

Síntese de híbridos mesoporosos do tipo SBA-15 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@\text{MCM-41}$ contendo metaloporfirinas imobilizadas para a oxidação catalítica de ciclo-hexano

Lucas D. Zanatta (PG), Fabrício B. Zanardi (PG), Isaltino A. Barbosa (PG), Paulo C. de Sousa Filho (PQ), Osvaldo A. Serra (PQ) e Yassuko Iamamoto* (PQ)

*email: iamamoto@usp.br

Laboratórios de Bioinorgânica e Terras Raras – Departamento de Química/FFCLRP – Universidade de São Paulo.
Av. Bandeirantes, 3900, CEP 14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brasil

Palavras Chave: Catálise biomimética, materiais mesoporosos, metaloporfirinas

Introdução

Metaloporfirinas (MePs) são frequentemente empregadas como modelos do Citocromo-450 e outras mono-oxigenases em oxidações de hidrocarbonetos e fármacos, devido à sua régio- e estéreo-seletividade catalítica em condições brandas. Nesse sentido, a imobilização covalente de MePs em suportes sólidos confere diversas vantagens inerentes à catálise heterogênea, facilitando os processos de recuperação e reutilização.¹ Em particular, os materiais mesoporosos organizados propiciam reações catalíticas não somente na superfície como também no interior dos mesoporos, conduzindo muitas vezes a sistemas mais reprodutivos e seletivos em comparação a materiais amorfos. Dessa forma, o presente trabalho descreve a obtenção dos sistemas mesoporosos SBA-15 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@\text{MCM-41}$ para a oxidação catalítica de hidrocarbonetos. Para isso, a superfície dos sólidos é modificada com 3-aminopropiltrietoissilano pelo método de pós-síntese, seguido da imobilização covalente da 5,10,15,20-*tetrakis*-(pentafluorofenil)porfirina em seu complexo com manganês(III). A relação entre estrutura e atividade destes sistemas foi avaliada frente à oxidação de ciclo-hexano, utilizando iodosilbenzeno (PhIO) como oxidante.

Resultados e Discussão

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (Fig.1) mostram que ambos os sistemas possuem perfis do tipo IV, com histereses do tipo H1,² comum para materiais com poros de secção transversal constante. Aplicando o método de BJH nestes ramos, obtém-se uma estreita faixa de distribuição de diâmetros de poro, sendo 7,3 nm para a SBA-15 e 3,2 nm para e $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@\text{MCM-41}$, sendo que suas áreas superficiais (BET) foram de, respectivamente, 586 e 469 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Tais resultados estão de acordo com as propriedades morfológicas observadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET, Fig.2). Observa-se que a SBA-15 mostra-se organizada em canais cilíndricos, ao passo que a $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@\text{MCM-41}$ consiste em nanopartículas de Fe_3O_4 dispersas na matriz de MCM-41; ambos os materiais apresentam poros de

empacotamento hexagonal. As propriedades catalíticas na oxidação de ciclo-hexano em presença de PhIO, avaliadas através de cromatografia gasosa, revelaram rendimentos de 47% de ciclohexanol e 15% de ciclohexanona para a metaloporfirina imobilizada em SBA-15. Tais resultados serão comparados com o sistema da metaloporfirina imobilizada no sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@\text{MCM-41}$ com base nas diferenças de propriedades texturais dos dois materiais.

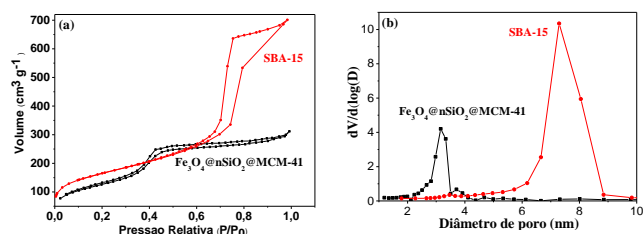


Figura 1. (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos materiais SBA-15 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@\text{MCM-41}$; (B) distribuição gaussiana de diâmetro de poros pelo método BJH.

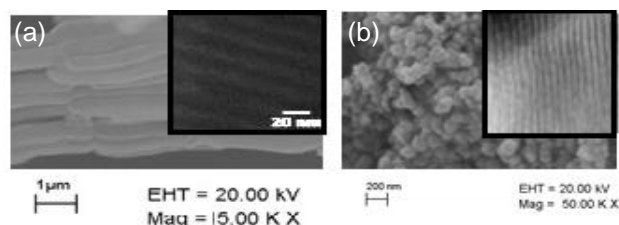


Figura 2. Imagens de MEV e MET (inserções) dos sólidos (a) SBA-15 e (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@\text{MCM-41}$.

Conclusões

Ambos os suportes mostraram-se promissores devido a suas propriedades texturais bem definidas, como distribuição estreita de diâmetros de poro e altas áreas superficiais. Tais características fazem do SBA-15 e da MCM-41 bons sistemas para estudos na área de catálise e áreas afins, o que pode, ainda, ser combinado à facilidade da separação magnética no caso dos compósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2$.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, inct-INAMI e FAPESP.

¹Bolzon, L. B.; Airoidi, H. R.; Zanardi, F. B.; Granado, J. G.; Iamamoto, Y., *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *168*, 37-45.

²Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T., *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, 603-619.