

CATALISADORES PORFIRÍNICOS ENCAPSULADOS EM PARTÍCULAS ESFÉRICAS, OBTIDAS PEL PROCESS SOL-GEL

Rafael A. Rocha(IC)¹; Lucas A. Rocha(PG)¹; Shirley Nakagaki(PQ)²; Paulo S. Calefi(PQ)¹; Katia J. Ciuffi(PQ)¹; Eduardo J. Nassar(PQ)¹

1-Universidade de Franca, Av. Armando Salles Oliveira, nº201, CEP 14404-600, Franca-SP, Brasil. 2- Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná

*Rafael Alonso Rocha. Tel./Fax: +55-16-3711-8871; e-mail: rafaelrocha1@yahoo.com.br

palavras-chave: sol-gel, ferroporfirinas, peróxido de hidrogênio

Introdução

O Processo sol-gel é muito utilizado para a síntese de silicatos, que por sua vez constituem-se em excelentes matrizes para catalisadores, incluindo as metaloporfirinas (MeP). Neste trabalho descreveremos a preparação de catalisadores constituídos das MEP: FeTDCPP e FeTDCNO₂, em matrizes de sílica contendo partículas de forma esféricas, FeP-SiO₂ obtidas pelo processo sol-gel, utilizando a metodologia de Stober [1]. Os materiais foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET), raios-X, RPE, análise térmica, espectroscopia Raman e tiveram sua eficiência e estabilidade catalítica testadas em reações de oxidação do (Z)-cicloocteno e cicloexano utilizando-se o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) como oxidante.

Resultados e Discussão

As FeP-SiO₂ foram sintetizadas segundo três diferentes condições: A, B ou C apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Condições reacionais utilizadas nas preparações dos catalisadores FeP-SiO₂.

Condição	Catalisador	Tipo de agitação	[] etanol mol.L ⁻¹	[] NH ₄ OH mol.L ⁻¹
A-NO ₂	FeTDCNO ₂	Ultra-som	0,78	1,39
A-TDC	FeTDCPP	Ultra-som	0,78	1,39
B-NO ₂	FeTDCNO ₂	Ultra-som	0,74	2,63
B-TDC	FeTDCPP	Ultra-som	0,74	2,63
C-NO ₂	FeTDCNO ₂	Magnética	0,74	2,63
C-TDC	FeTDCPP	Magnética	0,74	2,63

[] TEOS 0,80 mol.L⁻¹

Os materiais obtidos na forma de pó foram caracterizados por MET, revelando que fatores como o tipo de agitação utilizado no processo de preparação (Tab. 1) e a presença da MeP influencia a morfologia das partículas de sílica obtidas, sendo a presença das mesmas no sólido confirmadas por UV-Vis e análises térmicas.

Reações catalíticas foram realizadas com os diferentes materiais obtidos e seus resultados apresentados na Tabela 2. Observou-se que apesar de das dificuldades que podem ocorrer com o uso do H₂O₂ como oxidante, foram obtidos resultados relativamente bons, sendo que todos os materiais catalisaram a oxidação dos substratos. Em geral, os sistemas heterogêneos foram mais eficientes do os

sistemas homogêneos (FeTDCPP e FeTDCNO₂). Para o (Z)-cicloocteno foi obtido melhor rendimento quando se utilizou agitação por ultra-som.

Tabela 2. Rendimentos de oxidação do (Z)-cicloocteno (%) e cicloexano (%) utilizando-se H₂O₂ (70% v/v) como doador de oxigênio.

Catalisador	(Z)-Cicloocteno		Cicloexano			
	24 hs	48 hs	24 hs		48 hs	
			ona	ol	ona	ol
FeTDCNO ₂	10	15	0	10	0	25
FeTDCPP	7	9	0	8	0	20
A-NO ₂	8	10	4	0	6	6
A-PP	8	22	3	0	4	0
B-NO ₂	6	32	6	4	5	7
B-PP	6	25	2	0	4	6
C-NO ₂	6	19	6	5	6	7
C-PP	8	25	3	0	4	6

As micrografias destes materiais revelaram maior dispersão das FeP no suporte quando utilizou-se este tipo de agitação, onde tal fator pode favorecer o acesso do substrato ao sítio ativo dos mesmos. Outro fator bastante interessante é que a presença da FeTDCPP parece estar modulando a formação de partículas mais esféricas do que a FeTDCNO₂, sugerindo que a presença das mesmas pode estar favorecendo ainda mais o processo catalítico. Os sistemas homogêneos na oxidação de cicloexano apresentaram maior seletividade para a formação de cicloexanol sugerindo o envolvimento de espécie catalítica semelhante a observada para os sistemas biológicos, o P⁺Fe^{IV}(O). Nos sistemas heterogêneos (FeP-SiO₂), não foi observado seletividade significativa. Resultados obtidos após 24 e 48 horas de reação de oxidação do cicloexano (mais cicloexanona e cicloexanol respectivamente) sugerem a existência de competição entre os mecanismos homolíticos e heterolíticos de clivagem do H₂O₂. Portanto as espécies P⁺Fe^{IV}(O) e os radicais livres, R₂, podem estar competindo com os sítios ativos das FeP. Nesta situação a matriz de sílica poderia dificultar a liberação da espécie ativa, predominando inicialmente a formação de cetona e com o passar do tempo o P⁺Fe^{IV}(O) passa a ter maior capacidade de oxidação do que a espécie R₂, e com isso o rendimento total da reação aumenta.

Conclusões

As condições empregadas na preparação das FeP-SiO₂ influenciam os desempenhos catalíticos viabilizando a utilização de um oxidante ambientalmente e biologicamente limpo, o H₂O₂.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES.

¹ Stober, W.; Fink, A. e Bohn, E. *J. Coll. Int. Science.* **1968**, 26, 62.