

## Obtenção de catalisadores de oxidação a partir ferroporfirinas imobilizadas em matrizes vítreas de aluminossilicatos

Bruno R. C. Ferreira (IC)<sup>1</sup>, Alexandre Cestari (PG)<sup>2</sup>, Omar J. Lima (PG)<sup>2</sup>, Kelly A. D. F. Castro (IC)<sup>1</sup>, Guilherme S. Machado (IC)<sup>1</sup>, Katia J. Ciuffi (PQ)<sup>2</sup> Shirley Nakagaki (PQ)<sup>1\*</sup>, \*shirley@quimica.ufpr.br

<sup>1</sup> DQ - Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba PR. <sup>2</sup> Universidade de Franca- UNIFRAN – Franca -SP

Palavras Chave: aluminossilicatos, porfirina, sol-gel.

### Introdução

A obtenção de matrizes inorgânicas através do processo sol-gel é um processo bastante promissor para se chegar a suportes de grande pureza e homogeneidade adequados à imobilização de diferentes complexos incluindo metaloporfirinas, que apresentam reconhecida atividade catalítica em reações de oxidação. A imobilização de catalisadores possibilita aumentar sua resistência, propiciar seletividade, bem como reciclabilidade<sup>1</sup>. Neste trabalho é relatado a preparação de catalisadores heterogêneos obtidos pela imobilização de ferroporfirinas em matrizes vítreas.

### Resultados e Discussão

O processo sol-gel não-hidrolítico foi utilizado como método de preparação da matriz vítrea. O sólido foi obtido pela reação de  $\text{AlCl}_3$  anidro,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , surfactante Triton X102, tetraetilortossilicato e etanol anidro, como solvente e doador de oxigênio para a formação do alcóxido "in situ". Foi obtido um sólido rígido de coloração marrom (vidro **1**). As análises térmicas mostraram uma grande perda de massa (65%) a cerca de 350 °C (decomposição do material orgânico, surfactante). A temperatura de transição vítrea foi observada a 950°C. A difração de raios-X mostrou que o material se encontra amorfo (vítrea). Uma parte do material (**1**) foi triturado e tratado termicamente durante 1h em duas temperaturas, obtendo-se dois novos materiais: a 370 °C (vidro **2**, sólido preto) e a 700 °C (vidro **3**, sólido branco). Os sólidos foram utilizados para a imobilização de Ferroporfirinas: **A** - catiônica =  $[\text{Fe}(\text{TMPyP})]^{5+}$  e **B**- neutra  $\text{Fe}(\text{PFPP})$ . Para a imobilização de **A** ou **B**, o material (**1**, **2** ou **3**) triturado foi suspenso em água desionizada contendo a FePor **A** ou diclorometano para **B**. A imobilização foi realizada por 1h, sob agitação e temperatura ambiente. O sobrenadante foi analisado por espectroscopia eletrônica UV-Vis, e a concentração de FePor imobilizada no suporte determinada (**A**:  $1,6 \times 10^{-4}$  para **1** e  $3,4 \times 10^{-5}$  mol/g para **3**, **B**:  $7,3 \times 10^{-7}$  para **1** e  $2,5 \times 10^{-6}$  mol/g para **3**). A baixa concentração de **B** no **1** sugere que a ausência de cargas no anel porfirínico dificulta sua retenção no suporte. No entanto a alta concentração no **3** sugere que o material torna-se mais hidrofóbico após

tratamento térmico. Não houve imobilização de nenhuma das FePor em **2** (tratamento térmico à baixa temperatura deve saturar o sólido com matéria orgânica da calcinação justificando sua cor preta). As FePor imobilizadas foram caracterizadas por espectroscopia eletrônica UV-Vis (nujol). (bandas Soret características de **A** e **B** observadas no **1**, para **3**, devido o baixo grau de imobilização de **A**, não foram observadas bandas características). As análises de RPE mostraram para **2** um sinal em  $g=1,99$ , indicando a presença de radical em matéria orgânica. Para **1** observou-se o sinal em  $g=5,83$  para **A** (presença de Fe(III) spin alto em simetria axial) e  $g=4,28$  para **B** (Fe (III) simetria rômica). Em **3**, **A** não apresenta sinal de RPE (baixa concentração do complexo ou ainda a sua dimerização) e **B** foi semelhante ao observado em **1**. As análises de infravermelho mostraram poucos indícios dos complexos devido às intensas bandas referentes ao material vítrea. Reações preliminares de oxidação de cicloocteno e cicloexano por iodossilbenzeno catalisadas por **1-A** e **3-A** (1h, temp. ambiente e relação molar de catal:oxidante: substrato=1:50:5000) resultaram em: **1-A** 48% de ciclooctenóxido, 3,1% cicloexanol (traços de cetona); **3-A** 49% de ciclooctenóxido, 5% de cicloexanol e 2% de cicloexanona. Reações controle com **1** apresentou 13% de epóxido e traços de álcool e cetona, no entanto para **3** foi obtido 57% de epóxido e cerca de 6% de álcool+cetona. Os resultados sugerem que a atividade encontrada para **1-A** refere-se a presença do complexo mas que para **3-A** ao próprio suporte. A investigação da atividade catalítica do complexo **B** imobilizado está em andamento. Finalmente, não foi observada a lixiviação do complexo **A** dos sólidos o que pode levar a reciclagem do material.

### Conclusões

Matrizes vítreas obtidas pelo processo sol-gel não - hidrolítico mostraram-se adequadas à imobilização de ferroporfirinas e dependendo do tratamento térmico dado ao suporte, diferentes sólidos podem ser obtidos o que pode facilitar ou impedir os processos de imobilização e levar a catalisadores com diferentes desempenhos catalíticos.

### Agradecimentos

*Sociedade Brasileira de Química ( SBQ)*

CNPq, CAPES, UFPR.