

Catalisadores de oxidação obtidos com a imobilização de ferroporfirinas em nanotubos de caulinita.

Guilherme Sippel Machado (IC)¹, Matilte Halma (PG)¹, Ney Mattoso (PQ)², Fernando Wypych (PQ)¹, Shirley Nakagaki (PQ)^{1*}

¹Laboratório de Bioinorgânica e Catálise, Departamento de Química e ²Departamento de Física - Centro Politécnico, Universidade Federal do Paraná, C.P. 19081, CEP 81531-990, Curitiba, PR. *shirley@quimica.ufpr.br

Palavras Chave: porfirina, caulinita, catálise.

Introdução

A imobilização de metaloporfirinas em suportes inorgânicos tem sido efetuada com sucesso na obtenção de catalisadores resistentes à degradação, eficientes e seletivos na oxidação de substratos orgânicos¹. Neste trabalho, estudou-se a imobilização de ferroporfirinas na caulinita, a qual foi intercalada sequencialmente com uréia, água e *n*-hexilamina e esfoliada em banho de ultra-som². A atividade catalítica dos materiais resultantes foi avaliada na reação de oxidação de substratos orgânicos lineares e não lineares.

Resultados e Discussão

Caulinita intercalada com uréia (processo mecanoquímico) ($d = 10,69 \text{ \AA}$, IV banda característica 3503 cm^{-1})² foi lavada (hidratação) e caracterizada ainda úmida ($d = 9,81 \text{ \AA}$). O sólido úmido foi suspenso em *n*-hexilamina, obtendo-se um composto expandido ($d = 26,16 \text{ \AA}$), característico da intercalação de *n*-hexilamina na forma de dupla camada. Após lavagem e secagem ao ar, tanto o sólido contendo água quanto *n*-hexilamina, apresentaram características da caulinita original ($d = 8,52 \text{ \AA}$, IV banda característica 3620 cm^{-1}). Caulinita intercalada com *n*-hexilamina foi submetida a banho de ultra-som na presença das ferroporfirinas [Fe(TPFPP)] (neutra) ou [Fe(TDFSPP)] (aniônica). Este processo visa a esfoliação da caulinita no meio^{2,3}, a qual na presença dos ferrocomplexos tende a precipitar. Foram obtidos sólidos de cor verde-amarelada, caracterizados por difração de raios-X (pó) ($d = 8,45$ e $9,86 \text{ \AA}$ para ambos os sistemas) e por microscopia eletrônica de transmissão. As micrografias mostraram que o material esfoliado na presença das ferroporfirinas tende a se enrolar dando origem a um material na forma de papiros, com diâmetros variados. Embora tenha sido observada a formação de tubos, estes co-existem com o material lamelar, mostrando que somente uma parte da amostra foi esfoliada. Esse efeito se deve à baixa potência do banho de ultra-som utilizado no processo (Figura 1). A quantidade de ferroporfirina imobilizada na caulinita foi determinada por espectroscopia de UV-Vis, observou-se imobilização de 59 % do

complexo neutro ($1,11 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$) e 100 % do complexo aniônico ($6,65 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$), indicando afinidade das lamelas da caulinita por materiais polares.

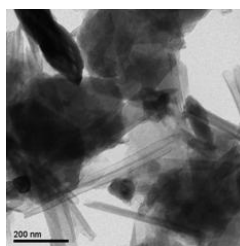


Figura 1. Microscopia eletrônica de transmissão da caulinita esfoliada na presença de [Fe(TDFSPP)].

Estudos da atividade catalítica de oxidação de cicloexano e heptano, por iodosilbenzeno, mostraram maior eficiência para o sistema contendo [Fe(TDFSPP)] se comparado à [Fe(TPFPP)] para os dois substratos. A eficiência catalítica do sistema heterogêneo foi superior ao sistema homogêneo (ferroporfirina em solução). Observou-se maior seletividade para formação de álcool nos dois substratos. No heptano, observou-se maior formação de álcool na posição 2. Estudos estão sendo conduzidos para aumentar o teor de esfoliação, investigação do mecanismo de imobilização das ferroporfirinas, processo de oxidação e reutilização dos catalisadores.

Conclusões

Caulinita foi intercalada com uréia, água e *n*-hexilamina. Utilizando-se a fase intercalada com *n*-hexilamina, auxílio do banho de ultra-som e na presença de ferroporfirinas, foi possível esfoliar parte da caulinita, resultando em lamelas enroladas na forma de nanotubos. Os materiais obtidos apresentaram atividade catalítica em reações de oxidação. Não foi observado qualquer traço de remoção das ferroporfirinas do suporte caulinita após reação de catálise, gerando possibilidade de reutilização do catalisador.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, Fundação Araucária, FUNPAR, UFPR e Centro de Microscopia Eletrônica

¹ Nakagaki, S.; F. L. Benedito e Wypych, F., *J.Mol.Catal. A:Chem* **2004**, 217, 121.

² Gardolinski, J. E.; Filho, H.P.M. e Wypych, F., *Quím. Nova* **2003**, 26, 1.

³ Gardolinski, J. E. *Tese de doutorado, Universidade de Kiel, Alemanha, 2005.*