

Investigação da atividade catalítica de cobreporfirinas imobilizadas em hidróxidos duplos lamelares na oxidação do catecol

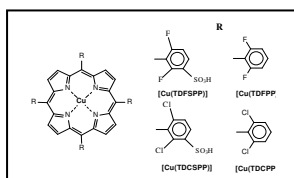
Thayara C. do A. Costa (IC)*, Gabriel K. B. Ferreira (IC), Kelly A. D. F. Castro (PG), Ronny R. Ribeiro (PQ), Fernando Wypych (PQ), Shirley Nakagaki (PQ)#.

Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química – C.P. 19081, CEP: 81531-980 - Curitiba, PR.
*thayaracosta@ufpr.br #shirleyn@ufpr.br

Palavras Chave: porfirina, HDL, catecol, oxidação, imobilização.

Introdução

Metaloporfirinas são importantes exemplos de catalisadores de oxidação sob condições brandas¹. São estudadas em solução (catálise homogênea) ou imobilizadas (catálise heterogênea) em diferentes suportes como, por exemplo, os HDL (hidróxidos duplos lamelares), compostos lamelares carregados positivamente, que possuem grande área superficial, alta capacidade de troca, alta inércia e resistência.



A imobilização de metaloporfirinas em suportes rígidos pode aumentar a vida útil do catalisador, conferir-lhe melhor eficiência e seletividade e também facilitar sua recuperação para reutilização². Neste trabalho, abordamos o estudo comparativo da imobilização de diferentes cobreporfirinas (CuP) neutras ([Cu(TDCPP)] e [Cu(TDFPP)]) e aniônicas ([Cu(TDCSPP)] e [Cu(TDFSP)]) nos HDL, bem como a investigação da atividade catalítica frente a oxidação do catecol³.

Resultados e Discussão

Os HDL de Mg/Al foram preparados pelo método de co-precipitação a pH variável². Os sólidos foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X de pó (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A imobilização das CuP nos HDL ocorreu em temperatura ambiente (concentração da ordem de $1,0 \times 10^{-5}$ mol de CuP por grama de suporte – CuDX/HDL, onde DX representa a CuP imobilizada). As CuP aniônicas foram as que apresentaram maior porcentagem de imobilização, devido a presença de cargas negativas no ligante que podem interagir mais facilmente com as cargas positivas das lamelas do HDL. Com as CuP neutras, observou-se que apenas a [Cu(TDCPP)] ficou retida no suporte após processos de lavagem. O modo como esta CuP neutra está imobilizada no suporte HDL não é completamente entendido. Interações entre a nuvem π -conjugada eletrônica dos anéis macrocíclicos e a estrutura altamente hidroxilada da lamela de HDL não podem ser descartadas. Além disso, as porfirinas neutras podem estar aprisionadas entre a estrutura aleatória de “castelo

de cartas” que as lamelas de HDL podem adquirir. Todos os sólidos CuDX/HDL foram caracterizados por DRX, FTIR, UV-Vis e RPE. A análise de DRX indica que a imobilização ocorreu na superfície do suporte visto não ser observado mudanças na distância basal. A análise de FTIR apresentou apenas as bandas características do suporte, devido a baixa concentração de CuP no HDL. A presença das CuP no suporte foi observada por UV-Vis (observação da banda característica de CuP na região de 400 nm) e RPE (sinal anisotrópico característico para Cu(II), $S=3/2$ em simetria axial e $g=2,0$, apresentando valores de $g//$ diferente $g\infty$). Os sólidos foram utilizados como catalisadores heterogêneos em reações preliminares de oxidação do catecol por H_2O_2 (1 h, método de nitrito³ para controle do catecol) (proporção molar de catalisador:oxidante:catecol de 1:1000:1000 e 1:10000:1000). Os sólidos CuDC/HDL, CuDCS/HDL e CuDFS/HDL apresentaram taxas de conversão do catecol a cetona da ordem de 30%, nas condições preliminarmente investigadas. Reações controle somente na presença do oxidante ou na presença de oxidante e HDL puro não apresentaram o mesmo desempenho catalítico confirmando que a conversão observada é atribuída a CuP. Estudos de otimização das condições de reação estão em desenvolvimento bem como a possibilidade de reciclagem do catalisador visto que não foi observada desancoragem da espécie catalítica do sólido suporte durante a reação.

Conclusões

CuP foram imobilizadas em HDL visando a utilização destes sólidos como catalisadores heterogêneos na oxidação do catecol, um importante modelo de substrato de compostos aromáticos. Os resultados iniciais foram promissores e a possibilidade de reutilização do catalisador foi observada.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FUNPAR, UFPR e Centro de Microscopia Eletrônica/UFPR.

¹D.Mansuy, C. R. Chimie. **2007**,10,1. ²M. Halma, K.A.D.F.Castro, C.Taviot-Gueho, V.Prévo, C.Forano, F.Wypych, S. Nakagaki, J. Catal. **2008**,257,233. ³C.A.S.Barbosa, P.M.Dias, A.M.C.Ferreira, V.R.L. Constantino, Appl.Clay Sc, **2005**, 28,147.