação foi lentamente resfriada a temperatura ambiente e o sólido branco

formado (boemita) foi centrifugado e seco em estufa a 60 °C por 4 h. O sólido resultante foi gentilmente macerado e transferido para 93 mL de água e mantido sob agitação por 1 h a 85 °C. Então, 8,25 mL de HNO₃ 1 mol·L⁻¹ foi adicionado, sendo mantido a 85 °C por 6 h. Após resfriamento a temperatura ambiente, a fase sol foi observada. Então 1 g de MAGMW7 foi adicionada a fase sol, sendo a dispersão agitada mecanicamente por 1 h a temperatura ambiente, sendo o *sólido* recuperado com um ímã e lavado com etanol duas vezes, seco e macerado. Esse sólido, num processo layer-by-layer (LBL) de redispersão na fase sol foi executada por 10 vezes, levando a obtenção do sólido MAGMW7@AIOOH2

Investigação da rota de funcionalização da superfície da magnetita com AIOOH na obtenção de sólidos *core@shell*

Os sólidos obtidos pelo método 1 e método 2 foram utilizados para obtenção do HDL de níquel pela adição de uma solução aquosa de 0,214 mol L⁻¹ de hidróxido de amônio e 0,143 mol L⁻¹ de nitrato de níquel hexahidratado e 70 mg do sólido magnético. Sendo a reação realizada em reator hidrotérmico (volume total utilizado de 50 mL), por 48 h à 100 °C. Nesse procedimento, foram obtidos os sólidos MAGMW7@AIOOH-Ni e MAGMW7@AIOOH2-Ni.

Realizou-se a tentativa do preparo do sólido *core@shell* empregando o sólido obtido no método 2, porém para se tentar obter o HDL de Mg₃Al sobre ele. Para tal, adicionou-se 50 mg do sólido MAGMW7@AIOOH2 ao reator hidrotérmico (volume total utilizado de 50 mL), 0,0025 mol de nitrato de magnésio hexahidratado e 0,02 mol de ureia. A reação foi mantida a 80 °C por 24 h. O sólido foi recuperado e lavado com auxílio de um ímã. Sólido obtido denominado de MAGMW7@AIOOH2-Mg

O procedimento de obtenção do sólido *core@shell* com o uso dos sólidos MAGMW7@AIOOH e MAGMW7@AIOOH2 se deu com base na adição apenas da solução do sal 2+ e da base, baseando-se na literatura [168], considerando a possibilidade da atuação da possível camada de AIOOH como precursora de metal 3+, atuando como semente, semelhante ao que pôde se observar para o sólido MAGMW7@NA0,4.

A **Figura AIII7** mostra os difratogramas obtidos para técnica de DRX de pó dos sólidos obtidos a partir desse método. No geral, observa-se que os sólidos após o recobrimento com AIOOH apresentam o perfil de difração característico da magnetita, entretanto, apenas o sólido MAGMW7@AIOOH apresenta alteração no perfil de difração, que pode estar atrelado a fase AIOOH. Quando foram feitas as reações hidrotérmicas, os perfis iniciais foram mantidos nas rotas empregando sal de níquel, para ambos os métodos 1 e 2. Em contrapartida, para o sólido MAGMW7@AIOOH2-Mg, observou-se o aparecimento de um pico na região de 11 graus, que pode ser associado ao aparecimento da fase HDL Mg₃Al.

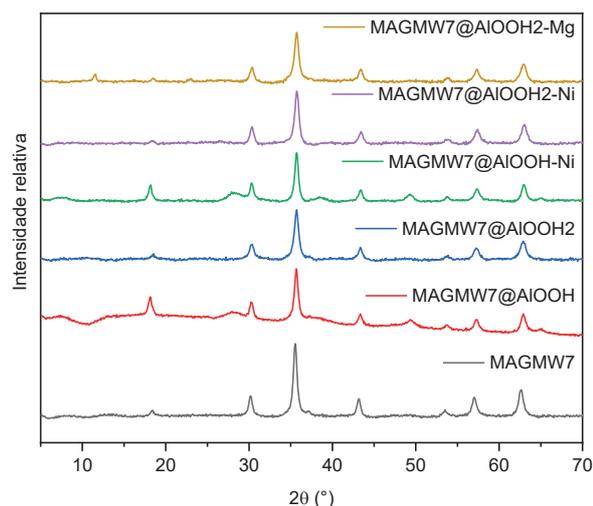


Figura AIII7. Difratogramas de raios X dos sólidos obtidos pela rota de recobrimento das partículas de magnetita por AIOOH.

Também foram realizadas imagens de MET para os todos os sólidos preparados nessa rota e são apresentadas na **Figura AIII8**, bem como MEV para os sólidos MAGMW7@AIOOH e MAGMW7@AIOOH-Ni.

Observa-se o recobrimento das partículas de magnetita para o sólido MAGMW7@AIOOH, por MET e MEV (**Figura AIII8 A e B**, respectivamente). Ao passo que nas imagens (**Figura AIII8 E**), referentes as imagens de transmissão do sólido MAGMW7@AIOOH2, não é possível aferir quanto a presença de uma camada do sólido pretendido. Tais observações corroboram no observado nos difratogramas de raios X (**Figura AIII7**), onde há a presença de outra fase apenas para o sólido oriundo do método 1.

Quando se compara os sólidos depois da reação hidrotérmica na presença do metal 2+, observa-se para o sólido MAGMW7@AIOOH-Ni (imagens C e D), uma alteração na morfologia do material que recobre a magnetita, podendo ser um indício na formação do sólido lamelar, porém não sendo possível aferir, de fato, quanto a essa fase ser o material lamelar, tendo em vista que o DRX não exibe picos referentes a esse sólido.

As imagens do sólido MAGMW7@AIOOH2-Ni (imagem F) não mostram quaisquer partículas que podem ser atribuídas ao sólido lamelar. Quando se observa as imagens do sólido MAGMW7@AIOOH2-Mg (imagens G e H), nota-se a formação de uma camada espessa, diferente do sólido precursor desse material (sólidos obtidos pela rota com emprego da funcionalização com AIOOH da superfície da magnetita.). Em conjunto ao DRX deste sólido, pode-se sugerir que de fato pode ter sido formado o sólido lamelar após a reação hidrotérmica, podendo ser uma rota a se continuar com a investigações quanto ao preparo de um sólido *core@shell*.

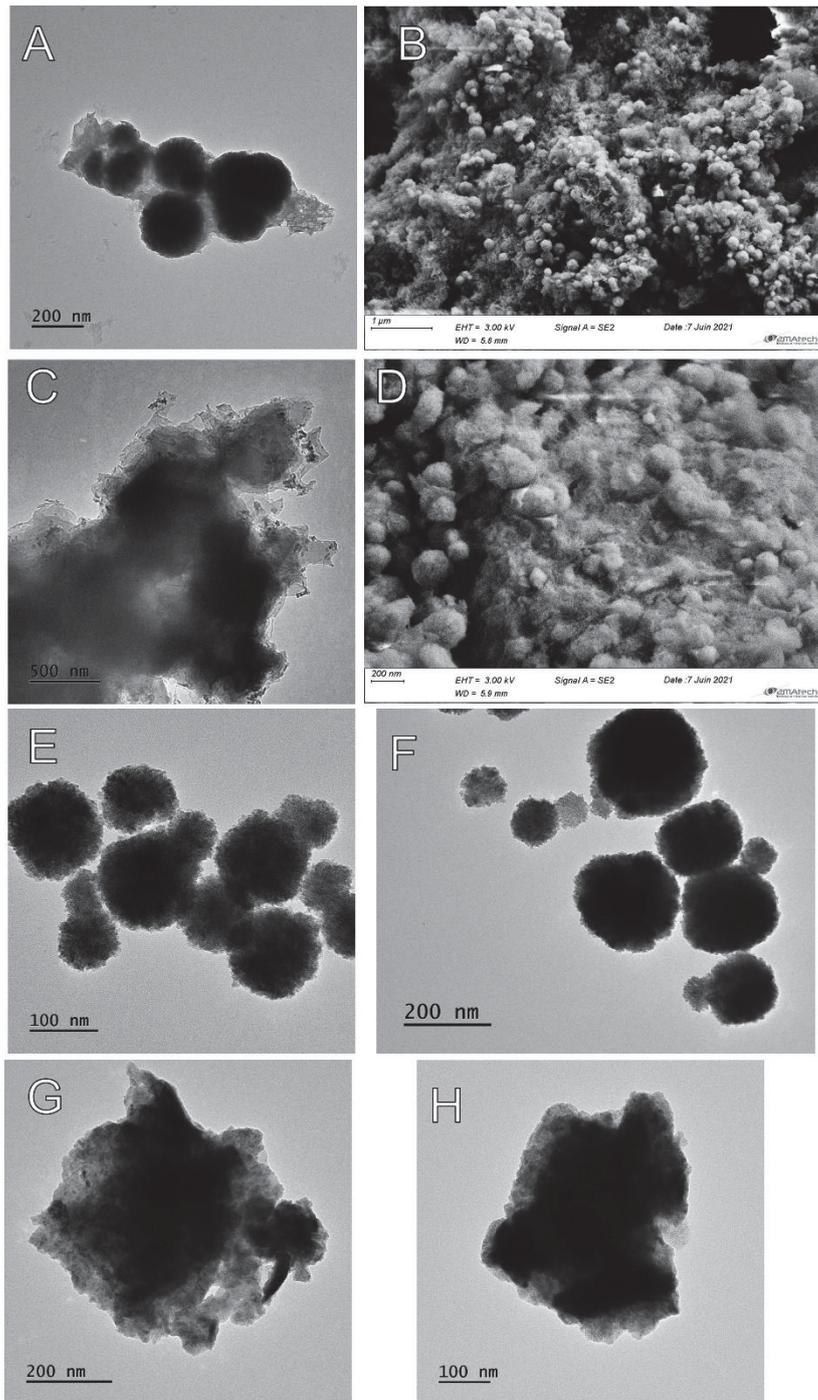


Figura AIII8. Sólidos obtidos pela rota com emprego da funcionalização com AlOOH da superfície da magnetita.

Algumas Figuras extras obtidas a partir da variação da composição do HDL no preparado do sólido *core@shell* via rota de coprecipitação empregando MAGMW7

Utilizando-se do método proposto para obtenção dos sólidos MAGMW7@MA0,6 e MAGMW7@NA0,4, expandiu-se a rota para outras composições de sólidos lamelares ou não, sendo as imagens exibidas na **Figura AIII9**.

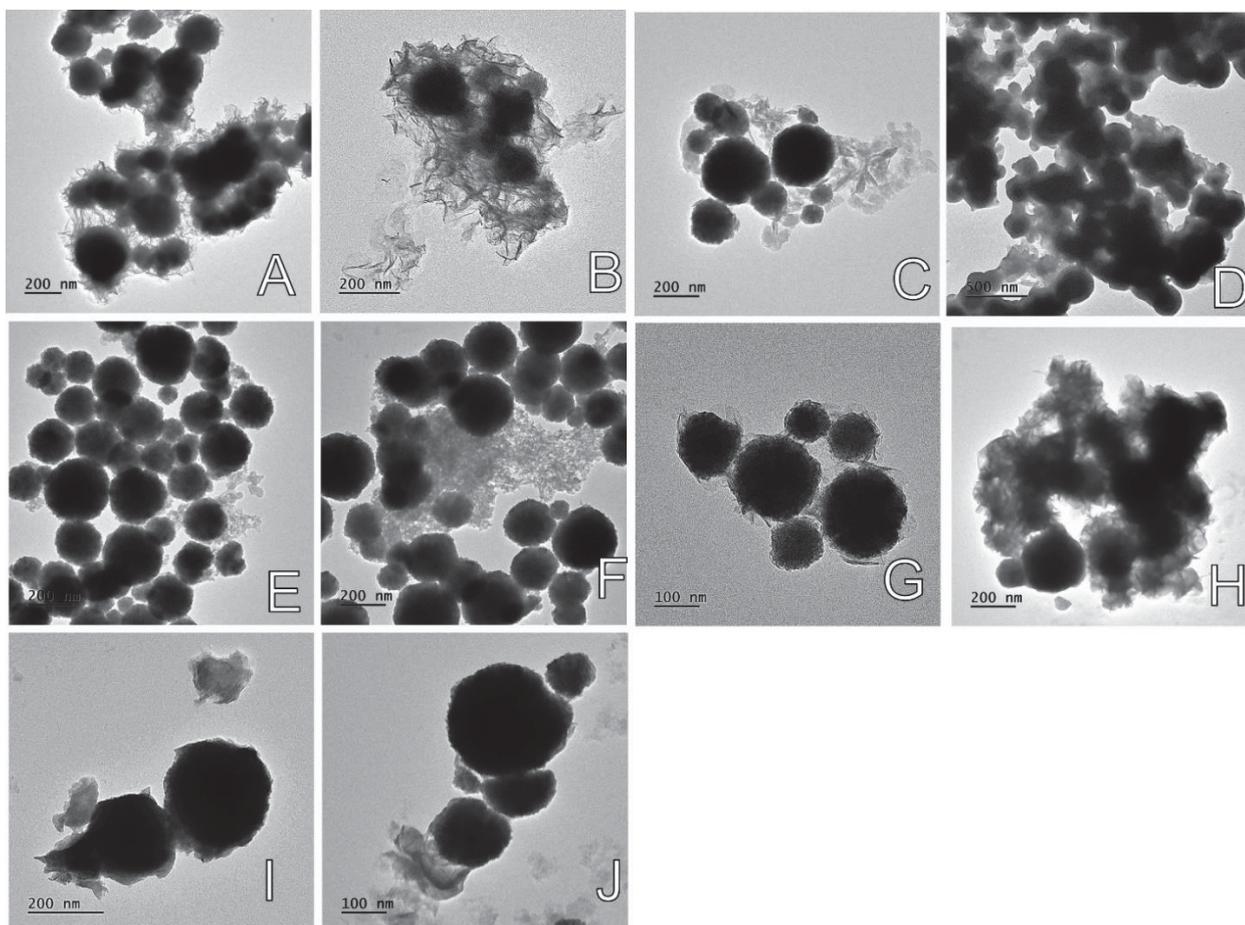


Figura AIII9. Outras composições de HDL exploradas no preparo do sólido *core@shell* com MAGMW7: MAGMW7@Ni(OH)₂0,4 e MAGMW7@Ni(OH)₂0,6 (A e B), MAGMW7@Mg(OH)₂0,4 e MAGMW7@Mg(OH)₂0,6 (C e D), MAGMW7@Al(OH)₃0,4 (ambas, E e F), MAGMW7@Ni_{1,5}Mg_{1,5}AlO₄ e MAGMW7@Ni_{1,5}Mg_{1,5}AlO₆ (G e H) e MAGMW7@Zn₂CrO₄ e MAGMW7@Zn₂CrO₆ (I e J).

Tratamento térmico seguido de efeito memória dos sólidos MAGMW7@MA0,6 E MAGMW7@NA0,6

Os sólidos MAGMW7@MA0,6 e MAGMW7@NA0,6 (20 mg de cada) foram calcinados a 400 °C por 1 h, com rampa de 10 °C·min⁻¹. Após resfriarem a temperatura ambiente, foram reidratados com 5 mL, cada, de uma solução aquosa 0,5 mol·L⁻¹ de Na₂CO₃, sob agitação (agitador rotatório) por 18 horas em temperatura ambiente. Após, os sólidos foram lavados duas vezes com água e duas vezes com etanol, sendo secos a temperatura ambiente.

A **Figura AIII10** mostra os difratogramas de raios X dos sólidos obtidos do método de calcinação seguida da reidratação do material lamelar (efeito memória).

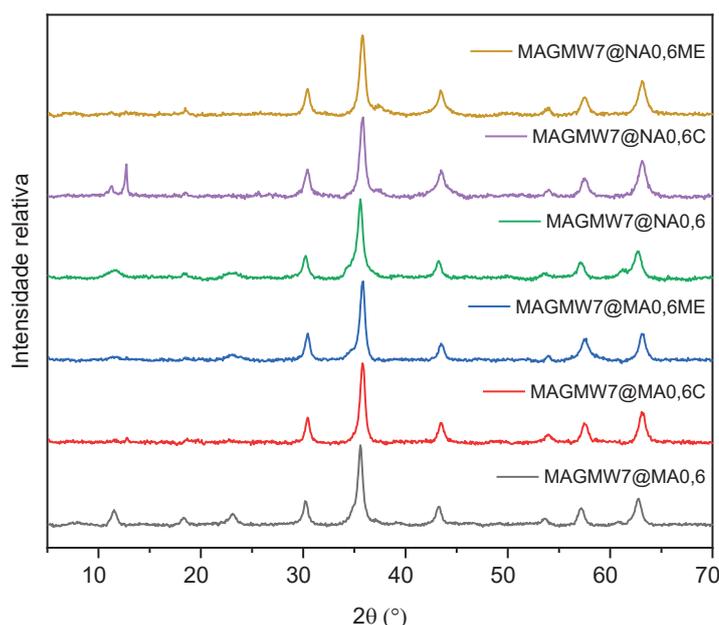


Figura AIII10. Difratogramas de raios X dos sólidos MAGMW7@MA0,6, MAGMW7@MA0,6C e MAGMW7@MA0,6ME e dos sólidos MAGMW7@NA0,6, MAGMW7@NA0,6C e MAGMW7@NA0,6ME.

A **Figura AIII11** exibe as imagens obtidas para esses sólidos, onde **A, B e I; E, F e K** são dos sólidos após calcinação, MAGMW7@MA0,6C e MAGMW7@NA0,6C, respectivamente. É possível notar a provável redução do sólido lamelar, com a presença de plaquetas, para os dois sólidos calcinados, sendo este o objetivo do método aqui reportado. Após reidratação (**Figura AIII11, C, D e J**, para o sólido MAGMW7@MA0,6ME e **Figura AIII11, G, H e L** para o sólido MAGMW7@NA0,6ME), sugerem a reconstrução das partículas lamelares, principalmente para o sólido derivado do HDL de Ni₃Al.

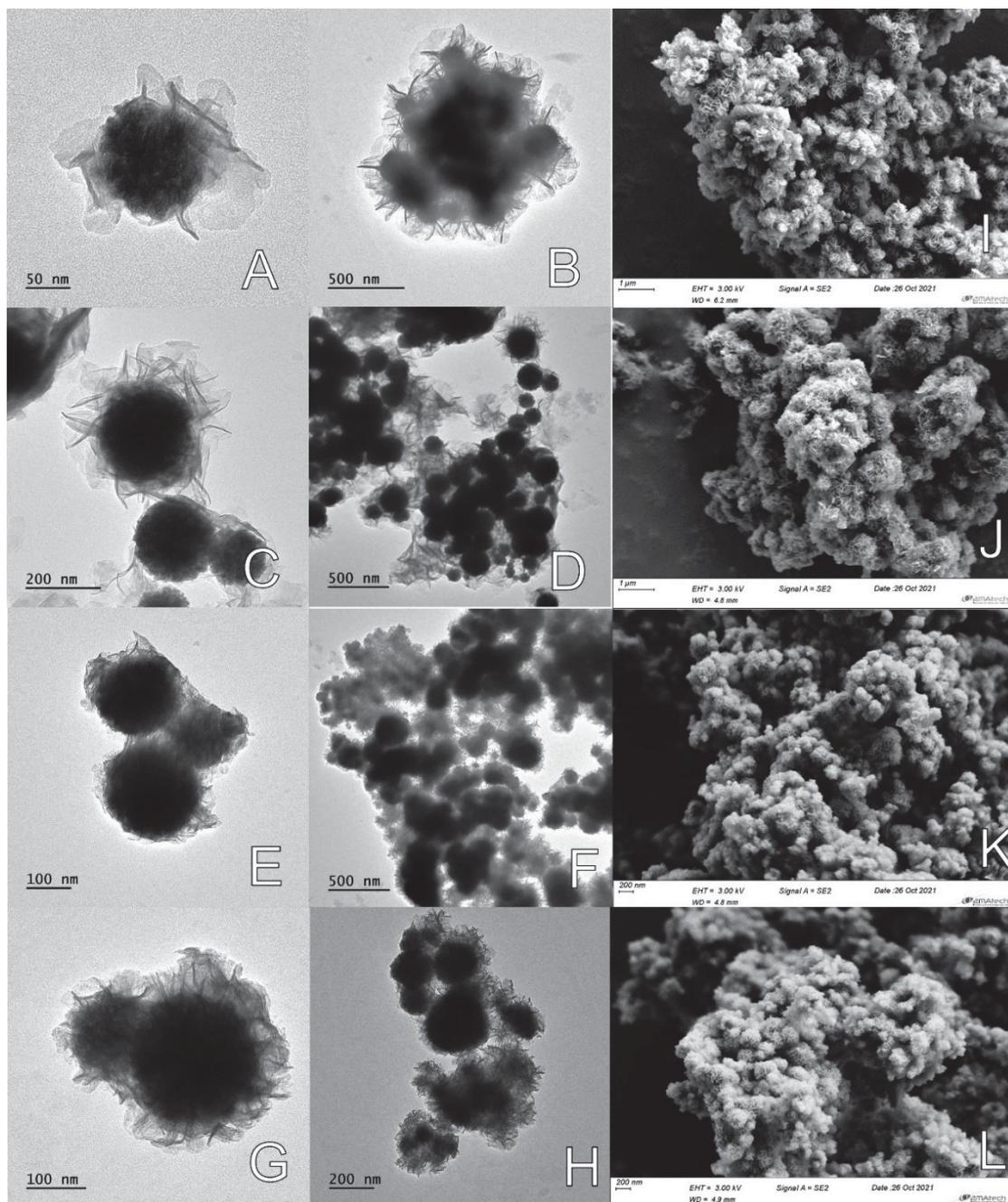


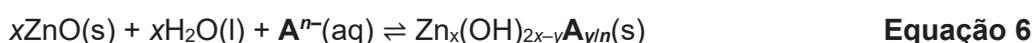
Figura AIII11. Imagem de MET e MEV do sólido MAGMW7@MA0,6 calcinado (A, B e I) e após reidratação (C, D e J) e sólido MAGMW7@NA0,6 calcinado (E, F e K) e após reidratação (G, H e L).

Esse método será posteriormente investigado mais detalhadamente, tendo em vista que os sólidos apresentam a morfologia adequada e, apesar de não se observar o pico atribuído ao sólido lamelar no DRX, as imagens de MET e MEV sugerem a presença desses. Além disso, isso pode ser um indicativo da ausência de sólidos lamelares formados em separados.

ANEXO IV

MÉTODO PROPOSTO DE OBTENÇÃO DO SÓLIDO MAGMW7@HNZ A PARTIR DA DEPOSIÇÃO DE ZnO SEGUIDA DA HIDRÓLISE DO ÓXIDO NA PRESENÇA DE NITRATO DE ZINCO OU NITRATO DE SÓDIO

A proposta de investigação dessa rota consiste na exploração do equilíbrio óxido de zinco – hidroxissal de nitrato de zinco em solução aquosa de ânion nitrato **Equação 6**. Para tal, procurou-se uma método para recobrimento das partículas de magnetita [177] e posterior hidrólise desse óxido na presença de uma solução do sal de nitrato de zinco [178] ou do sal nitrato de sódio, sendo esse último na tentativa de controle do crescimento de partícula.



A primeira etapa consistiu na adição de 200 mg de MAGMW7 a 100 mL de uma solução aquosa contendo 1 g de $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sendo essa dispersão mantida em banho de ultrassom por 10 min. Na sequência, adicionou-se 25 mL de uma solução etanólica de NaOH $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, sendo mantido sob agitação mecânica por 4 h, a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. O sólido foi separado com um ímã e lavado com etanol, sendo seco a temperatura ambiente. O sólido foi denominado MAGMW7@ZnO. O sólido MAGMW7@ZnO₂ foi obtido da mesma forma, porém priori ao início da reação, a magnetita foi tratada (ativada) com uma solução aquosa $0,033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaOH, por 10 min em ultrassom).

A segunda etapa, 150 mg da MAGMW7@ZnO ou MAGMW7@ZnO₂ foi adicionado a uma solução concentrada, 1 mL, contendo 2,204 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sendo disperso em ultrassom por 10 min, seguido da adição de 4 mL de H₂O e mantido sob agitação (agitador rotatório) por 24 h a temperatura ambiente. Após, o sólido magnético foi recuperado com um ímã, lavado três vezes com etanol e seco a temperatura ambiente. Sólidos obtidos: MAGMW7@ZnO@HNZ e MAGMW7@ZnO₂@HNZ. O sólido MAGMW7@ZnO₂@HNZ₂ foi obtido com o uso de uma solução de nitrato de sódio ao invés do sal de zinco.

Os difratogramas de DRX para os sólidos obtidos via a rota do equilíbrio da hidrólise do ZnO são dispostos na **Figura AIV1**. É possível observar que o sólido obtido sem ativação da magnetita não apresenta alteração no perfil de difração, quando se compara ao sólido com ativação, onde são observadas mudanças, com o surgimento de picos atribuídos ao ZnO, sugerindo que a ativação condiciona e propicia mais eficientemente a formação do óxido de zinco sobre a magnetita. Quando é realizada a segunda etapa utilizando o sal de zinco, é possível notar nos dois sólidos MAGMW7@ZnO@HNZ e MAGMW7@ZnO₂@HNZ a presença de picos atribuídos ao sólido lamelar HNZ, embora para o primeiro sólido seja discreto, no segundo sólido, a fase atribuída ao HNZ é mais intensa que a magnetita,

sugerindo que para o primeiro caso se tem pouca formação do sólido lamelar, enquanto no segundo se tem uma grande quantidade. Quando se observa o sólido oriundo da reidratação com nitrato de sódio, não são observados picos atribuídos ao sólido lamelar, tão pouca alteração no perfil de difração quando comparado ao sólido precursor.

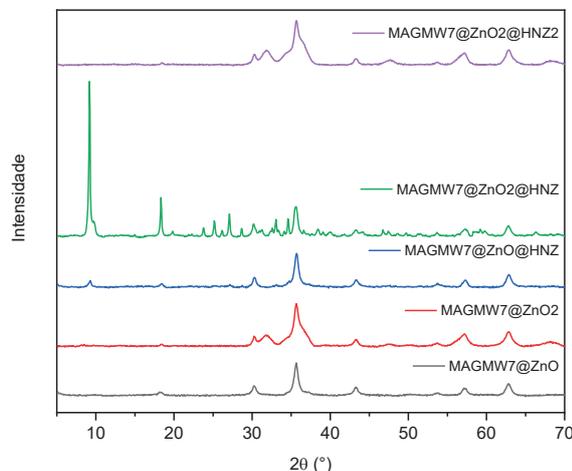


Figura AIV1. Difratogramas de raios X dos sólidos MAGMW7@ZnO, MAGMW7@ZnO₂, MAGMW7@ZnO@HNZ, MAGMW7@ZnO₂@HNZ MAGMW7@ZnO₂@HNZ₂.

As imagens de MEV obtidas para esses sólidos são mostradas na **Figura AIV2**. Quando se compara os sólidos MAGMW7@ZnO (**Figura AIV2 A e B**) e MAGMW7@ZnO₂ (**Figura AIV2 E e F**) é possível observar que o segundo sólido apresenta maior quantidade de um sólido com morfologia diferente da magnetita, atribuída ao ZnO. Tal fato pode estar relacionado a ativação da magnetita com solução de NaOH.

Ao se realizar a reidratação desses sólidos (**Figura AIV2 C e D e Figura AIV2 G e H**), é possível notar a presença de poucas e pequenas plaquetas atribuídas ao sólido HNZ para o primeiro sólido (MAGMW7@ZnO@HNZ), enquanto para o segundo (MAGMW7@ZnO₂@HNZ) é observada a presença de várias plaquetas e de tamanhos superiores ao sólido representados na Figura C e D corroborando aos difratogramas de raios X obtidas para esses sólidos, sendo semelhante ao observado no sólido MAGC3@HNZ₇, com decoração das plaquetas de HNZ por partículas de magnetita. As **Figura AIV2 I e J** do sólido reidratado com solução de nitrato de sódio (MAGMW7@ZnO₂@HNZ₂) não sugerem a presença de plaquetas que podem ser atribuídas ao sólido lamelar HNZ, estando em acordo com o observado no respectivo difratograma de raios X.

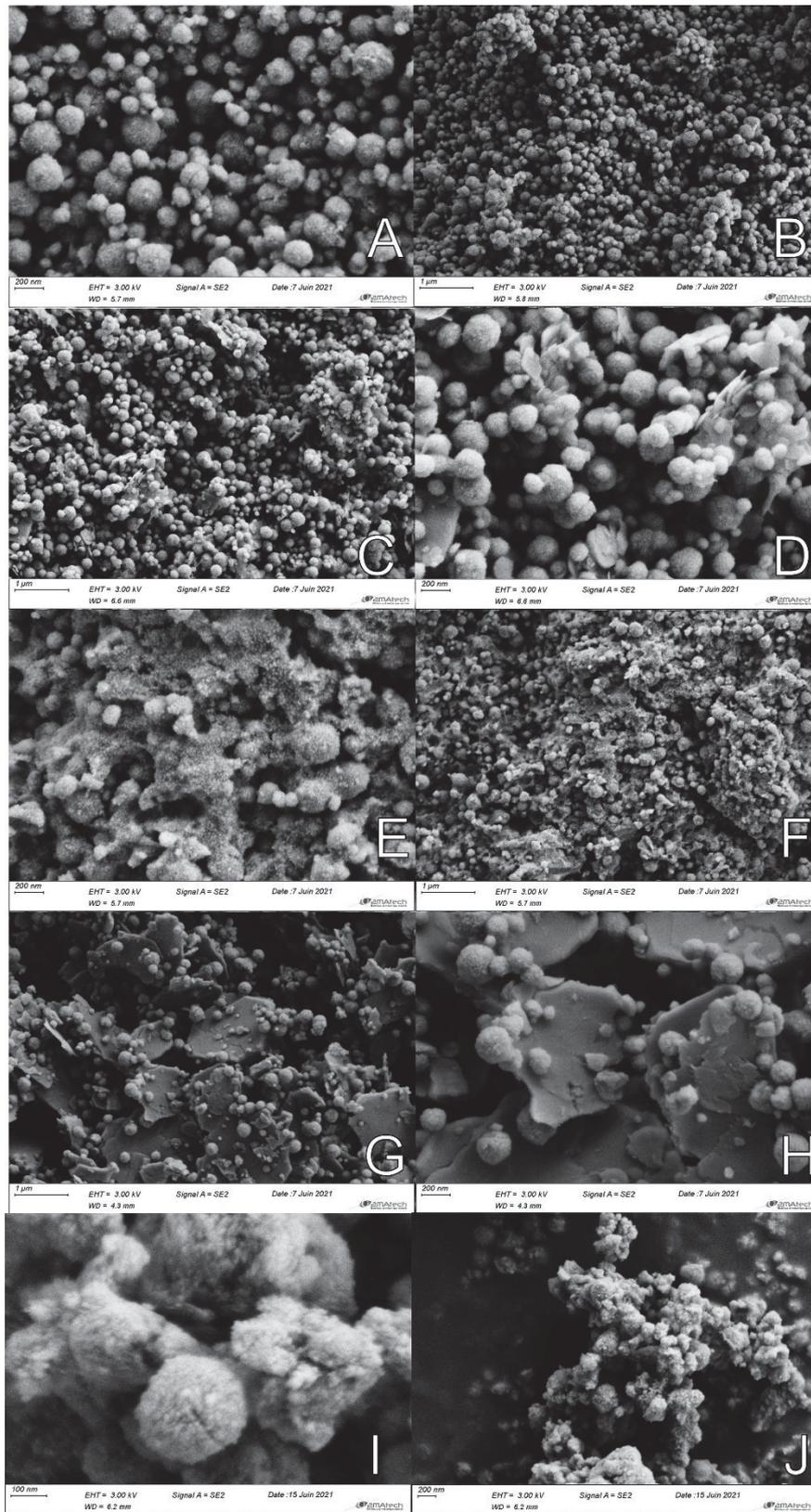


Figura AIV2. Imagens de MEV dos sólidos MAGMW7@ZnO (A e B), MAGMW7@ZnO₂ (C e D) e após reidratação na presença de nitrato de zinco, MAGMW7@ZnO@HNZ (E e F) e MAGMW7@ZnO₂@HNZ (G e H), além da reidratação na presença de nitrato de sódio (I e J).

Os resultados sugerem que a rota investigada se mostra promissora, sendo necessário realizar mais estudos visando o controle do tamanho de partícula do sólido lamelar HNZ formado.

ANEXO V

MÉTODO PROPOSTO DE OBTENÇÃO DO SÓLIDO *CORE@SHELL* A PARTIR DO USO DE FERRITAS DE MAGNÉSIO, ZINCO E ALUMÍNIO

O método solvotérmico (autoclave) é comumente aplicada na síntese de ferritas [107], portanto, como obteve-se sucesso no preparo da magnetita via rota solvotérmica assistida por reator micro-ondas, estendeu-se para o método para as ferritas de zinco, alumínio e magnésio, segundo o mesmo protocolo de preparação empregado na obtenção do sólido MAGMW7, apenas considerando a razão $M/Fe^{3+} = 0,5$, onde $M = Mg^{2+}$ (MgMAG), Zn^{2+} (ZnMAG) e Al^{3+} (AIMAG). A intenção do preparo dessa classe de sólidos é verificar se a presença do íon metálico em comum ao HDL poderia atuar como espécie de semente, direcionando o crescimento do sólido lamelar sobre a esfera magnética.

Pode-se observar o difratograma de raios X de cada sólido na **Figura AV1**. Nota-se que, das três diferentes composições de ferrita, o padrão de difração atribuído a magnetita, que usualmente é esperado para M-ferritas, é observado apenas para a composição MgMAG [107]. Dessa forma, foram feitas reações utilizando a MgMAG na tentativa de preparar o sólido *core@shell* com duas composições distintas do HDL: MA (Mg_3Al) e NiMg ($Ni_{1,5}Mg_{1,5}Al$). As condições adotadas são semelhantes àquelas usadas no preparo dos sólidos MAGMW7@MA0,6 e MAGMW7@NA0,4, embora utilizando a razão HDL/MgMAG 0,3. Nesse sentido, é possível observar pico de difração que pode ser atribuído ao HDL (próximo a 11° , 003) para o sólido cuja composição do HDL é MA.

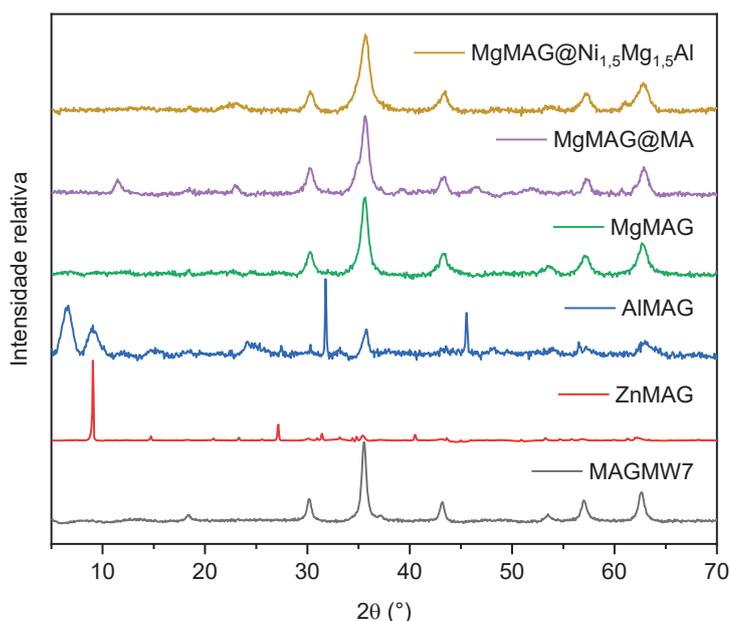


Figura AV1. DRX dos sólidos M-ferritas e dos sólidos oriundos das tentativas de se obter sólidos do tipo *core@shell*.

Os sólidos MgMAG, ZnMAG e MgMAG@NiMg foram caracterizados por MEV e MET, sendo as imagens representadas na **Figura AV2**. O sólido ZnMAG, embora com perfil de difração diferente ao esperado para magnetita, é um sólido magnético e, como mostra as imagens de MET e MET (**Figura AV2, A e B**). Ainda, apesar de obter um sólido magnético e de morfologia esférica, o tamanho observado para essas partículas esféricas é de, aproximadamente, 50 nm, sendo muito menor do que o usualmente observado para o sólido MAGMW7. T

al observação pode ser correlacionada a quantidade de ferro(III) utilizado, já que a relação Zn/Fe foi de 0,5. Consequentemente, o metal zinco(II) pode não ter sido incorporado na estrutura e, ainda, formado outra classe de composto, como sugere o difratograma de raios X desse sólido. Isso justificaria o tamanho observado, dada a limitação do precursor do sólido magnético. Ao passo que, para o sólido MgMAG, são observadas partículas coerentes ao observado na literatura e ao sólido MAGMW7 obtido neste trabalho.

Ao se analisar as imagens de MEV e MET do sólido MgMAG@NiMg, nota-se a presença do sólido lamelar no entorno das partículas esféricas, mesmo embora não sejam observados picos relacionados ao sólido lamelar no DRX deste sólido.

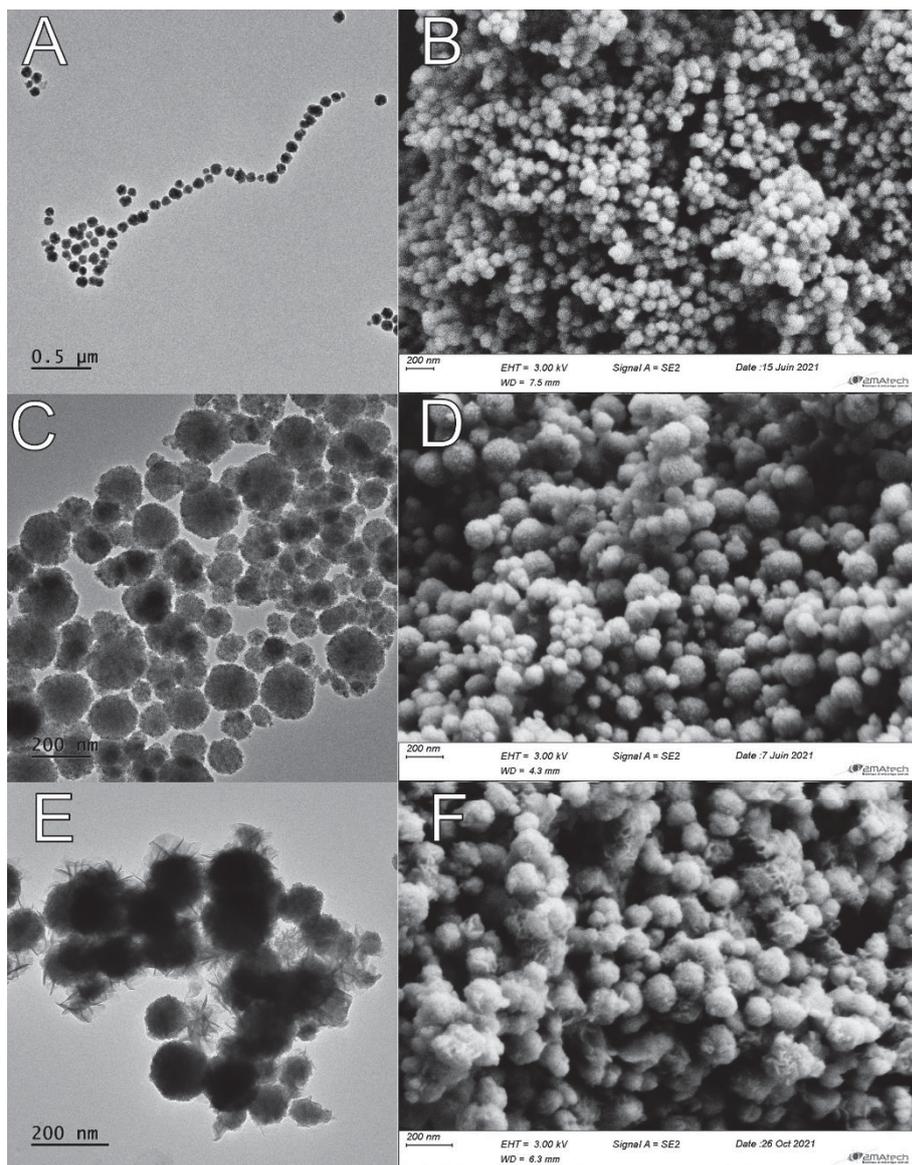


Figura AV2. Imagens de MEV e MET dos sólidos M-ferritas e do sólido do tipo *core@shell* obtido utilizando MgMAG e HDL Ni_{1,5}Mg_{1,5}Al.

Os resultados sugerem que o método empregando o sólido MgMAG pode ser interessante no preparo dos sólidos desejados, sendo necessária maior investigação. Ainda, é necessário a caracterização por MEV e MET do sólido MgMAG@MA.