

# Nanotubos de haloisita natural como suporte inorgânico para a imobilização de catalisadores de oxidação.

Guilherme Sippel Machado<sup>1\*</sup> (IC), Kelly Aparecida Dias de Freitas Castro<sup>1</sup> (IC), Ney Mattoso<sup>2</sup> (PQ), Fernando Wypych<sup>1</sup> (PQ), Shirley Nakagaki<sup>1</sup> (PQ).

<sup>1</sup>Laboratório de Bioinorgânica e Catálise, Departamento de Química e <sup>2</sup>Departamento de Física - Centro Politécnico, Universidade Federal do Paraná, C.P. 19081, CEP 81531-990, Curitiba, PR. \*guimachado@ufpr.br

Palavras Chave: metaloporfirinas, haloisita, oxidação, imobilização, catálise.

## Introdução

Metaloporfirinas sintéticas são utilizadas como catalisadores eficientes para uma vasta quantidade de reações de oxidação<sup>1</sup>. Apesar de vários sistemas homogêneos já serem conhecidos para hidroxilação de alcanos e epoxidação de alcenos, problemas como a degradação oxidativa e decomposição do catalisador são desafios que precisam ser superados. Uma estratégia para redução da degradação do catalisador é a imobilização em diferentes suportes inorgânicos<sup>1</sup>, o que possibilita também sua reutilização. Neste trabalho foi investigada a imobilização de metaloporfirinas em nanotubos de haloisita natural, um argilomineral do grupo da caulinita<sup>2</sup>. Os materiais obtidos foram utilizados em reações de oxidação de substratos orgânicos.

## Resultados e Discussão

Haloisita natural (halo) foi caracterizada por difratometria de Raios-X (distância basal de 7,40 Å), espectroscopia de infravermelho (duas bandas características<sup>3</sup> na região de 3700-3600 cm<sup>-1</sup>) e por microscopia eletrônica de transmissão para confirmação da morfologia tubular. Os catalisadores utilizados no estudo foram as metaloporfirinas aniônicas [Fe(TDFSPP)], [Zn(TDFSPP)] e [Mn(TDFSPP)], a metaloporfirina catiônica [Fe(TMPy)] e a metaloporfirina neutra [Fe(TDFPP)] (para simplificação as cargas foram omitidas). Foram testados dois sistemas de imobilização: um sistema utilizando um reator sob pressão à 100 °C por 48 horas e outro sistema usando agitação e refluxo por 48 horas. O teor de imobilização foi determinado por espectroscopia UV-Vis, a partir dos sobrenadantes das reações.

Observou-se para o sistema sob pressão 100% de imobilização para Fe(TDFSPP)/halo (1.6x10<sup>-5</sup> mol g<sup>-1</sup>), 47% para Zn(TDFSPP)/halo (7.3x10<sup>-6</sup> mol g<sup>-1</sup>), 43% para Mn(TDFSPP)/halo (7.4x10<sup>-6</sup> mol g<sup>-1</sup>), 95% para Fe(TMPy)/halo (2.1x10<sup>-5</sup> mol g<sup>-1</sup>) e para a Fe(TDFPP)/halo não ocorreu imobilização. Para o sistema utilizando agitação e refluxo, a taxa de imobilização foi ligeiramente menor: 80% de imobilização para Fe(TDFSPP)/halo (1.3x10<sup>-5</sup> mol g<sup>-1</sup>), 35% para Zn(TDFSPP)/halo (5.6x10<sup>-6</sup> mol g<sup>-1</sup>), 40 %

para Mn(TDFSPP)/halo (6.8x10<sup>-6</sup> mol g<sup>-1</sup>), 90 % para Fe(TMPy)/halo (1.9x10<sup>-5</sup> mol g<sup>-1</sup>) e para a Fe(TDFPP) não ocorreu imobilização. Observa-se a afinidade da haloisita natural por moléculas polares, tanto aniônicas como catiônicas mostrando a versatilidade desta argila como suporte inorgânico. Tal afinidade é atribuída a cargas eletrônicas nas bordas dos tubos do argilomineral<sup>3</sup>, decorrentes de quebras de ligações do grupamento Al(OH)<sub>3</sub>, que deixa grupos OH<sup>-</sup> expostos, proporcionando, conforme o pH, cargas negativas e positivas.

Os sólidos obtidos foram caracterizados por difratometria de Raios-X, espectroscopia de infravermelho e de UV-Vis de sólido. O sólido Fe(TDFSPP)/halo obtido no sistema sob pressão foi utilizado na catálise heterogênea de epoxidação do cicloocteno (99% de epóxido), na oxidação do ciclohexano (39% de ciclohexanol) e na oxidação do heptano (55% de álcool). Os rendimentos para todos os substratos aumentaram em comparação à catálise em meio homogêneo. Não foram detectados traços da ferroporfirina no meio reacional, o que demonstra a forte ligação metaloporfirina/haloisita, permitindo a reutilização do catalisador.

## Conclusões

Observou-se a imobilização de metaloporfirinas aniônicas e catiônicas na haloisita natural. Um método eficiente de imobilização para a porfirina [Fe(TDFSPP)] foi obtido com sucesso utilizando o sistema sob pressão. O sólido obtido apresenta boa atividade catalítica, com seletividade para álcool e bons rendimentos. A imobilização de metaloporfirinas no suporte inorgânico possibilita a reutilização do catalisador.

## Agradecimentos

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

<sup>1</sup> Nakagaki, S.; Machado, G.S.; Halma, M.; et al., *J. of Cat.* **2006**, 242, 102.

<sup>2</sup> Gardolinski, J. E.; Filho, H.P.M. e Wypych, F., *Quím. Nova* **2003**, 26, 30.

<sup>3</sup> Tari, G.; Bobos, J.; Gomes, C.S.F.; Ferreira, J.M.F., *J. Coll. Inter. Sci.* **1999**, 360.