

Síntese de sólido misto de alumínio e silício para imobilização de ferroporfirina e investigação da atividade catalítica.

Guilherme Sippel Machado^{1*} (IC), Kelly Aparecida Dias de Freitas Castro¹ (IC), Heron Vrubel¹ (PG), Sueli M. Drechsel¹ (PQ), Kátia J. Ciuffi²(PQ), Fernando Wypych¹ (PQ), Shirley Nakagaki^{1#} (PQ).

¹Laboratório de Bioinorgânica e Catálise, DQ - Centro Politécnico, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

²Universidade de Franca, Franca-SP. *guimachado@ufpr.br, #shirley@quimica.ufpr.br

Palavras Chave: ferroporfirina, xerogel, imobilização, catálise, oxidação.

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. Alumino-silicatos amorfos são utilizados largamente à décadas², cita-se seu uso como bons adsorvedores, pois apresentam alta porosidade e grande área superficial. A tecnologia sol-gel é uma das mais utilizadas para a obtenção de alumino-silicatos amorfos. Neste trabalho utilizou-se metodologia descrita por Okada et al.² para síntese do xerogel misto de alumínio e silício, que foi utilizado para imobilização da ferroporfirina (FePor) aniônica [Fe(TDFSPP)]. O material obtido foi utilizado em reações de oxidação de substratos orgânicos.

Resultados e Discussão

O sólido misto de alumínio e silício (Al-Si) foi obtido pela reação entre solução etanol/água de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1,2 \text{ mol L}^{-1}$) e solução etanólica de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) ($1,2 \text{ mol L}^{-1}$) (relação de quantidade de matéria de água:etanol = 27:1, quantidade suficiente para a completa hidrólise do TEOS)². O sólido Al-Si foi obtido pela co-precipitação da solução da reação ao se adicionar solução de hidróxido de amônio à 28 %. Após lavagem e secagem, Al-Si foi calcinado a 300°C por 4 horas, obtendo-se um sólido de fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{gel}$, com 33,3 % de alumínio em relação à silício em sua composição. O sólido foi caracterizado por difratometria de Raios-X (sólido amorfo), espectroscopia de infravermelho (IR) (região $1050\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ – estiramentos Si-O-Si e Si-O-Al; 470 cm^{-1} – estiramento Al-O-Al) e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) (sinais de baixíssima intensidade em $g = 4,3$ e $g = 2,0$ referentes a pequena contaminação por Fe III). Após calcinado, o sólido foi adicionado à solução de [Fe(TDFSPP)] em acetonitrila (ϵ , 412 nm , $= 77 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). O sistema foi mantido em agitação e refluxo por 4 h, filtrado e lavado. A quantidade de FePor imobilizada foi determinada pela espectroscopia UV-Vis do sobrenadante da reação e das soluções de lavagem. Foi obtido 88 % de

imobilização resultando em $1,4 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ de catalisador no suporte.

O sólido obtido na imobilização (Al-Si-FePor), foi caracterizado por difratometria de Raios-X (sólido amorfo), espectroscopia de IV, espectroscopia UV-Vis de sólido (banda Soret da ferroporfirina em 412 nm) e espectroscopia de RPE (aparecimento de sinal em $g = 5,8$, característico de ferro III em simetria axial, presente na ferroporfirina)³.

O sólido Al-Si-FePor foi utilizado na oxidação dos substratos cicloocteno (90 % de epóxido) e cicloexano (25 % de cicloexanol sem produção de cicloexanona). Os rendimentos para os dois substratos aumentaram em comparação à catálise com o catalisador não imobilizado [cicloocteno (65 % de epóxido) e cicloexano (19 % de cicloexanol e 7 % de cicloexanona)]. A seletividade para o álcool, no caso da catálise com cicloexano, é uma grande vantagem na utilização do catalisador heterogêneo.

Não foram detectados traços da ferroporfirina na solução da reação, criando possibilidades de reutilização do catalisador.

Conclusões

A síntese do sólido misto de alumínio e silício foi realizada com sucesso. Foi obtida uma boa taxa de imobilização para a ferroporfirina aniônica utilizando-se sistema de agitação e refluxo. O sólido obtido na imobilização mostrou-se eficiente em reações de oxidação de substratos orgânicos, com boa seletividade para álcool na catálise do cicloexano. O catalisador heterogêneo pode ser reutilizado, visto que não ocorreu desancoragem da ferroporfirina do suporte.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, Fundação Araucária, FUNPAR e UFPR.

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

² Okada, K.; Tomita, T.; Kameshima, Y.; Atsuo, Y., MacKenzie, K.J.D, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1307.

³ Halma, M.; Bail, A.; Wypych, F.; Nakagaki, S.; *J. of Mol. Cat A: Chem.* **2006**, 243, 44.