



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Metaloporfirinas imobilizadas em sílicas mesoporosas como catalisadores biomiméticos na oxidação de hidrocarbonetos e herbicidas-triazinas: efeitos de adsorção e difusão

Lucas Dimarô Zanatta

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2018



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

VERSÃO CORRIGIDA

Metaloporfirinas imobilizadas em sílicas mesoporosas como catalisadores biomiméticos na oxidação de hidrocarbonetos e herbicidas-triazinas: efeitos de adsorção e difusão

Lucas Dimarô Zanatta

Orientadora: Profa. Yassuko Yamamoto

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Zanatta, Lucas Dimarô

Metaloporfirinas imobilizadas em sílicas mesoporosas como catalisadores biomiméticos na oxidação de hidrocarbonetos e herbicidas-triazinas: efeitos de adsorção e difusão. Ribeirão Preto, 2013.

126 p. : il. ; 30cm

Tese de doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração:
Química.

Orientadora: Iamamoto, Yassuko.

1. Metaloporfirinas. 2. Sílica mesoporosa. 3. Herbicidas
4. triazinas

Nome: Lucas Dimarô Zanatta

Título: Metaloporfirinas imobilizadas em sílicas mesoporosas como catalisadores biomiméticos na oxidação de hidrocarbonetos e herbicidas-triazinas: efeitos de adsorção e difusão

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto, da
Universidade de São Paulo, para obtenção
do título de Doutor em Ciências.
Área de concentração: Química

Aprovado em: Ribeirão Preto-SP, _____ de _____ de 2018.

Banca Examinadora

Prof.Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Profa. Dra. Yassuko Iamamoto (orientadora) Instituição: FFCLRP-USP

Julgamento: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à Deus e à minha família, minha esposa Melina e meu filho Otávio, meus pais Adriano e Irlaine, irmãos Cíntia e Felipe, meus avós Amado e Leonita, meus sogros Léo e Rose e meus cunhados Mariana, Eduardo, Matheus e à minha afilhada Beatriz.

Vocês são minhas joias raras e paixões da minha vida!

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida, e que me faz compreender tantos mistérios que se desenrolam *in hac lacrimarum vâlle. Salve Regina!*

À minha esposa Melina e ao meu filho Otávio, que fazem perceber o que realmente importa nessa vida, e me ensinam o verdadeiro sentido do amor sobrenatural que pode existir abaixo do céu. Amo vocês.

Àqueles que sempre me apoiaram em todas as decisões que tive que tomar na vida, meus pais Adriano e Irlaine, meus irmãos Cíntia e Felipe, meus avós Amado e Leonita, meus sogros Léo e Rose.

À professora Yassuko Yamamoto, por seu exemplo profissional e ético em todos esses anos de convivência.

Aos amigos dos laboratórios de Bioinorgânica e Terras Raras (Fabrício, Isaltino, Dani, João, Renata, Douglas, Sky, Joicy, PC, Leandro, Juliana, Jader, Aninha), pelas brincadeiras e descontrações. Ao professor Serra por sempre dispor do seu laboratório, como se fosse uma segunda casa.

Ao Dr. Cláudio Neri, pelos inúmeros favores prestados, ajuda técnica e amizade.

Aos professores do departamento de química que contribuíram de alguma forma para minha formação e desenvolvimento deste trabalho, principalmente Ana Paula, Miller, Caiut, Gregg, Fritz, Marilda, Márcia, Rogéria, Sofia, Vesecchi e Tedesco.

Ao professor Victor Sarmiento, por toda ajuda técnica com as medidas de SAXS, e pelas boas risadas nas três vezes que nos encontramos no LNLS-Campinas.

A todos os funcionários e técnicos do DQ, que foram sempre muito solícitos.

À Pró-Reitoria de Pós-graduação da USP pelas duas bolsas concedidas nos estágios PAE.

Ao professor Norberto Peporine Lopes, por viabilizar as análises de CG-EM, bem como à Izabel Cristina pela ajuda prestada em todos esses anos.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

RESUMO

Os níveis de poluição das águas naturais estão aumentando em todo o mundo, de modo que são bem-vindas estratégias para a obtenção de metabólitos de potenciais contaminantes, como os pesticidas. Neste contexto, as metaloporfirinas que mimetizam os processos das enzimas P-450 podem contribuir para a produção de metabólitos e ajudar a elucidar os processos de biotransformação. Nesta tese, são relatados resultados da oxidação de hidrocarbonetos e pesticidas (s-triazinas) catalisadas por cloreto de 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)porfirina metal (III) (metal = Fe, Mn), utilizando iodosilbenzeno (PhIO) como espécie doadora de oxigênio. As metaloporfirinas também foram avaliadas imobilizadas em matrizes de aminopropilsílica mesoporosas, com simetrias hexagonais e cúbicas de poros, além de matrizes de sílica amorfa. Os catalisadores heterogêneos foram caracterizados por espectrometria de absorção atômica, FTIR, RPE, espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis, RMN de ²⁹Si CP-MAS no estado sólido, espalhamento de raio X a baixo ângulo, isotermas de adsorção/dessorção de N₂, análises térmicas e microscopia eletrônica. As reações de oxidação foram analisadas por CG e CG-EM. No primeiro capítulo são relatados a influência dos efeitos adsorptivos nos catalisadores e seus distintos comportamentos na interface sólido/líquido na oxidação de hidrocarbonetos. No segundo capítulo são relatados a eficiência do transporte de massa em catalisadores mesoporosos com diferentes simetrias. Os resultados catalíticos na oxidação de hidrocarbonetos indicaram que o transporte de massa é mais eficiente nos catalisadores com arranjo de poros em simetrias hexagonais, seguido da sílica gel e por fim os de simetria cúbica, entretanto a máxima capacidade catalítica está ligada a estabilização estrutural. No terceiro capítulo são relatados, a oxidação dos pesticidas (terbutilazina, atrazina, simazina, terbutrina, ametrina e prometrina) por manganêsporfirinas imobilizadas em catalisadores mesoporosos. Os resultados catalíticos sugerem que não há um catalisador ideal para todos os tipos de reações, pois o mecanismo envolvido pode ou não ser favorecido por espaços geometricamente confinados. Em conclusão, os ensaios catalíticos permitiram correlacionar mudanças superficiais com estrutura e atividade dos catalisadores sintetizados, que atestaram o seu comportamento biomimético e seu grande potencial na oxidação de xenobióticos.

ABSTRACT

Pollution levels in natural waters are increasing worldwide, so strategies to obtain the metabolites of potential contaminants, such as pesticides, are welcome. In this thesis, results of hydrocarbon and pesticide (s-triazines) oxidation by iodosylbenzene (PhIO, as oxygen donor species), catalyzed by 5,10,15,20-tetrakis (pentafluorophenyl)porphyrin metal(III) chloride (metal = Fe, Mn) are presented. The catalytic activity of the metalloporphyrins immobilized on mesoporous aminopropylsilica matrixes with hexagonal and cubic pore symmetries as well as on amorphous silica matrixes was also evaluated. The heterogeneous catalysts were characterized by atomic absorption spectrometry, FTIR, EPR, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, ²⁹Si CP-MAS solid state NMR, low angle X-ray scattering, N₂ adsorption/desorption isotherms, thermal analysis, and electron microscopy. The oxidation reactions were analyzed by GC and GC-MS. The first chapter describes how adsorptive effects influence the catalysts and how the catalysts behave at the solid/liquid interface during hydrocarbon oxidation. The second chapter reports on mass transport efficiency in mesoporous catalysts with different symmetries. The catalytic results concerning hydrocarbon oxidation indicated that mass transport is more efficient in the heterogeneous catalysts with pores arranged in hexagonal symmetry, followed by catalysts immobilized on amorphous silica gel and on matrix with cubic symmetry. However, the maximum catalytic capacity is linked to structural stabilization. The third chapter depicts pesticide (terbuthylazine, atrazine, simazine, terbutryn, ametryn, and prometryn) oxidation catalyzed by manganeseporphyrins immobilized on mesoporous catalysts. The catalytic results suggest that no catalyst is ideal for all types of reactions because the underlying mechanism may be favored by geometrically confined spaces or not. In conclusion, the catalytic tests allowed us to correlate surface changes with catalyst structure and activity and attested to their biomimetic behavior and their great potential to catalyze xenobiotic oxidation.

LISTA DE ABREVIATURAS

3-APTES = (3-aminopropil)trietoxissilano

BET = Brunauer, Emmett e Teller

BJH = Barrett, Joyner e Hallenda

CG = cromatografia gasosa

CG-EM = cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

CTAB = brometo de cetiltrimetilamônio

$(EO)_n(PO)_m(EO)_n$ = copolímero em bloco, EO = polietilenoglicol, PO = polipropilenoglicol;

DRS = espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível

DRX = difração de raios X

DTA = análise térmica derivada

F AAS = espectrometria de absorção atômica com chama

$[FeT_2TFMPP]Cl$ = cloreto de 5,10,15,20-tetrakis(2-trifluorometilfenil)porfirinato de ferro(III)

$[Fe(TMP)P]Cl$ = cloreto de 5,10,15,20-tetrakis(mesitil)porfirinato de ferro(III)

$[FeT_2NPCl_8P]Cl$ = cloreto de 5,10,15,20-tetrakis(2-nitrofenil)octacloroporfirinato de ferro(III)

$[FeTPFPP]Cl$ = cloreto de 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)porfirinato de ferro(III)

$FeTDFPPS$ = cloreto de 5,10,15,20-tetrakis(2,6-difluoro-3-sulfonatofenil)porfirinato de ferro(III)

$[FeTDFPP]Cl$ = cloreto de 5,10,15,20-tetrakis(2,6-difluoro)porfirinato de ferro(III)

$[FeTDCPP]Cl$ = cloreto de 5,10,15,20-tetrakis(2,6-diclorofenil)porfirinato de ferro(III)

$[FeTDCPP\beta Br_8]Cl$ = cloreto de 5,10,15,20-tetrakis(2,6-diclorofenil)- β -octabromoporfirinato de ferro(III)

FTIR = espectroscopia de absorção de infravermelho por transformada de Fourier

HMDS = 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano

HMS = hexagonal mesoporous silica

HS = hollow sphere

HMMS = hollow-structured mesoporous materials

m-CPBA = ácido meta-cloroperbenzóico

MET = microscopia eletrônica de transmissão

Pluronic[®] F127 = copolímero em bloco ((EO)₁₀₆(PO)₇₀(EO)₁₀₆)

Pluronic[®] P123 = copolímero em bloco ((EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀)

PhI = iodobenzeno

PhIO = iodossilbenzeno

REP = ressonância paramagnética eletrônica

RMN de ²⁹Si CP-MAS = ressonância magnética nuclear de ²⁹Si no estado sólido

SAXS = espalhamento de raios X a baixo ângulo

t-BuOOH = terc-butil-hidroperóxido

TEOS = tetraetilortosilicato

TOF = *turnover frequency*, frequência de rotação

TON = *turnover number*, número de rotação

TG = termogravimetria, referente à curva termogravimétrica

TMOS = tetrametilortosilicato

SUMÁRIO

A - INTRODUÇÃO GERAL	1
A.1 - Citocromo P450 e o metabolismo de xenobióticos	1
A.2 - Materiais mesoporosos em catálise heterogênea	6
A.3 - Mecanismos de formação dos materiais mesoestruturados	7
A.4 - Estruturas dos materiais mesoporosos ordenados	10
A.5 - Catálise de metaloporfirinas com materiais mesoporosos	12
B – OBJETIVOS	12
B.1 - Objetivo geral	12
B.2 - Objetivos específicos	13
CAPÍTULO I: OXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POR FERROPORFIRINAS IMOBILIZADAS EM MATRIZ SBA-15: EFEITO DA SUPERFÍCIE.....	14
I.1 – INTRODUÇÃO	15
I.1.1- Espalhamento de raios X a baixo ângulo	16
I.2 - PARTE EXPERIMENTAL	18
I.2.1 - Preparação do catalisador FeP-APSBA E FeP-APSBA-TMS	18
I.2.2 – Procedimentos para análises de espectrometria de absorção atômica com chama dos catalisadores e espectroscopia de absorção de infravermelho de fragmentos FeP-aminopropilsilil	18
I.2.3 - Estudos oxidativos com hidrocarbonetos	19
I.2.4 - Caracterizações dos materiais preparados	20
I.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
I.3.1 – Síntese dos catalisadores	21
I.3.2 – Caracterização dos catalisadores	22
I.3.2.1 Espectroscopia de absorção de infravermelho por transformada de Fourier	22
I.3.2.2 - Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis	23
I.3.2.4 - RMN de ²⁹ Si CP-MAS no estado sólido	25
I.3.2.5 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂	27
I.3.2.6- Espalhamento de raios X a baixo ângulo.....	30
I.3.3 - Estudos catalíticos	30
I.3.3.1- Oxidação de (Z)-ciclo-octeno	30
I.3.3.1- Oxidação de ciclo-hexano	36
I.4- CONCLUSÕES	40

CAPÍTULO II: ESTUDO COMPARATIVO DA OXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POR FERROPORFIRINAS IMOBILIZADAS EM MATRIZES MESOPOROSAS CÚBICAS E HEXAGONAIS	41
II.1 – INTRODUÇÃO	42
II.2 - PARTE EXPERIMENTAL.....	43
II.2.1- Síntese da KIT-6	43
II.2.2- Síntese da SBA-16	44
II.2.3- Síntese da KIT-5	44
II.2.4- Síntese da SBA-15	45
II.2.5- Síntese da SP6.....	45
II.2.6- Síntese da MCM-41	45
II.2.7- Preparação dos catalisadores FeP-APKIT-6, FeP-APSBA-16, FeP-APKIT-5, FeP-APSBA-15, FeP-APSP6, FeP-APSBA-15, FeP-APMCM-41 e FeP-APSG	46
II.2.8- Catálise de hidrocarbonetos	47
II.2.9 - Caracterizações dos materiais preparados	48
II.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
II.3.1- Análise termogravimétrica e espectrometria de absorção atômica com chama	48
II.3.2- Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-VIS.....	50
II.3.3- Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.....	51
II.3.4 - Estudo de caso para obtenção do material KIT-6	54
II.3.5- Caracterização das mesoestruturas dos catalisadores por espalhamento de raios X a baixo ângulo	57
II.3.6- Microscopia eletrônica de transmissão	61
II.3.7- Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂	63
II.3.8- Oxidação de hidrocarbonetos.....	66
II.4 – CONCLUSÕES	72
CAPÍTULO III: OXIDAÇÃO DE HERBICIDAS POR MANGANÊSPORFIRINAS IMOBILIZADAS EM MATERIAIS MESOPOROSOS	73
III.1 – INTRODUÇÃO.....	74
III.2 Aspectos da síntese de materiais mesoporosos com poros expandidos.....	74
III.3 Esferas ocas mesoestruturadas de sílica.....	76
III.4 Herbicidas triazínicos	77
III.2 - PARTE EXPERIMENTAL	78
III.2.1 - Síntese de esferas ocas.....	78
III.2.2 - Síntese da sílica Sup	79
III.2.3 -Síntese da SBA-15 com poros expandidos.....	79

III.2.4 - Preparação dos catalisadores MnP-APSBA-15, MnP-APHS e MnP-APSup	79
III.2.5 - Catálise de hidrocarbonetos e s-triazinas	80
III.2.6 - Caracterizações dos materiais preparados	80
III.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
III.3.1- Análise termogravimétrica e espectrometria de absorção atômica com chama	81
III.3.2 –Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis.....	81
III.3.3 – Microscopia eletrônica de transmissão	83
III.3.5 -Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂	84
III.3.4- Espalhamento de raios X a baixo ângulo.....	87
III.3.6- Oxidação de hidrocarbonetos	88
III.3.7- Oxidação dos herbicidas terbutilazina, atrazina e simazina	92
III.3.8- Oxidação dos herbicidas terbutrina, ametrina e prometrina	98
III.4 – CONCLUSÕES	104
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
ANEXOS	116

A - INTRODUÇÃO GERAL

A.1 - Citocromo P450 e o metabolismo de xenobióticos

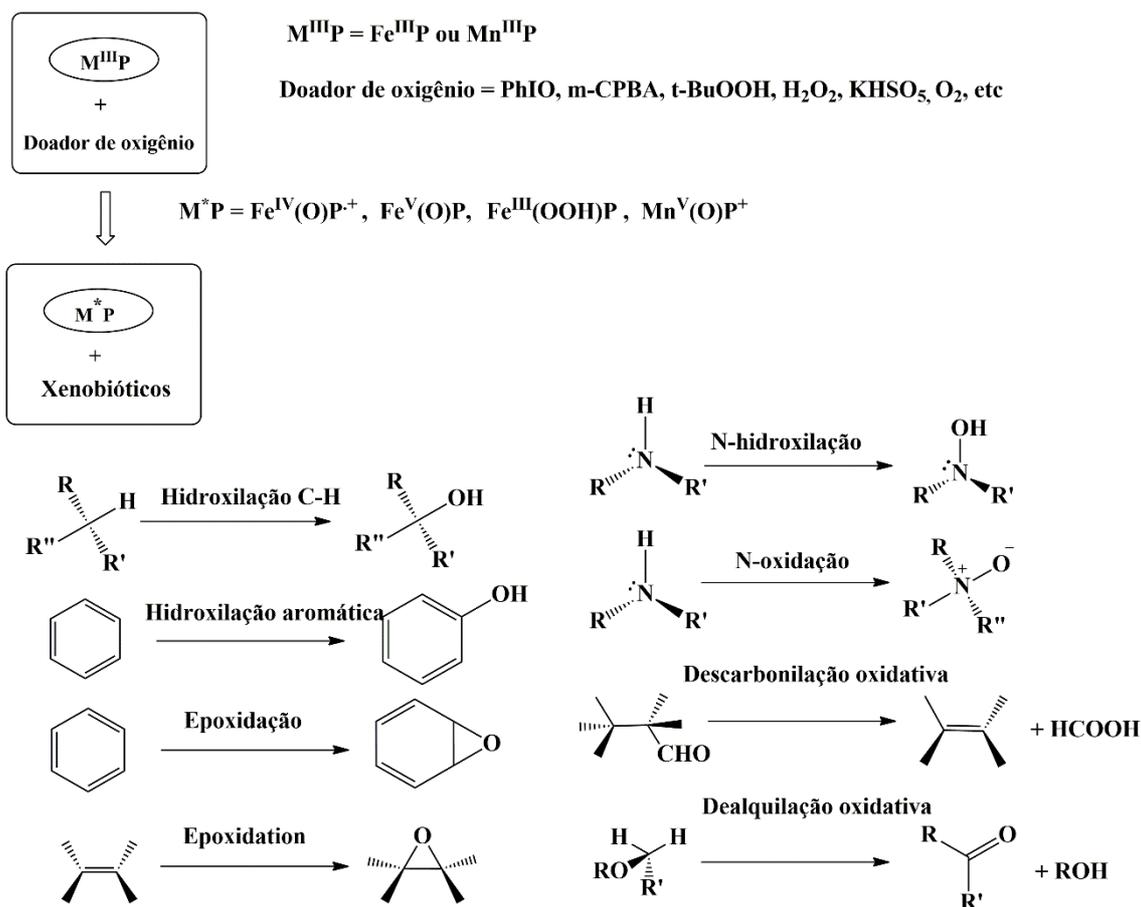
A família de enzimas do citocromo P450 desempenha dentre várias funções a biotransformação de moléculas exógenas[1] que são em grande parte lipofílicas, processo denominado metabolismo de xenobióticos (ex: produtos naturais, fármacos, pesticidas, tensoativos, solventes, fragrâncias, produtos farmacêuticos, etc.)[2], com a finalidade de tornar essas moléculas mais hidrofílicas e facilitar sua excreção do organismo. As principais enzimas P450 responsáveis pelo metabolismo de xenobióticos são: 1A1, 1A2, 1B1, 2A6, 2A13, 2B6, 2C8, 2C9, 2C18, 2C19, 2D6, 2E1, 2F1, 3A4, 3A5, 3A7.

A história do metabolismo de xenobióticos nasceu em 1841 com a descoberta da biotransformação do ácido benzóico em ácido hipúrico.[3] A grande maioria das rotas das reações foram descobertas ainda no século 19, e o grande acúmulo de conhecimento sobre o metabolismo e o papel de algumas enzimas se deu até metade do século 20. Na segunda metade do século 20 ocorreu o amadurecimento desta área, com a dedução de generalizações e regras, que serviram como guia para o contínuo progresso da área, com implantação de metodologias, resultados e conceitos.[4] Um dos desafios dessa área é a identificação de metabólitos produzidos nas reações de biotransformação desses xenobióticos, os caminhos pelos quais são formados e os possíveis intermediários. O isolamento de metabólitos das reações e sua síntese são essenciais para estudos farmacocinéticos, farmacodinâmicos e de toxicidade.[5] Estes estudos servem para o desenvolvimento de novos fármacos, ou para a identificação de contaminantes perigosos à vida dos seres vivos e ao funcionamento dos ecossistemas.

O impacto dos xenobióticos em todo o ciclo urbano da água tem uma crescente preocupação nos dias de hoje, pois se estima que 70 000 xenobióticos possam ser potencialmente perigosos para humanos e/ou ecossistemas.[6] Destacamos a poluição das águas urbanas por fármacos e/ou pesticidas que não podem ser negligenciadas, pois este é um problema decorrente das descargas hospitalares[7-10], bem como da agricultura em geral [11], que levam à contaminação das fontes de água potável. Uma visão geral sobre esse problema é tratada na literatura, que contém várias referências sobre as estratégias para evitar esta situação, incluindo as prescrições da Organização Mundial da Saúde (OMS).[12] Em vista disso, o uso de modelos biomiméticos como

metaloportirinas são uma ferramenta poderosa para auxiliar os estudos de metabolismo, bem como para obter metabólitos em quantidades preparativas desses potenciais contaminantes para ensaios de toxicidade.[13, 14] A Figura 1 mostra reações catalisadas de xenobióticos por metaloportirinas e algumas espécies doadoras de oxigênio.

Figura 1: Reações envolvendo a oxidação de xenobióticos por ferro(III) e manganês(III) porfirinas, usando algumas espécies doadoras de oxigênio.

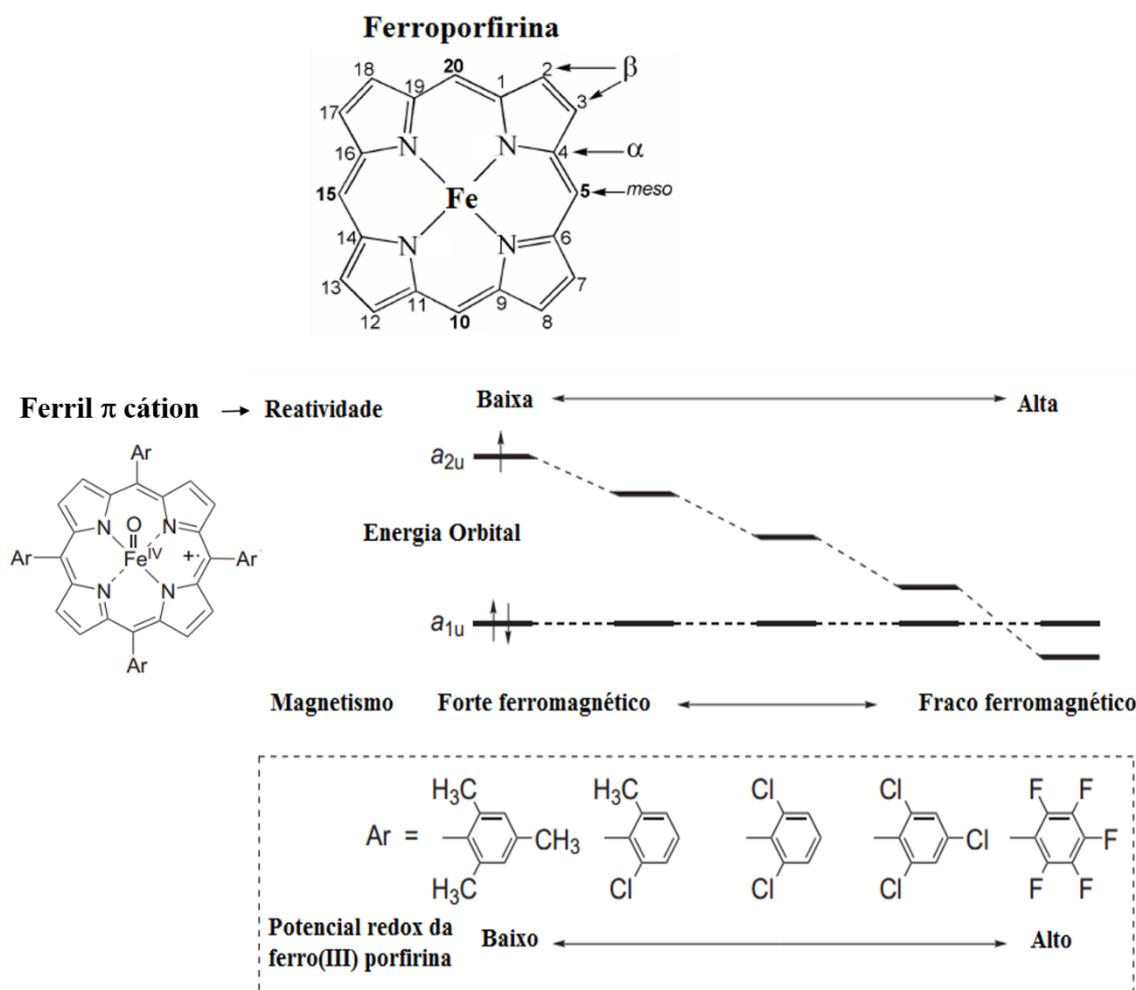


Fonte: Zanatta et al.[13]

Metaloporfirinas como modelos biomiméticos das enzimas P450 na oxidação de xenobióticos

As metaloporfirinas sintéticas podem atuar como sistema modelo, mimetizando o papel das enzimas em reações de oxidação de xenobióticos.[15] A reatividade dos centros porfirínicos depende dos grupos substituintes periféricos que estão ligados nas α - β -meso-posições, onde a Figura 2 ilustra a variação de reatividade da espécie intermediária ferril π cátion $[Fe^{IV}(O)P]^+$, com as mudanças de alguns grupos substituintes periféricos.

Figura 2: Representação das α - β -meso-posições em uma ferroporfirina, bem como a reatividade da espécie intermediária ferril π cation $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}]^+$ em função de mesoaril substituintes periféricos.



Fonte: Adaptado de H. Fujii.[16]

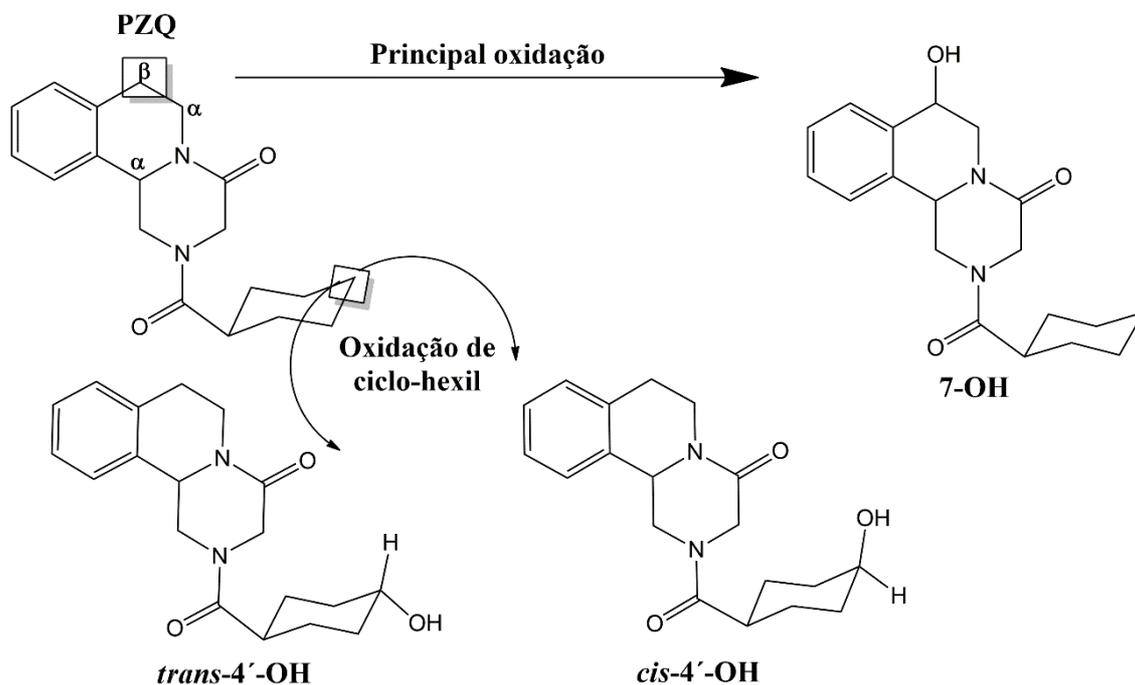
Podemos citar exemplos das metaloporfirinas como modelos biomiméticos na oxidação de alguns fármacos. A oxidação do praziquantel (PZQ), um agente anti-helmíntico por metaloporfirinas foi investigada por Melo et al.[17] e os resultados comparados à dos ensaios *in vitro* e *in vivo*. Nestes estudos com modelos biomiméticos a oxidação de PZQ foi realizada por iodosilbenzeno (PhIO) catalisada por várias ferro e manganês porfirinas. As taxas de conversão variaram entre 26 e 77% em solventes orgânicos e nenhum produto foi detectado na ausência dos catalisadores. Foi observado que a seletividade para determinado produto foi dependente dos meso-aril substituintes dos anéis porfirínicos. A oxidação ocorreu principalmente na posição β dos grupos amida e ciclo-hexil do PZQ (Figura 3). A oxidação na posição β , em um local

especialmente menos impedido, foi favorecida, formando o metabólito 7-hidroxi-piraziquantel (7-OH) como o principal produto. A ferroporfirina $[\text{Fe}(\text{T}_2\text{TFMPP})]\text{Cl}$ apresentou o melhor rendimento (64%), enquanto que ($[\text{Fe}(\text{TMP})]\text{Cl}$, $[\text{Fe}(\text{T}_2\text{NPCl}_8\text{P})]\text{Cl}$ e $[\text{Fe}(\text{TPFPP})]\text{Cl}$) foram menos seletivas, formando além de 7-OH os metabólitos di- e tri-hidroxi-piraziquantel. Em contraste aos resultados obtidos com metaloporfirinas, estudos *in vitro* e *in vivo* mostraram que os principais metabólitos de PZQ resultaram da oxidação dos grupos ciclo-hexil, resultando nos metabólitos trans-4'-OH e cis-4'-OH. Já nos resultados obtidos por Melo et. al[17], as únicas metaloporfirinas que formaram os metabólitos trans-4'-OH e cis-4'-OH em quantidades mínimas foram a $[\text{Fe}(\text{TPFPP})]\text{Cl}$ (2 e 9%, respectivamente) e $[\text{Fe}(\text{T}_2\text{NPCl}_8\text{P})]\text{Cl}$ (5 e 2%, respectivamente). Estes resultados sugerem que algumas posições no PZQ restringem o acesso do intermediário catalítico $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}]^{*+}$ nos modelos biomiméticos. Contrariamente, o que ocorre nas enzimas P-450, é que a especificidade das reações é controlada pelos resíduos de aminoácidos das proteínas, que determinam a conformação das espécies intermediárias e a aproximação dos substratos.[18] Este exemplo demonstra claramente que em substratos mais complexos é mais difícil obter uma estereoseletividade biomimética, pois os sistemas modelo devem ter uma conformação geométrica adequada para que a oxidação do substrato seja mimetizada. Este ainda é o principal desafio na área de catálise biomimética de xenobióticos.

Em outro estudo, Spasojevic et al. [19] relataram um caso interessante da oxidação de ciclofosfamida (CP), um fármaco utilizado para combater o câncer, onde o modelo biomimético apresentou atividade (4,6 %) semelhante ou maior que às das enzimas P450 (2,4 %), na produção do metabólito 4-hidroxiciclofosfamida (4-OHCP). Os experimentos que apresentaram os melhores resultados utilizaram a porfirina solúvel em água FeTDFPPS, e foram conduzidos em condições aeróbicas (0,26 mM O_2), pH 5,5 e ácido ascórbico.

Outra forma de modular a reatividade das metaloporfirinas é pela adição de um ligante que coordene na posição axial do centro porfirínico. Um exemplo foi relatado por Chapman et al. [20], que estudaram a oxidação de fenacetina, metacetina e acetanilida (pró-fármacos) por m-CPBA com ênfase no papel dos ligantes axiais nitrogenados e tiolados na reatividade das ferroporfirinas ($[\text{Fe}(\text{TDFPP})]\text{Cl}$, $[\text{Fe}(\text{TDCPP})]\text{Cl}$ e $[\text{Fe}(\text{TDCPP}\beta\text{Br}_8)]\text{Cl}$). Foram testados nove ligantes axiais e os autores observaram variações nas conversões e seletividades dependendo do tamanho, do pKa (2,8-11,2) e da natureza dos ligantes axiais.

Figura 3: Possíveis rotas na oxidação de PZQ por metaloporfirinas e PhIO.



Fonte: Zanatta et al.[13] Adaptado de Melo et al. [17]

Como último exemplo na oxidação de fármacos, destacamos as oxidações biomiméticas da clozapina, a ticlopidina e o citalopram, que foram realizadas utilizando um kit de catalisador biomimético comercial baseado em metaloporfirinas (HepatoChem Inc., Beverly, EUA), na presença de glutathione como espécie que reage (*trapping*) com metabólitos produzidos na fase I.[21] Por exemplo, nas incubações de clozapina com os reagentes dos Kits foram identificadas quatro metabólitos conjugados de glutathione, em comparação com os seis metabólitos conjugados de glutathione identificados com incubação de S9 (amostras de fígado humano). Isso mostra que o uso de metaloporfirinas é uma boa alternativa para a produção de metabólitos de fase I capturados por S-glutathione. Esses experimentos também se mostraram viáveis por serem de fácil purificação e fornecerem quantidades em escala preparativa para posterior identificação por espectroscopia de RMN ^{13}C e ^1H , por exemplo, e ensaios toxicológicos.

Se por um lado, os modelos biomiméticos podem ser utilizados para obtenção de metabólitos em escala preparativa, a utilização de metaloporfirinas em escala industrial ainda está um pouco distante, embora reações com oxigênio molecular em altas pressões já tenham sido testadas em planta piloto na oxidação de hidrocarbonetos,

apresentando TON na ordem de 308 800.[22] Uma das formas para tentar viabilizar estas reações é a imobilização das metaloporfirinas em matrizes sólidas, afim de recuperar facilmente os materiais, isolar e prevenir a degradação dos sítios catalíticos. Os valores geralmente aceitos para aplicações de catalisadores em escala industrial são da ordem de TON ($\geq 10^6$) e TOF (10^{-2} a 10^2 s⁻¹).[23]

A.2 - Materiais mesoporosos em catálise heterogênea

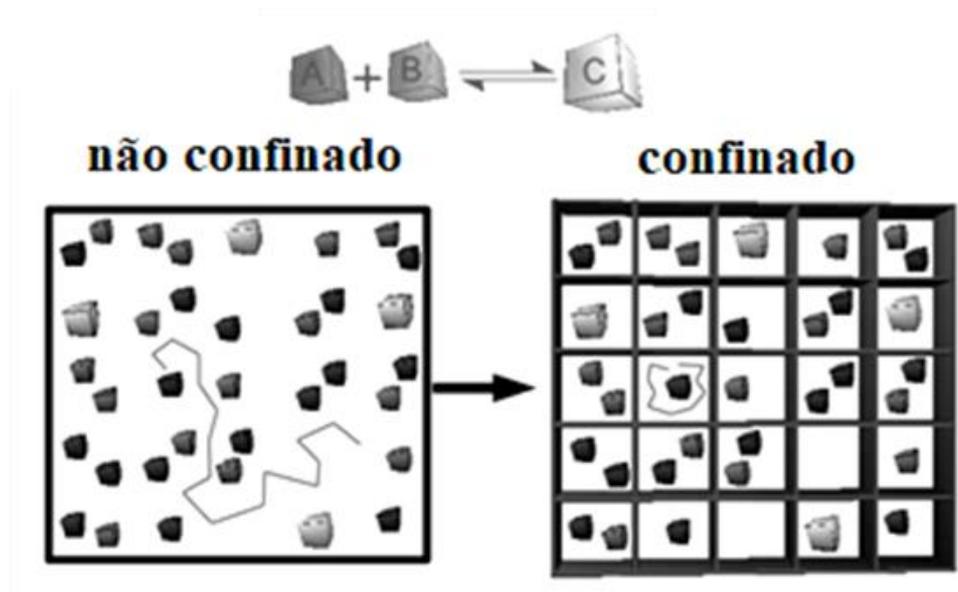
Uma característica desejável em catálise heterogênea é de que os sítios catalíticos sejam acessíveis aos reagentes. Neste sentido, quando são utilizadas matrizes amorfas porosas, sua desorganização estrutural dificulta os processos difusionais internos, ou seja, limita em alguma extensão o contato de reagentes com sítios catalíticos que possam estar localizados em poros internos da estrutura, de difícil acesso. Por isso a catálise heterogênea utilizando estas matrizes amorfas está geralmente relacionada à catálise em superfície. A necessidade de novos materiais principalmente à base de sílica, passa pelo desenvolvimento da organização estrutural, onde esses novos materiais apresentam um arranjo periódico dos seus poros. Tendo em vista o fato de que a adsorção e a catálise provavelmente ocorrem no interior dos poros de um sólido, é natural pensar que poros maiores e uniformes possam oferecer uma acessibilidade aos sítios ativos, bem como um espaço ideal para a reação.[24, 25]

Caso estes materiais apresentem tamanho de poros entre 2 e 50 nm (nanoporos) são denominados materiais mesoporosos segundo recomendação da IUPAC [26], também denominados de materiais mesoestruturados, ou materiais mesoporosos ordenados. Neste contexto é que se torna interessante explorar o perfil dos materiais mesoporosos ordenados em catálise, pois geralmente a maior parte da sua área superficial corresponde a poros organizados, e somente as paredes das mesoestruturas é que são amorfas. Além dessas propriedades texturais diferenciadas (grandes áreas superficiais, volume e tamanho de poros), surgem também novos efeitos nos materiais mesoestruturados, devido aos sítios localizados em nanoporos ditos efeitos de confinamento.[27-30] Tais efeitos estão atrelados a vários fatores, como: simetria dos poros, tamanho dos nanoporos, polaridade superficial e fenômenos difusivos, que tornam complexos os fenômenos envolvidos nas catálises que utilizam estes materiais

com poros organizados. A Figura 4 ilustra o efeito de confinamento em um material com nanoporos em relação a um material com poros desorganizados.[31]

Esta tese visa à compreensão desses fatores, que são essenciais para o desenvolvimento de catalisadores industriais, embora a utilização de metaloporfirinas em catálise ainda seja uma realidade mais acadêmica que industrial. A seletividade e a eficiência de reações biomiméticas para alguns hidrocarbonetos são úteis para estudar a influência das propriedades texturais desses materiais em reações catalíticas.[32-35] Uma vez compreendida as propriedades das matrizes mesoporosas pode-se posteriormente extrapolar os conhecimentos para outros sistemas catalíticos, como por exemplo em reações de formação de ligações C-C, com complexos de Ru (Grubbs) para reações de metátese[36] ou porfirinas/complexos de Pd para reações de acoplamento-cruzado[37], que também possuem grande interesse industrial.

Figura 4: Reação em espaço confinado (poros ordenados) e não confinados. A linha cinza indica o caminho randômico potencial das reações para cada sistema.



Fonte: S. Polarz e A. Kuschel.[31]

A.3 - Mecanismos de formação dos materiais mesoestruturados

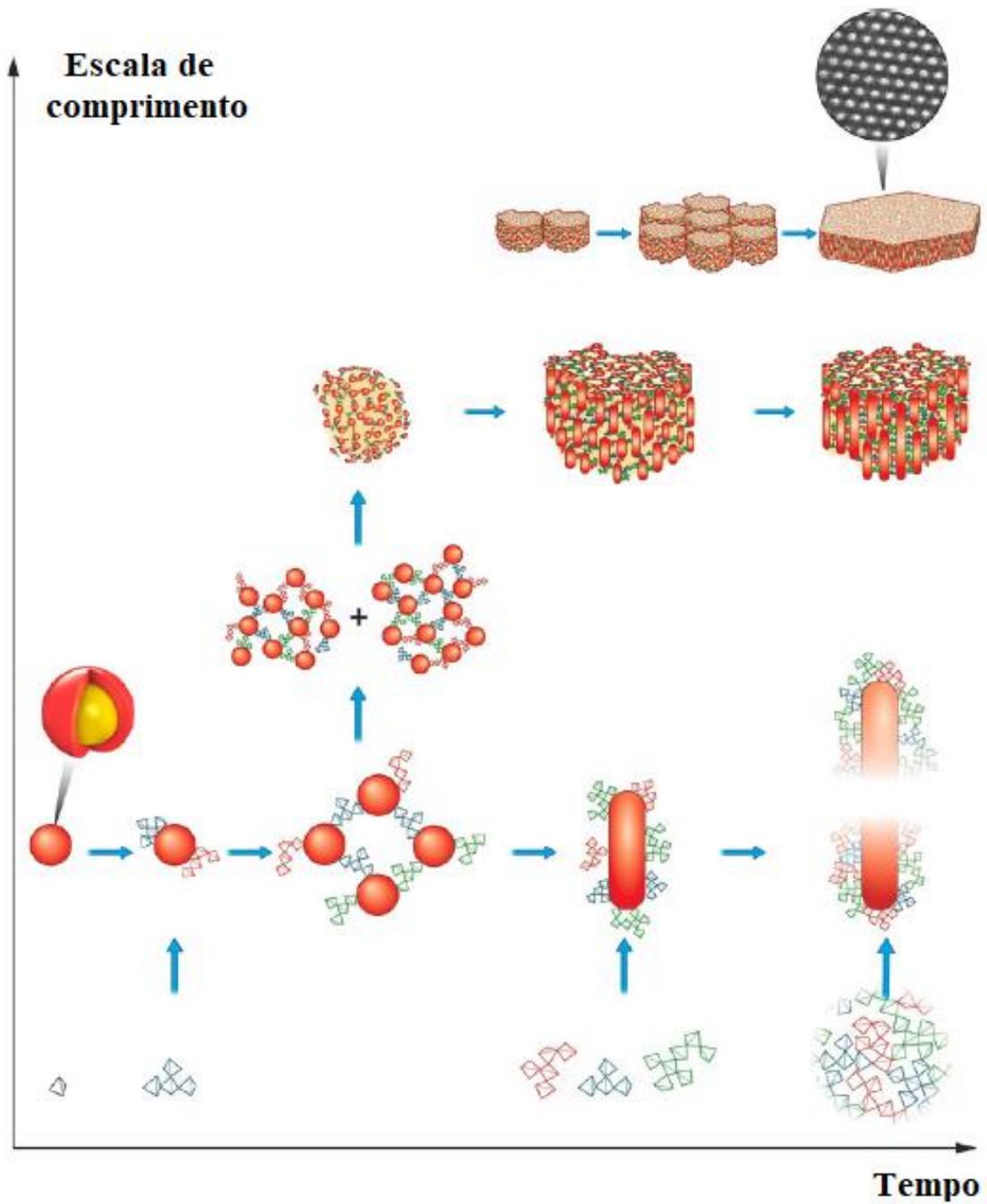
Estas estruturas mesoporosas ordenadas são formadas através da hidrólise-condensação de espécies precursoras de sílica (TEOS, TMOS) em torno de moldes de agregados micelares coloidais; formados pela auto-organização de moléculas anfifílicas, onde podemos citar os copolímeros em bloco, aminas alifáticas ou tensoativos

iônicos.[38] Um exemplo de copolímero em blocos muito estudados como agregados micelares para produção de materiais mesoporosos são os do tipo $(EO)_n(PO)_m(EO)_n$ – EO = polietilenoglicol, PO = polipropilenoglicol; como o Pluronic[®] P123 $((EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20})$ e Pluronic[®] o F127 $((EO)_{106}(PO)_{70}(EO)_{106})$. O efeito da composição dos copolímeros blocos nos processos termodinâmicos de formação das micelas pode ser encontrado na revisão de Alexandridis e Hatton.[39]

Um mecanismo de formação bem estudado é o da SBA-15, em que inicialmente foi investigado por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) *in situ* em combinação com modulação de envelope de spin-eco eletrônico (ESEEM). Nestes estudos foi dado ênfase nas interações PEO-sílica e no início da formação dos microporos, através do monitoramento de centros paramagnéticos (sondas de spin). Para tal foram introduzidos copolímeros em bloco do tipo Pluronic L62 $(EO_6PO_{30}EO_6)$ marcados com grupos nitróxidos (L62-NO). Através desses monitoramentos foi possível comprovar que grande parte das cadeias de PEO localizam-se nos microporos antes do tratamento térmico e que varia a extensão das cadeias de PEO nos microporos dependendo da temperatura e da razão Si/P123 utilizada.[40]

Na sequência o mecanismo da SBA-15 foi investigado por espalhamento de raio X resolvido no tempo *in situ*, onde foi possível observar a formação inicial da fase hexagonal das micelas seguido do sua auto-organização em agregados micelares cilíndricos, mantidos por interações fracas. Ao passar do tempo de síntese a estrutura cilíndrica vai dando origem às espécies de silicato mais densas, com a respectiva diminuição do parâmetro de rede (a_0), devido à condensação da estrutura. A fração volumétrica da estrutura hexagonal cresce gradativamente até 2 h de reação, enquanto o núcleo de PPO permanece praticamente constante.[41] Estes estudos corroboram o mecanismo que foi explorado por ¹H RMN e MET *in situ*, onde foi observado a formação inicial de flocos de micelas esféricas que evoluem para cilíndricas hexagonalmente compactadas. A agregação micelar pode ser investigada pelos sinais de ¹H RMN (~ 0,6 ppm) dos grupos metil do PPO, que se tornaram alargados em função do tempo. Isto levou à conclusão de que a sílica polimérica adsorve uma camada de PEO das micelas, o que induz a formação a transformação de agregados esféricos para cilíndrico.[42] Estes são alguns exemplos de estudos que levaram a propostas mais sólidas do mecanismo de formação da SBA-15, onde cada evento do processo é mostrado na Figura 5.

Figura 5: Etapas para formação de partículas mesoporosas da sílica SBA-15.



Fonte: V. Alfredsson and H. Wennerström. [43]

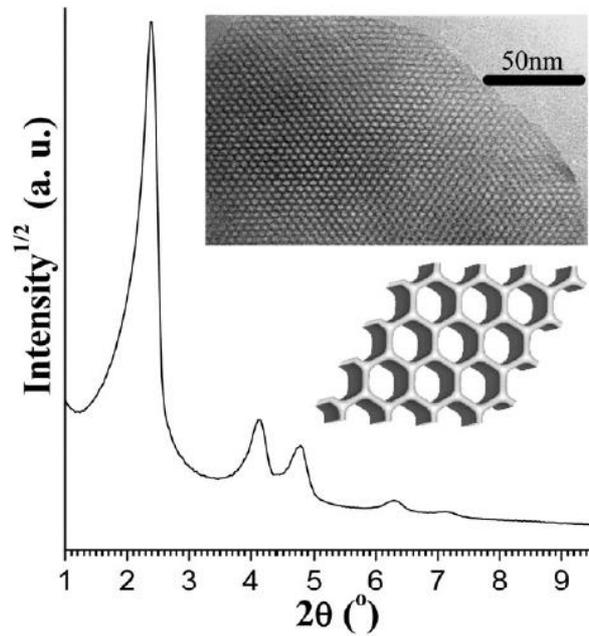
De forma geral, os tetraedros representam unidade SiO_4 , e as micelas de Pluronic são as esferas e cilindros vermelhos.[43] Com o desenvolvimento do processo a sílica polimeriza a partir dos oligômeros $\text{Si}(\text{OH})_4$, para polímeros que se conectam até formar a estrutura. Simultaneamente ocorre a evolução de micelas esféricas que se conectam formando micelas cilíndricas. A partir dessa etapa o sistema se auto-organiza, começando a agregar micelas cilíndricas com partículas inorgânicas sendo formadas em sua superfície até formar pequenos flocos (isotrópicos). No decorrer do processo esses pequenos flocos continuam se agregando com flocos maiores até formar as partículas primárias (anisotrópicas). A finalização do mecanismo ocorre quando sete desses flocos anisotrópicos se juntam para formar a partícula final.

A.4 - Estruturas dos materiais mesoporosos ordenados

Os materiais mesoporosos ordenados podem ser produzidos após extração dos agregados micelares ao final da síntese por calcinação ou extração química. As mesoestruturas são ordenadas de longo alcance (2-50 nm), o que resulta em picos de difração bem resolvidos nos padrões DRX em baixos ângulos ($2\theta = 2 - 10^\circ$), enquanto as estruturas inorgânicas (paredes dos poros) são amorfas, apresentando um halo de difração nos padrões DRX ($2\theta = 20 - 25^\circ$).[44] A Figura 6 ilustra um padrão de DRX e a microscopia eletrônica de transmissão (MET), de uma típica amostra mesoporosa com simetria de poros $p6mm$.

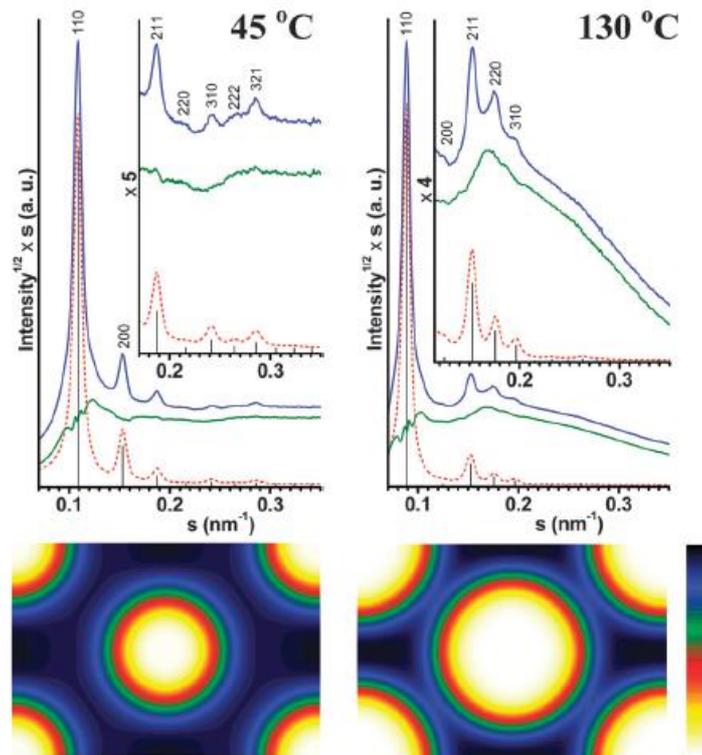
Na Figura 7 são mostrados padrões de SAXS da SBA-16, que são materiais mesoestruturados de sílica com simetria cúbica de poros $\text{Im}\bar{3}m$, bem como a variação nos tamanhos de diâmetro de poros do material sintetizado com tratamento hidrotérmico à 45°C e 130°C . As figuras também exibem os padrões das estruturas calculadas (tracejado vermelho) e a distribuição de densidade eletrônica nessas estruturas.

Figura 6: Padrão de DRX e micrografias de MET de uma típica amostra mesoporosa com simetria de poros p6mm.



Fonte: Leonid A. Solovyov [45].

Figura 7: Padrão de DRX (observado- linha azul, calculado-linha tracejada vermelha, diferença- linha verde) e as seções de distribuição de densidade para a sílica SBA-16 calcinada, tratada via hidrotérmica a 45 °C e 130 °C.



Fonte: Kleitz et al. [46].

A.5 - Catálise de metaloporfirinas com materiais mesoporosos

Existem relativamente poucos trabalhos nesta área, que exploram metaloporfirinas imobilizadas em materiais mesoporosos como catalisadores, sendo que a maioria dos trabalhos foram relatados nos últimos cinco anos, e envolvem as matrizes: SBA-16 [47] SBA-15 [32, 48-50], sílica hexagonal mesoporosa (HSM) [35], esfera oca mesoporosa [51, 52], MCM-48 [53], MCM-41[54-58] e compósitos mesoporosos magnéticos.[33, 34, 59] A maioria dos trabalhos aplica os catalisadores preparados na oxidação de hidrocarbonetos, mas poucos trabalhos exploram e relacionam as propriedades de adsorção e difusão dos catalisadores com os resultados catalíticos.[60] Parte disso acontece por causa das complexidades das matrizes, que ainda exigem estudos para completa elucidação das suas mesoestruturas e propriedades texturais.[61] Outro ponto pouco explorado, é a comparação direta de vários materiais mesoporosos submetidos às mesmas reações catalíticas em fase líquida (substrato, solvente, proporções molares dos reagentes, etc), para que possam ser comparáveis seus resultados, em termos difusivos por exemplo. Os fenômenos difusivos em nanoporos estão sendo estudados por vários pesquisadores, com recentes avanços nas técnicas de acompanhamento dos processos difusivos, mas certamente ainda há muitos desafios a serem vencidos nesta área.[62, 63] Por fim, a aplicação desses sistemas heterogêneos na catálise de xenobióticos também é um ponto pouco explorado, sendo geralmente realizado em estudos de catálise homogênea, como relatados no início da introdução. Baseado nestes pontos citados é que foi elaborada esta tese.

B – OBJETIVOS

B.1 - Objetivo geral

O objetivo deste estudo foi identificar o papel da polaridade superficial, e de fenômenos difusivos em catalisadores de metaloporfirinas imobilizadas sílicas mesoestruturadas, aplicados na oxidação de hidrocarbonetos e herbicidas triazinas.

B.2 - Objetivos específicos

1- Caracterizar a mudança de polaridade superficial nos catalisadores (FeP-APSBA e FeP-APSBA-TMS), que são constituídos de cloreto de 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)porfirinato de ferro(III) (FeP), imobilizada em matrizes de aminopropilsílica mesoestruturada do tipo SBA-15, formando o catalisador FeP-APSBA. O outro catalisador é derivado deste primeiro, preparado após processo de substituição parcial dos grupos silanóis $-(Si-OH)_n$ por grupos trimetilsilil $-Si-(CH_3)_3$, formando espécies do tipo $-Si-O-Si-(CH_3)_3$ na superfície do catalisador denominado FeP-APSBA-TMS. Avaliar as oxidações do (Z)-ciclo-octeno e ciclo-hexano pelos catalisadores preparados utilizando iodossilbenzeno (PhIO) como espécie doadora de oxigênio, a fim de identificar o papel das superfícies em cada mecanismo.

2 - Sintetizar e caracterizar matrizes mesoestruturadas de sílica com simetria de poros cúbicas ($Im\bar{3}m$, $Fm\bar{3}m$ e $Ia\bar{3}d$) e hexagonais ($P6mm$), utilizando como moléculas molde os copolímeros Pluronic[®] F127, Pluronic[®] P123 e o tensoativo iônico CTAB. Utilizar estas matrizes modificadas com grupos aminopropil para imobilizar a FeP. Avaliar a oxidação do (Z)-ciclo-octeno e ciclo-hexano pelos catalisadores preparados utilizando PhIO, a fim de identificar diferenças nos transportes de massa das reações e a máxima atividade catalítica dos catalisadores com suas propriedades texturais.

3 - Sintetizar e caracterizar matrizes mesoporosas de aminopropilsílica do tipo SBA-15 com poros expandidos, esferas ocas e uma matriz com baixa estruturação mesoporosa para imobilizar cloreto de 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)porfirinato de manganês(III) (MnP). Avaliar a atividade catalítica dos materiais preparados primeiramente na oxidação de hidrocarbonetos e posteriormente na oxidação de herbicidas s-triazinas (terbutilazina, atrazina, simazina, terbutrina, ametrina e prometrina) utilizando PhIO. Relacionar as propriedades morfológicas e texturais com os comportamentos catalíticos.

**CAPÍTULO I: OXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POR FERROPORFIRINAS
IMOBILIZADAS EM MATRIZ SBA-15: EFEITO DA SUPERFÍCIE**

I.1 – INTRODUÇÃO

O primeiro aspecto abordado nesta tese será sobre a influência da natureza hidrofílica/hidrofóbica dos poros da SBA-15 e seu efeito no processo de adsorção, fazendo uso da ciência de superfícies, que auxilia a compreensão da cinética e dos mecanismos envolvidos na catálise heterogênea.[64, 65] Para tal utilizamos a técnica de modificação superficial pós-síntese, que permite a adaptação das propriedades dos materiais mesoestruturados preservando sua estrutura inicial[66], como por exemplo, modificação das propriedades de adsorção e molhagem da superfície [67, 68], mudanças de polaridade, passando de superfícies hidrofílicas para superfícies superhidrofóbicas, que influenciam suas propriedades de adesão.[69]

A natureza hidrofóbica da superfície dos poros, a princípio, facilitaria a adsorção de compostos orgânicos apolares ou pouco polares.[70] Tendo em vista que a primeira etapa de uma catálise heterogênea é a adsorção dos reagentes na superfície do catalisador[23], iniciamos este trabalho com esta hipótese, modificando a superfície da sílica de modo que se tornasse menos hidrofílica, a fim de favorecer a adsorção das moléculas menos polares como os hidrocarbonetos e melhorar as propriedades catalíticas dos materiais. Entretanto as moléculas que atuam como doadoras de oxigênio são geralmente polares, sendo favorecida a sua adsorção em superfícies polares. Estas questões foram exploradas inicialmente na dissertação de mestrado intitulada “Síntese e caracterização de metaloporfirinas imobilizadas em SBA-15 como catalisadores biomiméticos na oxidação de hidrocarbonetos”, defendida no ano de 2014.[71] Entretanto, devido à complexidade da questão e na ocasião os resultados catalíticos não explicaram os comportamentos diferenciados dos materiais. Para resolver a questão foram selecionados dois sistemas dentre seis sintetizados para melhor caracterizar, buscar novas condições de catálise e compreender os fenômenos superficiais estudados.

Neste sentido, os dois sistemas abordados foram FeP-APSBA-15 e FeP-APSBA-TMS, que consistem em ferroporfirinas (cloreto de 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)porfirinato de ferro(III)) imobilizadas em aminopropilsilicas, sendo que a matriz é a SBA-15. Este primeiro catalisador, FeP-APSBA-15 é formado pela FeP imobilizada em SBA15 modificada com grupos aminopropil. Já o outro catalisador foi obtido a partir da reação do FeP-APSBA-15 com 1,1,1,3,3,3-hematildisilazano, que tem a finalidade de reagir com grupos silanóis (Si-OH) remanescentes, formando grupos trimetilsilil (Si-(CH₃)₃) na superfície, passivando a

mesma. Estes sistemas foram caracterizados na dissertação de mestrado por análises térmicas (TG/DTA) espectroscopia de absorção de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis (DRS), adsorção e dessorção de N₂ e energia livre de superfície. Além disso, foram realizados estudos catalíticos preliminares de hidrocarbonetos, mas que, as condições não permitiram esclarecer os fenômenos superficiais envolvidos.

Dessa forma, este assunto foi retomado nesta tese, na qual são exploradas caracterizações adicionais de DRS para avaliar o efeito de empilhamento π dos anéis porfirínicos, de FTIR para confirmar a natureza covalente das FePs em aminopropilsilicas, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ²⁹Si CP-MAS no estado sólido para caracterizar diferentes grupos de silício nos materiais e confirmar a efetividade da reação com HMDS, espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) para confirmar a simetria hexagonal dos materiais, espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) para quantificar de forma mais precisa a quantidade de FeP presente nos materiais, e tratamentos matemáticos pelo método a_s-plot das isotermas de adsorção e dessorção de N₂, a partir dos quais foi possível determinar as propriedades texturais (áreas e volumes) de poros primários e secundários dos materiais. Serão apresentados também resultados catalíticos na oxidação de hidrocarbonetos, que permitiram chegar a uma conclusão dos efeitos superficiais envolvidos.

A complementação dos resultados do mestrado com a primeira parte do doutorado resultou na publicação do trabalho intitulado: “Hydrocarbon oxidation by iron-porphyrin immobilized on SBA-15 as biomimetic catalyst: role of silica surface”, publicado no ano de 2016.[32]

I.1.1- Espalhamento de raios X a baixo ângulo

A técnica de SAXS será de grande utilidade neste capítulo, sendo a principal técnica utilizada para comprovar a simetria de poros dos materiais mesoporosos sintetizados. Por este motivo será descrito um resumo da técnica.

Em um experimento típico de SAXS um feixe de raios X com radiação colimada e comprimento de onda λ (aproximadamente 1 Å) colide com uma fina espessura (geralmente milímetros) da amostra sólida ou em solução. A radiação ao passar através da amostra pode ser transmitida, absorvida ou espalhada (elasticamente ou inelasticamente). A intensidade de espalhamento $I(q)$, em função do ângulo espalhado é

medida relativamente ao ângulo incidente utilizando um detector como uma câmara de CCD (*charge-couple device*). Na sequência a intensidade do espalhamento sem a amostra; relativa ao espalhamento de fundo; é subtraída do espalhamento da amostra e por fim normalizada em relação à radiação transmitida da amostra.[72, 73]

A integração é definida como a subtração de vetores de onda, onde \vec{q}_{hkl} , representado geralmente por “ q_{hkl} ” representa o comprimento do vetor de espalhamento ($\vec{q}_{hkl} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}$), introduzido ao calcular a diferença de fase de dois sistemas eletrônicos. O resultado é a média da subtração dos vetores incidente \vec{k} e espalhado \vec{k}' da radiação, conforme equação abaixo:

$$[\vec{q}] = [\vec{k} - \vec{k}'] = \frac{4\pi \text{sen}(\theta/2)}{\lambda}$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e 2θ o ângulo de espalhamento.

A organização de longo alcance (1-50 nm) dos sistemas mesoporosos e sistemas de cristais líquidos resultam em picos intensos, que podem ser observados através de gráficos de $I(q)$ em função de q , e podem ser utilizados para identificar as fases estruturadas (grupo espacial cristalográfico) bem como as dimensões da célula unitária. Os picos observados na técnica de SAXS são precisamente análogos aos picos de difração de Bragg medidos para sistemas cristalinos; utilizando difração de raios-X. No entanto, as posições dos picos encontrados para os sistemas derivados de líquidos cristalinos ocorrem em valores mais baixos de q devido aos seus baixos ângulos de espalhamento, com dimensões nanométricas típicas. Outro fenômeno que ocorre no espalhamento de raios-X é o espalhamento de Debye (difuso), que embora seja menos intenso que difração de Bragg, sendo geralmente desprezado na contribuição do espalhamento simétrico, pode ser utilizada para explorar a parte desordenada do sistema. Um exemplo disto foi a aplicação do espalhamento de Debye para estudar o preenchimento dos poros localizados nas paredes amorfas da SBA-15 por solventes orgânicos.[74]

São necessários pelo menos três picos de Bragg para se determinar de forma inequívoca o grupo espacial, marcando-se a posição dos picos e seus índices de Miller (h,k,l) permitidos. A razão entre os espaçamentos q dos picos com relação ao pico mais intenso resulta em uma sequência de números típicos de cada fase. Por exemplo,

Fase de simetria lamelar: 1, 2, 3, 4, 5, ...

Fase de simetria cúbica: 1, $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$, 2, $\sqrt{5}$, ...

Fase de simetria hexagonal: 1, $\sqrt{3}$, 2, $\sqrt{7}$, 3, ...

Os espaçamentos entre os planos espalhados d podem ser calculados através da relação $d = (2\pi)/q$, onde q é o comprimento do vetor de espalhamento.

Enquanto os parâmetros médios de rede a_0 podem ser calculados, como por exemplo, $a_0 = \sqrt{6}d_{211}$ para sistemas cúbicos de simetria ($Ia\bar{3}d$) e como $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ para os sistemas hexagonais de simetria ($P6mm$).

I.2 - PARTE EXPERIMENTAL

I.2.1 - Preparação do catalisador FeP-APSBA E FeP-APSBA-TMS

A descrição experimental, desde a síntese da SBA-15, sua modificação com aminopropil e imobilização da FeP para resultar no catalisador FeP-APSBA, bem como a reação de passivação com HMDS para resultar no catalisador FeP-APSBA-TMS, estão descritas na dissertação de mestrado.

I.2.2 – Procedimentos para análises de espectrometria de absorção atômica com chama dos catalisadores e espectroscopia de absorção de infravermelho de fragmentos FeP-aminopropilsilil

Os únicos procedimentos experimentais não relatada anteriormente foram a preparação da amostra FeP-APSBA para análise de Fe por F AAS e a preparação dos fragmentos de aminopropil ligados à FeP para ser analisada por FTIR.

Sendo assim, a amostra FeP-APSBA foi utilizada para determinação da concentração de Fe por grama de APSBA (m/m) por espectrometria de absorção atômica. Para a preparação da amostra, dissolveram-se 10 mg do pó de FeP-APSBA via digestão ácida (6 mL de HNO_3 (65%), 1 mL de H_2O_2 (30%) e 3 mL de HF (48%)) por aquecimento por microondas durante 15 min na condição de $T = 180$ °C, $P = 30$ bar, com rampa de 20 min a partir da temperatura ambiente. Neste método de análise foi determinado a razão de $1,3 \times 10^{-5}$ mol FeP g^{-1} de APSBA.

A análise dos fragmentos de aminopropilsilil ligados à FeP, foi adaptada de Battioni et al.[75] Cerca de 250 mg do material FeP-APSBA foram dissolvidos em 5

mL de HF (48 %), com temperatura ambiente e 1 h de agitação mecânica em um agitador tipo Vortex. Após este período foram adicionados 4 mL de clorofórmio, sendo nítida a extração dos fragmentos porfirínicos pela forte coloração da fase orgânica, que foi coletada e separada em uma centrífuga para eppendorf. Finalmente, a fase orgânica foi gotejada sobre uma pastilha de KBr até formar um filme sobre a pastilha, que após evaporação do solvente foram medidas em um espectrômetro de infra-vermelho. A comparação do espectro destes fragmentos foi feita através da sobreposição do espectro de FTIR da amostra FeP pura (1 mg) dissolvida em clorofórmio (0,5 mL) gotejada em KBr.

I.2.3 - Estudos oxidativos com hidrocarbonetos

As reações de epoxidação de (Z)-ciclo-octeno foram realizadas em tolueno/acetonitrila (7:1, v/v) em uma razão molar de FeP/PhIO de 1/100 ($2,5 \times 10^{-7}$ / $2,5 \times 10^{-5}$ mol/mol) considerando a quantidade de FeP imobilizada no APSBA ou APSBA-TMS). Foram adicionados 200 μ L (Z)-ciclo-octeno, 800 μ L de tolueno/acetonitrila e 5 μ L de bromobenzeno (padrão interno) ao frasco contendo PhIO, (espécie doadora de oxigênio) e FeP-APSBA ou FeP-APSBA-TMS, como catalisador. A mistura foi mantida em atmosfera de ar sob agitação por indução magnética. Foram coletadas alíquotas de 1 μ L da mistura de reação e o rendimento do produto foi analisado por cromatografia gasosa (CG-FID). Os estudos de reuso dos catalisadores FeP-APSBA ou FeP-APSBA-TMS foi realizado recuperando os materiais por centrifugação e lavagem com 2 mL de metanol, seguido da secagem à 100 °C. O número de rotação (TON) foi calculado como (mol de produto formado/mol de FeP), considerando a soma dos produtos formados nos dez ciclos de reuso, nas condições catalíticas descritas acima. Já a quantidade de FeP considerada o valor fixo que esteve presente em todos os ciclos de reuso do material ($2,5 \times 10^{-7}$ mol).

As reações de oxidação do ciclo-hexano foram realizadas em 800 μ L de diclorometano/acetonitrila DCM/ACN (1:1 v/v) ou (tolueno:ACN (7:1 v/v). Utilizaram-se 200 μ L de ciclo-hexano e a relação molar FeP/PhIO/substrato foi 1:40:6163, considerando que $2,5 \times 10^{-7}$ mol de FeP estavam envolvidos na reação, conforme determinado pela quantidade de FeP imobilizada em FeP-APSBA e FeP-APSBA-TMS. As reações foram realizadas sob atmosfera de ar, à temperatura ambiente e sob agitação

magnética. 2 μL de bromobenzeno foram utilizados como padrão interno. As reações foram monitoradas por CG-FID até estabilização dos produtos formados. As reações em tolueno:ACN foram analisadas também por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (CG-EM).

Os produtos foram analisados em um aparelho de cromatografia gasosa do modelo Hewlett Packard 6890 equipado com um detector de ionização de chamas (FID). Foram utilizados os seguintes fluxos de gases: 30 mL min^{-1} N_2 (como gás de arraste), 350 mL min^{-1} de ar comprimido e 30 mL min^{-1} H_2 . As amostras foram separadas em uma coluna capilar HP-Innowax (diâmetro interno de 0,25 mm de comprimento, revestido com uma película de polietilenoglicol reticulada de 0,25 mm de espessura). Os produtos de oxidação de tolueno foram analisados por CG-EM em um espectrômetro de massa modelo Shimadzu GCMS QP2010 Plus utilizando hélio como gás de arraste. O cromatógrafo gasoso foi equipado com uma coluna DB-5MS com 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm adquirida da Agilent J & W Scientific. A saída da coluna foi inserida diretamente no bloco da fonte de ionização eletrônica, que operou a 70 eV.

I.2.4 - Caracterizações dos materiais preparados

Os espectros de RMN de ^{29}Si CP-MAS foram registrados em um espectrômetro Varian Unity Inova (59,59 MHz para ^{29}Si). A análise de espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos fragmentos orgânicos extraídos do material foi realizada em um espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige 21. Os espectros foram registrados usando pastilhas de KBr na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução espectral de 2 cm^{-1} . A determinação da quantidade de ferro nos compostos finais também foi realizada por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) em um espectrômetro ContraAA 700 (Analytik Jena AG). FeP misturada com sílica gel comercial foi caracterizada por espectroscopia de reflectância difusa (DRS) na região UV-Vis, usando um espectrômetro Ocean Optics HR2000+, equipado com uma fonte de luz UV-Vis-NIR DH-2000-BAL (lâmpadas de deutério/ halogêneo) e uma fibra óptica R400-7-UV-Vis. SBA-15, APSBA e APSBA-TMS foram obtidas em 77 K usando um analisador Micromeritics ASAP 2020. Os dados das isotermas de adsorção-desorção de N_2 dos materiais foram tratados com os métodos α_s -plot. Os experimentos de espalhamento de raio X a baixo ângulo (SAXS) foram realizados na linha de luz

SAXS-2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil), em um comprimento de onda de 1,488 nm. O feixe de raios-X foi condicionado por um monocromador de Si(111). O detector foi deslocado do centro do feixe de raios-X principal para cobrir uma faixa do vetor de espalhamento (q), sendo $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$; 2θ = ângulo de espalhamento). As amostras sólidas foram colocadas entre duas folhas de Kapton, e as medidas foram realizadas a temperatura ambiente na faixa q de 0,1-3,0 nm⁻¹.

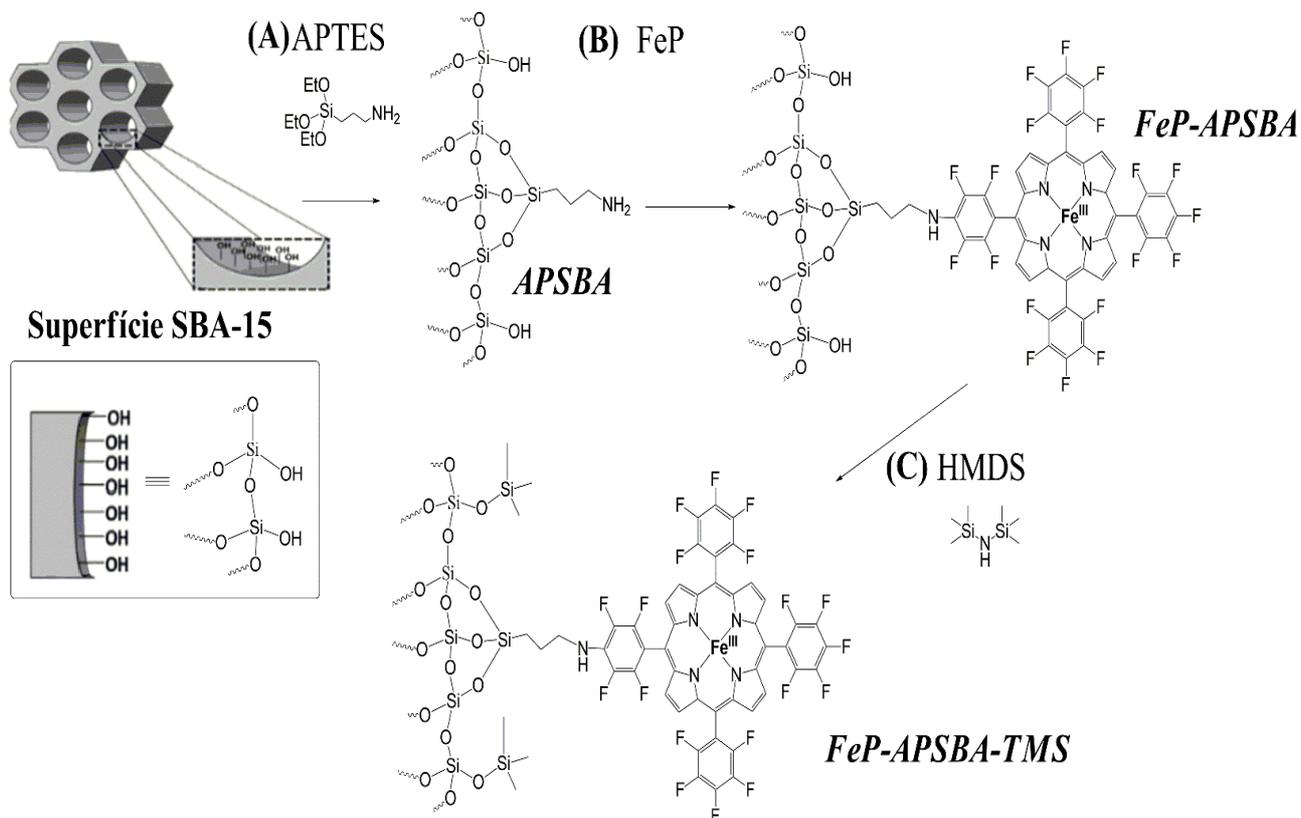
I.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

I.3.1 – Síntese dos catalisadores

Como ponto de partida, a superfície da SBA-15 foi re-hidroxilada com ácido clorídrico porque a calcinação a 500 °C remove parcialmente os grupos -OH da superfície, formando grupos siloxano.[76] O método pós-síntese é adequado para a organofuncionalização das matrizes uma vez que as mesoestruturas são preservadas após as modificações. No presente caso, grupos aminopropil foram covalentemente ligados às paredes de sílica amorfas da SBA-15 após o processo de hidrólise-condensação do APTES com os grupos silanóis presentes na superfície da sílica [77], formando a matriz denominada APSBA-15, etapa A da Figura 1.

Após este passo a ferroporfirina (FeP) foi covalentemente imobilizada na matriz APSBA-15 para prevenir o seu lixiviamento, etapa B da Figura 1. Nesta reação os grupos *p*-fluoro da FeP reagem via um mecanismo de substituição nucleofílica aromática (S_NAr) com os grupos aminopropil da APSBA-15.[75, 78] A confirmação desta ligação covalente foi realizada por FTIR após dissolução do catalisador FeP-APSBA-15 em ácido fluorídrico concentrado seguido da extração dos fragmentos contendo FeP ligados à grupos aminopropil com clorofórmio.[75] Este procedimento de extração foi necessário porque a avaliação direta no sólido por espectroscopia FTIR ou RMN é demasiadamente complexa devido à baixa quantidade de FeP nos sólidos finais. O catalisador FeP-APSBA-TMS foi obtido após reação do FeP-APSBA com HMDS, como mostrado na etapa C da Figura 1.

Figura 1: Etapas para preparação dos catalisadores FeP-APSBA e FeP-APSBA-TMS.



Fonte: Próprio autor. Zanatta et al.[32].

I.3.2 – Caracterização dos catalisadores

I.3.2.1 Espectroscopia de absorção de infravermelho por transformada de Fourier

Após dissolução com ácido fluorídrico a extração com clorofórmio resultou em uma solução rica em fragmentos FeP-aminopropilsilil, que puderam ser avaliados por FTIR sem significativa interferência dos sinais de absorção de SiO_2 , que foram convertidos em íons $[\text{SiF}_6]^{2-}$ em solução, Figura 2. Os fragmentos correspondem a $[\text{X}_n\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH-FeP}]^a$, onde X é F ou OH e "a" depende do número e da natureza dos ligantes. Em comparação aos espectros puros da FeP, foi observado que o espectro de infravermelho do produto extraído para a fase orgânica consistia em claras sobreposições das absorções das porfirinas e sinais dos fragmentos de aminopropil.

Além dos sinais esperados para os grupos aminopropil (2930 cm^{-1} , estiramento C-H; $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$, estiramento Si-O e $\sim 886\text{ cm}^{-1}$ estiramento Si-F) e as deformações em

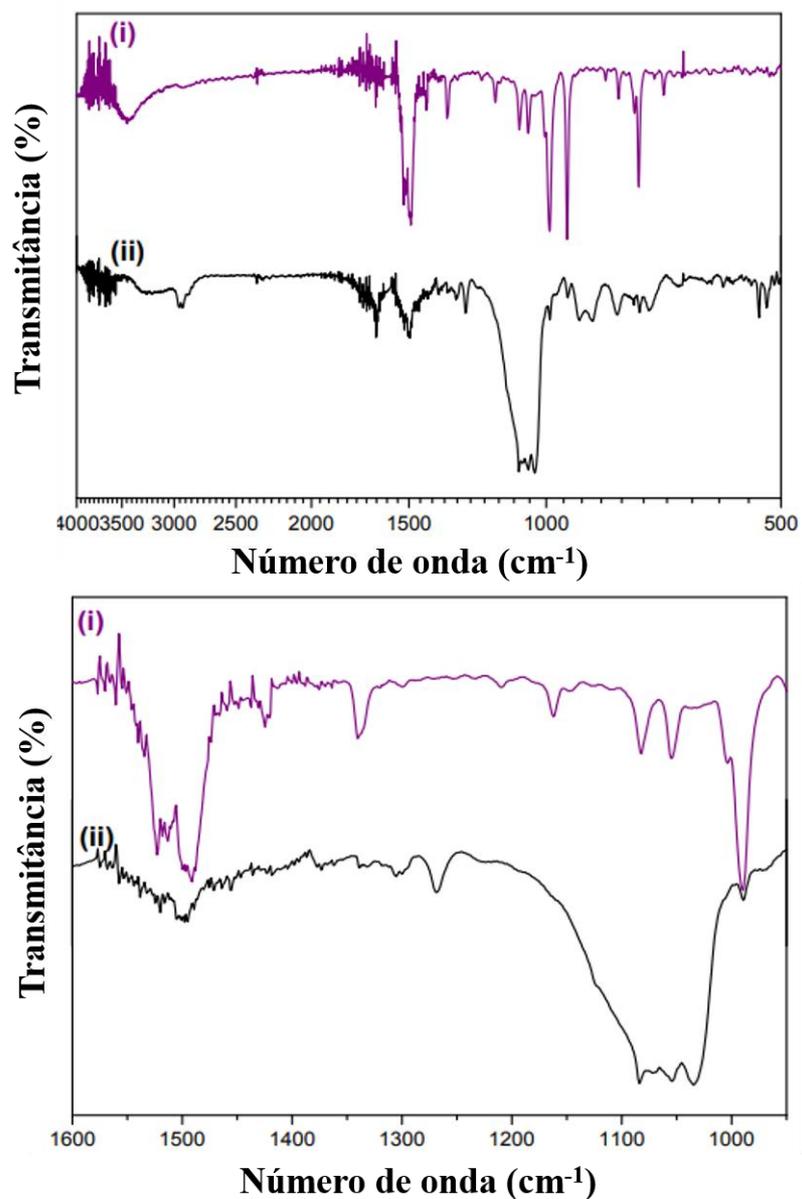
741 cm^{-1} do Si-O; e 675 cm^{-1} do Si-F). Foram identificados também os sinais característicos de N-H em 3280 cm^{-1} e em 1640 cm^{-1} , e de estiramento de C-N de amina secundária aromática em 1270 cm^{-1} . [79, 80] Este último sinal identificado em 1270 cm^{-1} é menos sujeito a superposição com outros sinais de FeP pura, e característico de aminas secundárias aromáticas, o que fornecem a clara indicação da ligação covalente formada entre os grupos aminopropil e a FeP, etapa B da Figura 1.

I.3.2.2 - Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis

O espectro de reflectância difusa na região do UV-VIS (Figura 3) revela a presença da FeP no material FeP-APSBA e FeP-APSBA-TMS, como evidenciado pelas bandas características da FeP na região do UV-Vis (banda Soret \sim 410nm e bandas Q \sim 600 nm). Isso demonstra que o processo de imobilização não modificou a estrutura da FeP ou promoveu sua desmetalção. [81]

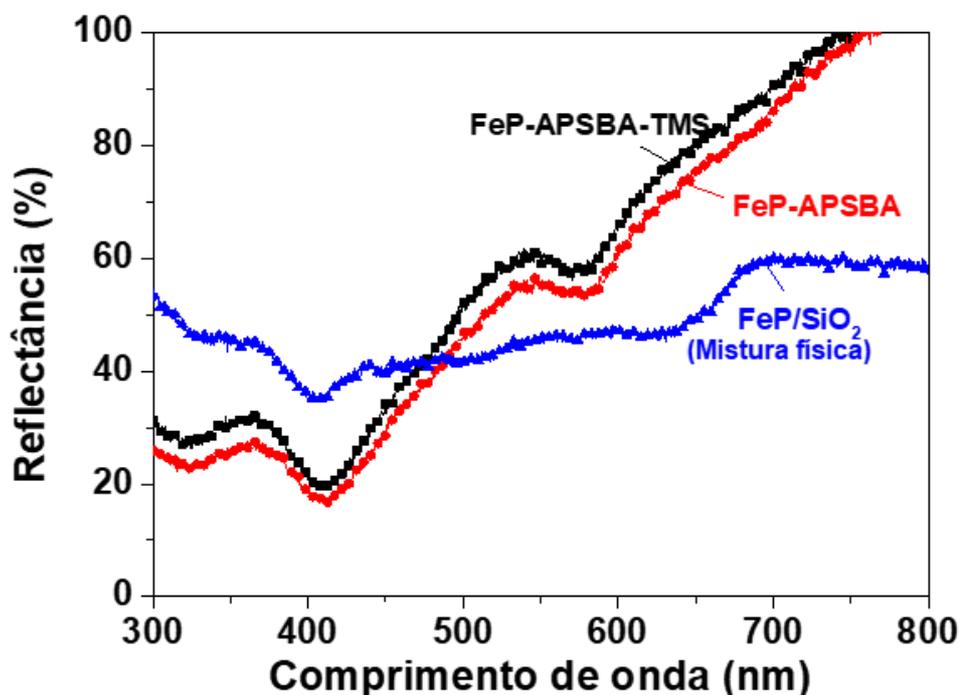
Para fins de comparação, o espectro de uma mistura física de FeP não imobilizada e de sílica gel comercial foi adquirido, no qual se obteve um perfil de absorção bastante semelhante. Entretanto, neste espectro a FeP estava predominantemente localizada na superfície da sílica gel, sendo assim mais suscetível aos processos de empilhamento π , como mostra uma ligeira diferença na posição das bandas Soret do material imobilizado (409 nm) e superficialmente adsorvido (405 nm) FeP. Além disso, as bandas Q que eram evidentes no espectro da FeP imobilizada na SBA-15, não foram observáveis na mistura FeP/sílica gel, onde uma banda de baixa energia a \sim 600-650 nm apareceu. Esta banda é característica de anéis de porfirina sujeitas a processos de empilhamento, e atestou que os macrociclos de FePs imobilizados na estrutura SBA-15 existem como unidades não empilhadas, ou seja, dispersas na matriz.

Figura 2: Espectros de FTIR dos fragmentos FeP-aminopropilsilil, extraídos com clorofórmio do catalisador FeP-APSBA tratado com HF (48 %), (a) região espectral de 500-4000 cm^{-1} e (b) região espectral de 600-1600 cm^{-1} .



Fonte: Próprio autor. Zanatta et al. [32].

Figura 3: Espectros de DRS dos catalisadores FeP-APSBA, FeP-APSBA-TMS e de uma mistura física de FeP com sílica gel.



Fonte: Próprio autor. Zantta et al.[32]

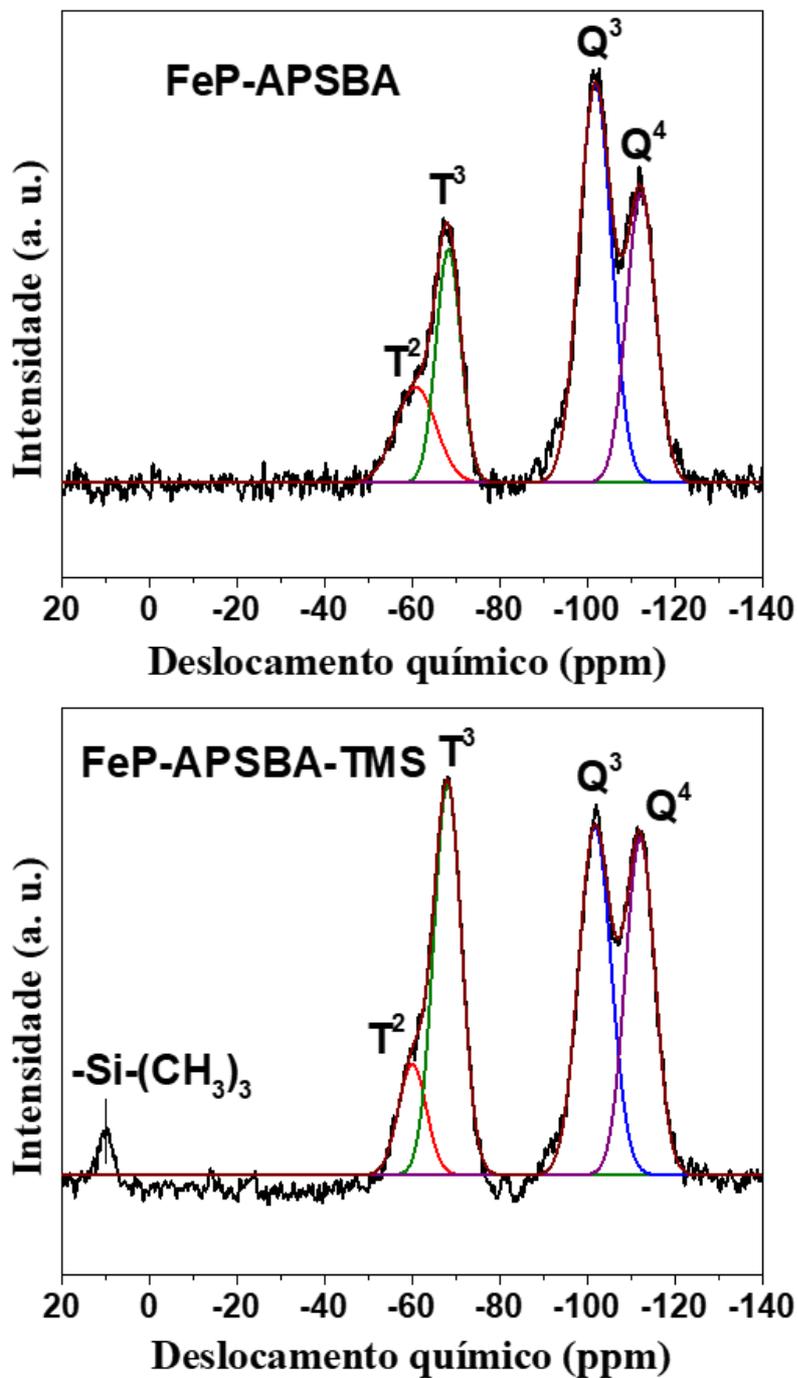
I.3.2.4 - RMN de ²⁹Si CP-MAS no estado sólido

A espectroscopia de RMN ²⁹Si no estado sólido também auxiliou a caracterização da superfície SBA-15, APSBA e APSBA-TMS (Figura 5). Os espectros de RMN ²⁹Si são típicos de sílica modificada com organosilanos. Em comparação com o espectro de sílica gel, o espectro registrado para o SBA-15 revelou pequenos deslocamentos, caracterizados por picos em -102,8 ppm. Esses picos correspondem a sítios Q³ e foram associadas a grupos isolados de HO-Si (OSi≡)₃. [82] O sinal em -112 ppm corresponde aos grupos Si (OSi≡)₄ de sítios Q⁴, enquanto o sinal a -67,2 ppm foi atribuído aos sítios T³ e T² relativos aos grupos silanóis condensados com três e dois equivalentes de organosilano. A ausência do sinal em -92 ppm, típico dos grupos silanóis livres sugeriu que esses grupos foram modificados com organosilano ou participaram de ligação de hidrogênio com grupos amino primários ligados à superfície da sílica. [82]

Além disso, a reação de grupos silanóis com moléculas de HMDS resultou em um pico a +9,5 ppm no espectro, atribuído a espécie SiO-Si-(CH₃)₃ do grupo trimetilsil,

conforme também observado na literatura após a silição de MCM-41 com clorotrimetilsilano.[83, 84]

Figura 5: Espectros de RMN ^{29}Si CP-MAS dos catalisadores FeP-APSBA e FeP-APSBA-TMS.

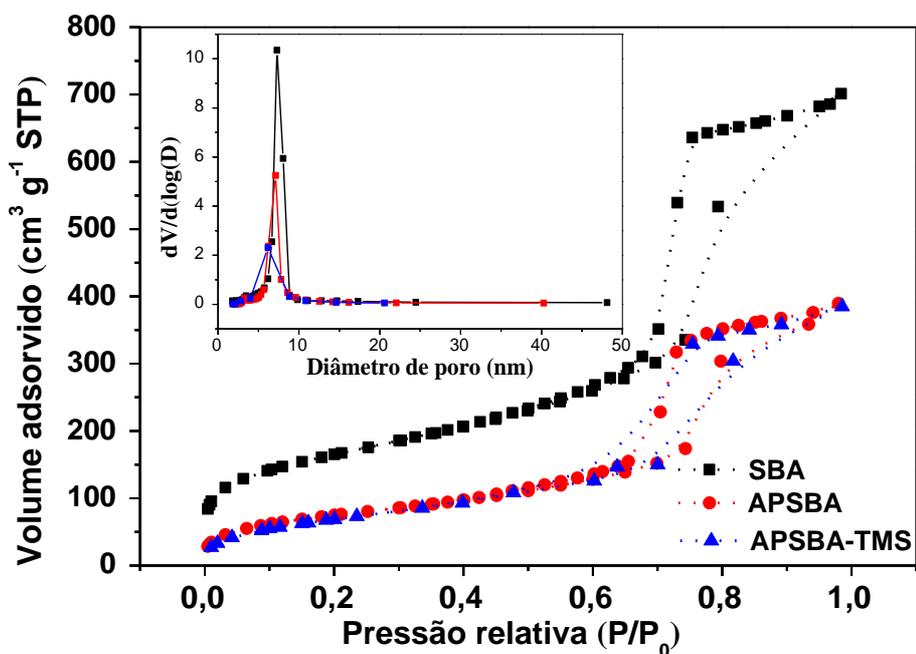


Fonte: Próprio autor.[32]

I.3.2.5 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ de SBA-15, APSBA e APSBA-TMS (Figura 4) exibiram o comportamento típico de materiais mesoporosos ordenados.[71] De acordo com as recomendações da IUPAC, essas isotermas são classificadas como tipo IV e são típicas de mesoporos com secções transversais uniformes, nas quais há formação de multicamadas do adsorvente devido ao fenômeno de condensação capilar, resultando nos *loops* de histerese de tipo H1.[26]

Figura 6: Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das matrizes SBA-15, APSBA e APSBA-TMS.



Fonte: Próprio autor.[32, 71]

Os parâmetros texturais (S_T , S_{Tx} e S_{Fr}), foram calculados pelo método α_s -plot. A mesoporosidade textural (S_{Tx}) está relacionada à soma da superfície de macroporos, mesoporos secundários (desorganizados) e porosidade intrapartículas, enquanto que a mesoporosidade dita de *framework* (S_{Fr}) está relacionada à área dos mesoporos, primários (organizados), que são originados pelos moldes de agregados micelares. Por

consequência a área total (S_T) é a soma de S_{Tx} , S_{FR} e a área de microporos, que neste caso não foram determinadas.

A Tabela 1 sumariza os parâmetros de textura obtidos para SBA-15, APSBA e APSBA-TMS, nos quais foram aplicadas as abordagens α_s -plot, BET e BJH aos dados de adsorção/dessorção N_2 . A área superficial total (S_T) do SBA-15, determinada pelo método α_s -plot foi de $556 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Os valores de S_{BET} variaram de 586 a $261 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sendo que os valores de S_{BET} e S_T diferiram em menos de 1,5%. Com a progressiva modificação da superfície da SBA-15 não se observa uma progressiva diminuição da S_T , mas um aumento da S_T e S_{FR} no APSBA-TMS ($324 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $204 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) em comparação à S_T do APSBA ($308 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $118 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Isso provavelmente ocorre como consequência do aumento de rugosidade superficial.[84] Como consequência o mesmo foi observado com relação aos volumes de poros do *framework* (V_{FR}), que diminuiu de $0,57 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ na SBA-15 para $0,31 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ no APSBA e $0,39 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ no APSBA-TMS.

Por outro lado, as S_{Tx} diminuem após as modificações na SBA-15 ($304 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) para $190 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ em APSBA e APSBA-TMS, respectivamente, indicando o progressivo preenchimento da área externa. De fato, o mesmo comportamento foi observado para o volume total de poros (V_T) e o volume de poros texturais (V_{Tx}), que também diminuíram de 1,05 e $0,45 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ na SBA-15, de 0,60 para $0,29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ no APSBA e 0,59 para $0,20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ em APSBA-TMS, respectivamente.

Além disso, o SBA-15, o APSBA e o APSBA-TMS exibiram uma estreita faixa de distribuição de diâmetro de poros, calculadas pelo método BJH, que varia 4 a 9 nm. O diâmetro médio dos poros diminuiu ligeiramente ao passar de SBA-15 para APSBA (em 0,26 nm) e depois para APSBA-TMS (em 0,74 nm) como resultado de duas etapas de organofuncionalização. A formação da fase organosilica ocorreu em grande parte na superfície interna da SBA-15, reduzindo a área de superfície específica e os tamanhos de poros dos sólidos. Zhao *et al.* [83] relataram uma diminuição de 0,65 nm no diâmetro dos poros da MCM-41 após a modificação da superfície com os grupos TMS.

Tabela 1. Parâmetros texturais obtidos das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e medidas de SAXS para SBA-15, APSBA e APSBA-TMS

Material	d ₁₀₀ ^a (nm)	a ₀ ^a (nm)	S _{BET} ^b (m ² g ⁻¹)	S _T ^c (m ² g ⁻¹)	S _{Tx} ^c (m ² g ⁻¹)	S _{Fr} ^c (m ² g ⁻¹)	V _T ^c (cm ³ g ⁻¹)	V _{Fr} ^c (cm ³ g ⁻¹)	V _{Tx} ^c (cm ³ g ⁻¹)	Dp ^d (nm)	Ep ^e (nm)
SBA-15	10,6	12,2	586	556	304	252	1,05	0,57	0,45	7,3	4,9
APSBA	10,6	12,2	274	308	190	118	0,60	0,31	0,29	7,0	5,2
APSBA-TMS	10,2	11,8	261	324	120	204	0,59	0,39	0,20	6,3	5,5

^a Os parâmetros da cela foram obtidos pelas medidas SAXS de SBA-15, APSBA e APSBA-TMS e calculados através da equação: $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ e $d_{100} = 2\pi/q_{100}$.

^b Área de superfície S_{BET}: valores da área superficial específica obtida a partir da equação BET.

^c Dados obtidos a partir da análise matemática de isoterma de adsorção-dessorção de N₂ por meio de método comparativo a_s-plot, usando a sílica LiChrospher Si-1000 (S_{BET} = 25 m²/g) como padrão.[85] A área superficial total (S_T) foi corrigida em P/P₀ = 0,40. A área de superfície textural (S_{Tx}) foi determinada em ~P/P₀ = 0,70, enquanto a área de estrutura ordenada (S_{Fr}) foi determinada a partir da diferença entre S_T e S_{Tx}. O volume de poro total dos mesopores (V_T) foi obtido em P/P₀ = 0,98, e o volume da estrutura (V_{Fr}) foi determinado em P/P₀ = 0,70. O volume de poro textural (V_{Tx}) foi determinado a partir da diferença entre V_T e V_{Fr}.

^d O diâmetro de poro (Dp) foi determinado como o valor máximo da distribuição dos mesoporos pelo método BJH

^e A espessura da parede (Ep) foi calculada como a diferença entre a₀ e o diâmetro de poro, $E_p = a_0 - D_p$.

I.3.2.6- Espalhamento de raios X a baixo ângulo

Os padrões de SAXS forneceram informações sobre as mesoestruturas organizadas em escala nanométrica.[41, 86] Os parâmetros de espaçamento do plano mais intenso (d_{100}) e da cela unitária (a_0) foram calculados para os materiais brancos SBA-15, APSBA e APSBA-TMS, usando as equações $d_{100} = 2\pi/q_{100}$ e $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$. Os resultados indicaram que a primeira etapa de modificação com grupos aminopropil não alterou os parâmetros d_{100} e a_0 , entretanto a segunda etapa de modificação altera ligeiramente os parâmetros de 10,6 nm para 10,2 nm (d_{100}) e 12,2 nm para 11,8 nm (a_0), em concordância com as observações das propriedades texturais já discutidas (Tabela 1). As curvas de SAXS registradas para os catalisadores FeP-APSBA (Figura 7 (a)) e FeP-APSBA-TMS (Figura 7 (b)) exibiram três picos, q_{100} , q_{110} e q_{200} , que podem ser indexados como os planos de difração (100) (110) e (200), para os quais a razão da posição relativa dos picos (q_{100}/q_{100} , q_{110}/q_{100} e q_{200}/q_{100}) obedeceu à relação 1: $\sqrt{3}$:2, típica da simetria hexagonal de poros $p6mm$.¹⁹ Estas análises demonstraram que a organização hexagonal mesoporosa da SBA-15 foi preservada após modificações pelo método pós-síntese.

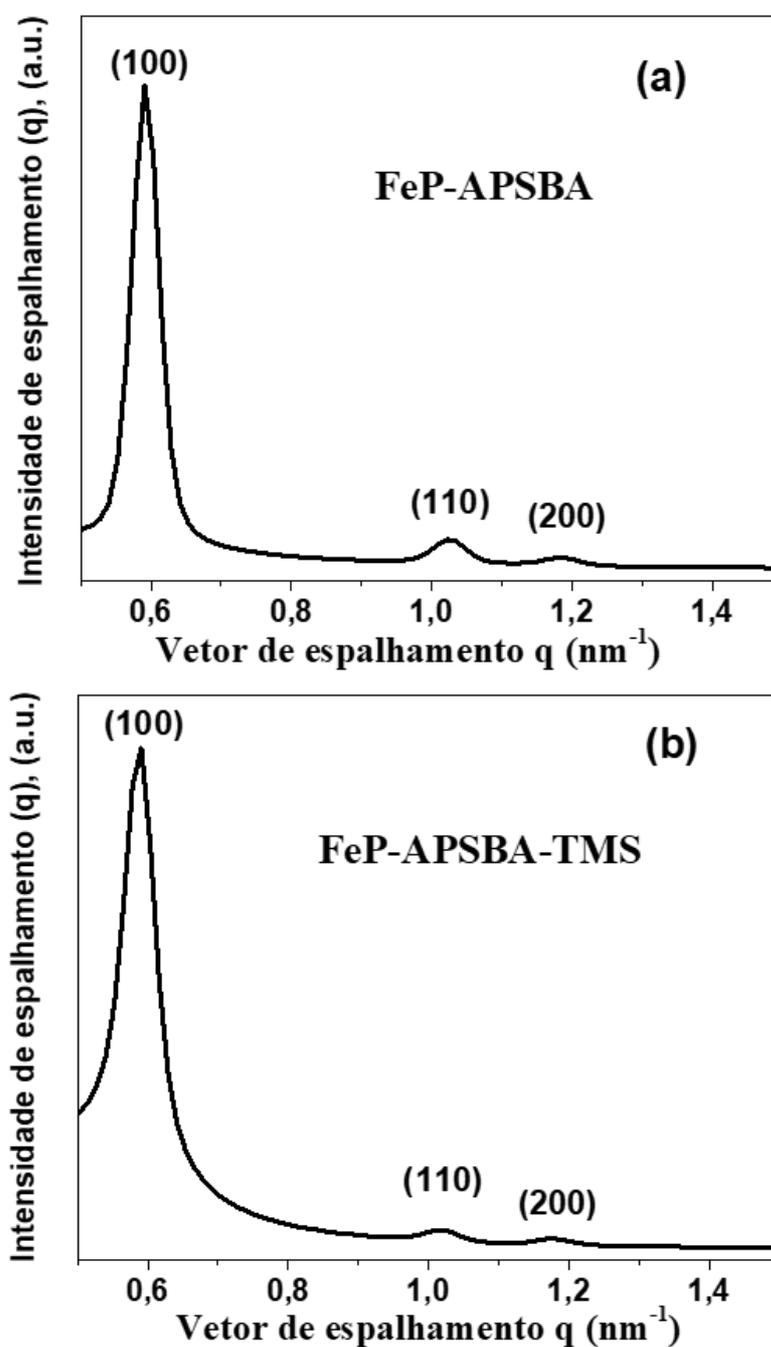
I.3.3 - Estudos catalíticos

I.3.3.1- Oxidação de (Z)-ciclo-octeno

A epoxidação do (Z)-ciclo-octeno é uma reação adequada para explorar o desempenho catalítico de metaloporfirinas em mesoporos, porque o óxido de cicloocteno é único produto, independentemente das condições aplicadas.[87, 88] Os processos catalíticos que envolvem FeP e PhIO são bem conhecidos para produzir o radical oxo-ferro(IV)porfirina π -cátion $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}]^{++}$ como intermediário catalítico.[89] As reações de epoxidação com FeP geralmente ocorrem por duas rotas, a saber, uma via radicalar e a outra ocorre via mecanismo concertado onde há a formação de um complexo de transferência de carga entre uma espécie ferril π -cátion e (Z)-ciclo-octeno.[90] Uma vez que estes sítios porfirínicos encontram-se em ambientes confinados, em materiais mesoestruturados, consideramos nesta tese que o “microambiente” é um fator inerente da própria estrutura e é formado pela natureza da

superfície juntamente com o tipo de poros (organizados ou amorfos). Logo, como os dois materiais são derivados da mesma matriz e são de mesma simetria de poros, utilizamos neste caso o termo microambiente catalítico como sinônimo das propriedades superficiais, que por sua vez podem atuar como fator determinante nos mecanismos. Já na catálise homogênea o próprio solvente cria um microambiente em torno do sítio catalítico.

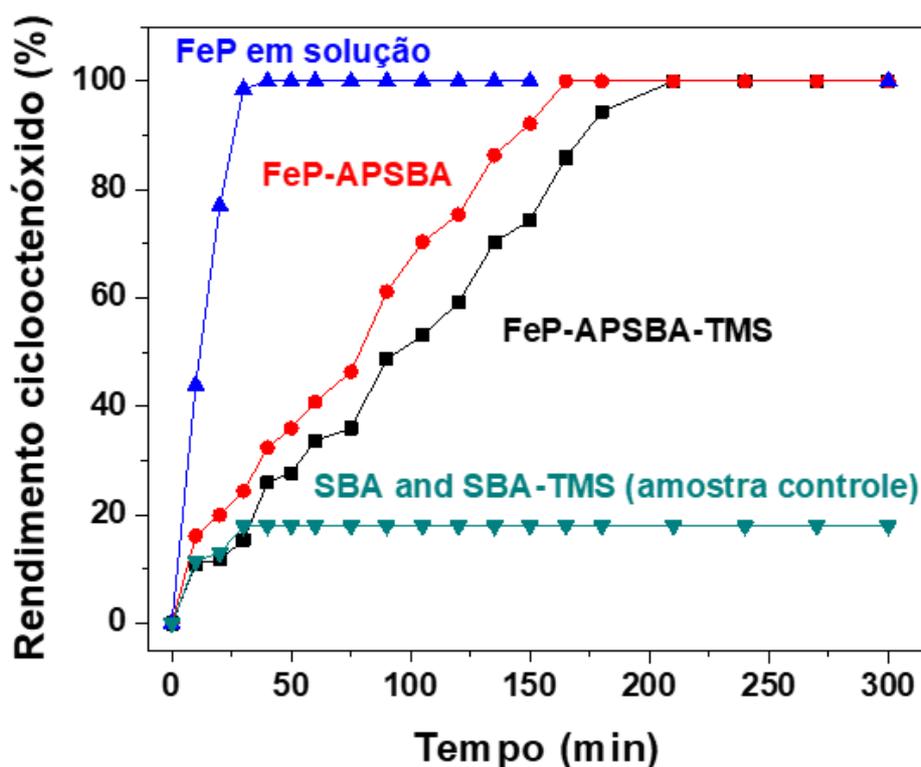
Figura 7: Padrão de SAXS dos catalisadores (a) FeP-APSBA (b) e FeP-APSBA-TMS.



Fonte: Próprio autor. Zanatta et al.[32].

No presente estudo, foi realizado um acompanhamento cinético da reação de (Z)-ciclo-octeno com PhIO, onde a FeP desempenhou um papel proeminente no processo catalítico em solução, alcançando o rendimento máximo de óxido de cicloocteno em 30 min, como mostrado na Figura 8.

Figura 8: Acompanhamento cinético da reação de oxidação do (Z)-ciclo-octeno por PhIO, catalisada por FeP em solução e pelos catalisadores FeP-APSBA e FeP-APSBA-TMS.



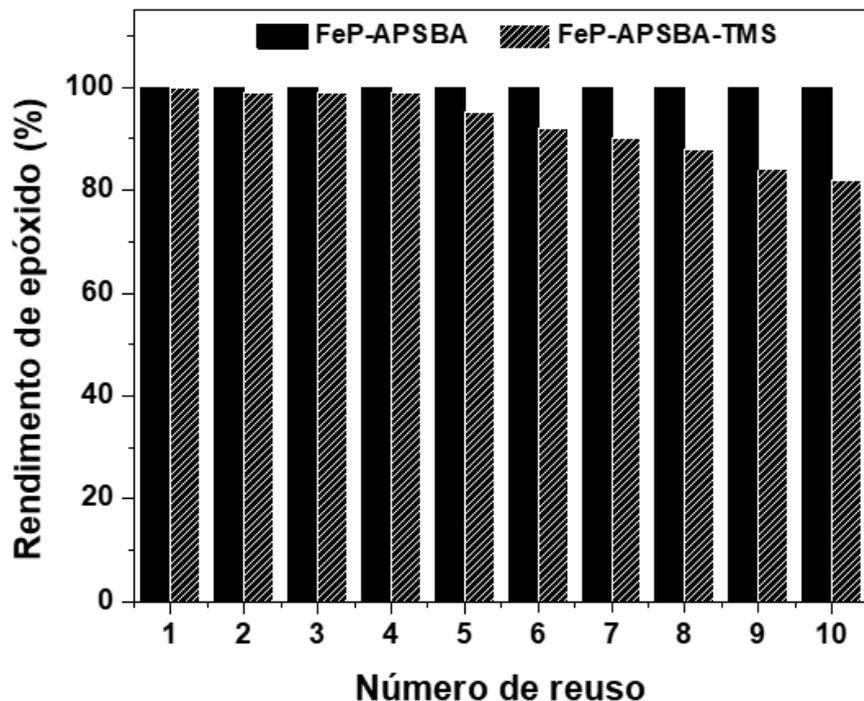
Fonte: Próprio autor. Zanatta et al.[32].

Nas reações da FeP imobilizada em APSBA e APSBA-TMS o gráfico cinético mostra que os rendimentos máximos de óxido de (Z)-ciclo-octeno foi alcançado em torno de 150 minutos e 200 minutos de reação, respectivamente. Além disso, a reação controle utilizando PhIO e SBA-15 ou SBA-TMS sem FeP resultou em rendimentos de óxido de cicloocteno de 17 %, enquanto a oxidação de PhIO na ausência de qualquer suporte sólido resultou em um rendimento de 7 %. Os desempenhos catalíticos de FeP-APSBA e FeP-APSBA-TMS em dez ciclos catalíticos de reuso dos materiais também foram avaliados; e o número de rotação (TON) dos catalisadores nestas condições foi de 1099 e 1046, respectivamente. A Figura 9 mostra os rendimentos alcançados em dez

ciclos catalíticos de reuso dos catalisadores FeP-APSBA e FeP-APSBA-TMS. Para o FeP-APSBA-TMS, a atividade diminuiu ligeiramente após o quinto ciclo. Contrariamente às expectativas, a funcionalização de FeP-APSBA com grupos TMS não melhorou a atividade catalítica. Provavelmente, isto ocorre porque a presença de grupos Si-OH na FeP-APSBA favorece a adsorção do reagente limitante PhIO, ajudando-o a difundir para a estrutura interna do catalisador. Na verdade, o FeP-APSBA forneceu o melhor rendimento de óxido de (Z)-ciclo-octeno mesmo após dez ciclos, indicando que a maior polaridade da superfície teve um papel na adsorção, que foi relevante para favorecer o processo catalítico. Em geral, os processos de catálise heterogêneos envolvem a transferência de massa de reagentes da fase fluida para a superfície externa do catalisador, onde são adsorvidos. Na sequência, ocorre a difusão dos reagentes a partir das paredes dos poros para a superfície interna da estrutura porosa. Nesse sentido, devemos considerar que as características da superfície de FeP-APSBA favoreceram a adsorção inicial das espécies doadoras de oxigênio (PhIO) e sua probabilidade de ativar sítios catalíticos presente na fase sólida. Em suma, com o processo inicial de adsorção favorecido no catalisador FeP-APSBA em comparação com FeP-APSBA-TMS, aumenta a probabilidade de colisão das moléculas reagentes de (Z)-ciclo-octeno com sítios catalíticos ativos $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}]^{++}$. Esta hipótese foi corroborada pelo comportamento cinético observado na Figura 8, em que a reação com o catalisador FeP-APSBA alcança uma estabilidade 50 minutos antes comparado com o do catalisador FeP-APSBA-TMS.

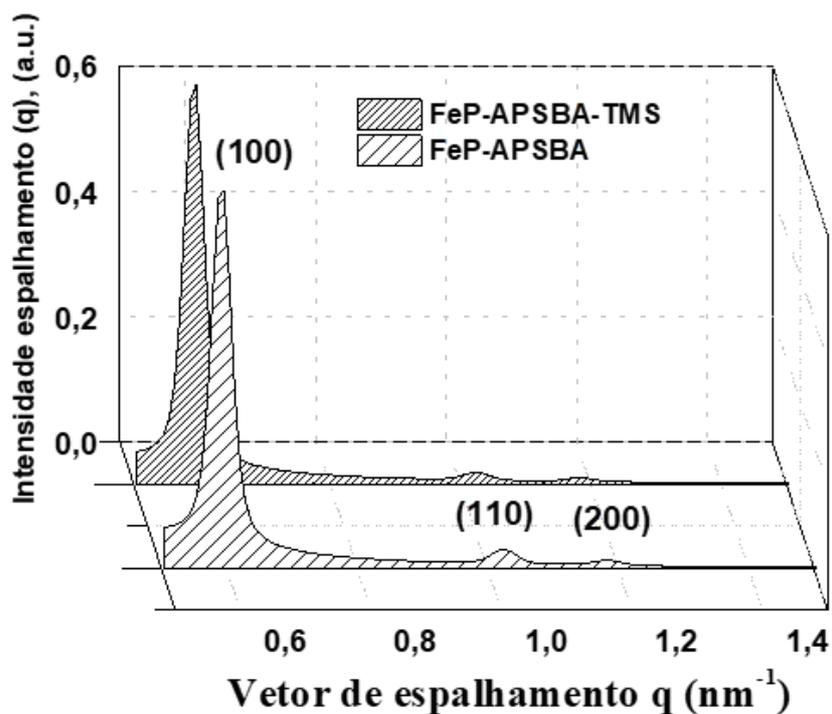
O monitoramento das bandas Soret por DRS e SAXS após dez ciclos catalíticos de reuso (Figura 11 e Figura 10) também ajudaram a estabelecer uma correlação entre a estrutura do catalisador e a atividade. Um padrão hexagonal regular com as razões características $1: \sqrt{3}: 2$ nos perfis SAXS indicaram que os catalisadores permaneceram estruturalmente estáveis após dez ciclos catalíticos, confirmando a robustez das mesoestruturas.

Figura 9: Ensaios de reuso dos catalisadores FeP-APSBA e FeP-APSBA-TMS na oxidação de (Z)-ciclo-octeno com PhIO.



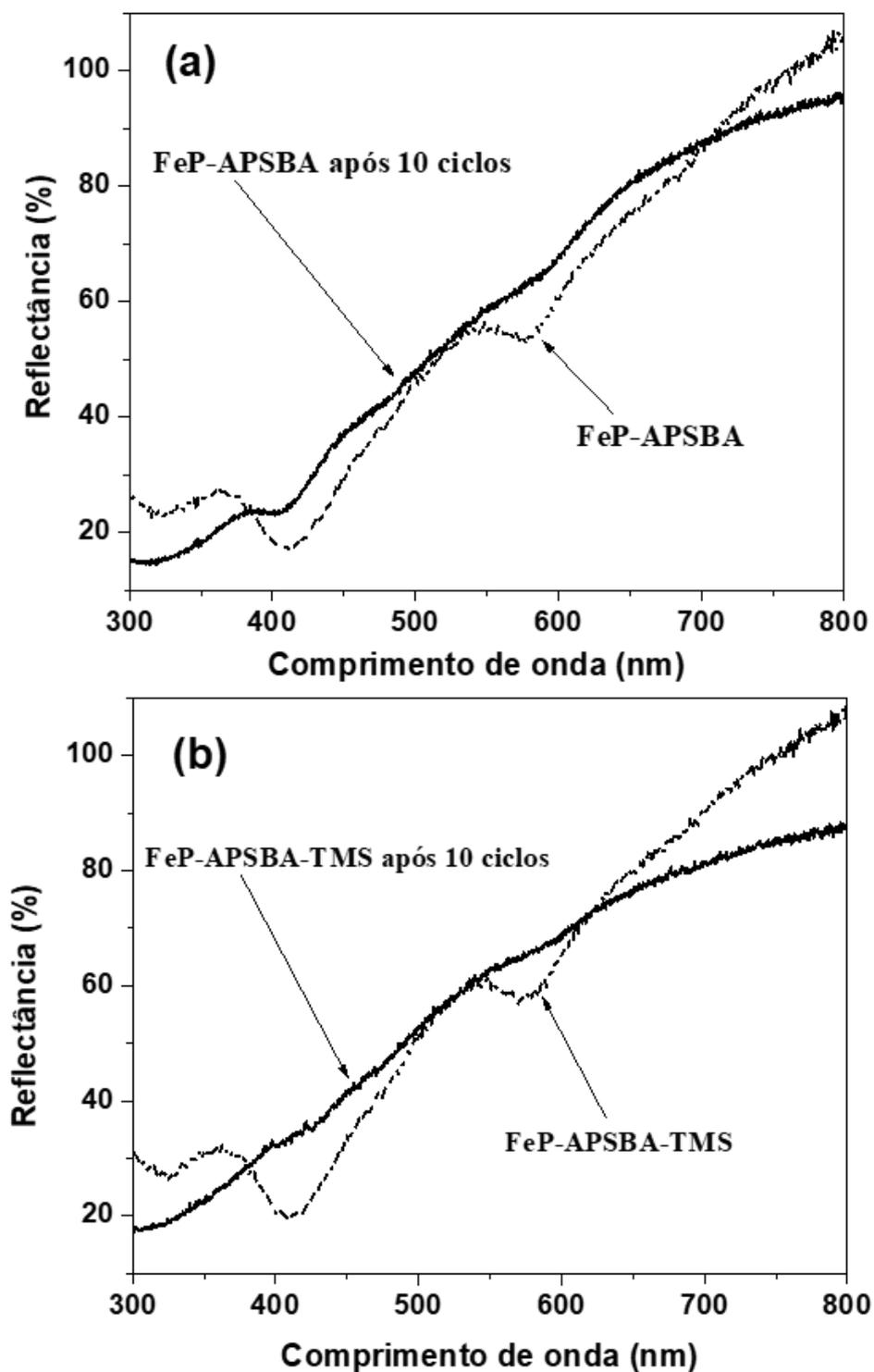
Fonte: Próprio autor. Zanatta et al.[32]

Figura 10: Padrão de SAXS dos catalisadores FeP-APSBA e FeP-APSBA-TMS após o décimo ensaio de reuso catalítico na oxidação de (Z)-ciclo-octeno com PhIO.



Fonte: Próprio autor. Zanatta et al.[32].

Figura 11: Espectros de DRS na região do UV-Vis dos catalisadores FeP-APSBA e FeP-APSBA-TMS antes e após o décimo ensaio de reuso catalítico na oxidação de (Z)-ciclo-octeno com PhIO.



Fonte: Próprio autor. Zanatta et al.[32].

Entretanto, os espectros de DRS na região do UV-Vis mostraram que a banda Soret (410 nm) diminuiu significativamente nos dois materiais, mas essa diminuição foi mais acentuada no FeP-APSBA-TMS (Figura 11 (b)), indicando que uma fração mais elevada de sítios catalíticos foi desativada após dez ciclos catalíticos de reuso, provavelmente por envenenamento da reação ou degradação dos sítios. Em suma, espessa parede de poros dos materiais à base de SBA-15 (Tabela 1) promoveu estabilidade mecânica durante os estudos de reuso dos catalisadores, conforme verificado pela SAXS. Além disso, não foram detectados sítios de FeP lixiviados de APSBA ou APSBA-TMS durante os estudos de reuso, o que reforça a importância da ligação covalente entre a FeP e a matriz. De acordo com os resultados, o catalisador de FeP-APSBA manteve alta atividade catalítica mesmo após dez ciclos de reuso, gerando um número de TON mais elevado do que outros sistemas mesoporosos hexagonais previamente relatados na literatura.[34, 35] Dentre os principais fatores que podem justificar estes valores de TON do FeP-APSBA (Tabela 3) estão os maiores tamanhos de poros ~7 nm e espessura da parede dos poros ~5 nm, que são mais pronunciados em comparação com as mesoestruturas de sílica relatadas, e levaram a uma melhor estabilidade estrutural durante os estudos de reuso.

I.3.3.1- Oxidação de ciclo-hexano

A Tabela 4 lista os resultados referentes à oxidação de ciclo-hexano, catalisada por FeP-APSBA e FeP-APSBA-TMS e PhIO como doador de oxigênio. Como o ciclo-hexano é um substrato menos reativo do que o (Z)-ciclo-octeno, não é observado nenhum produto de oxidação oriundo da reação com apenas PhIO. Dessa forma, na presença do catalisador e PhIO, a atividade biomimética é a responsável pela quantidade e natureza dos produtos de oxidação. O produto biomimético primário da oxidação do ciclo-hexano é o ciclo-hexanol, enquanto que a ciclo-hexanona é o produto secundário, não biomimético, formado via reações radiculares.[91, 92] O mecanismo de oxidação envolve a formação de um intermediário de alta valência $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}]^{*+}$, que abstrai um próton do substrato, produzindo espécies $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{OH})\text{P}]^+$ e um radical ciclo-hexil. Se essas espécies descritas são mantidas próximas dentro de uma “gaiola” de solvente (*solvent cage*), a reação de hidroxilação ocorre através de uma transferência de -OH, gerando o produto biomimético (ciclo-hexanol). Por outro lado, se a gaiola de solvente não tiver uma vida útil adequada para que essa transferência ocorra, as espécies

radicais escapam da gaiola e sofrem reações diretas com oxigênio do PhIO ou oxigênio molecular dissolvido, levando ao produto não biomimético (ciclo-hexanona).

Portanto, a análise da oxidação do ciclo-hexano nestes sistemas estudados e sua seletividade para ciclo-hexanol podem fornecer informações sobre quão eficiente é o processo biomimético. Por outro lado, a formação de ciclo-hexanona pode informar que algum fator no sistema está afetando o processo catalítico biomimético. Em alguns casos, tem sido atribuída à viscosidade do solvente a capacidade de manter estável a gaiola de solvente durante a transferência do oxigênio. Solventes orgânicos polares podem estabilizar melhor a gaiola de solvente, principalmente se puderem realizar interações de hidrogênio.[93-98] Em outros casos a seletividade tem sido atribuída pelo efeito de confinamento dos sítios catalíticos, que devido a um fator geométrico, limita o espaço em que a reação pode se processar, afetando o mecanismo e consequentemente a seletividade das reações.[31-35]

Os resultados listados na Tabela 4 indicam que a FeP-APSBA apresentou um maior rendimento seletivo para ciclo-hexanol na condição DCM:ACN (1:1 v/v) (69%) em comparação com o FeP em meio homogêneo (41%), indicando que os mesoporos da SBA-15 criam um microambiente adequado para reação de hidroxilação alifática. Além disso, esse fato corrobora que ocorre a ativação da espécie intermediária $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}]^{*+}$ nos sólidos, mostrando que o sistema heterogêneo se comporta como modelo do P-450 nestas condições.[99, 100] Por outro lado, o catalisador FeP-APSBA-TMS apresentou menor rendimento de ciclo-hexanol (42%) em DCM:ACN (1:1 v/v), o que sugere que a superfície modificada com grupos TMS pode ter induzido uma curta duração das gaiolas na interface sólido-líquido devido à diminuição da polaridade superficial, uma vez que o microambiente na presença de grupos TMS se tornam menos polares. Esta observação é corroborada pela componente polar da energia livre de superfície (γ_s^{P}), que é proeminente no FeP-APSBA $\gamma_s^{\text{P}} = (41 \pm 2 \text{ mJ m}^{-2})$ e que diminui para $\gamma_s^{\text{P}} = (16,7 \pm 0,3 \text{ mJ m}^{-2})$ no material FeP-APSBA-TMS.[32, 71]

Tabela 2. Comparação dos catalisadores FeP-APSBA e FeP-APSBA-TMS na oxidação de ciclo-hexano, utilizando PhIO^a

Catalisador	Solvente (v/v)	C _{ol} (%)	C _{ona} (%)	Seletividade C _{ol} / (C _{ona} + C _{ol}) (%)	Benzílicos (%) ^d	Rendimento total (%)
FeP-APSBA	Tolueno/ACN (7:1)	23	4	85	6 ^e	33
FeP-APSBA-TMS	Tolueno/ACN (7:1)	22	3	88	6 ^f	31
FeP (solução)	Tolueno/ACN (7:1)	26	9	74	12 ^g	47
FeP-APSBA	DCM/ACN (1:1)	69	0	100	-	69
FeP-APSBA-TMS	DCM/ACN (1:1)	42	0	100	-	42
FeP (solução) ^c	DCM/ACN (1:1)	41	6	87	-	47
SBA-15 + PhIO (controle)	DCM/ACN (1:1)	0	0	-	-	0
FeP-HMS-C ₁₆ ^b	DCM/ACN (1:1)	10	2	83	-	12
Fe ₃ O ₄ -NM- FeP ^c	DCE/ACN (1:1)	29	6	83	-	35

^a Máximo rendimento baseado na quantidade de oxidante (PhIO) adicionado. Misturas de reação analisadas por CG após estabilização dos produtos. Razão molar de FeP / PhIO = 1 : 40, agitação por indução magnética, atmosfera de ar e temperatura ambiente. Quantidades: FeP (complexo) = 0,25 μmol, ciclohexano = 200 μL; solvente = 800 μL de tolueno / ACN (7: 1 v / v) ou DCM / ACN (1: 1 v / v). C_{ol}: rendimento de produção de ciclohexanol; C_{ona}: rendimento de produção de ciclohexanona.

^b Referência [35].

^c Referência [34].

^d Derivados benzílicos da oxidação de tolueno: álcool benzílico (BAL), benzaldeído (BAD) e p-cresol + o-cresol (CRE)).

^e Distribuição dos produtos: BAL (3%), BAD (2,5%) e CRE (0,2%).

^f Distribuição dos produtos: BAL (4,7%), BAD (0,9%) e CRE (0,3%).

^g Distribuição dos produtos: BAL (4,4%), BAD (3,7%) e CRE (3,8%).

Na outra condição de solvente utilizada (tolueno/ACN (7:1 v/v), a atividade catalítica dos sistemas heterogêneos foi praticamente a mesma nas reações de oxidação de ciclo-hexano, Tabela 4. No entanto, a cinética dessas reações aparentemente segue os mesmos efeitos de superfície discutidos no caso da epoxidação do (Z)-ciclo-octeno, onde a FeP-APSBA estabilizou a formação de produtos após 3 horas de reação e no caso do FeP-APSBA-TMS, esta estabilização ocorreu somente após 7 horas de reação.

Este resultado demonstra como uma simples mudança de solvente afeta de forma acentuada a seletividade catalítica, podendo ser devido à forma como a mistura estabiliza a gaiola de solvente ou como a mistura interage na interface sólido-líquido, como já discutido. Entretanto, outro fator pode ser determinante na seletividade, que é quando os solventes atuam como substratos, criando reações paralelas e competitivas. O efeito competitivo entre sítios reativos C-sp³ fica evidente na reação de oxidação do ciclo-hexano por FeP e PhIO em meio homogêneo. A reação de oxidação do ciclo-hexano em meio homogêneo na condição de tolueno/ACN (7:1 v/v) é observada uma distribuição na formação de produtos de aproximadamente 3:1, entre os produtos derivados do ciclo-hexano (35%) e produtos derivados do tolueno (12%), Tabela 2, totalizando 47% de rendimento. O mesmo rendimento total de 47% foi obtido, porém com maior seletividade para ciclo-hexanol na reação de FeP em meio homogêneo (DCM:ACN (1:1 v/v)).

Além disso, no caso dos catalisadores heterogêneos, o álcool benzílico foi o principal produto da oxidação do tolueno, seguido do benzaldeído e proporções muito pequenas de p-cresol/o-cresol. Reações relatadas na literatura de oxidação aeróbica (não biomimética) do tolueno por ferroporfirinas [Fe^{III}TPP]Cl e [Fe^{III}TPP]O₂ têm o ácido benzóico como um dos principais produtos.[101] Já nas reações biomiméticas utilizando FeP e PhIO em meio homogêneo na condição tolueno/ACN (7:1 v/v) a seletividade para produtos benzílicos foi menor com relação aos catalisadores heterogêneos, porém o principal produto de oxidação aeróbica (ácido benzóico) não foi detectado.

Finalmente, os resultados referentes à FeP-APSBA mostraram uma seletividade biomimética para o ciclo-hexanol com maiores rendimentos em comparação com outros sistemas heterogêneos de materiais mesoestruturados previamente relatados na literatura (Fe₃O₄-NM-FeP e FeP-HSM-C₁₆ na Tabela 4), o que reforça a ideia de que os parâmetros texturais da matriz APSBA realmente fornecem melhores condições catalíticas, conforme discutido para a epoxidação de (Z)-ciclo-octeno.

I.4- CONCLUSÕES

Estes experimentos forneceram informações sobre o papel de adsorção que os grupos Si-OH desempenham na catálise heterogênea, considerando um processo oxidativo biomimético. Esta análise foi possível através da comparação das propriedades superficiais dos catalisadores FeP-APSBA e FeP-APSBA-TMS. O uso de PhIO como doador de oxigênio ajudou a avaliar o processo biomimético durante a oxidação de hidrocarbonetos catalisada por FeP, com o envolvimento da espécie intermediária $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}]^{*+}$ nas estruturas mesoporosas dos catalisadores FeP-APSBA e FeP-APSBA-TMS. Surpreendentemente, a presença dos grupos Si-OH melhorou o desempenho catalítico porque favoreceu a adsorção de PhIO na superfície interna das paredes de sílica. Isso aumentou a probabilidade de colisão dos substratos com a espécie intermediária no sistema heterogêneo. Por outro lado, o material com grupos silanóis parcialmente substituídos por grupos TMS afetaram negativamente as propriedades de adsorção da superfície do catalisador, reduzindo provavelmente a afinidade entre o reagente limitante PhIO e a superfície do catalisador, bem como atuando nos processos decisivos dos mecanismos de hidroxilação alifática.

Ambos os catalisadores FeP-APSBA e FeP-APSBA-TMS apresentaram um desempenho catalítico na oxidação (*Z*)-ciclo-octeno e de ciclo-hexano superior à sistemas mesoestruturados relatados na literatura, o que proporcionou um maior número de rotação (TON) na epoxidação (*Z*)-ciclo-octeno e maior seletividade em relação ao ciclo-hexanol durante a oxidação do ciclo-hexano. Estes resultados encorajam a utilização destes catalisadores como sistemas modelo P-450. Além disso, seus parâmetros texturais como grande espessura de parede e tamanho de poro podem promover a estabilidade mecânica e facilitar a difusão de moléculas maiores, como por exemplo: fármacos, pesticidas e produtos naturais. Essas características desempenham um papel fundamental no uso desses catalisadores heterogêneos para estudos de metabolismo dos xenobióticos e podem produzir metabólitos da fase I em escala preparativa. Tais parâmetros de difusão e aplicação destes materiais mesoestruturados serão abordados nos capítulos subsequentes desta tese.

CAPÍTULO II: ESTUDO COMPARATIVO DA OXIDAÇÃO DE
HIDROCARBONETOS POR FERROPORFIRINAS IMOBILIZADAS EM
MATRIZES MESOPOROSAS CÚBICAS E HEXAGONAIS

II.1 – INTRODUÇÃO

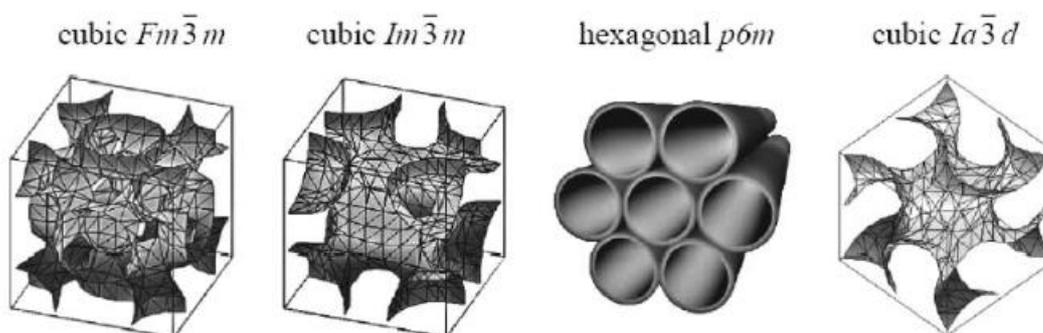
A grande questão a ser respondida quando se utiliza materiais mesoestruturados é: para determinada aplicação, qual tipo de estrutura é a mais adequada, ordenada ou desordenada? Se ordenada, qual deveria ser a organização de poros que promoveriam as melhores conversões, ou as melhores seletividades? Qual das matrizes (organizada ou desorganizada) forneceria maior capacidade de reuso dos catalisadores? É difícil afirmar categoricamente qual a melhor matriz, pois parte da atividade catalítica destes materiais dependem da robustez de suas estruturas (mecânicas e hidrotérmicas) e das suas propriedades texturais. Estas são perguntas fundamentais que foram abordadas neste estudo. Segundo relatos da literatura os materiais mesoestruturados com poros de simetria cúbica podem favorecer a difusão e o transporte de massa dos substratos até os sítios catalíticos.[102] Entretanto, não estudos comparativos com poros de simetria hexagonal e sistemas amorfos em reações catalisadas nas mesmas condições. São estes fatores que nos motivam a sintetizar matrizes mesoestruturadas para imobilização de metaloporfirinas e, avaliar os perfis catalíticos. Sendo assim, é de nosso interesse verificar esta hipótese na catálise primeiramente na oxidação de hidrocarbonetos e posteriormente na aplicação de moléculas mais complexas como herbicidas, utilizando ferroporfirinas imobilizadas em materiais com poros de simetria hexagonal, cúbica e compará-los com uma matriz de sílica gel. Em um estudo de difusão de um soluto em sólidos porosos há interações moleculares com o solvente e com a própria estrutura do material que não podem ser desprezadas, como geralmente se faz nos estudos de difusão gasosa em sólidos porosos mesoporosos, onde geralmente o regime é de Knudsen.[103-105] Além do mais, ainda não há descritores adequados para as estruturas mesoporosas ordenadas, que são bem complexas.[106] Diante disso algumas aproximações precisam ser feitas para que possam ser relacionadas as propriedades de transporte de massa por difusão com as estruturas mesoporosas.

A tortuosidade(τ) pode ser definida como a difusão de um substrato em um sólido poroso dividida pelo seu caminho livre médio, indicando que há uma relação direta da difusão com a estrutura do material mesoporoso, ou seja da interconectividade dos seus poros, e a tortuosidade efetiva ($(\tau_{\text{eff}}) = \sigma\tau$) não dependente somente da interconectividade do material, mas também depende das interações na interface sólido/líquido (σ)[107], como vistas no capítulo I. Difusões de substratos que

mantenham fortes interações intermoleculares com o matriz sólida são mais difíceis de analisar devido a estes fatores, sendo as reações de catálise de hidrocarbonetos adequadas neste aspecto de difusão em sílicas porosas.

As matrizes mesoporosas ordenadas sintetizadas e avaliadas neste capítulo 2 foram selecionadas com o intuito de representar a simetria hexagonal de poros $p6mm$ (SBA-15, SP6, MCM-41) e diferentes representantes das simetrias cúbicas de poros: $Im\bar{3}m$ (SBA-16), $Fm\bar{3}m$ (KIT-5) e $Ia\bar{3}d$ (KIT-6), onde os termos SBA (Santa Barbara Amorphous), KIT (Korea Advanced Institute of Science and Technology) e MCM (Mobil Company of Matter) são referentes ao local onde estes materiais foram sintetizadas pela primeira vez. A representação dessas mesofases é mostrada na Figura 1.

Figura 1. Principais mesofases formadas em meio aquoso pelo copolímero F127.



Fonte: [108].

II.2 - PARTE EXPERIMENTAL

II.2.1- Síntese da KIT-6

A matriz KIT-6 foi sintetizada segundo a metodologia de Kleitz et al.[109] utilizando o copolímero tribloco Pluronic[®] P-123 ((EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀ – EO = polietilenoglicol, PO = polipropilenoglicol – Sigma-Aldrich) como agente direcionador de estrutura. Em um recipiente de Teflon de aproximadamente 250 mL, foi adicionado 6,0 g de P-123 em 217 g de água, 11,8 g de HCl (35 % m/m) e 6 g de butanol (BuOH), mantendo o sistema à 35 °C. Após a dissolução do copolímero foi adicionado 12,9 g de TEOS e o sistema mantido por 24 h em agitação por indução magnética a 35 °C. Na sequência o frasco de Teflon foi transferido para uma autoclave de aço-inox e mantido a 100 °C por 24 h sem agitação. Por fim, o material foi calcinado a 550 °C com uma rampa de aquecimento de 2° C min⁻¹ por 5 h, até para retirada do copolímero. Realizou-

se o mesmo procedimento descrito acima se variando somente o volume de HCl adicionado, de 9 mL, 7 mL, 5 mL e 3 mL.

II.2.2- Síntese da SBA-16

A matriz SBA-16 foi sintetizada segundo a metodologia de Zhao *et al.*[110] utilizando o copolímero tribloco Pluronic[®] F127, ((EO)₁₀₆(PO)₇₀(EO)₁₀₆ – EO = polietilenoglicol, PO = polipropilenoglicol –Sigma-Aldrich) como agente direcionador de estrutura. Em um recipiente de Teflon de aproximadamente 250 mL, adicionou-se 4,0 g de F-127, 30 g de água e 120 g de HCl (1,8 mol/L). A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente até a completa dissolução do copolímero. A esta solução foi adicionada 8,5 g de tetraetoxissilano (TEOS), mantendo o sistema fechado em agitação por indução magnética e à temperatura ambiente por 20 h. Na sequência o frasco de Teflon foi transferido para uma autoclave de aço-inox e mantido a 80 °C por 48 h. Por fim, o material foi calcinado a 550 °C com uma rampa de aquecimento de 2° C min⁻¹ por 5 h, até para retirada do copolímero.

II.2.3- Síntese da KIT-5

A matriz KIT-5 foi sintetizada segundo a metodologia de Kleitz *et al.*[111] utilizando o copolímero tribloco Pluronic[®] F127 como agente direcionador de estrutura. Em um recipiente de Teflon de aproximadamente 250 mL, adicionou-se 5,0 g de F-127, 240 g de água e 10,5 g HCl (35 % m/m)). A mistura foi mantida sob agitação por indução magnética à temperatura de 45 °C até a completa dissolução do copolímero. A esta solução foi adicionada 24 g de TEOS, mantendo o sistema fechado e com agitação por indução magnética por 24 h. Na sequência o frasco de Teflon foi transferido para uma autoclave de aço-inox e mantido a 100 °C por 24 h sem agitação. Por fim, o material foi calcinado a 550 °C com uma rampa de aquecimento de 2° C min⁻¹ por 5 h, até para retirada do copolímero.

II.2.4- Síntese da SBA-15

A matriz SBA-15 foi sintetizada segundo a metodologia de Zhao et al.[110, 112], utilizando o copolímero tribloco Pluronic[®] P-123, como agente direcionador de estrutura. Em um recipiente de Teflon de aproximadamente 250 mL, foi adicionado 4,0 g de P-123 em 30 g de água destilada e 120 g de uma solução de HCl 2 mol L⁻¹. A mistura foi mantida sob agitação por indução magnética à temperatura de 35 °C até a completa dissolução do copolímero. A esta solução foi adicionada 8,5 g de TEOS e o sistema foi mantido a 35 °C por 20 h sob agitação. Na sequência o frasco de Teflon foi transferido para uma autoclave de aço-inox e mantido a 100 °C por 24 h sem agitação. Por fim, o material foi calcinado a 550 °C com uma rampa de aquecimento de 2° C min⁻¹ por 5 h, até para retirada do copolímero.

II.2.5- Síntese da SP6

Este material é uma sílica mesoporosa hexagonal que não possui sigla definida na literatura, mas possui simetria de poros p6mm semelhante à SBA-15, porém com mesoporos maiores devido à utilização de um agente expensor de micelas (1,3,5-trimetilbenzeno). A síntese foi realizada segundo Chen et al.[108], onde 0,8 g de Pluronic[®] F-127 e 0,20 g de dioctilsulfossuccinato de sódio foram dissolvidas em uma solução de 31 g de água e 9 g de H₂SO₄ (2 mol/L) a 45 °C. Após dissolução, foi adicionado 0,40 g de 1,3,5-trimetilbenzeno até formação de uma solução clara. Por fim, 3,8 g de TEOS foram adicionadas à mistura permanecendo na mesma temperatura por 24 h e posteriormente o frasco de Teflon foi transferido para uma autoclave de aço-inox e mantido a 100 °C por 24 h sem agitação. Por fim, o material foi calcinado a 550 °C com uma rampa de aquecimento de 2° C min⁻¹ por 5 h, até para retirada do copolímero.

II.2.6- Síntese da MCM-41

A matriz de MCM-41 foi sintetizada segunda metodologia de Cai et al. [113], utilizando o tensoativo iônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Foram

misturadas uma solução de 205 mL de NH_4OH (25 %) com 270 mL de água destilada e 2 g de CTAB. Após dissolução do tensoativo foram adicionados 10 mL de TEOS, mantendo o sistema em agitação por indução magnética por 2 h. Após este período o produto foi filtrado, lavado com água destilada e seco em temperatura ambiente. Por fim, o material foi calcinado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ com uma rampa de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ por 5 h, até para retirada do tensoativo.

II.2.7- Preparação dos catalisadores FeP-APKIT-6, FeP-APSBA-16, FeP-APKIT-5, FeP-APSBA-15, FeP-APSP6, FeP-APSBA-15, FeP-APMCM-41 e FeP-APSG

A reação de organofuncionalização das matrizes (KIT-6, SBA-16, KIT-5, SBA-15, SP6, SBA-15, MCM-41 e sílica gel comercial (SG)) foram realizadas usando 2,5 g de sílica e 0,55 g de 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) em 100 mL de tolueno. As misturas foram mantidas sob refluxo e agitação mecânica durante 24 h. Os materiais resultantes são aminopropilsilicas, denominadas (APKIT-6, APSBA-16, APKIT-5, APSBA-15, APSP6, APSBA-15, APMCM-41 e APSG), que foram filtrados, lavados com uma mistura tolueno : etanol (1:1 v/v) em um extrator Soxhlet por 20 ciclos de lavagem (para remover organosilanos não ligados) e secos à vácuo (Abderhalden) a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h. Finalmente, de 4-9 mg de FeP ($1063,8\text{ g mol}^{-1}$) foram imobilizados em 1,0 g de cada aminopropilsilica, utilizando 100 mL de tolueno sob refluxo e agitação magnética durante 24 h. Após este procedimento, os catalisadores resultantes, (FeP-APKIT-6, FeP-APSBA-16, FeP-APKIT-5, FeP-APSBA-15, FeP-APSP6, FeP-APSBA-15, FeP-APMCM-41 e FeP-APSG), foram filtrados e lavados com tolueno : etanol (1:1 v/v) num extrator Soxhlet por 20 ciclos de lavagem e finalmente secos a $100\text{ }^\circ\text{C}$ sob vácuo em um sistema Abderhalden. As quantidades de grupos aminopropil (mmol g^{-1}) ligados às sílicas foram estimadas por análises térmicas (TG/DTA), por comparação com os termogramas das matrizes de sílica puras. As quantidades de FeP ($\mu\text{mol g}^{-1}$) nas aminopropilsilicas foram determinadas através da digestão ácida de 40 mg dos catalisadores em forno micro-ondas, e análise das concentrações de Fe (m/m) por F AAS, conforme condições já descritas em no capítulo 1 (seção I.2.2).

II.2.8- Catálise de hidrocarbonetos

As reações de oxidação de (*Z*)-cicloocteno foram conduzidas em 1,2 dicloroetano na proporção molar em excesso de substrato de (1:100:6140) catalisador:PhIO: substrato, a fim de se calcular as constantes de velocidade (K_{obs}) e a frequência de rotação, (TOF) utilizando-se os catalisadores FeP-APKIT-6, FeP-APSBA-16, FeP-APKIT-5, FeP-APSBA-15, FeP-APSP6 e FeP-APMCM-41. PhIO foi utilizado como a espécie doadora de oxigênio. Para determinação dos valores de número de rotação (TON) foram utilizadas as proporções molares (1:500:6140) catalisador : PhIO : substrato em 1,2 dicloroetano (DCE). As reações de oxidação de ciclo-hexano foram conduzidas em diclorometano:acetoneitrila (DCM:ACN) (1:1 v/v) na proporção molar (1:40:6000) catalisador:PhIO:substrato, a fim de determinar a seletividade dos catalisadores para formação de ciclo-hexanol. O volume total de ambas as reações foi de 1 mL e as misturas foram mantidas em agitação à temperatura ambiente até observar-se a formação de produtos constante, em torno de 7 h. Durante esse tempo alíquotas da reação foram retiradas e analisadas por cromatografia gasosa (CG-FID), utilizando bromobenzeno como padrão interno. Os rendimentos totais com erros máximos de 5 % foram obtidos de duplicatas.

As parâmetros catalíticos dos catalisadores foram avaliados através da oxidação do substrato (*Z*)-ciclo-octeno e PhIO. Esta reação tem como produto exclusivamente o ciclooctenóxido, sendo útil para determinação das constantes de velocidade das reações (K_{obs}), TON e TOF. Quando a reação é realizada com excesso de substrato o comportamento cinético é descrito como uma reação de pseudo primeira ordem, sendo possível calcular as constantes de velocidade das reações (K_{obs}) através da linearização das curvas cinéticas. Da mesma forma, o *turnover frequency* (TOF), ou frequência de rotação; é definido como o número de revoluções de um ciclo catalítico por unidade de tempo, foi calculado através da seguinte expressão: $TOF (s^{-1}) = K_{obs}/[FeP]$. As concentrações dos sítios ativos [FeP] foram calculados considerando a razão do número de mol de FeP imobilizadas por grama dos materiais (*loading*) e o volume de solvente utilizado na reação, segundo metodologia de Collman et al.[114]. Por outro lado, o parâmetro de *turnover number* TON, ou número de rotação; definido como $TON = \text{número de mol de produto} / \text{número de mol de sítios ativos}$ e expressa a vida útil do catalisador, sendo utilizado para avaliar a estabilidade estrutural dos materiais mesoporosos e dos sítios ativos. O TON foi calculado considerando o número de mol

total de produtos formados ao longo dos estudos de reuso catalítico, dividido pelo *loading* ($2,5 \times 10^{-7}$ mol FeP) por grama de catalisador utilizado.

II.2.9 - Caracterizações dos materiais preparados

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Q600 STD da TA INSTRUMENTS, com atmosfera de ar sintético na faixa de 25-800 °C e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os espectros de REP dos catalisadores foram adquiridos a 77 K em potência de 4 mW, frequência de 9,4 GHz, operando na banda X em um espectrômetro JEOL JES-FA200 ESR. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos catalisadores sólidos foram adquiridas usando um microscópio JEOL 100 CXII. O restante das caracterizações foi realizado conforme descrito no tópico (I.2.4).

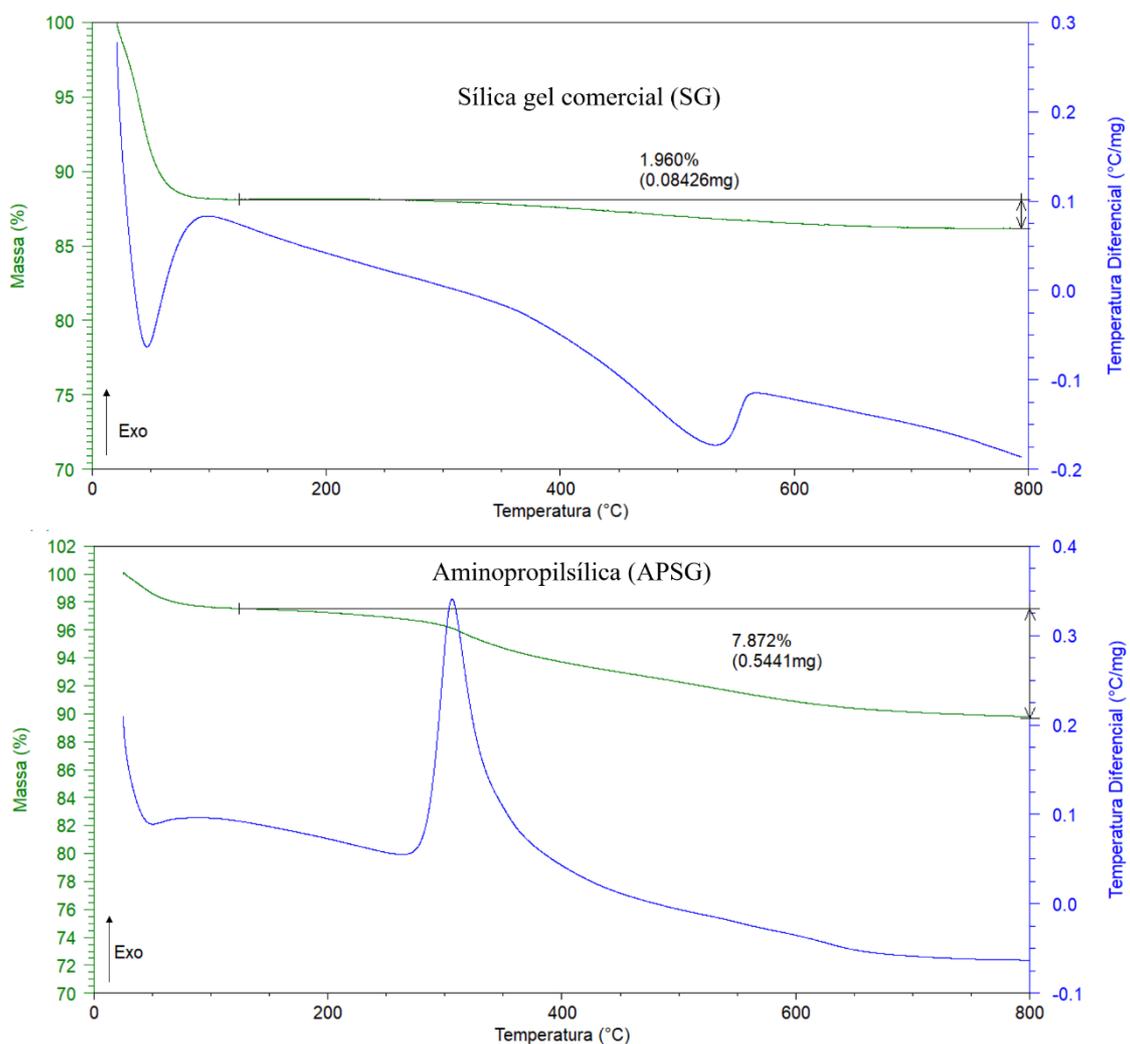
II.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

II.3.1- Análise termogravimétrica e espectrometria de absorção atômica com chama

As matrizes de sílica modificadas com grupos aminopropil (APSBA-15, APSP6, APMCM-41, APSG, APSBA-16, APKIT-5 e APSKIT-6) foram analisadas por termogravimetria em escala semi-quantitativa.[115] Através das curvas termogravimétricas podem-se identificar três processos principais de perda de massa. O primeiro evento ocorre entre 25-120 °C, e é referente à perda de água adsorvida nos materiais. O segundo e terceiro eventos ocorrem de 120-800 °C, com perdas de massa referentes à condensação de grupos silanóis com eliminação de água e a combustão de matéria orgânica referente à grupos aminopropil. A fim de se estimar as quantidades de aminopropil nas superfícies de sílica; subtraímos o valor da perda de massa das curvas termogravimétricas das sílicas puras, das curvas termogravimétricas das aminopropilsílicas no intervalo de temperatura de 120-800 °C, normalizando os valores pelas massas iniciais de cada amostra. A quantidade em perda de massa neste intervalo é referente à condensação de grupos silanóis, e variou de 0,5 – 2 % nas curvas termogravimétricas das sílicas puras neste intervalo (120-800 °C). Pelas condições experimentais utilizadas de refluxo, consideramos para o cálculo que os grupos aminopropil estão totalmente hidrolisados na superfície ($\sim 59 \text{ mol g}^{-1}$), ligados de forma

tridentada. Um exemplo típico dessas curvas termogravimétricas é mostrado na Figura 2, para uma matriz de sílica gel comercial (SG) e após sua modificação com aminopropil. Assim, as quantidades de aminopropil imobilizadas nas superfícies de sílica variaram de 0,6 - 1,3 mmol g⁻¹ de sílica, Tabela 1, que estão na faixa de valores reportadas para modificação de sílica gel com grupos aminopropil para vários solventes.[115] Estas matrizes foram as mesmas utilizadas para as reações de imobilização de FeP, logo a quantidade de aminopropil/g de sílica é correspondente à mesma quantidade no catalisador final. Por fim, as medidas por (F AAS) da concentração de Fe (m/m) nos catalisadores após suas digestões ácidas, indicaram uma concentração de FeP de 5,3 – 9,4.10⁻⁶ mol FeP/g de aminopropilsílica, Tabela 1.

Figura 2: Curvas termogravimétricas e suas respectivas temperaturas diferenciais de uma matriz de sílica gel comercial (SG) e após sua modificação com 3-APTES, formando a matriz aminopropilsílica (APSG).



Fonte: Próprio autor.

Tabela 1: Quantidades molares por grama dos catalisadores de grupos aminopropil e FeP, medidas por análises térmicas TG/DTA e F AAS

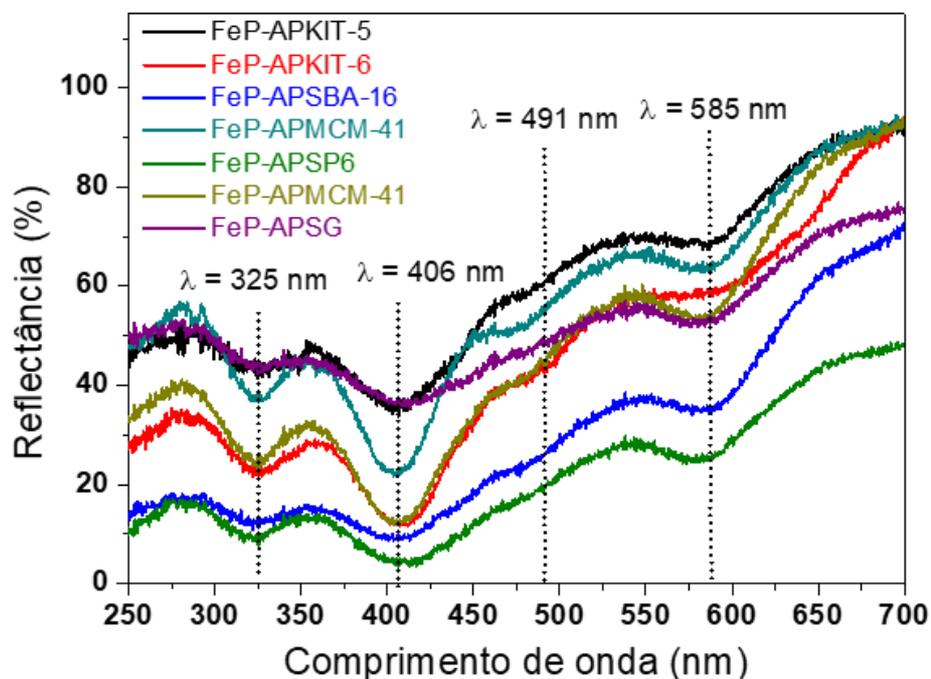
Catalisador	Aminopropil ^a (10 ⁻³ mol g ⁻¹)	FeP (10 ⁻⁶ mol g ⁻¹)
FeP-APSBA-15	1,2	9,4
FeP-APSP6	1,3	7,2
FeP-APMCM-41	0,7	5,1
FeP-APSG	0,9	7,1
FeP-APSBA-16	1,1	5,3
FeP-APKIT-5	1,2	7,9
FeP-APKIT-6	0,6	6,5

II.3.2- Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-VIS

Os espectros eletrônicos da FeP imobilizada nas matrizes mesoporosas apresenta típicas bandas de metaloporfirinas, como a banda B (Soret) de elevada intensidade ($\epsilon \approx 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) com máximo $\lambda_{\text{máx}}$ em 410 nm, além de mais duas bandas (Q) de menor intensidade na região de $\lambda_{\text{máx}} = 500 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{máx}} = 623 \text{ nm}$ ($\epsilon \approx 10^4 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), Figura 3.[81, 116] Estas absorções são referentes a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ da FeP. Tais transições têm como orbital HOMO $1a_{1u}$ (π) ou $3a_{2u}$ (π), e o orbital LUMO $4e$ (π^*). Além dessas bandas há uma outra em $\sim 350 \text{ nm}$, referente a uma banda de transferência de carga $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Fe}$, que possui alta intensidade ($\epsilon \approx 10^4 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) por apresentar $\lambda_{\text{máx}}$ próximo à banda Soret, sendo que os orbitais do ferro d_{xz}, d_{yz} ($e-\pi$) são os mais comuns envolvidos nas transferências eletrônicas.[81, 116] Estes orbitais são mostrados na Figura 4. As porfirinas com substituintes nas posições *meso* fortemente retiradores de elétrons, como é o presente caso ($\text{F}_{20}\text{-TPP}$), estabilizam o orbital a_{2u} como HOMO. Por outro lado, *meso*-substituintes doadores de densidade eletrônica tendem a uma mistura dos orbitais a_{1u} e a_{2u} , sendo o orbital HOMO a_{1u} mais comum.[117]

Os espectros de reflectância difusa dos catalisadores mostram perfis semelhantes entre si, Figura 3, com deslocamentos hipsocrômicos de todas as bandas em relação ao espectro em solução de DCE, por exemplo, com os $\lambda_{\text{máx}}$ de absorção em 325 nm, 406 nm, 491 nm e 585 nm.

Figura 3: Espectros de DRS na região do UV-Vis dos catalisadores FeP-APSBA-15, FeP-APSP6, FeP-APMCM-41, FeP-APSG, FeP-APSBA-16, FeP-APKIT-5 e FeP-APSKIT-6.

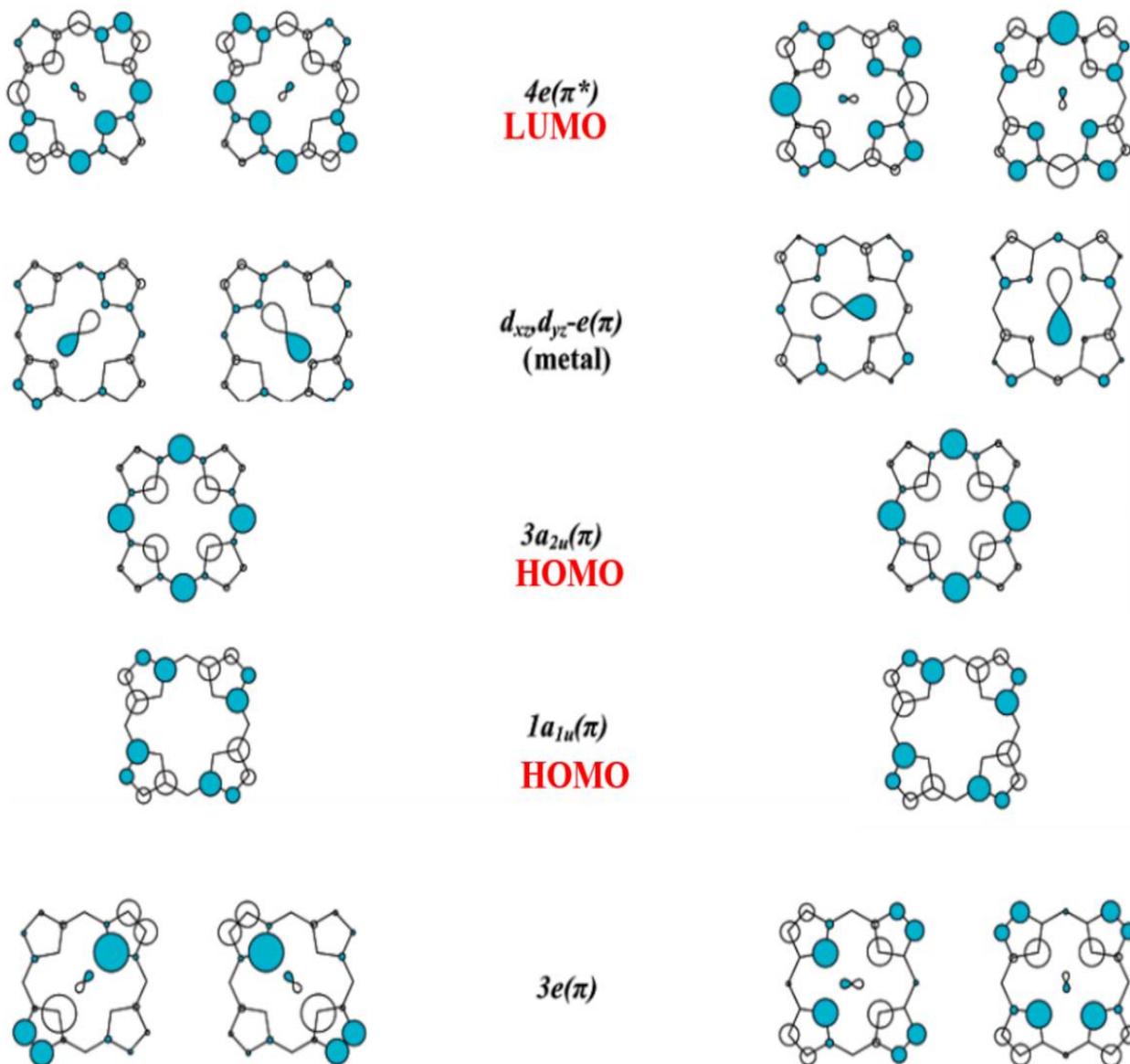


Fonte: Próprio autor.

II.3.3- Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

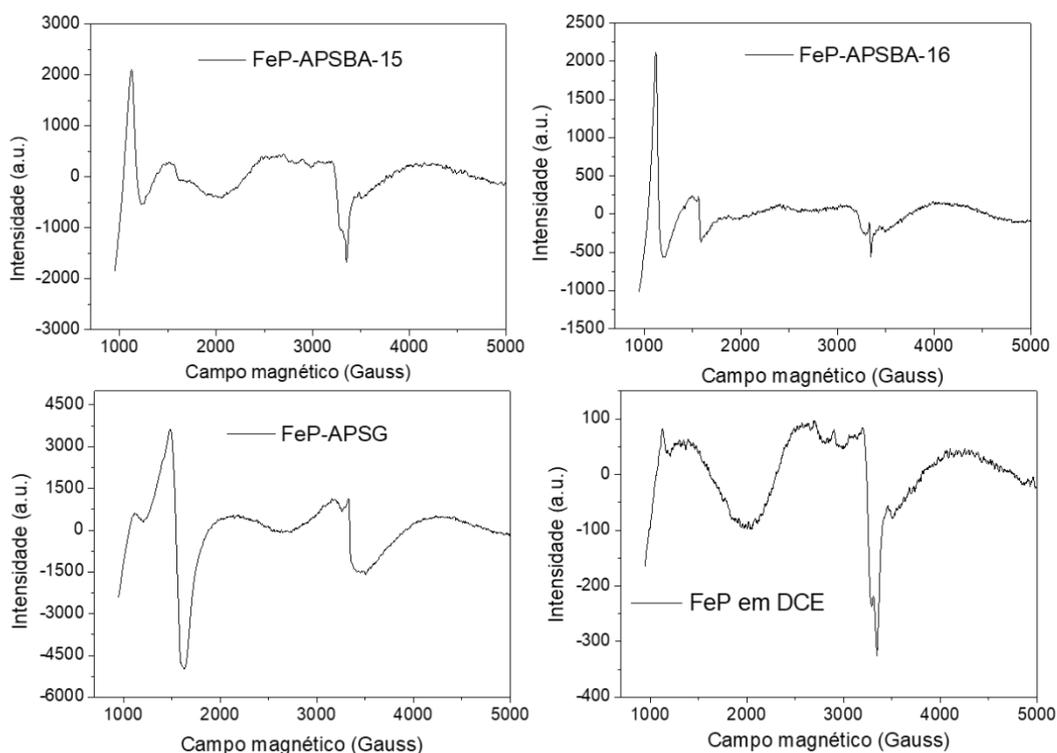
Os espectros de REP são úteis para explorar as espécies paramagnéticas de FePs, através das mudanças nas orientações dos tensores g e da distribuição de densidade de spin sobre o macrociclo porfirínico.[118] Estas informações foram utilizadas com o objetivo de verificar mudanças nos estados de spin ou até de mudança no estado de oxidação nos centros (Fe^{3+} , d^5) da FeP após imobilização nas matrizes.[119, 120] Os espectros REP da FeP imobilizada em SBA-15, SBA-16, sílica gel e em solução de DCE são mostrados na Figura 5. Os demais espectros dos materiais mesoporosos (FeP-APSP6, FeP-APMCM-41, FeP-APKIT-5 e FeP-APSKIT-6) foram muito semelhantes aos da SBA-15 e SBA-16 e por este motivo foram omitidos.

Figura 4: Orbitais moleculares de fronteira do anel de porfirina, incluindo os principais orbitais de combinação metal $d\pi$ - $e(\pi)$ de uma metaloporfirina. Os tamanhos relativos dos círculos em cada átomo representam os coeficientes relativos de densidade eletrônica dos orbitais.



Fonte: F. Ann Walker. [118].

Figura 5: Espectro de REP dos materiais FeP-APSBA-15, FeP-APSBA-16, FeP-APSG e da FeP em solução de DCE.



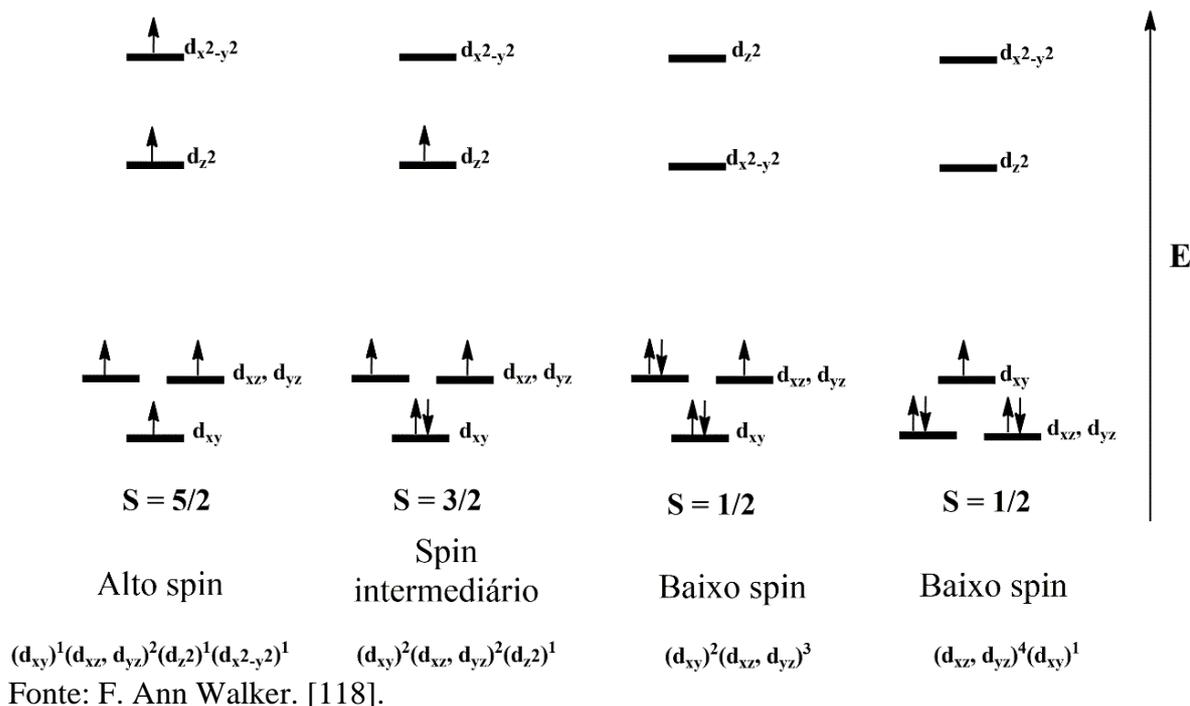
Fonte: Próprio autor.

Neste sentido, o espectro RPE da FeP em solução (1,2-DCE), exibiu os sinais em $g = 6$ (~1000 G) e $g = 2$ (~3400 G), característico de $\text{Fe}^{3+} (d_{xy})^1(d_{xz}, d_{yz})^2(d_z^2)^1(d_{x^2-y^2})^1$ em alto spin ($S = 5/2$) em simetria axial, ($g_x = g_y > g_z$).^{119,120} Através do perfil exibido no espectro de RPE da FeP em solução é possível estabelecer uma comparação de sinais com a FeP imobilizada nos materiais. As possíveis configurações eletrônicas adotadas para Fe^{3+} porfirinatos e seus respectivos estados de alto spin ($S = 5/2$), intermediário ($S = 3/2$) e baixo spin ($S = 1/2$) são mostradas na Figura 6.

Em relação aos espectros da FeP imobilizada, a mais drástica mudança espectral ocorreu no espectro da FeP-APSG, em que apareceu um sinal proeminente de $g = 4,3$ (~1500 G), típico de distorção rômica em Fe^{3+} ($g_x \neq g_y \neq g_z$), enquanto o sinal $g = 6$ diminuiu acentuadamente, sugerindo uma significativa perturbação eletrônica nos centros de FeP. Por outro lado, em todos os materiais mesoporosos ordenados, os sítios de Fe^{3+} apresentaram espectros de RPE semelhantes, com os sinais $g = 6$ mais pronunciados que os sinais em $g = 4,3$, indicando que também há uma distorção rômica dos centros de FeP, mas em menor proporção comparado à imobilização em

sílica gel. A distorção rômbrica acentuada no FeP-APSG sugere que deve haver uma mistura de sítios em simetria axial e rômbrica neste material, porém os sinais em $g = 6$ e $g = 4,3$ atestam que os sítios permanecem em estado de alto spin, enquanto que nos materiais mesoestruturados deve haver uma fração menor de sítios em simetria rômbrica.

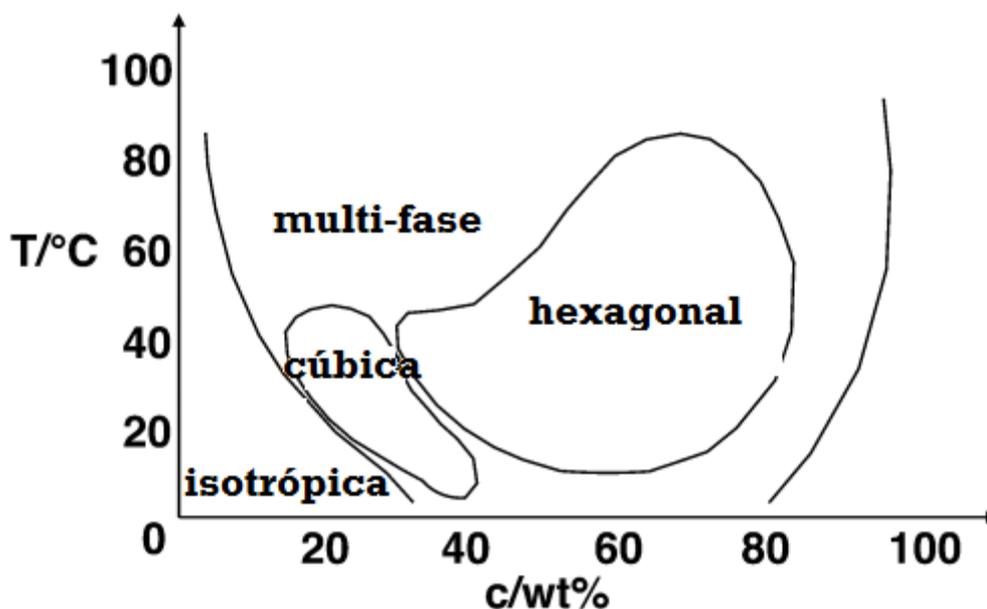
Figura 6: Possíveis configurações eletrônicas para Fe(III)porfirinatos, em que os valores de energia de cada orbital são apenas qualitativos.



II.3.4 - Estudo de caso para obtenção do material KIT-6

O diagrama de fases do copolímero tribloco pluronic[®] P123 em água mostra que apenas em uma estreita faixa de temperatura *versus* concentração de copolímero é possível obter a fase cúbica ($Ia\bar{3}d$), Figura 7. Após algumas tentativas de síntese obtivemos apenas as fases hexagonais. Diante destas dificuldades resolvemos estudar esta síntese variando a concentração de ácido adicionada para obter sucesso na obtenção do KIT-6 e em quantidades superiores (no mínimo 4 vezes) ao relatado na síntese original.

Figura 7: Diagrama de fase do Pluronic® P123 em água.



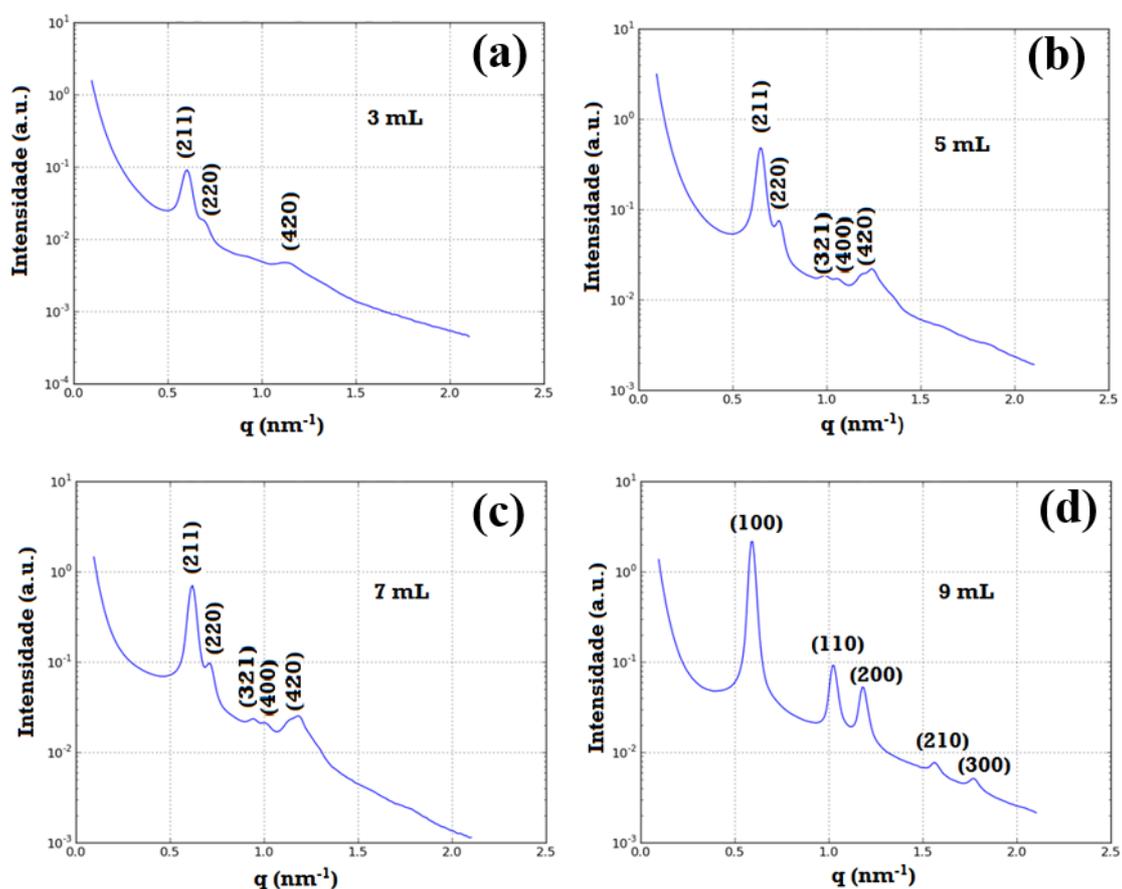
Fonte: Adaptado de Wanka *et al.*[121]

Podemos observar pelas medidas de SAXS, Figura 8, que obtivemos a estrutura cúbica exclusivamente nas concentrações de HCl entre $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,35 \text{ mol L}^{-1}$, correspondendo a 5,0 e 7,0 mL de HCl 37% m/m respectivamente. Abaixo dessa concentração ($0,10 \text{ mol L}^{-1} = 3,0 \text{ mL}$) observa-se uma fase cúbica menos estruturada como pode observar pela ausência de alguns picos de difração. O mesmo comportamento foi observado na literatura.[122] Já em valores superiores a este intervalo ($0,25 - 0,35 \text{ mol L}^{-1}$), é possível perceber que há a formação exclusiva da estrutura hexagonal, confirmado pela razão $1:\sqrt{3}:2$ entre os vetores q (com relação ao de maior intensidade) $[100]:[100]$; $[110]:[100]$; $[200]:[100]$, confirmando a simetria hexagonal $p6mm$ do arranjo de poros. Já para o sistema de simetria cúbica de poros $Ia\bar{3}d$ encontramos a razão $1:\sqrt{2}:\sqrt{3}$ para os vetores q $[211]:[211]$; $[220]:[211]$; $[321]:[211]$. [122]

Os aspectos termodinâmicos e cinéticos deste sistema foram estudados por Kim *et al.*, [122] em relação às temperaturas e razões molares dos reagentes (TEOS, BuOH e HCl). Destacamos na Figura 9 o resultado no diagrama de fases para BuOH e TEOS. Através deste diagrama é possível observar uma gama de diferentes fases para o mesmo copolímero bloco, passando de lamelar, cúbica, hexagonal até fases mistas e

desorganizadas. Este diagrama é válido para a concentração de HCl de até $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. É notável que em grande parte do diagrama a fase encontrada é hexagonal, confirmando a dificuldade de obtenção da fase cúbica desejada, que se encontra em uma estreita região do diagrama.

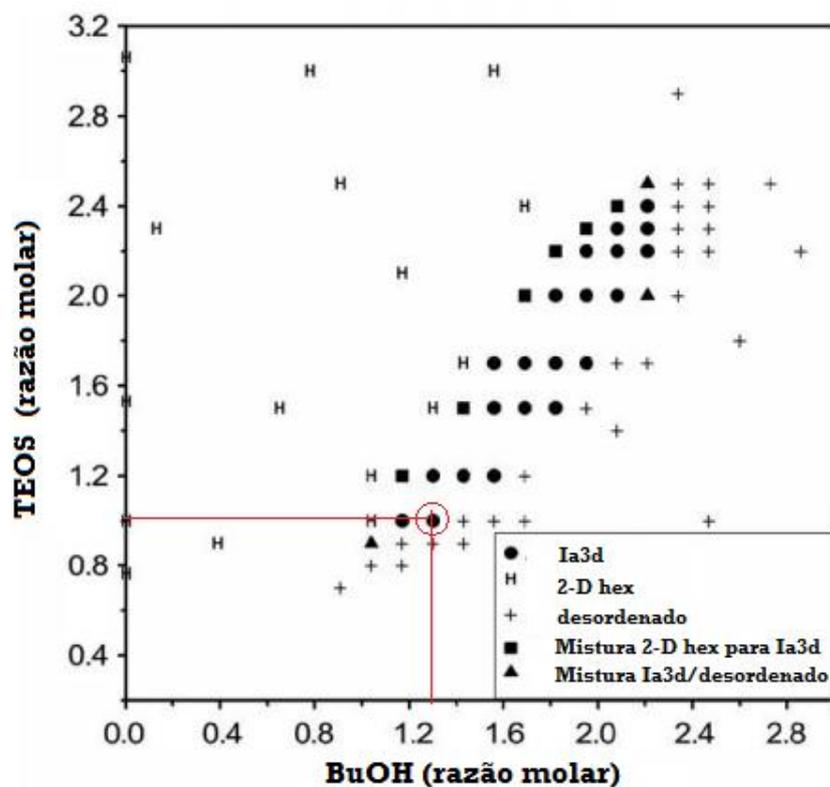
Figura 8: Medidas de espalhamento de raio X a baixo ângulo (SAXS) dos materiais obtidos das sínteses em função da concentração de ácido clorídrico (a) $0,10 \text{ M}$; (b) $0,25 \text{ M}$; (c) $0,35 \text{ M}$ e (d) $0,45 \text{ M}$.



Fonte: Próprio autor.

Segundo os mesmos autores a estrutura formada até 6 horas de reação é lamelar, onde foi observado que a adição de butanol é responsável pela expansão do volume hidrofóbico das micelas no copolímero bloco, que durante o tratamento hidrotérmico aumenta progressivamente a condensação na região do silicato, induzindo a mudanças significativas na curvatura micelar. Por fim, a mesofase lamelar evolui para uma mesofase Ia3d cúbica altamente ordenada, uma vez que ela é preferencialmente obtida em baixo grau de polimerização.[122]

Figura 9: Diagrama de fases na condição molar 0,017 P123/ x TEOS/ y BuOH/ 195 H₂O/ 0,9 HCl. Exemplificando, na Figura abaixo o ponto de proporção molar 0,017 P123/ 1,0 TEOS/ 1,3 BuOH/ 195 H₂O/0,9 HCl, onde pode-se encontrar a fase cúbica (Ia $\bar{3}$ d). Todas as reações foram feitas à 35 °C e posteriormente envelhecidas à 100 °C.



Fonte: [122]

Logo, este estudo de caso demonstrou a obtenção do material mesoestruturado KIT-6, com arranjo de poros de simetria cúbica (Ia $\bar{3}$ d). Através dos estudos de SAXS foi possível determinar a faixa (0,25 - 0,35 mol L⁻¹) em que o copolímero Pluronic[®] P123 possui essa mesofase, evidenciando a estreita região do diagrama de fases em que o material é obtido.

II.3.5- Caracterização das mesoestruturas dos catalisadores por espalhamento de raios X a baixo ângulo

As simetrias dos poros dos materiais foram confirmadas por SAXS, baseando-se nos padrões de difração descritos na literatura, nas quais são necessárias pelo menos 3 reflexões para confirmar a simetria de uma estrutura relatada, Figura 10.

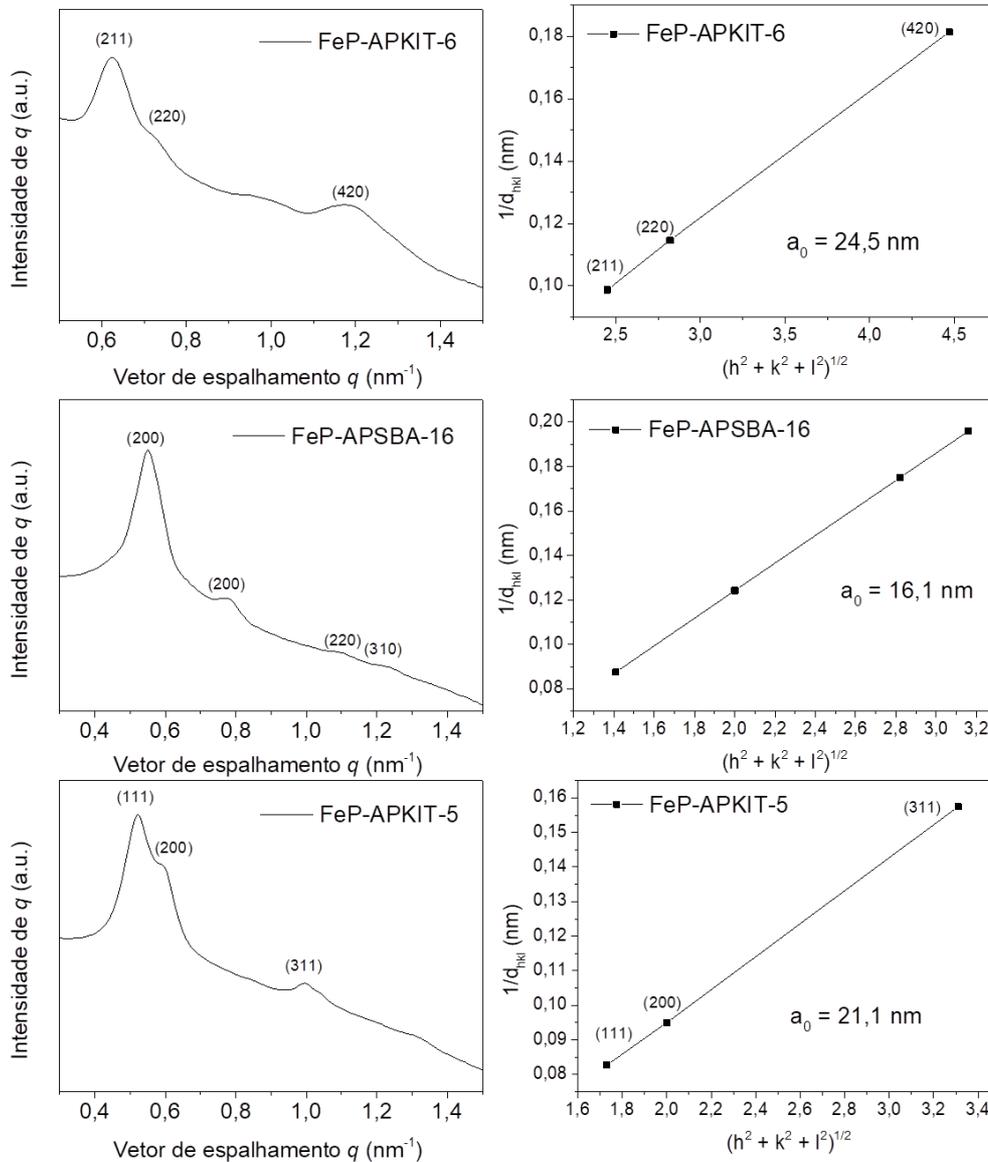
Para os materiais FeP-APKIT-6 com poros ordenados em simetria cúbica é possível identificar 3 picos de difração com vetores de espalhamento q de 0,62, 0,72 e 1,14 nm⁻¹, dos quais podem ser indexados com as reflexões [211], [220], [420] e [332] para a estrutura bicontínua giróide de empacotamento cúbico de corpo centrado (superfície-G, grupo espacial Ia $\bar{3}$ d). Podemos confirmar estas características calculando a razão entre os picos (com relação ao de maior intensidade) do grupo espacial Ia $\bar{3}$ d 1: 1,15 : 1,82 : 1,91, que concordam com as reflexões indexadas. O parâmetro de rede (a_0) da cela cúbica do material FeP-APKIT-6 foi calculado segundo a equação $a_0 = d_{211}\sqrt{6}$; resultando em $a_0 = 24,8$ nm.

Para o material FeP-APSBA-16 com poros ordenados em simetria cúbica é possível identificar 4 picos de difração com vetores de espalhamento q de 0,55, 0,78, 1,10, 1,23 nm⁻¹, dos quais podem ser indexados com as reflexões [110], [200], [220] e [310] da estrutura bicontínua duplo diamante com empacotamento cúbico de corpo centrado (superfície-D, grupo espacial Im $\bar{3}$ m). Podemos confirmar estas características calculando a razão entre os picos (com relação ao de maior intensidade) do grupo espacial Im $\bar{3}$ m 1: $\sqrt{2} : \sqrt{4} : \sqrt{5}$, que concordam com as reflexões indexadas. O parâmetro de rede (a_0) da cela cúbica do material FeP-APSBA-16 foi calculado segundo a equação $a_0 = 2d_{110}/\sqrt{2}$; resultando em $a_0 = 16,1$ nm.

Para o material FeP-APKIT-5 com poros ordenados em simetria cúbica é possível identificar 3 picos de difração com vetores de espalhamento q de 0,52, 0,60 e 0,99 nm⁻¹, dos quais podem ser indexados com as reflexões [111], [200] e [311] da estrutura cúbica de face centrado (grupo espacial Fm $\bar{3}$ m). Podemos confirmar estas características calculando a razão entre os picos (com relação ao de maior intensidade) do grupo espacial Fm $\bar{3}$ m 1: 1,15 : 1,91, que concordam com as reflexões indexadas. O parâmetro de rede (a_0) da cela cúbica do material FeP-APKIT-5 foi calculado segundo a equação $a_0 = d_{111}\sqrt{3}$; resultando em $a_0 = 20,8$ nm.

As indexações destes planos de difração dos materiais cúbicos foram confirmadas através dos gráficos do espaço recíproco das reflexões ($1/d_{hkl}$) de pelo menos três reflexões por $(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$, onde h, k e l são os índices de Miller, e o coeficiente angular é $1/a_0$. [123] Os valores dos parâmetros de rede a_0 determinados para os catalisadores FeP-APKIT-6 (24,5 nm), FeP-APSBA-16 (16,1 nm) e FeP-APKIT-5 (21,1 nm), se mostram próximos aos valores obtidos pelos modelos geométricos (24,8 nm, 16,1 nm e 20,8 nm), respectivamente.

Figura 10: Padrões de SAXS dos catalisadores FeP-APKIT-6, FeP-APSBA-16 e FeP-APKIT-5 e seus respectivos gráficos do espaço recíproco das reflexões ($1/d_{hkl}$) por $(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$.

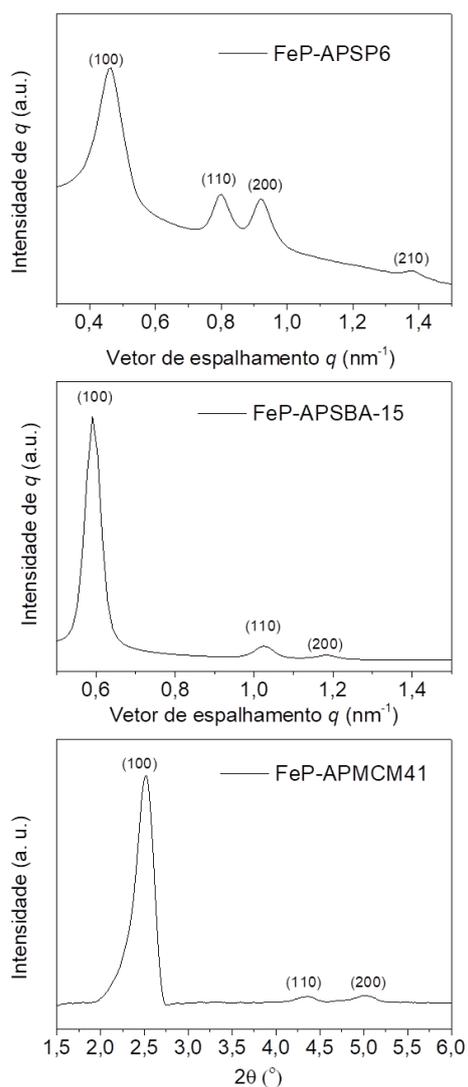


Fonte: Próprio autor.

Para os materiais FeP-APSBA-15, FeP-APS6 e FeP-APMCM-41 com poros ordenados em simetria hexagonal é possível identificar 3 picos de difração com vetores de espalhamento q de 0,59, 1,02 e 1,18 nm⁻¹ para a FeP-APSBA-15 e q de 0,46, 0,80 e 0,92 nm⁻¹ para a FeP-APS6 e reflexões de Bragg $2\theta = 2,5^\circ$, $4,3^\circ$ e 5° para o FeP-APMCM-41, dos quais podem ser indexados com as reflexões [100], [110] e [200] da estrutura hexagonal (grupo espacial $p6mm$), Figura.11 Podemos confirmar estas características calculando a razão entre os picos (com relação ao de maior intensidade)

do grupo espacial $p6mm$ $1: \sqrt{3} : 2$, que concordam com as reflexões indexadas para cada sistema, e como são padrões bem definidos não há necessidade de confirmar suas simetrias pelos gráficos recíprocos. Os parâmetros de rede (a_0) da cela hexagonal dos materiais FeP-APSBA-15 e FeP-APS6 e FeP-APMCM-41 foram calculados segundo a equação $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$; resultando em $a_0 = 10,5$ nm $a_0 = 15,7$ nm e $a_0 = 4,1$ nm, respectivamente.

Figura 11: Padrões de SAXS dos catalisadores FeP-APSBA-15 e FeP-APS6 e o padrão de DRX do catalisador FeP-APMCM-41.

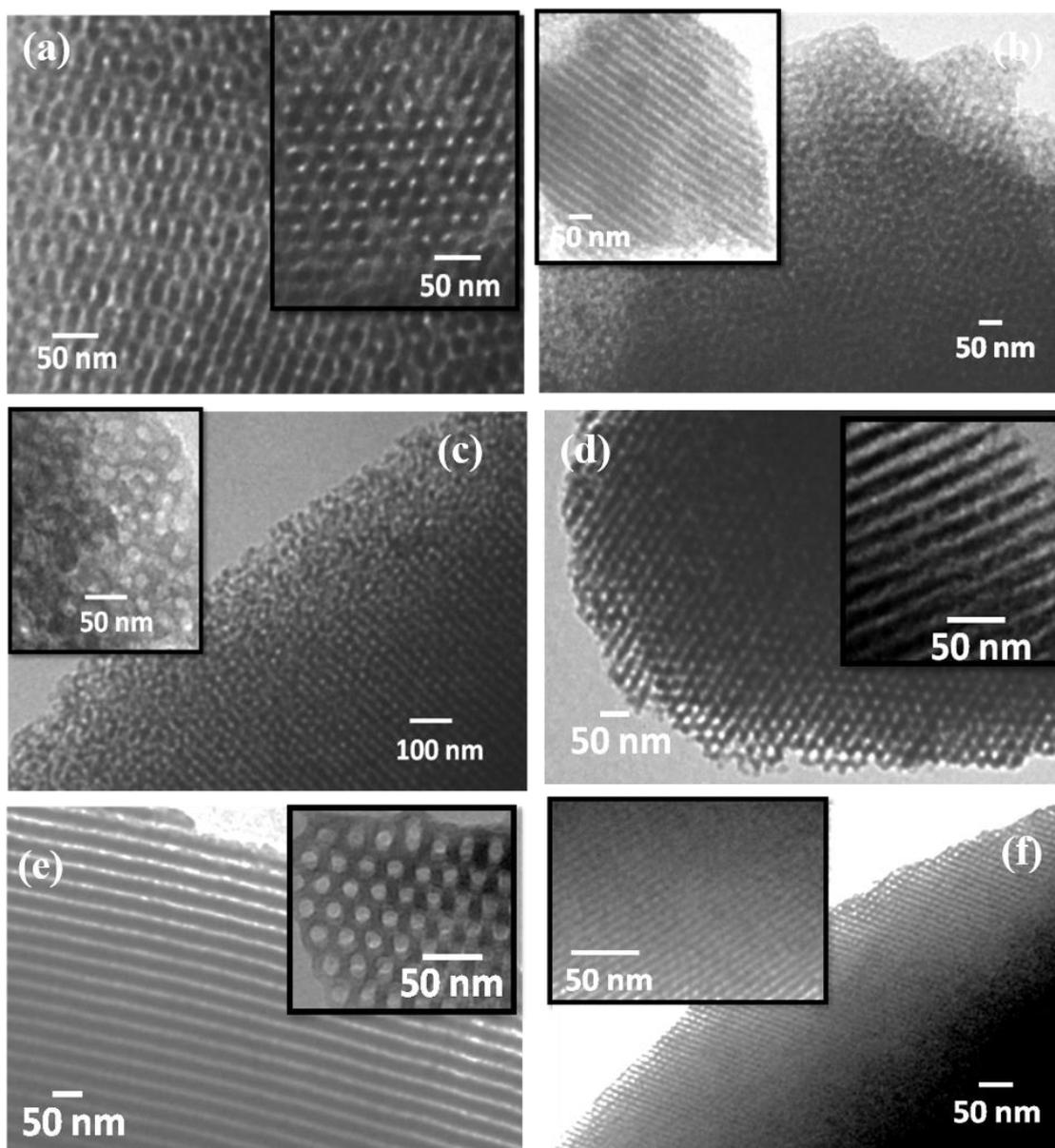


Fonte: Próprio autor.

II.3.6- Microscopia eletrônica de transmissão

As micrografias de MET dos materiais mesoporosos confirmam o ordenamento cúbico/hexagonal de longo alcance nestas amostras, Figura 12.

Figura 12: Micrografias de MET dos catalisadores (a) FeP-APKIT-6 (b) FeP-APKIT-5 (c) FeP-APSBA-16 (d) FeP-APSBA-15 (e) FeP-APSP6 (f) FeP-APMCM-41.

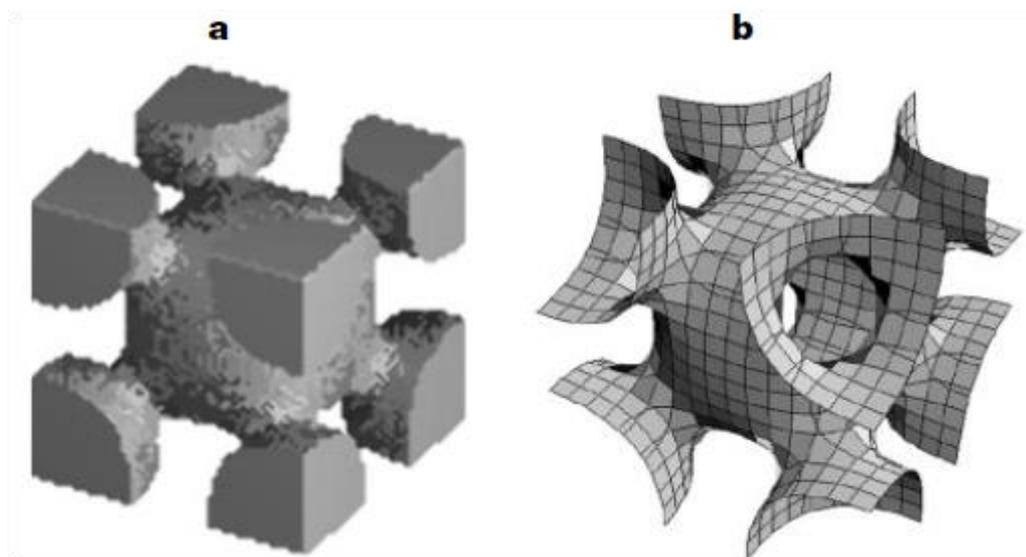


Fonte: Próprio autor.

Os catalisadores FeP-APSBA-16, FeP-APKIT-5 e FeP-APKIT-6, com poros arranjados em simetrias cúbicas mostram micrografias mais complexas, sendo que cada estrutura é peculiar, Figuras 12 (a, b, c). No caso da KIT-6 com simetria $Ia\bar{3}d$ e estrutura

de poros é bicontínua separadas por uma superfície mínima giroidal. Esta superfície mínima divide o espaço em dois canais de mesoporos entrelaçados, mas separados, de onde deriva o termo estrutura bicontínua de poro cúbico. Já o material SBA-16 possui uma estrutura de poro esférico tipo gaiola (*cage-like*), organizados em um arranjo cúbico de corpo centrado. Este arranjo sugere que cada mesoporo central, também chamado de “entrada” ou “janela” é conectado à oito mesoporos vizinhos. Porém, o tamanho do poro central que conecta os oito mesoporos primários é significativamente menor, como mostrado na Figura 13. A KIT-5 possui estrutura de poro esférico tipo gaiola, porém os mesoporos são organizados em um arranjo cúbico de face centrada.

Figura 13: Representação da mesoestrutura do material SBA-16, (a) arranjo 3D de uma cavidade da SBA-16 e suas interconexões, (b) representação da superfície da cavidade da SBA-16.



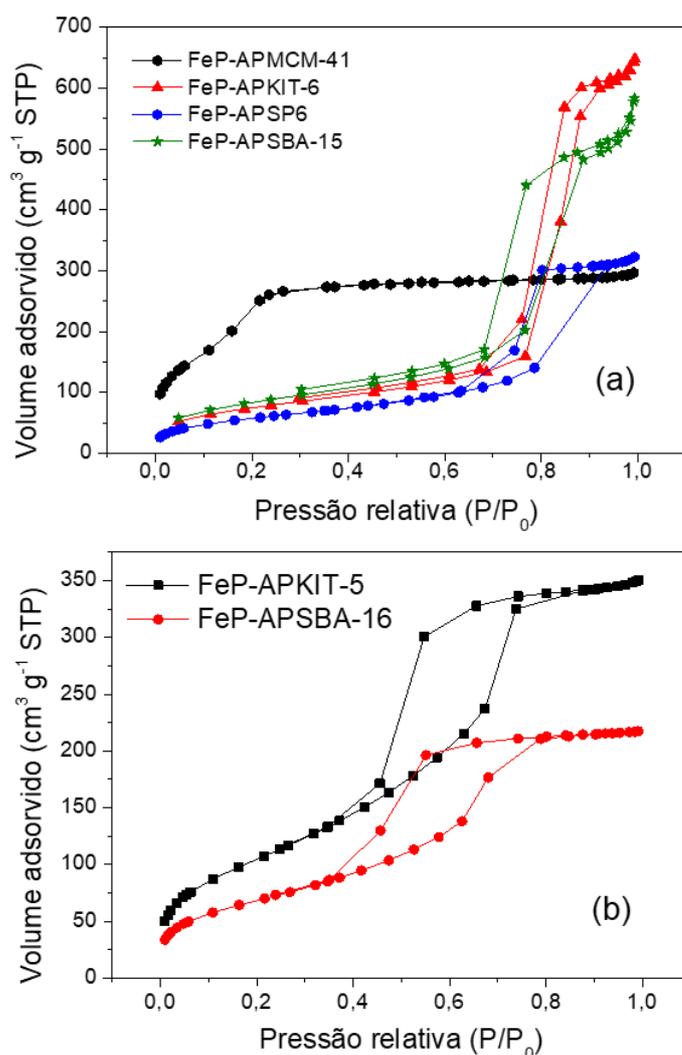
Fonte: Sakamoto et al.[124].

As topologias de poros mais frequentemente investigadas são os poros cilíndricos arranjados hexagonalmente, como os encontrados para os materiais SBA-15, SP6 e MCM-41, Figuras 12(d, e, f) respectivamente. As micrografias evidenciam a organização dos planos hexagonais, semelhantes a colmeias, bem como é possível perceber as dimensões dos poros que seguem a ordem: SP6 > SBA-15 > MCM-41. Estes valores são confirmados nas análises de adsorção/dessorção de N₂ que serão discutidas na sequência.

II.3.7- Isoterma de adsorção/dessorção de N₂

A análise de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores demonstraram isotermas do tipo IV, que são típicas de materiais mesoporosos, Figura 14. No caso dos FeP-APSBA-15, FeP-APMCM-41, FeP-APSP6 e FeP-APKIT-6, a histerese é classificada como H1, enquanto que a FeP-APSBA-16 e FeP-APKIT-5 que exibem a histerese H2.[61] A histerese dos FeP-APSBA-16 e FeP-APKIT-5 apresentam um perfil de dessorção típico de bloqueio de poros devido à percolação como consequência do tipo de conectividade dos poros nestes sistemas, como discutido no tópico de MET, o que implica em uma maior tortuosidade (não permitem um livre caminho médio de fácil difusão) dessas mesoestruturas.[107, 125-127]

Figura 14: Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores (a) FeP-APMCM-41, FeP-APKIT-6, FeP-APSP6 e FeP-APSBA-15; (b) FeP-APKIT-5 e FeP-APSBA-16.



Fonte: Próprio autor

Tabela 2. Propriedades estruturais e texturais dos catalisadores mesoporosos

<i>Catalisador</i>	a_0 (nm)	$^a S_{BET}$ ($m^2 g^{-1}$)	$^b S_T$ ($m^2 g^{-1}$)	$^a C_{BET}$	$^b V_T$ ($cm^3 g^{-1}$)	$^b V_{Fr}$ ($cm^3 g^{-1}$)	$^b V_{Tx}$ ($cm^3 g^{-1}$)	$^b V_{Mic}$ ($cm^3 g^{-1}$)	$^c D_p$ (nm)	E_p (nm)
FeP-APSBA-15	12,3 ^d	366	679	55	0,89	0,38	0,43	0,08	6,2	6,1 ^d
FeP-APSP6	15,7 ^d	205	228	87	0,49	0,31	0,12	0,062	9,0	6,7 ^d
FeP-APMCM-41	4,1 ^d	793	1718	66	0,46	0,15	0,15	0,16	2,3	1,7 ^d
FeP-APSG	-	364	-	7	0,64	-	-	-	3,4	-
FeP-APSBA-16	16,1 ^e	249	349	76	0,33	0,22	0,047	0,063	3,7	10,2 ^e
FeP-APKIT-5	20,8 ^f	391	534	55	0,54	0,33	0,11	0,10	3,7	11,0 ^f
FeP-APKIT-6	24,8 ^g	278	658	41	0,99	0,53	0,40	0,06	8,0	4,4 ^g

^a Área de superfície S_{BET} : valores da área superficial específica obtidos a partir da equação BET.

^b Dados obtidos a partir da análise matemática de isoterma de adsorção-dessorção de N_2 por meio de método comparativo a_s -plot, usando a sílica LiChrospher Si-1000 ($S_{BET} = 25 m^2/g$) como padrão.[85] A área superficial total (S_T) foi corrigida em $P/P_0 = 0,40$. A área de superfície textural (S_{Tx}) foi determinada em $\sim P/P_0 = 0,70$, enquanto a área de estrutura ordenada (S_{Fr}) foi determinada a partir da diferença entre S_T e S_{Tx} . O volume de poro total dos mesopores (V_T) foi obtido em $P/P_0 = 0,98$, e o volume da estrutura (V_{Fr}) foi determinado em $P/P_0 = 0,70$. O volume de poro textural (V_{Tx}) foi determinado a partir da diferença entre V_T e V_{Fr} . O volume de microporos (V_{MIC}) foi obtido do coeficiente linear da linearização da curva entre $P/P_0 = 0,15-0,45$.

^c O diâmetro de poro (D_p) foi determinado como o valor máximo da distribuição dos mesoporos pelo método BJH.

^d Para os sistemas hexagonais o a_0 foi calculado pela equação $a_{100} = 2d_{100} / \sqrt{3}$. O a_0 para estes sistemas geralmente é calculado para o pico de difração mais intenso (100), mas pode ser representado como a média de a_0 de a_{100} , a_{110} e a_{200} . [128] A E_p para esses sistemas foi calculada como $E_p = a_0 - D_p$ (BJH).

^e Para o sistema SBA-16 o a_0 foi calculado como $a_0 = 2d_{110} / \sqrt{2}$ e a $E_p = (\sqrt{3})a_0/2 - D_p$ (BJH).

^f Para o sistema KIT-5 o a_0 foi calculado como $a_0 = d_{111} \sqrt{3}$ e a $E_p = a_0 / \sqrt{2} - D_p$ (BJH).

^g Para o sistema KIT-6 foi calculada como $E_p = a_0/2 - D_p$ (BJH) e $a_0 = d_{211} \sqrt{6}$.

Os parâmetros texturais de S_{Tx} e S_{Fr} , referentes às mesoporosidades textural e de *framework* (estrutura organizada), conforme explicitados no capítulo 1, foram omitidos por seguirem as mesmas tendências que os volumes de poros, V_{Tx} e V_{Fr} , respectivamente. Os valores de S_T calculados pelo método α_s -plot indicaram uma alta discrepância em comparação aos valores relatados de área específica S_{BET} , mostrando a defasagem do método BET para este tipo de materiais, pois despreza a natureza dos fenômenos de adsorção em multicamadas, que ocorrem neste tipo de sistemas. Quanto maior a área superficial total (S_T) do catalisador, maior é a diferença obtida pelos métodos, como por exemplo, o FeP-APMCM-41, apresentou $S_{BET} = 793 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e pelo método α_s -plot $S_T = 1718 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, apresentando um erro de $\sim 46 \%$ nos valores. Isso demonstra a importância de se corrigir os valores encontrados pelo método BET para materiais mesoporosos ordenados por algum método comparativo, como α_s -plot, t -plot, entre outros.

Devido ao fato do catalisador FeP-APMCM-41 ter sido o único sintetizado com o tensoativo iônico CTAB, apresenta propriedades texturais diferenciadas, e por isso será discutido em separado. Este sistema possui elevada S_T $1718 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e como consequência menores diâmetros de poros (2,3 nm) e espessura de paredes (1,7 nm) relativamente finas comparadas aos demais sistemas, Tabela 2. Outra peculiaridade deste sistema é que embora apresente a mesma classificação de histerese H1, referentes a adsorção em seções transversais constantes (sistemas cilíndricos), é diferenciada dos demais por iniciar a adsorção em $\sim 100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, indicando uma grande quantidade de microporos neste catalisador. De fato, este material é o que apresentou maior volume de microporos ($0,16 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), que é da mesma magnitude que o V_{Fr} e V_{Tx} ($\sim 0,15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

Em relação aos outros dois catalisadores com poros de mesma simetria hexagonal, o FeP-APSBA-15 apresentou S_T ($679 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), cerca de três vezes maior e o V_T ($0,89 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) ~ 2 duas vezes maior que o FeP-APSP6 ($S_T = 228 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $V_T = 0,49 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Por outro lado, o D_p (6,2 nm) do FeP-APSBA-15 é menor e sua E_p (6,1nm) semelhante ao FeP-APSP6 ($D_p = 9,0 \text{ nm}$ e $E_p = 6,7 \text{ nm}$).

No grupo dos catalisadores com simetria de poros cúbicos as variações de S_T ($349 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) FeP-APSBA-16, ($534 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) FeP-APKIT-5 e ($658 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) FeP-APKIT-6 foram menores. Entretanto, no catalisador FeP-APKIT-6 as propriedades texturais se destacaram, assim como a maior S_T , também apresentou maior V_T ($0,99 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) em relação aos outros dois catalisadores FeP-APSBA-16 ($0,34 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), FeP-APKIT-5 ($0,54 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e também maior D_p (8,0 nm), onde os outros dois sistemas cúbicos se

mostram muito semelhantes em termos de D_p (3,7 nm). Os sistemas catalisadores FeP-APSBA-16 e FeP-APKIT-5 destacam-se pela proeminente E_p (10,2 nm e 11 nm) com relação ao restante dos catalisadores.

O catalisador FeP-APSG apresentou propriedades texturais de valores intermediários comparados aos outros catalisadores ($S_{BET} = 364 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $V_T = 0,64 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $D_p = 3,4 \text{ nm}$). Fato que chama a atenção para este catalisador é sua constante C_{BET} . A constante C_{BET} indica a magnitude da entalpia de adsorção (ΔH_{ads}) do nitrogênio na superfície, segundo a relação $\Delta H_{ads} = \Delta H_L + RT \ln C_{BET}$, em que ΔH_L representa a energia de interação adsorvente-adsorvato.[26] Logo, esta baixa constante C_{BET} (7) para o catalisador FeP-APSG, pode estar relacionada à baixa polaridade superficial. Isto provavelmente ocorre, porque como já discutido, os sítios de FeP e grupos aminopropil encontram-se em grande parte dispersos na superfície da sílica gel, levando a um acúmulo desses grupos em pequenos espaços de área. Esta hipótese explicita o caráter de reação na superfície ao qual já referimos para sistemas totalmente amorfos.

II.3.8- Oxidação de hidrocarbonetos

Entre os hidrocarbonetos (*Z*)-ciclo-octeno e ciclo-hexano, a olefina é mais reativa, e conseqüentemente os parâmetros cinéticos TON e TOF da sua reação catalítica são mais elevados em relação ao hidrocarboneto alifático. Portanto, a reação de oxidação do (*Z*)-ciclo-octeno é mais adequada para o estudo da influência da simetria de poro nos transportes de massa.

A comparação dos valores de TOF de todos os catalisadores, Tabela 3, mostra claramente que as mesofases hexagonais possibilitam maior transporte de massa (valores TOF entre 0,0087 a 0,018 s^{-1}), seguidos da sílica gel TOF = 0,0073 s^{-1} e por fim as mesofases cúbicas TOF de $\sim 0,005 \text{ s}^{-1}$. Os valores de TOF dessas reações podem ser utilizados como guias para explorar este quesito, considerando como parâmetro a reação em meio homogêneo (fase bulk), onde não há restrição de difusão pelas paredes dos sólidos. Neste sentido algumas diretrizes puderam ser observadas, onde a transferência de massa nos sólidos foi de ~ 10 a 40 % menor do que o meio homogêneo. Esta diferença pode estar diretamente relacionada com a tortuosidade de cada mesoestrutura, onde os maiores valores de transporte de massa encontrados foram para os materiais com simetria hexagonal, seguidos da sílica amorfa e por fim os materiais com simetria cúbica. Entretanto, esta observação é contrária às expectativas de que as mesofase

cúbicas favorecessem o transporte de massa, devido à interconectividade de suas estruturas que possibilitam uma organização 3D, mas compatível com a maior tortuosidade das mesofases cúbicas.[107] É importante ressaltar que esta hipótese possui outras vertentes que podem ser exploradas para melhor compreender o sistema. Um fator que deve ser considerado é o número de sítios catalíticos por unidade de área superficial ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) que varia entre os catalisadores e não pode ser fixado, embora tenha sido utilizada a quantidade de ferroporfirinas ($2,5\cdot 10^{-7}$ mol) envolvidas nas reações catalíticas. Para contornar esta situação, foram calculados os coeficientes de difusão efetiva das reações (D_{eff}), considerando as áreas superficiais totais (S_T) calculadas pelo método α -plot (Tabela 2) e os valores de sítios catalíticos por grama de material (Tabela 1). Os valores de D_{eff} calculados estão mais coerentes com a premissa da difusão ser mais eficiente nos materiais com mesofases cúbicas ($2\text{-}3\cdot 10^{-14}$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), seguido da sílica amorfa ($\sim 1,2\cdot 10^{-14}$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) e por fim as mesofases hexagonais ($6\text{-}9\cdot 10^{-15}$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$). Ou seja, enquanto os coeficientes de difusão corroboram com a premissa de ordem local, os valores de TOF evidenciam que o processo global de transferência seria na ordem inversa. Isso ocorre devido à complexidade do sistema como um todo, em parte das mesoestruturas com suas propriedades texturais e interconectividades, e de outro o sistema catalítico, que está atrelado aos fenômenos difusivos e de tortuosidade, que além disso carregam interações intermoleculares entre as espécies interagentes na interface sólido-líquido e líquido-líquido. Por outro lado, a resistência mecânica das estruturas possui um papel preponderante para atingir altos valores de TON nas reações catalíticas. Tsoncheva et al[129], compararam catalisadores à base de Co_3O_4 dispersos em SBA-15, KIT-6 e KIT-5 na oxidação de etil acetato, e os estudos sugeriram uma dependência do transporte de massa com a interconectividade dos poros dos materiais, sendo que o sistema de poros abertos como os da SBA-15 e KIT-6, foram os que apresentaram as maiores seletividades para CO_2 em menores temperaturas que o sistema KIT-5.

A comparação dos valores de TOF ($0,0049 \text{ s}^{-1}$, $0,0043 \text{ s}^{-1}$ e $0,0055 \text{ s}^{-1}$) dos catalisadores FeP-APSBA-16, FeP-APKIT-5 e FeP-APKIT-6, respectivamente, são semelhantes, no entanto, o TON do catalisador FeP-APKIT-6 foi mais elevado que os demais. Isto pode estar ligado ao bloqueio de poros que é típico das estruturas SBA-16 e KIT-5, que possuem propriedades texturais (D_p e E_p , tabela 2) e os poros em forma de gaiola, como já discutido. De fato, os catalisadores FeP-APSBA-16 e FeP-APKIT-5 apresentaram perfil catalítico semelhante em relação aos valores de TOF, mas a

estrutura o catalisador FeP-APSBA-16 destacou-se pelo valor de TON. Estas observações sugerem que dentre os três catalisadores com mesofases cúbicas, a simetria $Im\bar{3}m$ (SBA-16) é mais resistente que a simetria $Fm\bar{3}m$ (KIT-5) análoga em estrutura de gaiola, e que a simetria de poros $Ia\bar{3}d$ (KIT-6) é a mais adequada para favorecer o transporte de massa, entre os sistemas cúbicos estudados. Comportamento similar foi observado por Ramanathan et al.[130], que compararam catalisadores de Nb dispersos em sílicas mesoestruturadas (SBA-16, KIT-5 e KIT-6) em reações de epoxidação de ciclo-hexeno com H_2O_2 , encontram que no geral em quantidades de Nb de ~ 7% em massa, o sistema de SBA-16 apresentou as melhores conversões de ciclo-hexeno, seguido do sistema de KIT-6 e por fim KIT-5.

Em um segundo aspecto foi comparado os catalisadores com mesofases hexagonais. A mesma simetria entre eles ($p6mm$) permitiu a comparação direta dos resultados, onde um alto valor de TOF ($0,018\ s^{-1}$) foi observado na estrutura do catalisador FeP-APSBA-15, enquanto que o FeP-APSP6 exibiu o maior valor de TON (2402). As características TOF podem ser explicadas pelo grande volume de poros totais do FeP-APSBA-15 ($0,89\ cm^3\ g^{-1}$) em comparação com os catalisadores FeP-APSP6 ($0,49\ cm^3\ g^{-1}$) e FeP-APMCM-41 ($0,46\ cm^3\ g^{-1}$). Por outro lado, os valores de TON podem ser explicados pela estabilidade estrutural das mesoestruturas, que tem sido relacionado na literatura como diretamente proporcional à E_p nos materiais com simetrias hexagonais de poros. Neste sentido a E_p seria o principal parâmetro de estabilidade estrutural em estudos de reuso catalítico, sendo também observado esta tendência nos catalisadores estudados. O catalisador FeP-APSP6 apresentou um valor de a TON (2402) e $E_p = 6,7\ nm$, seguido do catalisador FeP-APSBA-15 (TON = 1611 e $E_p = 6,1\ nm$) e, finalmente, o FeP-APMCM-41 (TON = 876 e $E_p = 1,1\ nm$).

Tabela 3. Resultados catalíticos da oxidação do (Z)-ciclo-octeno por PhIO e FeP imobilizados em sistemas heterogêneos^a

Catalisador	K_{obs}^b (mmol dm ⁻³ /min)	TON ^d	TOF ^c 10 ⁻² (s ⁻¹)	D_{eff}^g (m ² s ⁻¹)
FeP-APSBA-15	0,27 ± 0,03	1611	1,8	6,66.10 ⁻¹⁵
FeP-APSP6	0,13 ± 0,002	2402	0,87	9,05.10 ⁻¹⁵
FeP-APMCM-41	0,15 ± 0,009	876	0,91	9,21.10 ⁻¹⁵
FeP-APSG	0,11 ± 0,0005	1708	0,73	1,16.10 ⁻¹⁴
FeP (solução)	0,68 ± 0,04	-	4,5	-
FeP-APSBA-16	0,074 ± 0,002	1776	0,49	2,22.10 ⁻¹⁴
FeP-APKIT-6	0,082 ± 0,002	1198	0,55	3,07.10 ⁻¹⁴
FeP-APKIT-5	0,065 ± 0,002	1156	0,43	2,58.10 ⁻¹⁴
Fe ₃ O ₄ -NM-FeP ^c	0,30 ± 0,009	802	2,0	-
FeP-HMS-C ₁₆ ^d	0,57 ± 0,08	168	4,0	-

^a Cada reação de reuso catalítico foi baseada no máximo rendimento de óxido de cicloocteno formado com base na quantidade de oxidante (PhIO). Alíquotas reacionais foram analisadas por CG até estabilização dos produtos, em a cerca de 6 h. Condições: razão molar FeP / oxidante / substrato = 1 : 500 : 6140, agitação por indução magnética, atmosfera de ar e temperatura ambiente. Quantidades: FeP (complexo) = 0,25 μmol, (Z)-ciclo-octeno = 200 μL, solvente = 800 μL de DCE e padrão interno = 10 μL de bromobenzeno.

^b K_{obs} foi calculada baseada em uma reação de pseudo-primeira ordem, considerando os valores de rendimento obtidos em até 1h de reação. Condições: razão molar FeP / oxidante / substrato = 1: 100 : 6140, agitação por indução magnética, atmosfera de ar e temperatura ambiente. Quantidades: FeP (complexo) = 0,25 μmol, (Z)-ciclo-octeno = 200 μL, solvente = 800 μL de DCE e padrão interno = 5 μL de bromobenzeno.

^c TOF (s⁻¹) = $K_{obs}/[FeP]$. O volume total da reação foi 1 mL e (2,5 x 10⁻⁷ mol g⁻¹) de sítios catalíticos, considerando a quantidade de FeP imobilizada em cada catalisador.

^d TON = mol de produto / mol de catalisador (2,5.10⁻⁷ mol de FeP imobilizado). O valor reportado foi obtido como a soma dos valores TON de cada reação de reuso. O fim da atividade catalítica dos materiais foi determinado quando os valores de rendimento foram menores que 10 %, com proporções molares de FeP / oxidante / substrato = 1 : 1000 : 6140, nas condições reacionais de “a”.

^e Valores calculados a partir dos gráficos cinéticos da oxidação de (Z)-ciclo-octeno, com PhIO e FeP imobilizada nas mesmas condições reacionais.[34]

^f Valores calculados a partir dos gráficos cinéticos da oxidação de (Z)-ciclo-octeno, com PhIO e FeP imobilizada nas mesmas condições reacionais.[35]

^g A difusividade efetiva foi calculada considerando as áreas superficiais totais dos catalisadores (S_T , m² g⁻¹) da Tabela 2; a razão de sítios ativos em mol g⁻¹ (determinados por F AAS - Tabela 1), para o cálculo da massa utilizada de catalisador; a constante de Avogadro (6,022.10²³ mol⁻¹), a K_{obs} calculada segundo o item “b” e o volume da reação (1 mL).

Os resultados catalíticos encontrados neste trabalho comparados dados da literatura, de catalisadores mesoporosos contendo FeP imobilizada de forma análoga e nas mesmas condições catalíticas. Um dos catalisadores comparados é denominado FeP-HMS-C₁₆, onde a FeP está ligada a nanoesferas de sílica hexagonal mesoporosa, em que as estruturas se assemelham à buracos de minhoca (*whorm-like*).[35] O outro catalisador comparado, denominado Fe₃O₄-NM-FeP, é constituído de submicroesferas magnéticas do tipo núcleo-casca, no qual a FeP está ligada nas cascas mesoporosas de sílica.[34] Essas cascas possuem poros não alinhados em relação aos núcleos magnéticos de Fe₃O₄. Os valores de TOF são mais altos (0,04 s⁻¹ e 0,02 s⁻¹) e os valores de TON são mais baixos (168 e 802) nos dois catalisadores comparados (FeP-HMS-C₁₆ e Fe₃O₄-NM-FeP), respectivamente. Os valores de TOF do sistema FeP-HMS-C₁₆ foi muito próximo ao valor TOF da FeP em catálise homogênea (0,045 s⁻¹), sugerindo que as partículas esféricas mesoporosas permitem alta acessibilidade aos locais catalíticos, porém esta matriz HMS apresenta baixos valores de TON (168), indicando baixa estabilidade estrutural. Nos catalisadores estudados neste trabalho, todos os catalisadores apresentaram valores de TON mais elevados, sendo que o FeP-APMCM-41 foi o que apresentou o menor valor (876), o que corrobora com a menor estabilidade estrutural deste sistema, que a E_p = 1,7 nm menos espessa dentre os catalisadores estudados.

Com relação à oxidação de ciclo-hexano, todos os catalisadores preparados foram seletivos para ciclo-hexanol (100 %), sendo que o meio homogêneo apresentou uma seletividade inferior de 87 % para o produto biomimético. Com relação aos rendimentos totais, os catalisadores mesoporosos foram mais eficientes que a FeP imobilizada em sílica gel (14 ± 2 %), Tabela 4. Destaque é dado para o catalisador FeP-APSBA-15 com 69 % de rendimento, e os demais catalisadores mesoporosos apresentaram praticamente o mesmo rendimento total (~ 30 %), considerando a faixa de erro. Estes resultados reforçam que a seletividade dos catalisadores para oxidação de ciclo-hexano nos sistemas com poros hexagonais e cúbicos não foram significativamente diferentes, onde as maiores diferenças surgem na análise das estabilidades estruturais e nos seus processos de transferência de massa, que foram explorados nas reações de oxidação do (Z)-ciclo-octeno.

Tabela 4. Oxidação de ciclo-hexano com PhIO catalisada por FeP em meio homogêneo e heterogêneo^a

Catalisador	C _{ol} %	C _{ona} %	Seletividade C _{ol} / (C _{ona} + C _{ol}) * 100 %
FeP-APSBA-15	69	0	100
FeP-APSP6	36 ± 2	0	100
FeP-APMCM-41	30 ± 2	0	100
FeP-APSG	14 ± 2	0	100
FeP (solução)	41 ^b	6	87
FeP-APSBA-16	30 ± 1	0	100
FeP-APKIT-6	33 ± 4	0	100
FeP-APKIT-5	31 ± 1	0	100
Fe ₃ O ₄ -NM-FeP	29 ± 7 ^b	6 ± 2	83
FeP-HMS C ₁₆	10 ^c	2	83

^a Máximo rendimento baseado na quantidade de oxidante (PhIO) adicionado. Alíquotas reacionais foram analisadas por CG após estabilização dos produtos. Razão molar de FeP / PhIO = 1 : 40, agitação por indução magnética, atmosfera de ar e temperatura ambiente. Quantidades: FeP (complexo) = 0,25 µmol, ciclohexano = 200 µL, solvente = 800 µL de DCM/ACN (1:1 v/v) e padrão interno = 2 µL de bromobenzeno. C_{ol}: rendimento de produção de ciclohexanol; C_{ona}: rendimento de produção de ciclohexanona.

^b Valores obtidos na oxidação de ciclo-hexano, com PhIO e FeP imobilizada nas mesmas condições reacionais.[34]

^c Valores obtidos na oxidação de ciclo-hexano, com PhIO e FeP imobilizada nas mesmas condições reacionais.[35]

II.4 – CONCLUSÕES

Através destes experimentos pudemos analisar a influência do transporte de massa e das estabilidades estruturais dos catalisadores com simetria cúbica e hexagonal de poros, e compará-los com sílica amorfa. Os valores de TOF indicaram que as mesofases hexagonais são mais eficientes no transporte de massa, seguidas da sílica amorfa e por fim as mesofases cúbicas. Tais resultados evidenciam o papel fundamental que as propriedades texturais têm sobre a atividade catalítica, das quais se destacam áreas superficiais e os volumes de poros que estão diretamente relacionados às melhorias nos transportes de massa. O fator determinante para os menores valores encontrados de TOF das mesoestruturas com poros de simetrias cúbicas é a interconectividade de seus poros. Embora as interconectividades formem uma estrutura 3D que deveriam aumentar o transporte de massa, aumentam também a tortuosidade, ou seja, não permitem um livre caminho médio de fácil difusão, como foi evidenciado nas isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores FeP-APSBA-16 e FeP-APKIT-5.

Por outro lado, os valores de TON dos catalisadores demonstraram que nos estudos de reuso catalítico os materiais com simetria cúbica de poros podem ser tão eficientes quanto os hexagonais, como constatado para o catalisador FeP-APSBA-16. Ficou demonstrado que para atingir altos valores de TON nas reações, as estruturas precisam ser mecanicamente resistentes, o que geralmente é alcançado com paredes de poros espessas. As seletividades avaliadas na oxidação de ciclo-hexano demonstraram que os catalisadores com poros cúbicos e hexagonais foram seletivos para o produto biomimético, sendo que os rendimentos para ciclo-hexanol foram maiores que os com FeP imobilizada em sílica gel. Além disso, estes resultados também foram mais elevados que outros sistemas hexagonais reportados na literatura, nas mesmas condições catalíticas. Tais resultados demonstram que as FeP imobilizadas em matrizes mesoestruturadas podem favorecer o transporte de massa em relação ao material amorfo, entretanto a capacidade de reuso do catalisador FeP-APSG é tão eficiente quanto a maioria das matrizes mesoestruturadas estudadas.

**CAPÍTULO III: OXIDAÇÃO DE HERBICIDAS POR MANGANÊSPORFIRINAS
IMOBILIZADAS EM MATERIAIS MESOPOROSOS**

III.1 – INTRODUÇÃO

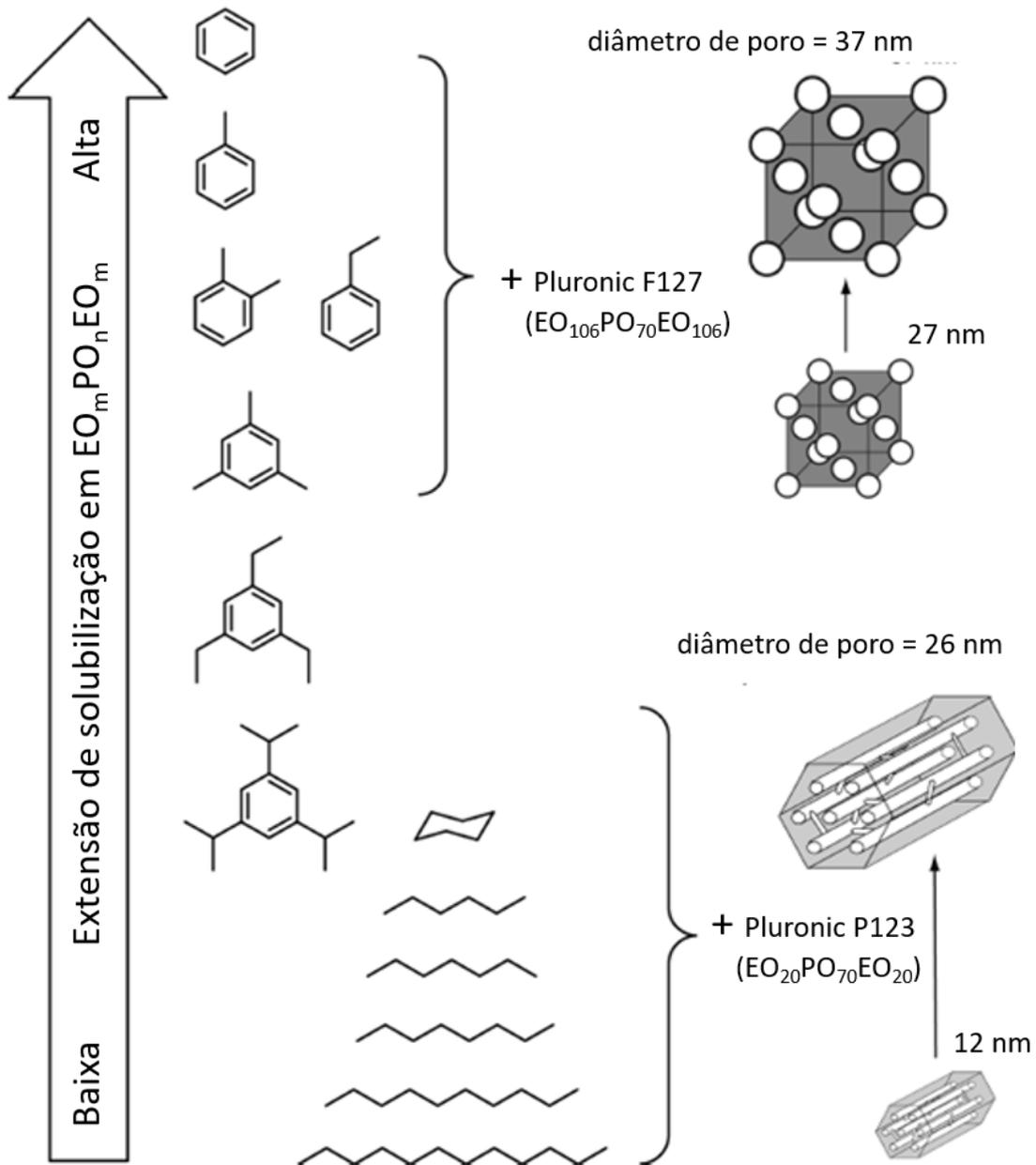
As estruturas dos herbicidas s-triazinas foram estudadas neste trabalho por manganêsporfirinas, devido ao fato que as ferroporfirinas mostraram-se pouco eficientes em catalisar as reações de *N*-desalquilação destes substratos. Relatos da literatura para oxidação de atrazina e simazina corroboram este comportamento para várias ferroporfirinas.[131, 132] A manganêsporfirina [MnTPFPP]⁺ (MnP) foi escolhida para estes estudos por se mostrar eficiente na oxidação de alguns desses herbicidas em meio homogêneo.[131-133] Para preparação dos catalisadores heterogêneos, a MnP foi imobilizada nas matrizes mesoporosas de SBA-15 com poros expandidos, esferas ocas (HS) e em matriz de sílica mesoporosa pouco ordenada (Sup), preparada com a intenção de se obter um material mesoporoso de característica intermediária entre as estruturas bem ordenadas e amorfas. As reações foram realizadas com o PhIO, que foi escolhido pela inércia química na presença dos herbicidas e ausência dos catalisadores. Foram testados outros oxidantes como: ácido meta-cloroperbenzóico (m-CPBA), terc-butil-hidroperóxido, peróxido de hidrogênio, peroximonosulfato de potássio (KHSO₅). Porém, estes demonstram participar de reações paralelas ou radicalares, pela alta formação de metabólitos secundários, que provavelmente são formados devida a dismutação dos peróxidos na superfície dos catalisadores.[134, 135] Portanto, somente os resultados do PhIO serão discutidos, devido ao caráter biomimético das suas reações.

III.2 Aspectos da síntese de materiais mesoporosos com poros expandidos

Diversas moléculas orgânicas podem ser utilizadas nas sínteses dos materiais mesoporosos organizados afim expandir o tamanho dos seus poros sem desestruturar os materiais, são conhecidos na literatura pelo nome *swelling agents*. Um exemplo destes aditivos, no caso hidrocarbonetos, que atuam na expansão das micelas dos copolímeros P123 e F127, é mostrado na Figura 1. O mecanismo de ação destes hidrocarbonetos é basicamente interagir na região interna das micelas com a porção hidrofóbica, aumentando o raio de giro micelar, e como consequência um aumento do diâmetro de poros nos materiais finais.[136-138] A Figura 2(a) ilustra o padrão de SAXS na síntese da SBA-15 com triisopropilbenzeno em função da temperatura, onde é nítida a

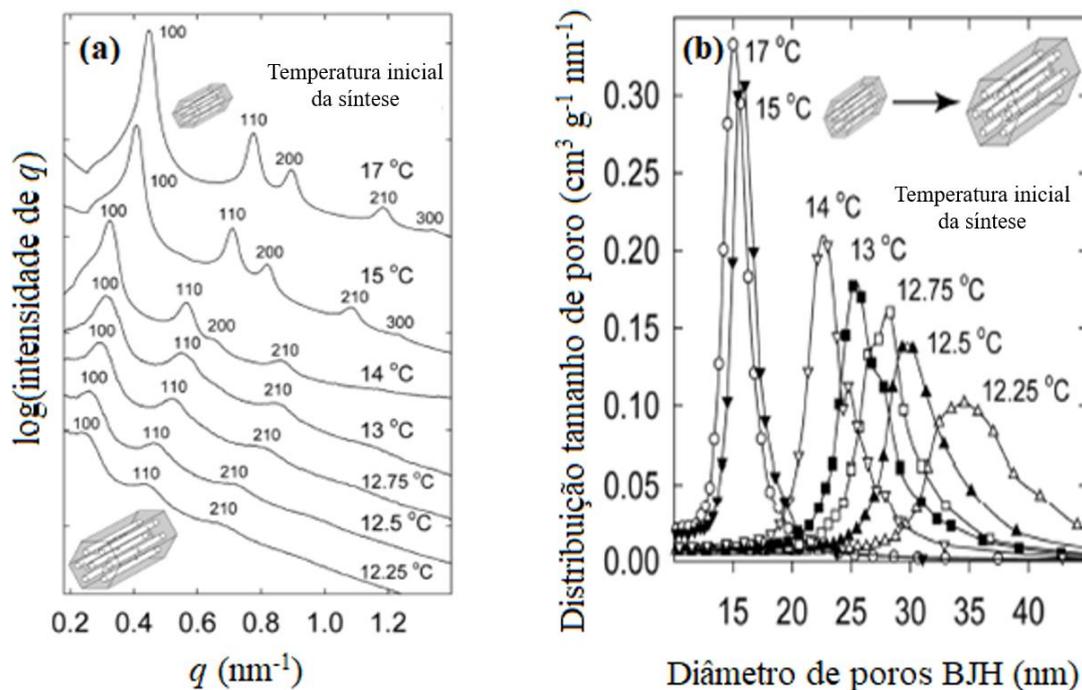
diminuição dos vetores de espalhamento q com o aumento do diâmetro de poros, obtidos pela distribuição BJH, Figura 2(b).

Figura 1: Extensão das solubilizações de copolímeros bloco Pluronic P123 e Pluronic F127 por hidrocarbonetos aromáticos ou alifáticos e sua influência no ajuste do tamanho de poros dos materiais mesoestruturados.



Fonte: M. Kruk.[137]

Figura 2: Amostras de SBA-15 sintetizadas com triisopropilbenzeno em diferentes temperaturas iniciais de síntese, (a) padrões de SAXS, (b) distribuição do diâmetro de poros obtidos pelo método BJH.

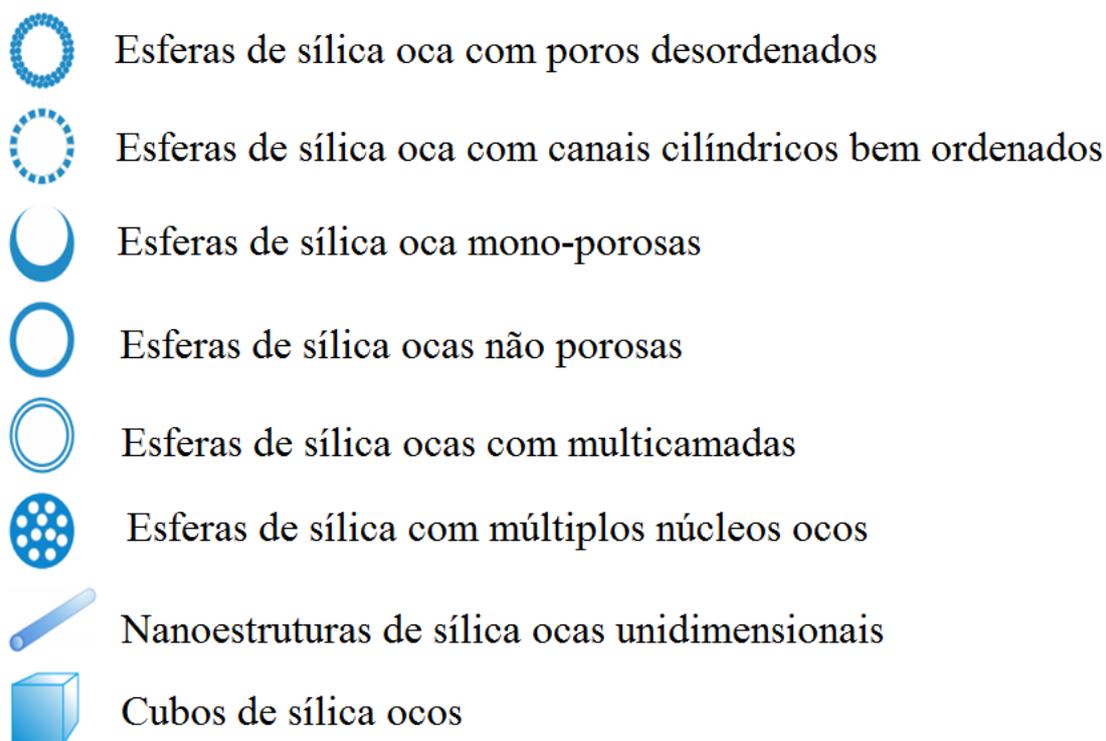


Fonte: Cao et al.[136]

III.3 Esferas ocas mesoestruturadas de sílica

Os materiais mesoporosos ocos (HMMs, Hollow-structured Mesoporous Materials) são uma classe de materiais que possui um sistema de poros bimodal interligado que consiste de um núcleo oco macroporoso e uma casca mesoporosa. HMMs exibem grande espaço vazio no núcleo, altas áreas superficiais específicas, baixa densidade, biocompatibilidade.[139, 140] Todos estes aspectos fazem das HMMs sistemas muito promissores com aplicação em diversos campos, especialmente na área de catálise, pois podem ser imobilizados catalisadores nas cascas mesoporosas ou se utilizar o núcleo oco para acomodar nanopartículas metálicas por exemplo.[141-145] Diferentes morfologias de materiais ocos podem ser obtidas [139, 146, 147] e algumas são mostradas na Figura 3.

Figura 3: Diferentes morfologias de materiais ocos, onde estão exemplificadas as partículas com formato de esferas, cilindros ou cubos.



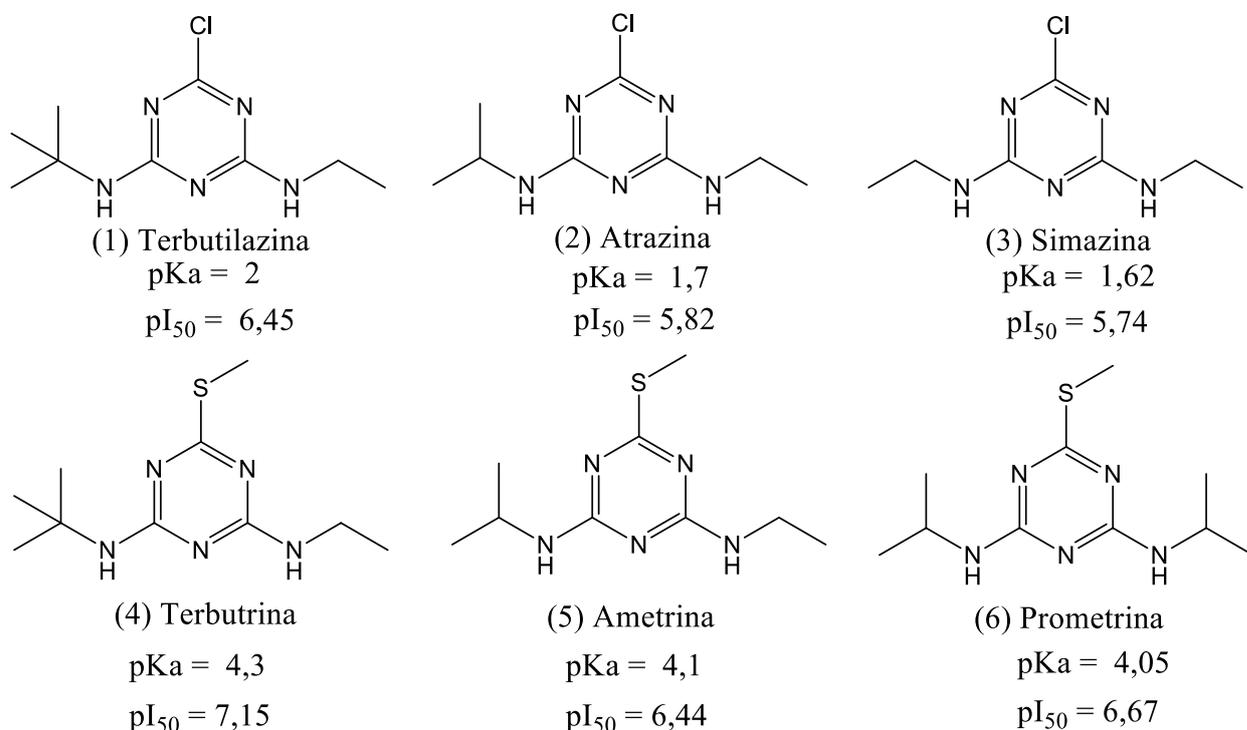
Fonte: Bao et al. [144]

III.4 Herbicidas triazínicos

As triazinas são herbicidas atuam no metabolismo das plantas, inibindo a fotossíntese em todos os organismos com fotosistemas que evoluem o oxigênio a partir da água na presença de cloroplastos e de um acceptor adequado de elétrons (fotosistema II).[148] Estes herbicidas, por bloquearem o transporte de elétrons na fotossíntese também são conhecidos como inibidores da síntese de Hill, e este modo de ação inibitório é compartilhado com vários grupos estruturalmente diferentes de outros herbicidas, como as triazinonas, triazolinonas, uracilas, piridazinonas e fenil-carbamatos.[149] As triazinas estudadas neste trabalho são mostradas na Figura 4.[148]

Ensaio de biotransformação de herbicidas triazinas indicam que as principais enzimas da família P450 responsáveis pelas reações de *N*-desetilização, *N*-desisopropilação e *S*-oxidação são: CYP1A1, CYP1A2, CYP2C19 e CYP3A4. [150, 151]

Figura 4: Inibição da reação de Hill por triazinas do tipo 2-cloro-4,6-substituídas e 2-metilto-4,6-substituídas. pI_{50} = logaritmo da concentração molar recíproca necessária para inibir a redução do aceitador de elétrons em 50 %.



Fonte: Valores de pI_{50} retirados de Ebert e Dumford [148].

III.2 - PARTE EXPERIMENTAL

III.2.1 - Síntese de esferas ocas

A síntese das esferas ocas (HS) foi realizada pelo procedimento descrito por Fu *et al.*[51] Foram misturados 50 mL de água destilada, 17,5 mL de EtOH, 1,0 mL de $NH_{3(conc.)}$, 27 % m/m e 0,16 g de CTAB à temperatura de 35 ° C durante 1 h. Em seguida, 1,0 ml de TEOS foi adicionado rapidamente e a mistura foi mantida sob agitação a 35 ° C durante 24 h. Em seguida, o sólido foi filtrado e lavado com água até pH neutro. O sólido foi re-disperso em 400 mL de água destilada e foi deixado a envelhecer sob agitação por indução magnética a 70 ° C durante 12 h. O produto foi filtrado e calcinado a 550 ° C (5 ° C/min) durante 6 h, para extrair as frações orgânicas.

III.2.2 - Síntese da sílica Sup

A matriz de sílica micrométrica foi sintetizada segundo metodologia de Zhao et al.[110] utilizando o copolímero tribloco Pluronic[®] F-68 (Mw ~ 8400) EO₈₀PO₃₀EO₈₀, como agente direcionador de estrutura. Em um recipiente de Teflon de aproximadamente 250 mL, foi adicionado 4,0 g de Pluronic F-68 em 30 g de água destilada e 120 g de uma solução de HCl 2 mol L⁻¹. A mistura foi mantida sob agitação por indução magnética à temperatura de 50 °C até a completa dissolução do copolímero. A esta solução foi adicionada 8,5 g de TEOS e o sistema foi mantido a 50 °C por 20 h sob agitação. O recipiente de Teflon contendo a mistura final foi transferida para uma autoclave de aço-inox e mantido a 100 °C por 24 h sem agitação. Por fim, o material foi calcinado a 500 °C com uma rampa de aquecimento de 2° C min⁻¹ por 5 h, até para retirada do copolímero.

III.2.3 -Síntese da SBA-15 com poros expandidos

A matriz SBA-15 com poros expandidos foi sintetizada segundo a metodologia de Zhao et al. [27, 28], utilizando o copolímero tribloco Pluronic[®] P-123, como agente direcionador de estrutura e o 1,3,5-trimetilbenzeno (TMB) como agente expensor de micelas. Em um recipiente de Teflon de aproximadamente 250 mL, foi adicionado 4,0 g de P-123, 3,0 g de TMB em 30 g de água destilada e 120 g de uma solução de HCl 2 mol L⁻¹. A mistura foi mantida sob agitação por indução magnética à temperatura de 35 °C até a completa dissolução do copolímero. A esta solução foi adicionada 8,5 g de TEOS e o sistema foi mantido a 35 °C por 20 h sob agitação. O recipiente de Teflon contendo a mistura final foi transferida para uma autoclave de aço-inox e mantido a 110 °C por 24 h sem agitação. Por fim, o material foi calcinado a 550 °C com uma rampa de aquecimento de 2° C min⁻¹ por 5 h, até para retirada do copolímero.

III.2.4 - Preparação dos catalisadores MnP-APSBA-15, MnP-APHS e MnP-APSup

A preparação dos catalisadores seguiu a mesma metodologia descrita no item **II.2.7** (Capítulo 2). As quantidades de grupos aminopropil (mmol g⁻¹) ligados às sílicas foram estimadas por análises termogravimétricas (TGA/DTA). As quantidades de MnP

($\mu\text{mol g}^{-1}$) nas aminopropilsilicas foram determinadas através da digestão ácida de 40 mg dos catalisadores em forno micro-ondas, e leitura das concentrações de Mn (m/m) por F AAS, conforme condições já descritas em no capítulo 1 (seção I.2.2).

III.2.5 - Catálise de hidrocarbonetos e s-triazinas

As condições reacionais das oxidações de (*Z*)-cicloocteno e ciclohexano foram as mesmas utilizadas no procedimento (II.2.8) do capítulo 2, assim como os cálculos de K_{obs} , TON e TOF. As reações catalíticas dos herbicidas: (1) terbutilazina, (2) atrazina, (3) simazina, (4) terbutrina e (5) ametrina e (6) prometrina (Figura 4), foram realizadas utilizando-se os catalisadores heterogêneos MnP-APSB-15, MnP-APHS, MnP-APSup e MnP em meio homogêneo e PhIO. As proporções molares empregadas foram (1 : 30 : 20) catalisador: PhIO : herbicida, considerando $2,5 \times 10^{-7}$ mol de MnP. O excesso de PhIO foi utilizado porque uma mesma molécula de herbicida pode ser oxidada mais de uma vez. As reações foram realizadas em 1,5 mL de acetonitrila, e foram mantidas em agitação por indução magnética à temperatura ambiente por 24 h, e por fim alíquotas foram analisadas por CG-EM.

Para fins de comparação as *atividades catalíticas*, dessas reações foram discutidas em termos de *seletividade* e *conversão*. O termo *conversão* de um substrato foi utilizado no sentido de consumo do substrato, e foi obtida pela soma das áreas relativas dos produtos observados nos cromatogramas de íons totais (CIT), obtidos por CG-EM. O termo *seletividade* significa neste texto a conversão do substrato em um ou mais produtos específicos (biomiméticos) divididos pelo valor da conversão total, expresso em porcentagem. Os resultados de conversão dos herbicidas, bem como de formação dos metabólitos foram obtidos de duplicatas, com erros máximos de 5 %.

III.2.6 - Caracterizações dos materiais preparados

Todas as caracterizações dos materiais foram realizadas conforme descrito nos tópicos (I.2.4) e (II.2.9).

III.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.3.1- Análise termogravimétrica e espectrometria de absorção atômica com chama

A determinação das quantidades de aminopropil e MnP por grama das matrizes mesoporosas de sílica (SBA-15, HS e Sup) variaram de 0,6 - 1,2 mmol g⁻¹ e 1,5-5,7 μmol g⁻¹ respectivamente, Tabela 1. As mesmas considerações e a discussão sobre TG/DTA e F AAS feita no capítulo 2 (II.3.1) é válida para estes catalisadores.

Tabela 1: Quantidades molares por grama dos catalisadores de grupos aminopropil e MnP, medidas por análises térmicas (TG/DTA) e F AAS

Catalisador	Aminopropil ^a (10 ⁻³ mol g ⁻¹)	MnP (10 ⁻⁶ mol g ⁻¹)
Mn-APSBA-15	1,1	1,5
Mn-APHS	0,6	2,6
MnP-APSup	1,2	5,7

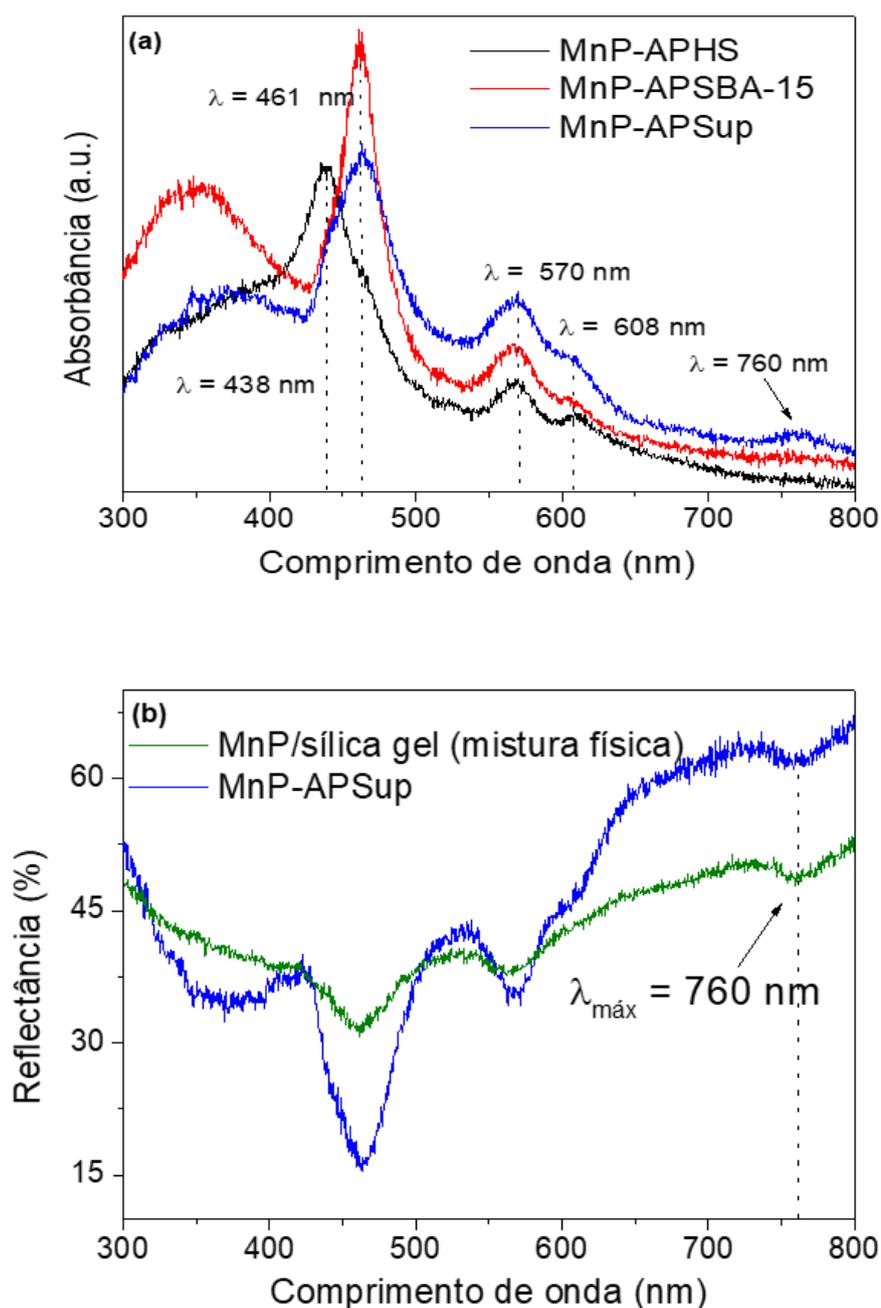
^a Os valores de aminopropil por grama de sílica foram calculados pela diferença de massa nas curvas termogravimétricas, no intervalo correspondente à (120-800 °C), normalizada pelas massas iniciais das matrizes modificadas com aminopropil (APSBA-15, APHS e APSup) e das matrizes de sílica puras (SBA-15, HS e Sup).

III.3.2 –Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis

É possível perceber que as manganêsporfirinas estão presentes nos sólidos, pelas bandas características da MnP nos espectros de reflectância difusa, Figura 5(a). O λ_{máx} da Banda Soret (também chamada de banda V para MnP)[116] está centrado em torno de 461 nm para os catalisadores MnP-APSBA-15 e MnP-APSup, e λ_{máx} = 438 nm para o catalisador MnP-APHS, além de outras duas bandas Q (bandas III e IV) com λ_{máx} em 570 nm e 608 nm. Chama a atenção no espectro do catalisador MnP-APHS o deslocamento hipsocrômico de 23 nm no λ_{máx} da banda Soret, que pode estar associado com a um efeito de confinamento deste sítio nas cascas mesoporosas, Figura 5(a). Já no espectro do catalisador MnP-APSup, o que chama atenção é uma banda de baixa energia em torno de 750 nm, que pode ser pode haver algum grau de empilhamento-π de anéis porfirínicos neste catalisador.[152-154] Para comprovar esta hipótese é mostrado na Figura 5(b) o espectro de uma mistura física de sílica gel comercial com

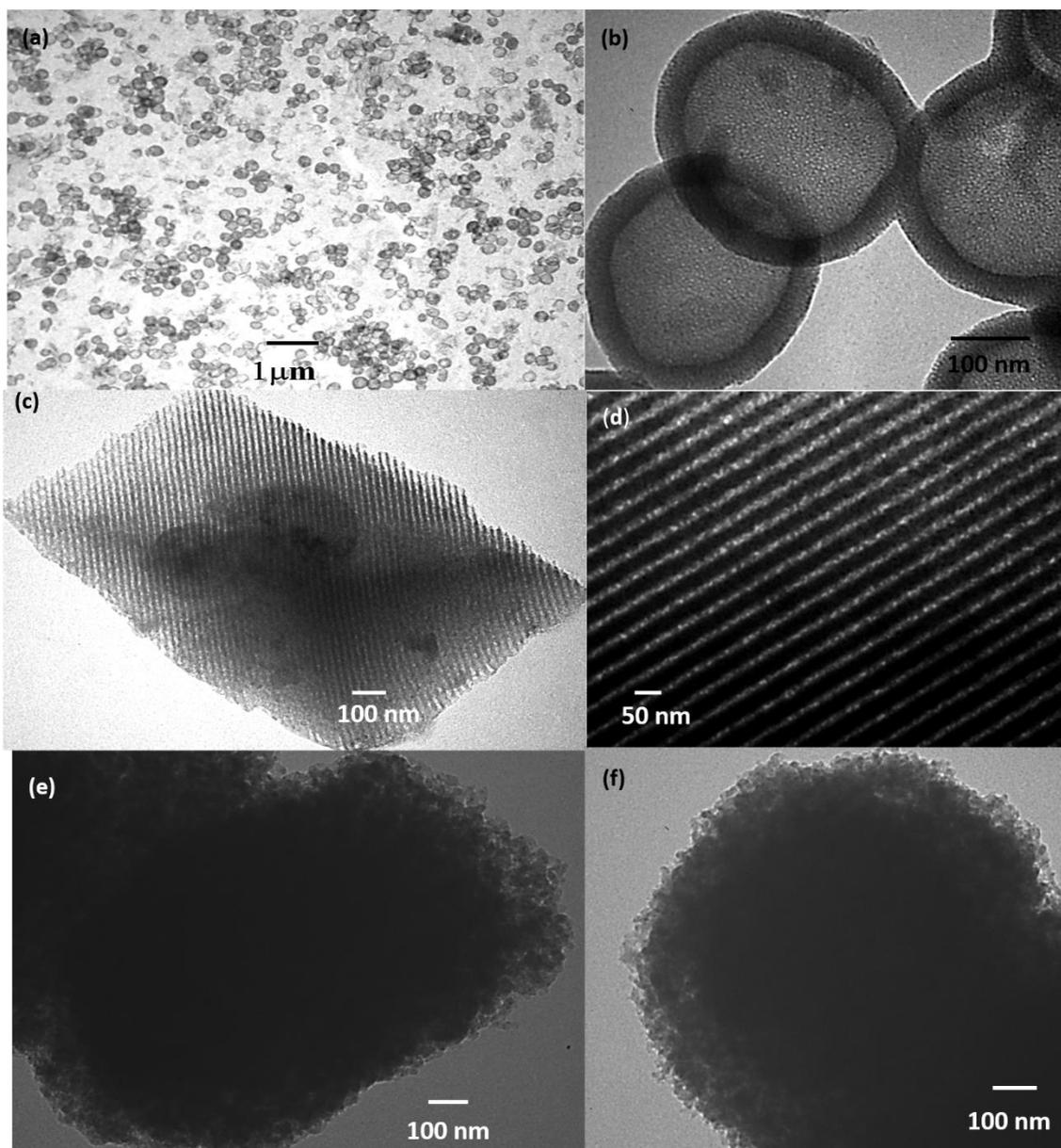
MnP, onde surge a mesma banda de menor energia com $\lambda_{\text{máx}} = 760$ nm. Este mesmo efeito foi observado para FeP e discutido no capítulo 1. Isto sugere que a MnP no catalisador MnP-APSup não está monodispersa pela estrutura, e que provavelmente a maioria dos sítios se encontram em superfície.

Figura 5: Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis dos catalisadores (a) MnP-APSBA-15, MnP-APHS e MnP-APSup e (b) comparação dos espectros do MnP-APSup com o pó resultante da mistura física de MnP com sílica gel comercial.



Fonte: Próprio autor.

Figura 6: Micrografias de MET dos catalisadores; **(a-b)** MnP-APHS; **(c-d)** MnP-APSBA-15 e **(e-f)** MnP-APSup.



Fonte: Próprio autor.

III.3.3 – Microscopia eletrônica de transmissão

As análises de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador MnP-APHS evidenciam a forma esférica das partículas ocas, que possuem um tamanho médio de 300 nm (software ImageJ), Figura 6(a), e a Figura 6(b) exibe a sua mesoporosidade. Nas micrografias do catalisador MnP-APSBA-15 é possível visualizar os espaçamentos

entre os canais, bem como os arranjos de poros, Figuras 6(c,d). Por fim, a micrografia do catalisador MnP-APSup evidencia agregados de tamanho micrométrico, com os centros densos e a porosidade centrada na superfície, Figura 6(e,f), que se assemelham às micrografias de partículas de sílica sintetizadas pelo método de Stöber, que possuem o núcleo menos poroso e a superfície coberta com estruturas do tipo gel de tamanho nanométrico.[155] Como relatado por Jin et al.[156], o aumento da temperatura acima de 46 °C, torna as micelas esféricas do copolímero F-68 se tornam menos estáveis nas soluções formando aglomerados, e como resultado se forma uma sílica mesoporosa pouco ordenada.

III.3.5 -Isoterma de adsorção/dessorção de N₂

A análise de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores demonstraram isotermas do tipo IV, que são típicas de materiais mesoporosos, Figura 7.[26] No caso do catalisador MnP-APSBA-15 a histerese é classificada como H1, já do catalisador MnP-APHS se assemelha a H4[157] e a histerese do catalisador MnP-APSup é do tipo H3 ou uma isoterma pseudo tipo II, com metaestabilidade da multicamada adsorvida.[158]

O catalisador MnP-APHS apresentou as áreas $S_T = 185 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e S_{BET} de $127 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, V_T ($0,23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e D_p (3,5 nm). Já o catalisador MnP-APSBA-15 apresentou propriedades texturais mais acentuadas, sendo S_T ($384 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), S_{BET} de $289 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, V_T ($0,65 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e D_p (8,6 nm). As áreas S_T e S_{BET} diferiram em 30 % e 10 % em relação aos catalisadores MnP-APHS e MnP-APSBA-15 respectivamente. As distribuições de diâmetros de poros (BJH) dos catalisadores MnP-APSBA-15 e MnP-APHS possuem comportamentos diferentes. No catalisador MnP-APSBA-15 a distribuição é uniforme, com valor central em 8,6 nm, enquanto que no catalisador MnP-APHS são identificados poros com tamanhos de 3 nm a 30 nm. Isso ocorre devido à presença de mesoporos secundários de 10 a 30 nm nas espessas camadas das esferas ocas.

Tabela 2. Propriedades estruturais e texturais dos catalisadores mesoporosos

<i>Catalisador</i>	a_0 (nm)	$^a S_{BET}$ ($m^2 g^{-1}$)	$^b S_T$ ($m^2 g^{-1}$)	$^a C_{BET}$	$^b V_T$ ($cm^3 g^{-1}$)	$^c D_p$ (nm)	E_p (nm)
Mn-APSBA-15	35,6 ^d	289	384	38	0,65	8,6	27 ^d
Mn-APHS	-	127	185	34	0,23	3,5	-
MnP-APSup	-	129	630	41	0,27	5,4	-

^a Área de superfície S_{BET} : valores da área superficial específica obtidos a partir da equação BET.

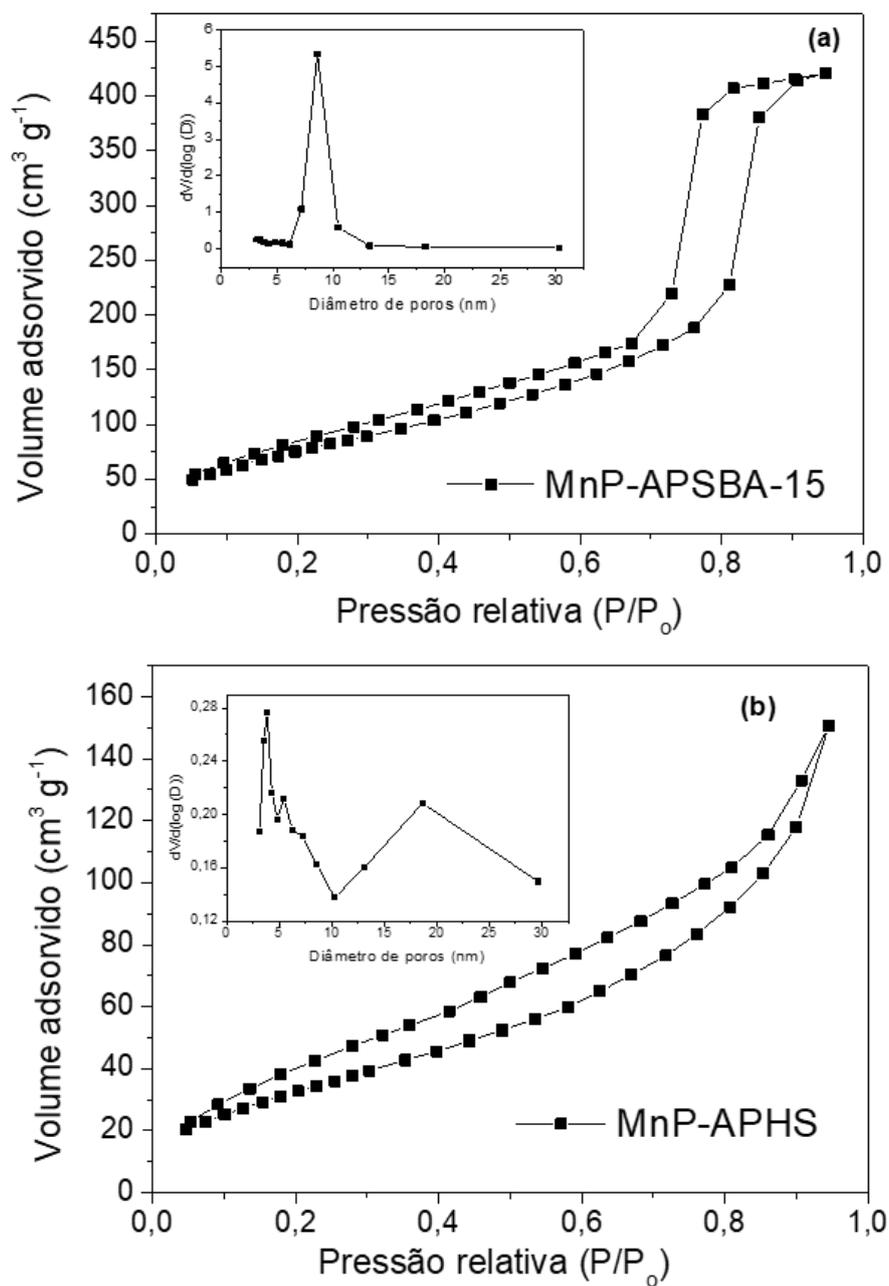
^b Dados obtidos a partir da análise matemática de isoterma de adsorção-dessorção de N_2 por meio de método comparativo a_s -plot, usando a sílica LiChrospher Si-1000 ($S_{BET} = 25 m^2/g$) como padrão.[85] A área superficial total (S_T) foi corrigida em $P/P_0 = 0,40$. O volume de poro total dos mesopores (V_T) foi obtido em $P/P_0 = 0,98$.

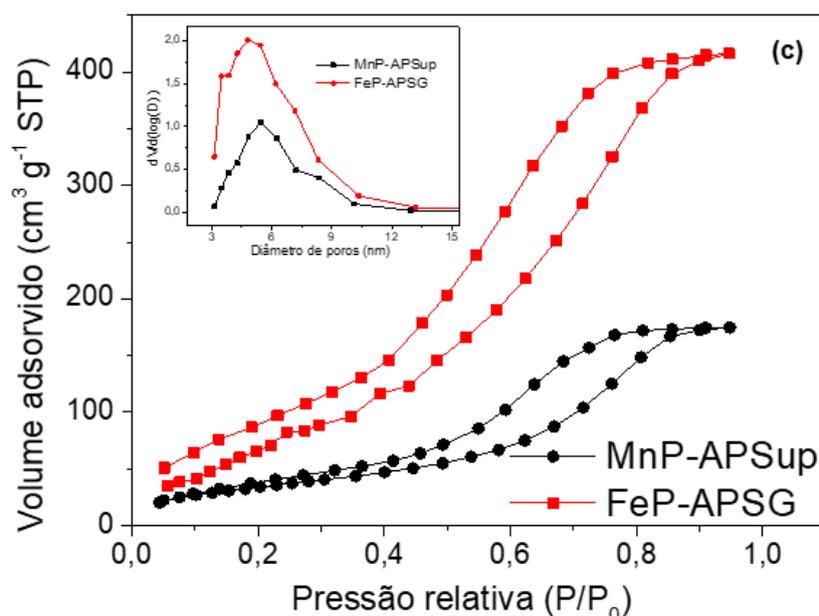
^c O diâmetro de poro (D_p) foi determinado como o valor máximo da distribuição dos mesoporos pelo método BJH.

^d Para o catalisador MnP-APSBA-15 o a_0 foi calculado pela equação $a_{100} = 2d_{100} / \sqrt{3}$. A E_p para esses sistemas foi calculada como $E_p = a_0 - D_p$ (BJH).

Por fim, a S_T do catalisador MnP-APSup foi $630 m^2 g^{-1}$, $S_{BET} = 129 m^2 g^{-1}$ e $V_T = 0,27 cm^3 g^{-1}$. A isoterma do MnP-APSup se assemelha à do catalisador FeP-APSG de sílica gel amorfa (relatado no capítulo 2) em regiões de alta pressão ($P/P_0 > 0,6$), bem como há semelhança na distribuição de diâmetro de poros dos dois catalisadores com valores máximos em ~ 5 nm, Figura 7(c).

Figura 7: Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores e as distribuições de diâmetro de poros por BJH; (a) MnP-APSBA-15; (b) MnP-APHS e (c) MnP-APSup comparado ao catalisador FeP-APSG, discutido no capítulo 2.



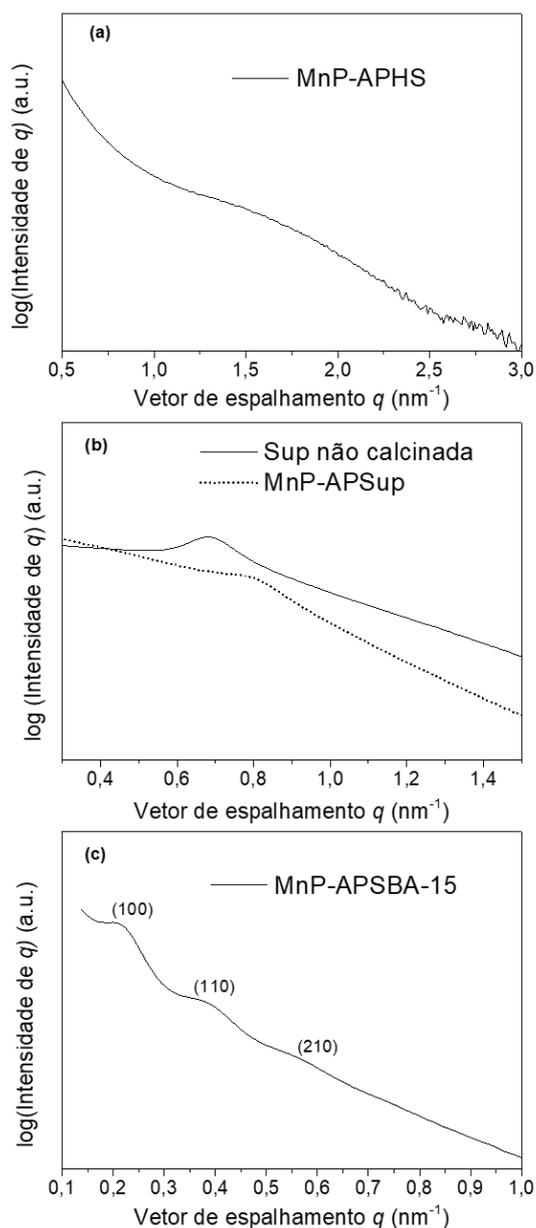


Fonte: Próprio autor.

III.3.4- Espalhamento de raios X a baixo ângulo

Os padrões de SAXS dos catalisadores MnP-APHS e MnP-APSup mostraram um único pico de difração de Bragg, em torno de $q = 1,7 \text{ nm}^{-1}$ e $q = 0,81 \text{ nm}^{-1}$, respectivamente, portanto não é possível prever a simetria dos poros, Figura 8(a-b). O pico de difração largo e de baixa intensidade no padrão do catalisador MnP-APHS se deve à larga distribuição de mesoporos neste catalisador, como observado na distribuição BJH Figura 7(c). Já no catalisador MnP-APSup, a baixa intensidade justifica sua estrutura pouco ordenada mesmo antes da sua calcinação, Figura 8(b). Ao contrário, o padrão de SAXS da MnP-APSBA-15 é mais definido, Figura 8(c). Neste caso é perceptível o deslocamento dos picos de Bragg para menores valores de $q \sim 0,21 \text{ nm}^{-1}$ e $0,38 \text{ nm}^{-1}$, referente aos planos (100), (110) e (210), semelhante ao mostrado na introdução deste capítulo (Figura 2(a)). Além do mais a expansão da estrutura de cela do catalisador é comprovada pelo cálculo do $a_0 = 35,6 \text{ nm}$ deste catalisador, que apresentou valor um pouco mais elevado que o reportado por Zhao et al.[110], $\sim a_0 = 32 \text{ nm}$ para estas mesmas condições de síntese (3 g TMB : 4 g P123).

Figura 8: Padrões de SAXS dos catalisadores; (a) MnP-APHS; (b) MnP-APSup comparado à sílica SUP pura não calcinada e (c) MnP-APSBA-15.



Fonte: Próprio autor.

III.3.6- Oxidação de hidrocarbonetos

Como já apresentado no capítulo 1 e 2, foram realizados estudos de oxidação de (Z)-ciclo-octeno e ciclo-hexano para avaliar as atividades catalíticas dos catalisadores preparados, relacionando a eficiência do transporte de massa (TOF) bem como a estabilidade das estruturas (TON) frente a estudos de reuso catalítico, até que as atividades diminuíssem mais que 90 % da sua atividade catalítica inicial. Os resultados estão listados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados catalíticos da oxidação de (Z)-ciclo-octeno por MnP imobilizada em sistemas heterogêneos, e PhIO como doador de oxigênio^a

<i>Catalisador</i>	K_{obs}^b ($mmol.dm^{-3}/min$)	TON^d	TOF^c $10^{-2}(s^{-1})$
MnP-APSBA-15	$0,24 \pm 0,006$	2127	1,6
MnP-APHS	$0,27 \pm 0,008$	890	1,8
MnP-APSup	$0,14 \pm 0,003$	1822	0,94
MnP (solução)	$0,68 \pm 0,04$	-	4,5
MnP-HMS-C ₁₆ ^e	$0,38 \pm 0,04$	740	2,5
Fe ₃ O ₄ -NM-MnP ^f	$0,21 \pm 0,01$	827	1,4
Fe ₃ O ₄ @nSiO ₂ @MCM-41(E)-MnP ^g	$0,19 \pm 0,01$	590	1,3

^a Cada reação de reuso catalítico foi baseada no máximo rendimento de óxido de cicloocteno formado com base na quantidade de oxidante (PhIO). Alíquotas reacionais foram analisadas por CG até estabilização dos produtos, em a cerca de 6 h. Condições: razão molar MnP / oxidante / substrato = 1 : 500 : 6140, agitação por indução magnética, atmosfera de ar e temperatura ambiente. Quantidades: MnP (complexo) = 0,25 μ mol, (Z)-ciclo-octeno = 200 μ L, solvente = 800 μ L de DCE e padrão interno = 10 μ L de bromobenzeno.

^b K_{obs} foi calculada baseada em uma reação de pseudo-primeira ordem, considerando os valores de rendimento obtidos em até 1h de reação. Condições: razão molar MnP / oxidante / substrato = 1 : 100 : 6140, agitação por indução magnética, atmosfera de ar e temperatura ambiente. Quantidades: MnP (complexo) = 0,25 μ mol, (Z)-ciclo-octeno = 200 μ L, solvente = 800 μ L de DCE e padrão interno = 5 μ L de bromobenzeno.

^c $TOF (s^{-1}) = K_{obs}/[MnP]$. O volume total da reação foi 1 mL e ($2,5 \times 10^{-7} mol g^{-1}$) de sítios catalíticos, considerando a quantidade de MnP imobilizada em cada catalisador.

^d $TON = mol \text{ de produto} / mol \text{ de catalisador}$ ($2,5 \times 10^{-7} mol$ de MnP imobilizado). O valor reportado foi obtido como a soma dos valores TON de cada reação de reuso. O fim da atividade catalítica dos materiais foi determinado quando os valores de rendimento foram menores que 10 %, com proporções molares de MnP / oxidante / substrato = 1: 1000 : 6140, nas condições reacionais de “a”.

^e Valores calculados a partir dos gráficos cinéticos da oxidação de (Z)-ciclo-octeno, com PhIO e MnP imobilizada nas mesmas condições reacionais.[35]

^f Valores calculados a partir dos gráficos cinéticos da oxidação de (Z)-ciclo-octeno, com PhIO e MnP imobilizada nas mesmas condições reacionais.[34]

^g Valores calculados a partir dos gráficos cinéticos da oxidação de (Z)-ciclo-octeno, com PhIO e MnP imobilizada nas mesmas condições reacionais.[33]

Os catalisadores MnP-APSBA-15 e MnP-APHS apresentaram valores de TOF semelhantes ($0,016 \text{ s}^{-1}$ e $0,018 \text{ s}^{-1}$), indicando que o transporte de massa nessas mesoestruturas é $\sim 50 \%$ mais eficiente que a estrutura mesoporosa MnP-APSup TOF = $0,0094 \text{ s}^{-1}$. Estes valores de $\sim (0,017 \text{ s}^{-1})$ correspondem a $\sim 70 \%$ do transporte de massa comparado calculado para o catalisador MnP-HMS-C₁₆ reportado na literatura, que apresentou o maior valor de TOF ($0,025 \text{ s}^{-1}$). Como já discutido no capítulo 2, este tipo de material (HMS) são nanoesferas que possuem essa característica de alta acessibilidade aos sítios catalíticos e ao transporte de massa, porém a mesoestrutura da SBA-15 mostrou-se muito mais estável devido à sua parede de poros mais espessa (27 nm), implicando em um maior número de TON (2127) comparado à MnP-HMS-C₁₆ (780) e MnP-APHS (890), Fe₃O₄-NM-MnP (827) e Fe₃O₄@nSiO₂@MCM-41(E)-MnP (590). Por outro lado, o material MnP-APSup demonstrou um TOF menor ($0,0094 \text{ s}^{-1}$), mas um alto valor de TON, quando comparado às mesoestruturas reportadas na tabela. Tal dado demonstra que nesta reação de epoxidação podem-se obter altas capacidades de reuso de materiais mesoporosos com características de catálise em superfície, indicando que a desativação do material provavelmente ocorre pela degradação dos sítios devido aos fatores intrínsecos da reação como: auto-oxidação dos sítios de MnP devido à baixa dispersão dos mesmos (empilhamento π), geração de radicais livres que podem degradar os sítios ativos, envenenamento do catalisador por espécies de iodobenzeno ou outros contaminantes. Por outro lado, o fator principal de desativação catalítica dos materiais que possuem baixo valor de TON, parece ser a própria desestruturação, que ocorre devido ao baixo grau de condensação dos silicatos que compõem as paredes dos poros, que ao longo dos ciclos catalíticos podem ocasionar o colapso das mesoestruturas. O colapso leva à diminuição da área superficial e ainda pode levar à lixiviação de sítios catalíticos. Esta observação é razoável, uma vez que os materiais Fe₃O₄-NM-MnP e Fe₃O₄@nSiO₂@MCM-41(E)-MnP tem sua estrutura formada com tensoativos iônicos (CTAB), que são conhecidos por terem um parede de poros fina, com baixo grau de condensação da estrutura ($Q_4/Q_3 + Q_2 = 0,75$, extraídos dos espectros de RMN ²⁹Si CP-MAS), levando à uma maior probabilidade de colapso da estrutura (baixa estabilidade hidrotérmica e mecânica).[159, 160] Já a baixa estabilidade da estrutura do MnP-HMS-C₁₆ é devida principalmente à componente mecânica, pois possuem finas espessuras de parede (0,53 nm)[35], uma vez que estruturas de HMS possuem alto grau de condensação da estrutura ($Q_4/Q_3 + Q_2 = 1,96$ -

4,26)[161], pois são materiais formados com tensoativos neutros, conseqüentemente o maior grau de condensação leva a estruturas mais hidrofóbicas.

Tabela 3. Oxidação de ciclo-hexano com PhIO catalisado por sistemas de manganêsporfirinas, em meio homogêneo e heterogêneo^a

<i>Catalisador</i>	<i>C_{ol} %</i>	<i>C_{ona} %</i>	<i>Seletividade</i> <i>C_{ol} / (C_{ona} + C_{ol}) * 100 %</i>	<i>Rendimento</i> <i>(%)</i>
Mn-APSBA-15	37 ± 1	9 ± 1	80	46
MnP-APHS	22 ± 4	10 ± 1	69	32
MnP-APSup	30 ± 1	8,5 ± 0,5	78	38,5
MnP (solução)	30 ^b	13	70	43
Fe ₃ O ₄ -NM-MnP	36 ^b	9	80	47
MnP-HMS C ₁₆	31 ^c	7	82	38

^a Máximo rendimento baseado na quantidade de oxidante (PhIO) adicionado. Alíquotas reacionais foram analisadas por CG após estabilização dos produtos. Razão molar de MnP / PhIO = 1 : 40, agitação por indução magnética, atmosfera de ar e temperatura ambiente. Quantidades: MnP (complexo) = 0,25 µmol, ciclohexano = 200 µL, solvente = 800 µL de DCM/ACN (1:1 v/v) e padrão interno = 2 µL de bromobenzeno. C_{ol}: rendimento de produção de ciclohexanol; C_{ona}: rendimento de produção de ciclohexanona.

^b Valores obtidos na oxidação de ciclo-hexano, com PhIO e FeP em solução e imobilizada nas mesmas condições reacionais do item “a”. [34]

^c Valores obtidos na oxidação de ciclo-hexano, com PhIO e FeP imobilizada nas mesmas condições reacionais do item “a”. [35]

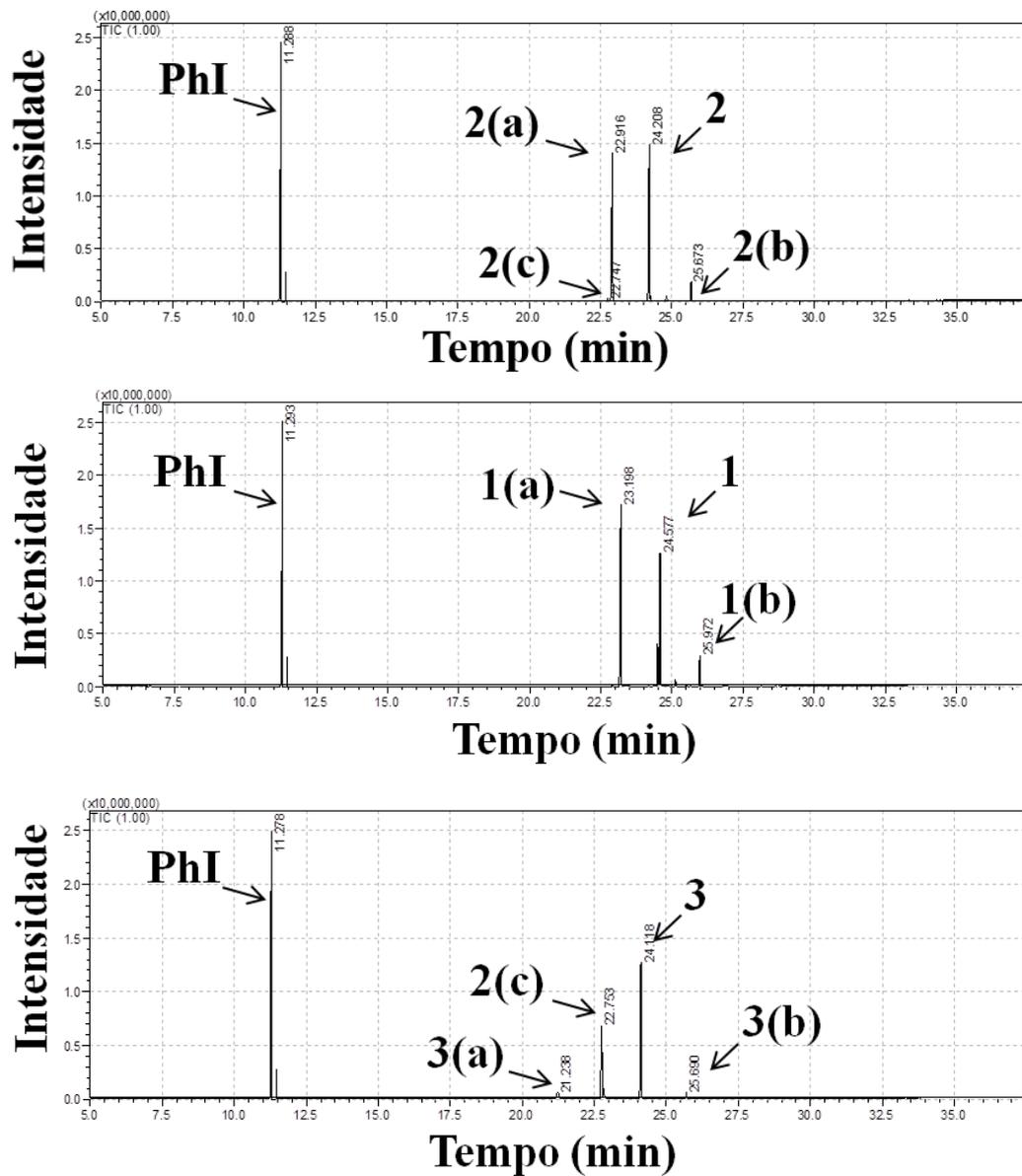
A oxidação de ciclo-hexano na presença de PhIO e manganêsporfirinas, demonstra que o catalisador MnP-APSBA-15 se destacou entre os sistemas estudados, apresentando os melhores valores de rendimento total (46 %) e seletividade para a formação do produto ciclo-hexanol (80 %). Já o sistema mesoestruturado de esfera oca apresentou a mesma seletividade que o meio homogêneo (69 %) e o mais baixo rendimento total (32 %), mostrando que a mesoestrutura não foi tão eficaz em promover uma seletividade superior à do meio homogêneo no mecanismo de hidroxilação alifática

como foi a mesoestrutura da SBA-15. Esta observação é corroborada pelo resultado do catalisador MnP-APSup, que apresentou seletividade próxima à da SBA-15 (78 %) e rendimento superior (38,5 %) ao catalisador MnP-APHS. Ambas as reações de oxidação estudadas demonstram o caráter biomimético dos catalisadores, indicando que as espécies intermediária oxomanganêsporfirina $[\text{PMn}^{\text{V}}=\text{O}]^+$ ou $[\text{PMn}^{\text{IV}}=\text{O}]^{*+}$ foram efetivas nos sólidos.[90, 91, 162-166]

III.3.7- Oxidação dos herbicidas terbutilazina, atrazina e simazina

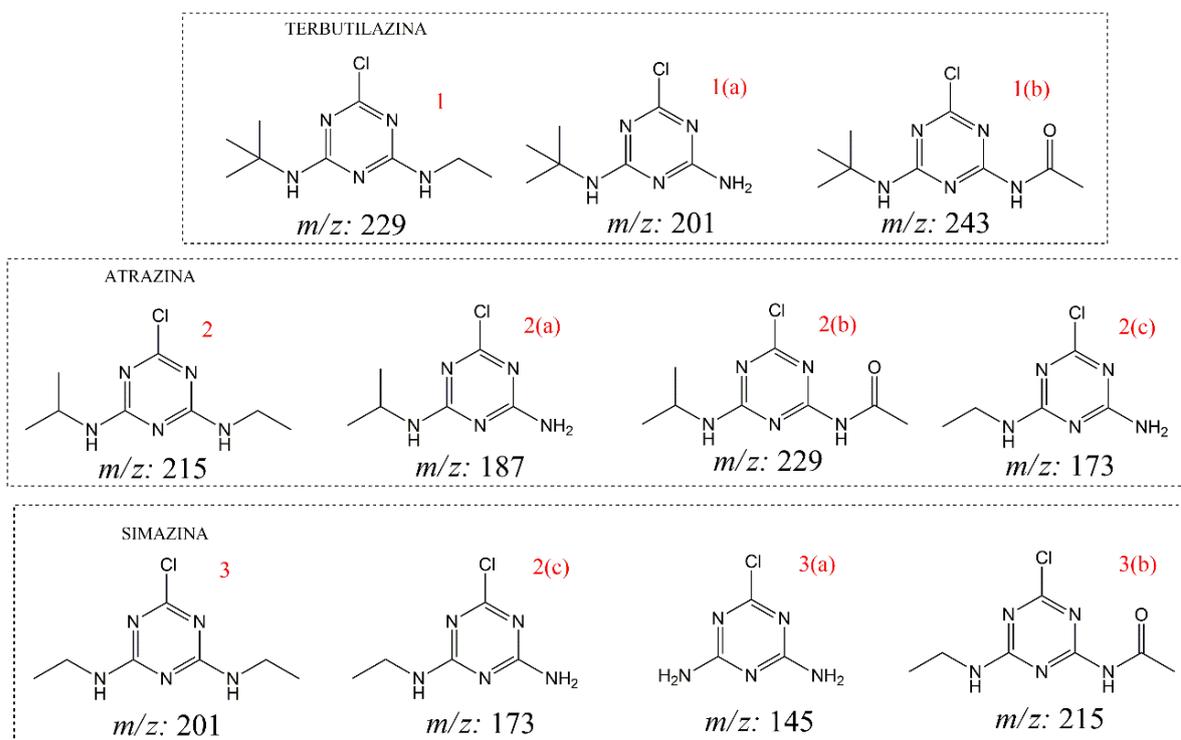
Um exemplo dos cromatogramas de íons totais (CIT) das reações catalíticas dos herbicidas terbutilazina (1), atrazina (2) e simazina (3) são mostrados na Figura 9. As estruturas dos metabólitos produzidos são mostradas na Figura 10, que foram identificadas nas bibliotecas NIST ou Wiley MS através dos seus respectivos valores de massa carga (m/z) com no mínimo 90 % de similaridade dos padrões de fragmentação. Os metabólitos não biomiméticos 1(b), 2(b) e 3(b) foram identificados através de trabalhos relatados na literatura.[131-133] Dentre estes são considerados biomiméticos os metabólitos 1(a), 2(a), 2(c) e 3(a), também identificados em ensaios de biotransformação.[150, 151] Com relação à espectrometria de massas com fonte de ionização por impacto de elétrons (EI), é útil a regra do nitrogênio para analisar os íons formados, em fármacos e pesticidas por exemplo.[167] Esta regra indica se existe número par ou ímpar de N no íon molecular, e é aplicada nas espécies: íon elétron-par (EE^+) ou íon elétron-ímpar (OE^{*+}). No caso do EI, o íon molecular é um (OE^{*+}), sendo válida a seguinte regra: para um m/z ímpar o número de N é ímpar, e um m/z par indica ausência ou um número par de N.[168]

Figura 9: Exemplos de típicos cromatogramas de íons totais (CIT) das reações catalíticas dos herbicidas terbutilazina (1), atrazina (2) e simazina (3) por PhIO e MnP em meio homogêneo e heterogêneo.



Fonte: Próprio autor.

Figura 10: Estruturas dos herbicidas: terbutilazina (1), atrazina (2) e simazina (3) e os metabólitos produzidos nas reações estudadas neste trabalho, com seus respectivos valores de massa/carga m/z .



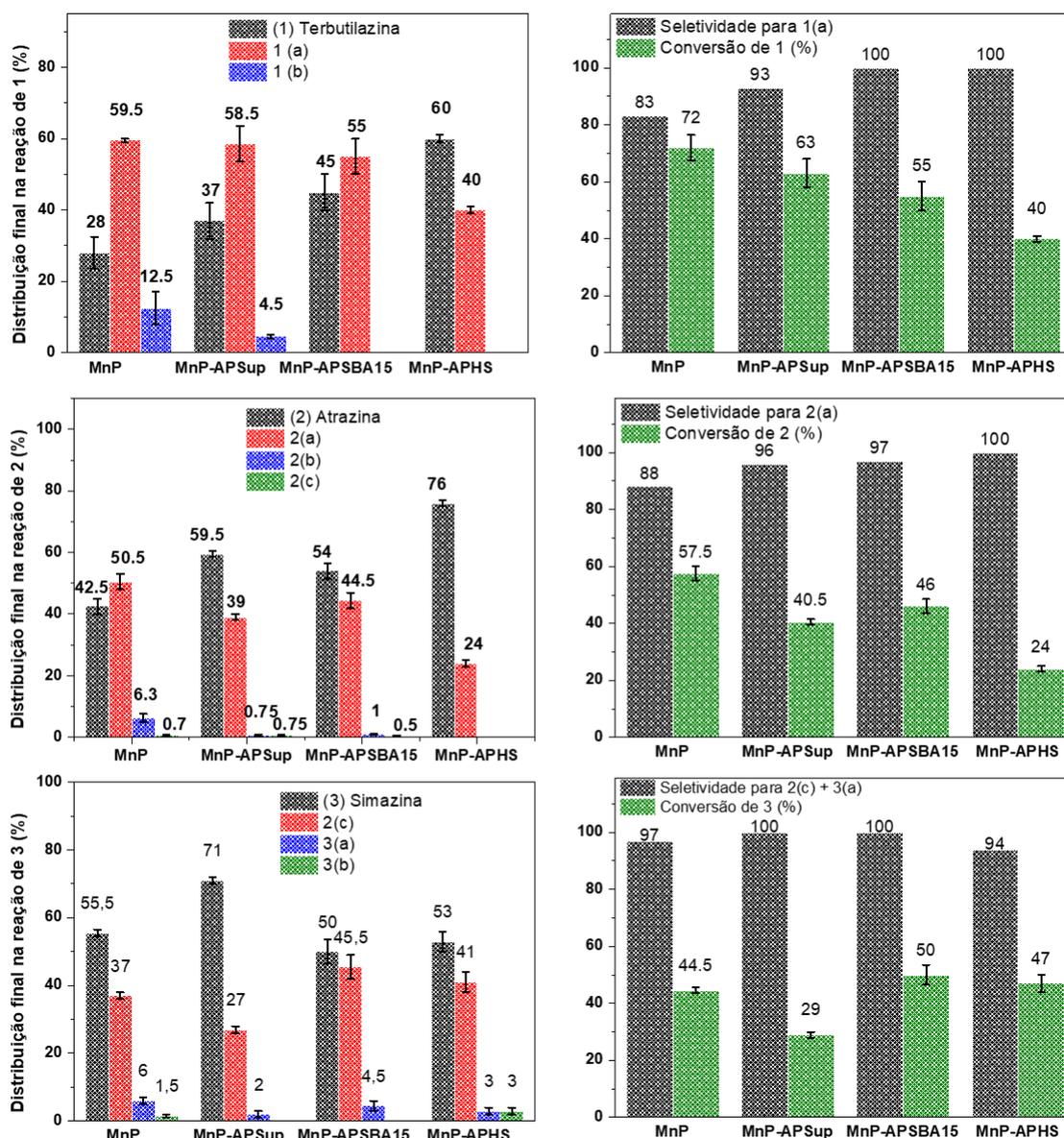
Fonte: Próprio autor.

As reações de oxidação dos herbicidas 1, 2 e 3 por MnP e PhIO em meio homogêneo servem como ponto de partida, uma vez que a análise se torna mais complexa nas reações em meio heterogêneo. Um primeiro ponto de análise dos resultados é que a terbutilazina apresentou uma taxa de *N*-desetilização de $59,5 \pm 0,5 \%$, produzindo o metabólito 1(a), que é superior às taxas da atrazina ($50,5 \pm 2,5\%$) e simazina ($37 \pm 1 \%$), para formar os metabólitos 2(a) e 2(c) respectivamente. Isto demonstra que o mecanismo de *N*-desetilização na terbutilazina é favorecido, provavelmente pelo fator estérico e mecanístico. Primeiro, o grupo lateral terbutil impedido estericamente, direciona a reatividade para o grupo lateral mais acessível (etil). Como consequência somente a *N*-desetilização ocorre, uma vez que ela inicia pela abstração de um elétron do nitrogênio que será *N*-desalquilado. Por outro lado, a maior reatividade da terbutilazina também leva a uma maior produção do metabólito cetônico 1(b) ($12,5 \pm 4,5\%$), em comparação aos outros dois herbicidas ($\sim 6 \pm 1 \%$). Estes metabólitos cetônicos são formados por uma rota não biomimética, que envolve o escape do substrato radical da gaiola de solvente, como discutido anteriormente na

reação do ciclo-hexano. A reação da simazina leva a dois metabólitos biomiméticos 3(a) e 2(c), sendo que o metabólito majoritário 2(c) (37 ± 1 %) é produzido 6 vezes a mais do que o metabólito 3(a) (6 ± 1 %), uma vez que este último metabólito precisa sofrer duas reações consecutivas de *N*-desetilação para ser formado. Fato curioso é que este metabólito 2(c) é formado minoritariamente (~ 1 %) na reação de *N*-desisopropilação da atrazina. Por outro lado, é o metabólito majoritário da simazina. Esta observação demonstra que é mais fácil ocorrer uma reação de *N*-desetilação do que *N*-desisopropilação, enquanto o metabólito de *N*-desbutilação não foi observado.

Comparando os valores de conversão dos meios homogêneo e heterogêneo, Figura 11, as catálises em meio homogêneo convertem mais a terbutilazina ($72,0 \pm 4,5$ %) e atrazina ($57,5 \pm 2,5$ %) comparadas às catálises heterogêneas, que convertem a terbutilazina de 63-40 % e a atrazina de 46-24%. Já as seletividades da MnP em meio homogêneo foram menores para os metabólitos majoritários 1(a) e 2(a) (83 e 88 %), respectivamente, comparadas às catálises heterogêneas (> 93 %). Por outro lado, a reação da simazina em meio homogêneo mantém praticamente a mesma seletividade (97 %) que as reações em meio heterogêneo (> 94 %), considerando neste caso que os metabólitos 2(c) e 3(a) são metabólitos biomiméticos. No mesmo sentido, os valores de conversão da simazina em meio homogêneo foram praticamente os mesmos considerando a faixa de erro ($44,5 \pm 1,0$ %), comparados aos catalisadores MnP-APSBA ($50,0 \pm 3,5$ %) e MnP-APHS (47 ± 3 %). O catalisador MnP-APSup apresentou uma conversão menor que os demais (29 ± 1 %), porém com máxima seletividade para os metabólitos biomiméticos (100 %).

Figura 11: Reações de oxidação dos herbicidas (1) tebutilazina, (2) atrazina e (3) simazina, com os catalisadores MnP, MnP-APSup, MnP-APSBA-15 e MnP-APHS, utilizando PhIO. Os valores de conversão dos herbicidas 1, 2 e 3 e as seletividades para os metabólitos 1(a), 2(a) e 2(c) + 3(a) foram calculados através das áreas relativas dos CIT de cada reação.



Fonte: Próprio autor.

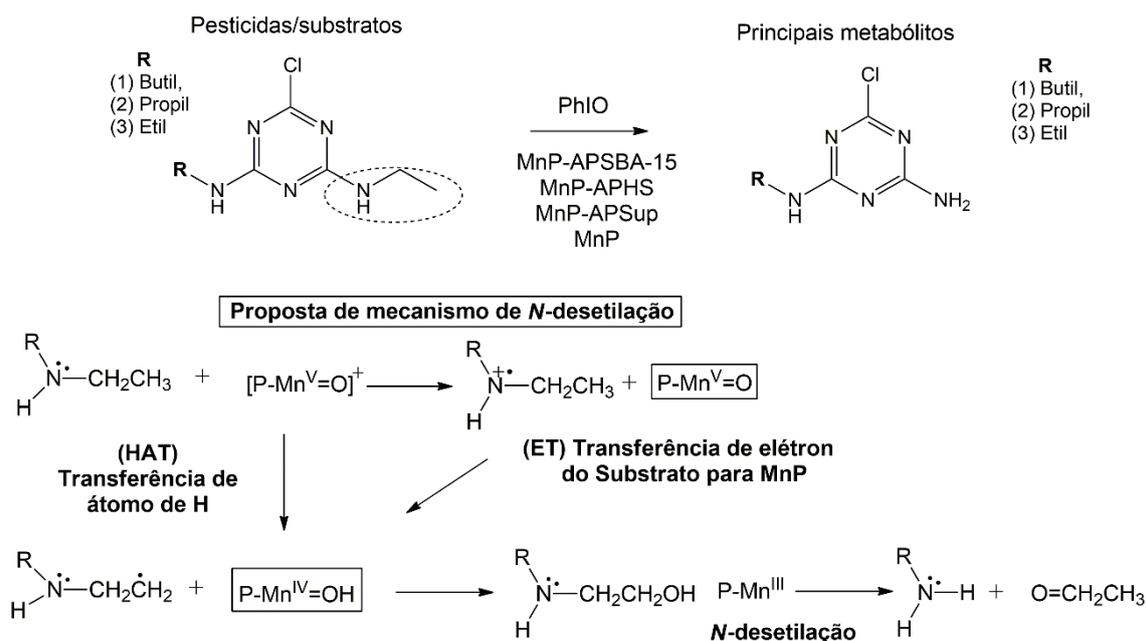
Uma comparação geral entre os resultados obtidos com os catalisadores heterogêneos mostra que não há diferenças significativas de seletividade entre eles, pois apresentaram uma seletividade superior ou próxima à do meio homogêneo. O catalisador MnP-APSBA-15 apresentou no geral os melhores valores de conversão para os três herbicidas, sendo que na oxidação da tebutilazina, a conversão com o

catalisador MnP-APSBA-15 foi de (55 ± 5 %), que é o mesmo valor dentro da faixa de erro apresentado para o material MnP-APSup (63 ± 5 %), seguido do catalisador MnP-APHS (40 ± 1 %). Na oxidação da atrazina o catalisador MnP-APSBA-15 apresentou a maior conversão ($46,0 \pm 2,5$ %), porém próxima à do catalisador MnP-APSup ($40,5 \pm 1,0$ %), seguida do MnP-APHS (24 ± 1 %). Por fim, na oxidação da simazina o MnP-APSBA-15 apresentou também o maior valor de conversão ($50,0 \pm 3,5$ %), juntamente com o catalisador MnP-APHS (47 ± 3 %), seguido do MnP-APSup (29 ± 1 %). As variações nas conversões não são muito discrepantes, de modo que não possa ser declarado categoricamente que o catalisador MnP-APSBA-15 é mais adequado que o catalisador MnP-APSup para as reações estudadas. Além disso, os três catalisadores apresentaram seletividade maior que 90 % para os metabólitos biomiméticos. Entretanto, algumas ligeiras melhoras nas conversões dos três herbicidas com o catalisador MnP-APSBA-15 indica uma coerência entre os resultados obtidos nas oxidações dos herbicidas e dos hidrocarbonetos, sugerindo que as melhorias nos resultados obtidos para os herbicidas podem ser provenientes do ganho em transporte de massa. Já no catalisador MnP-APHS uma seletividade biomimética foi alcançada, porém neste caso o ganho em transporte de massa foi observado apenas na reação da simazina, mas não nos dois herbicidas mais volumosos (terbutilazina e atrazina), indicando que nesses dois últimos casos o efeito de confinamento ($D_p = 3,5$ nm) não foi favorável para as reações de *N*-desetilação. Essas observações demonstram a importância de se relacionar os estudos de hidrocarbonetos e propriedades texturais para obter informações sobre reações mais complexas.

Os mecanismos propostos na literatura para *N*-desalquilação geralmente são discutidos em termos de ferroporfirinas e giram em torno de duas discussões principais.[1, 169-171] A primeira inicia com a possibilidade das espécies intermediárias $[PFe^V=O]$ ou $[PFe^{IV}=O]^{*+}$ atuarem por mecanismo de abstração de hidrogênio do substrato para a espécie intermediária de alta valência, formando a espécie $[PFe^{IV}-OH]^+$, que na sequência é responsável por transferir a hidroxila para o substrato e eliminar o correspondente álcool, finalizando o mecanismo de *N*-desalquilação. A segunda possibilidade é que a reação siga um mecanismo de transferência de um elétron do nitrogênio que será desalquilado para uma das espécies intermediárias $[PFe^V=O]$ ou $[PFe^{IV}=O]^{*+}$, que na sequência abstraem um hidrogênio do substrato e seguem o mesmo percurso da descrição anterior. Baseado nestes passos, uma adaptação

de tais processos para as reações de *N*-desetilação foi feita para manganêsporfirinas, considerando a estrutura dos substratos estudados nesta tese e dos metabólitos produzidos, utilizando-se PhIO como espécie doadora de oxigênio, Figura 12.

Figura 12: Mecanismo proposto para as reações de *N*-desalquilação com PhIO e os catalisadores MnP, MnP-APSBA-15, MnP-APSup e MnP-APHS.



Fonte: Próprio autor.

III.3.8- Oxidação dos herbicidas terbutrina, ametrina e prometrina

Um exemplo dos cromatogramas de íons totais das reações catalíticas dos herbicidas terbutrina (4), ametrina (5) e prometrina (6) são mostrados na Figura 13. As estruturas dos metabólitos produzidos são mostradas na Figura 14, que foram identificadas nas bibliotecas NIST ou Wiley MS através dos seus respectivos valores de massa carga (*m/z*) com no mínimo 90 % de similaridade dos padrões de fragmentação. Neste caso todos os metabólitos são oriundos de reações biomiméticas de *S*-oxidação ou *N*-desetilação, que foram identificados em ensaios de biotransformação.[150, 172] As reações de *S*-oxidação ou sulfoxidação ocorrem em grupos tioéter (R¹-S-R²) formando inicialmente um grupo sulfóxido (R¹R²S=O), que pode ser novamente oxidado à um grupo sulfona (R¹R²S(=O)(=O)).

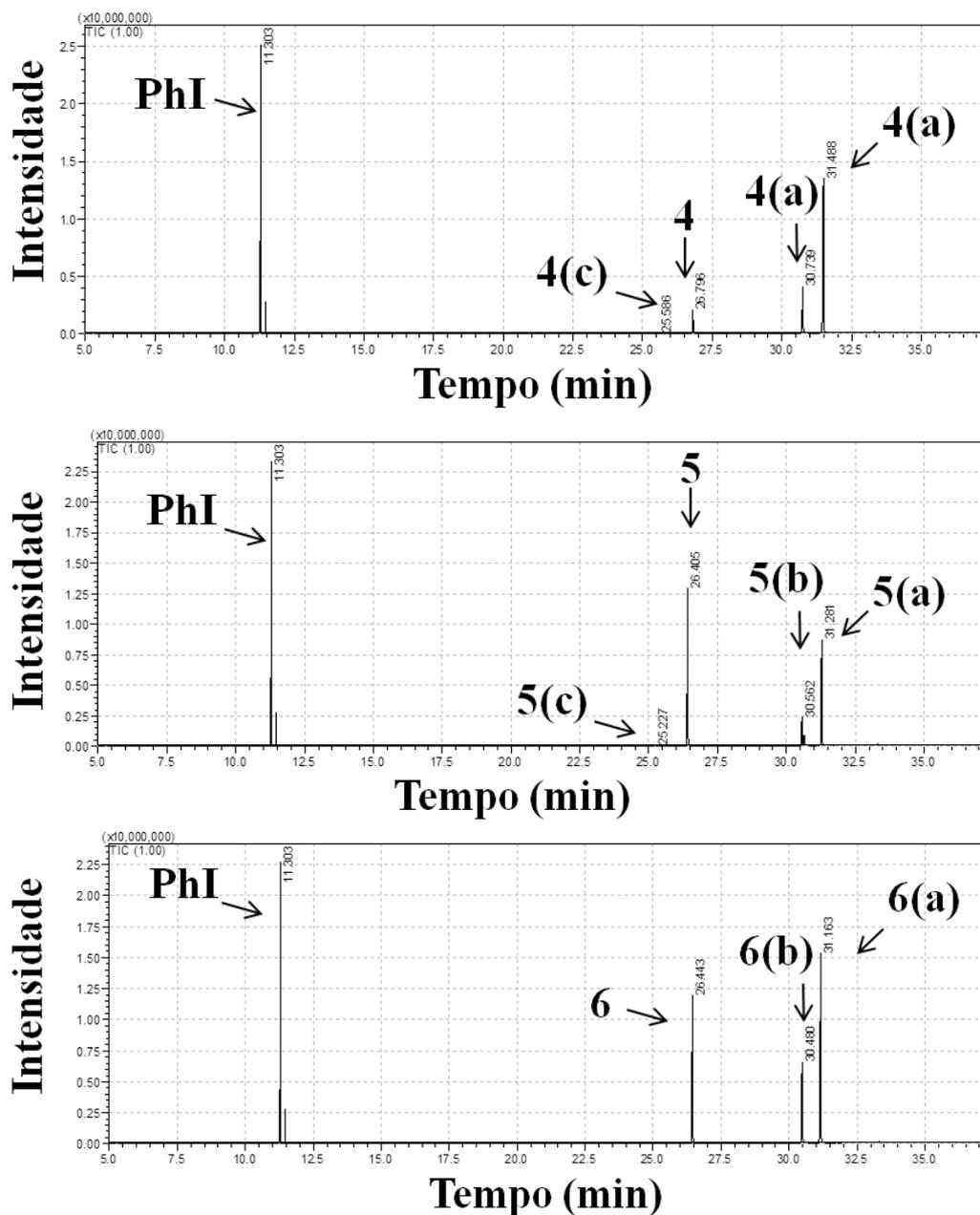
É importante salientar que nestas reações de *S*-oxidação, tanto os metabólitos sulfóxidos como os metabólitos sulfonados são de caráter biomimético e majoritários. Entretanto os metabólitos sulfonados precisam passar por dois ciclos de oxidação para serem formados. Logo, a maior formação desses metabólitos pode ser relacionada a uma maior atividade catalítica. Por este motivo consideramos que a seletividade da reação será analisada com relação aos metabólitos sulfonados. Dito isto, a análise comparativa dos dados será feita da mesma forma como foi para as reações anteriores, iniciando pelo perfil das oxidações em meio homogêneo, passando depois para comparação com o meio heterogêneo.

Em geral, os resultados da MnP e PhIO em meio homogêneo apresentaram valores de conversão de ~ 90 % para os herbicidas 4, 5 e 6, e uma pequena diminuição na seletividade de 77 % do metabólito 4(a) para 75 (%) do metabólito 5(a) e 70 % para o metabólito 6(a). As baixas quantidades de metabólitos *N*-desalquilados produzidas (≤ 1 %) demonstram a pequena influência das cadeias alquilaminas laterais nas reações de *S*-oxidação em meio homogêneo. Este comportamento biomimético já é conhecido, e demonstra que grupos contendo enxofre são preferencialmente oxidados em relação às reações de *N*-desalquilação.

Por outro lado, as atividades catalíticas nos meios heterogêneos foram discrepantes e deixaram evidente a influência da organização estrutural. O catalisador mesoporoso MnP-APSup apresentou um perfil catalítico muito semelhante ao meio homogêneo. Na oxidação da terbutrina utilizando o material MnP-APSup a conversão foi levemente superior (96 ± 1 %) comparada ao meio homogêneo ($92,5 \pm 1,0$ %), e seletividades de 84 % e 77 % respectivamente. Da mesma forma, na oxidação da ametrina ambos, MnP no meio homogêneo e MnP-APSup apresentaram os mesmos valores de conversão dentro da faixa de erro, ($87,5 \pm 2,0$ %) e ($85,5 \pm 4,0$ %) respectivamente e 75 % de seletividade para o metabólito sulfonado 5(a). Por fim, na oxidação da prometrina, ambos MnP no meio homogêneo e MnP-APSup também apresentaram praticamente a mesma atividade catalítica, com os valores de conversão de (91 ± 4 %) e (84 ± 3 %) respectivamente, e seletividade para o metabólito sulfonado 6(a) de 70 % e 64 % respectivamente. Este comportamento corrobora a ideia de que a catálise no MnP-APSup possui um caráter em superfície, ou seja, de que provavelmente os sítios ativos se localizam na superfície externa do catalisador, onde não há muita influência de mesoporos internos da estrutura, uma vez que praticamente não foram observadas diferenças significativas de atividade catalítica deste material em

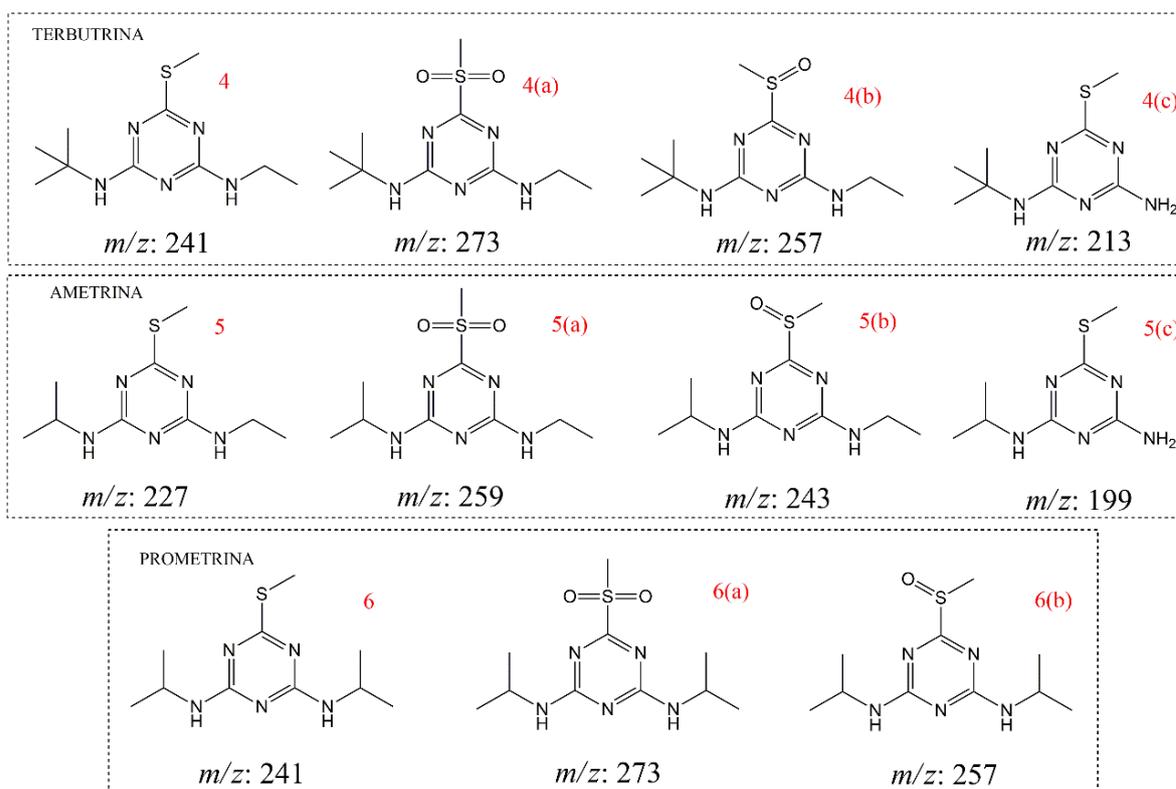
comparação ao meio homogêneo. Outro fator que pode ser determinante é o efeito estérico dos substratos, uma vez que um grupo tioéter ($R-S-CH_3$) ocupa mais espaço antes e após sua oxidação em comparação com um ligante cloro ($R-Cl$), como é o caso dos herbicidas 1, 2 e 3, anteriormente estudados.

Figura 13: Exemplos de típicos cromatogramas de íons totais (CIT) das reações catalíticas dos herbicidas terbutrina (4), ametrina (5) e prometrina (6) por PhIO e MnP em meio homogêneo e heterogêneo.



Fonte: Próprio autor.

Figura 14: Estruturas dos herbicidas: terbutrina (4), ametrina (5) e prometrina (6) e os metabólitos produzidos nas reações estudadas neste trabalho, com seus respectivos valores de massa/carga m/z .

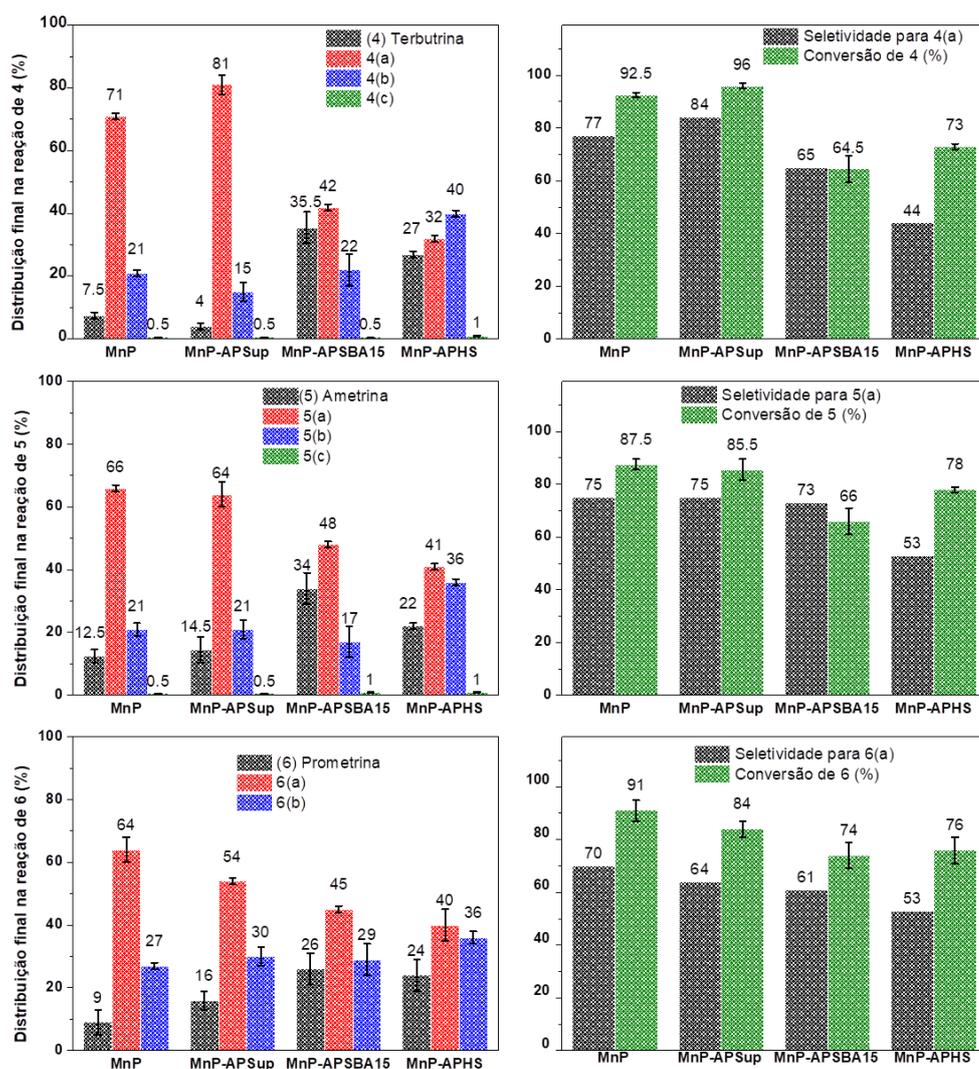


Fonte: Próprio autor.

Em contrapartida, os outros dois catalisadores MnP-APSBA-15 e MnP-APHS apresentaram um perfil catalítico semelhante, sendo que o MnP-APSBA-15 foi mais seletivo nas três reações, 65 % de seletividade para o metabólito 4(a), 73 % de para o metabólito 5(a) e 61 % para o metabólito 6(a), em comparação à 44 %, 53 % e 53 % respectivamente para o catalisador MnP-APHS. Já o catalisador MnP-APHS apresentou maiores valores de conversão dos substratos terbutrina (73 ± 1 %) e ametrina (78 ± 1 %), em comparação com ($64,5 \pm 1,0$ %) e (66 ± 5 %) respectivamente para o catalisador MnP-APSBA-15. Por fim, ambos apresentaram os mesmos valores de conversão da prometrina (74 ± 5 %) para MnP-APSBA-15 e (76 ± 5 %) para MnP-APHS. Estes resultados indicam que para oxidação da terbutrina a atividade catalítica dos materiais mesoestruturados MnP-APSBA-15 e MnP-APHS foi menor, avaliada em termos de seletividade e conversão, em comparação a material parcialmente estruturado e ao meio homogêneo. Já nas oxidações da ametrina e prometrina as atividades catalíticas dos materiais mesoestruturados foram próximas ou menores em conversão ou

seletividade. Tais características explicitam que, especificamente neste tipo de reação (*S*-oxidação) é mais vantajosa em termos catalíticos a utilização de estruturas com caráter de reação em superfície, ao invés de materiais mesoestruturados. Provavelmente, o mecanismo que envolve transferência de um elétron é favorecido em ambientes catalíticos em superfície, onde a influência da estrutura ocorre em menor grau, pois apresenta menor restrição de espaço comparado aos efeitos de confinamento de espaço produzidos nos materiais mesoestruturados.

Figura 15: Reações de oxidação dos herbicidas (4) tebutrina, (5) ametrina e (6) prometrina, com os catalisadores MnP, MnP-APSup, MnP-APSBA-15 e MnP-APHS, utilizando PhIO. Os valores de conversão dos herbicidas 4, 5 e 6 e as seletividades para os metabólitos 5(a), 6(a) e 7(a) foram calculados através das áreas relativas dos CIT de cada reação.



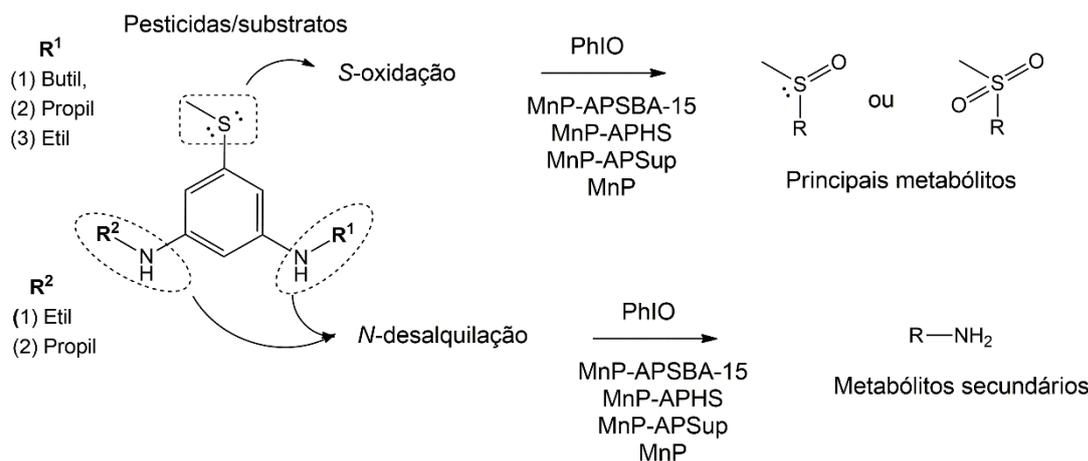
Fonte: Próprio autor.

O mecanismo de *N*-desetilação, anteriormente discutido, mostrou que o efeito de confinamento no catalisador MnP-APHS não foi favorável, enquanto que nestas reações de *S*-oxidação o efeito de confinamento foi favorável. Possivelmente isso ocorre por se tratar de um mecanismo (*S*-oxidação) com caráter de transferência eletrônica, seguida de recombinação de oxigênio em um grupo tioéter estericamente desimpedido.[173]

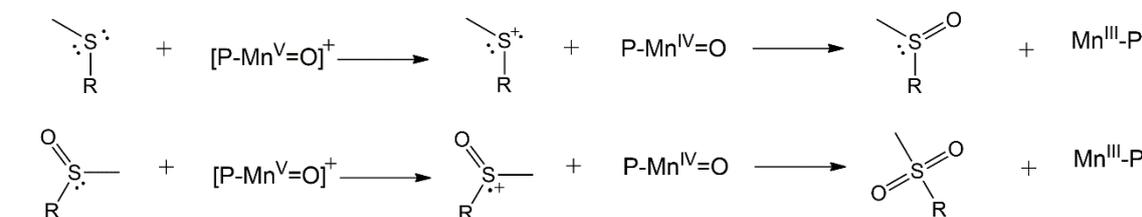
No mecanismo proposto por Watanabe et al.[174] através de estudos cinéticos enzimáticos a *S*-oxidação é um processo de transferência de um elétron do sulfeto para a espécie intermediária de ferro “oxenóide” ($\text{PFe}^{\text{V}}=\text{O}$) do citocromo P450, formando um intermediário radical sulfênio, que posteriormente segue o processo de recombinação de oxigênio, formando o produto sulfóxido e regenerando a ferroporfirina ao seu estado inicial (PFe^{III}). Em um segundo ciclo catalítico envolvendo o produto sulfóxido, o mecanismo se repete levando a formação do produto sulfona. Este mecanismo foi adaptado para a espécie intermediária de manganêsporfirina ($\text{PMn}^{\text{V}}=\text{O}$)⁺.

Em suma, a escolha adequada de uma matriz mesoporosa depende: a) de suas propriedades texturais; b) do volume espacial ocupado pelos substratos e seus grupos funcionais; c) do mecanismo da reação envolvido, sendo que este último fator é determinante nas reações em materiais mesoporosos.

Figura 16. Principais metabólitos de 1, 2 e 3 provenientes da uma reação de *N*-desetilação e uma proposta de dois possíveis mecanismos.



Proposta de mecanismo para S-oxidação



Fonte: Próprio autor.

III.4 – CONCLUSÕES

Na parte final da tese foram exploradas algumas variações nas metodologias de síntese para obter matrizes mesoporosas. Na primeira metodologia foi utilizado o 1,3,5-trimetilbenzeno como agente expensor de micelas na síntese da SBA-15. A segunda metodologia envolveu a síntese de esferas ocas mesoporosas (HS), e a terceira metodologia envolveu a preparação de sílica mesoporosa (Sup) com partículas micrométricas. A MnP foi imobilizada nestas matrizes mesoporosas modificadas com grupos aminopropil, sendo os catalisadores resultantes foram denominados MnP-APSBA-15, MnP-APHS e MnP-APSup. Estes catalisadores foram avaliados em reações de oxidação de herbicidas (terbutilazina, atrazina, simazina, terbutrina, ametrina e prometrina). Tais reações envolvem mecanismos de *N*-desetilação e *S*-oxidação. Cabe destacar que metabólitos oriundos de sulfoxidação (metabólitos de fase I) são majoritários em moléculas que contém grupo tioéter, sugerindo que a *S*-oxidação é mais ativa que a *N*-desalquilação e hidroxilação aromática/alifática. O catalisador mesoporoso MnP-APSup demonstrou em geral as melhores atividades catalíticas nas oxidações dos herbicidas. Por outro lado, o MnP-APSBA-15, além de apresentar boa eficiência na oxidação dos herbicidas, exibiu maior potencial de reutilização (maior TON), como evidenciado na oxidação do (*Z*)-ciclo-octeno. Por fim, o catalisador MnP-APHS foi mais eficiente no transporte de massa (maior TOF), segundo os estudos de oxidação de (*Z*)-ciclo-octeno. Os mecanismos das reações de *N*-desetilação e *S*-oxidação são influenciados pelo efeito de confinamento no catalisador MnP-APHS. Já no catalisador MnP-APSBA-15 não apresentou efeito de confinamento, devido a seu elevado tamanho de poros (8,6 nm). Por fim, a matriz mesoporosa MnP-APSup demonstrou um perfil de catálise em superfície (semelhante à sílica amorfa). Estas observações demonstraram claramente que não há um catalisador mesoporoso ideal para todos os tipos de reações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] B. Meunier, S.P. de Visser, S. Shaik, Mechanism of Oxidation Reactions Catalyzed by Cytochrome P450 Enzymes, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 3947-3980.
- [2] U.A. Meyer, Overview of enzymes of drug metabolism, *J Pharmacokinet Biop*, 24 (1996) 449-459.
- [3] A. Conti, M.H. Bickel, History of Drug Metabolism: Discoveries of the Major Pathways in the 19th Century, *Drug Metab. Rev.*, 6 (1977) 1-50.
- [4] B. Testa, *Biochemistry of Redox Reactions*, Academic Press, 1995.
- [5] C. Ioannides, R.S.o. Chemistry, *Cytochromes P450: Role in the Metabolism and Toxicity of Drugs and Other Xenobiotics*, RSC Pub., 2008.
- [6] P. Hlavinek, O. Bonacci, J. Marsalek, I. Mahrikova, *Dangerous Pollutants (Xenobiotics) in Urban Water Cycle*, Springer Netherlands, 2007.
- [7] K. Kümmerer, Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review, *Chemosphere*, 45 (2001) 957-969.
- [8] O.A.H. Jones, N. Voulvoulis, J.N. Lester, *Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment a Review*, *Environ. Technol.*, 22 (2001) 1383-1394.
- [9] O.A. Jones, J.N. Lester, N. Voulvoulis, *Pharmaceuticals: a threat to drinking water?*, *Trends Biotechnol.*, 23 (2005) 163-167.
- [10] P. Verlicchi, A. Galletti, M. Petrovic, D. Barceló, Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options, *Journal of Hydrology*, 389 (2010) 416-428.
- [11] B. Moss, *Water pollution by agriculture*, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences*, 363 (2008) 659-666.
- [12] T. Younos, C.A. Grady, *Potable Water: Emerging Global Problems and Solutions*, Springer International Publishing, 2014.
- [13] L. Zanatta, D. , I. Barbosa, A, P. de Sousa Filho, C. , F. Zanardi, B. , L. Bolzon, B. , O. Serra, A., Y. Iamamoto, *Metalloporphyrins in Drug and Pesticide Catalysis as Powerful Tools to Elucidate Biotransformation Mechanisms*, *Mini. Rev. Org. Chem.*, 13 (2016) 281-288.
- [14] B. Akagah, A.T. Lormier, A. Fournet, B. Figadere, Oxidation of antiparasitic 2-substituted quinolines using metalloporphyrin catalysts: scale-up of a biomimetic reaction for metabolite production of drug candidates, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 6 (2008) 4494-4497.
- [15] C. M. Chapman, G. B. Jones, *Biomimetic Oxidations of Xenobiotics by Metalloporphyrin Catalysts: Design Considerations*, *Current Catalysis*, 4 (2015) 166-213.
- [16] H. Fujii, Electronic structure and reactivity of high-valent oxo iron porphyrins, *Coord. Chem. Rev.*, 226 (2002) 51-60.
- [17] A.J.B. Melo, Y. Iamamoto, A.P.J. Maestrin, J.R.L. Smith, M.D. Santos, N.P. Lopes, P.S. Bonato, *Biomimetic oxidation of praziquantel catalysed by metalloporphyrins*, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 226 (2005) 23-31.
- [18] G.I. Denisov, G.S. Sligar, *Activation of Molecular Oxygen in Cytochromes P450*, in: R.P. Ortiz de Montellano (Ed.) *Cytochrome P450: Structure, Mechanism, and Biochemistry*, Springer International Publishing, Cham, **2015**, pp. 69-109.
- [19] I. Spasojević, O.M. Colvin, K.R. Warshany, I. Batinić-Haberle, *New approach to the activation of anti-cancer pro-drugs by metalloporphyrin-based cytochrome P450 mimics in all-aqueous biologically relevant system*, *J. Inorg. Biochem.*, 100 (2006) 1897-1902.

- [20] C.M. Chapman, J.M. Pruneau, C.A. Laverack, A.S. Dutton, G.B. Jones, Biomimetic oxidation of acetaminophen prodrugs catalyzed by iron porphyrins: Effect of nitrogen and thiolate axial ligands on drug and metabolite formation, *Applied Catalysis A: General*, 510 (2016) 204-215.
- [21] T. Lassila, S. Mattila, M. Turpeinen, A. Tolonen, Glutathione trapping of reactive drug metabolites produced by biomimetic metalloporphyrin catalysts, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 29 (2015) 521-532.
- [22] W.-Y. Lin, Y. Liu, M.-F. Chu, Q. Liu, X.-Q. Liu, C.-C. Guo, First industrial-scale biomimetic oxidation of hydrocarbon with air over metalloporphyrins as cytochrome P-450 monooxygenase model and its mechanistic studies, *J. Porphyr. Phthalocyan.*, 13 (2009) 1250-1254.
- [23] J.F.L. Page, *Applied heterogeneous catalysis: design, manufacture, use of solid catalysts*, Éditions Technip, 1987.
- [24] A. Taguchi, F. Schüth, Ordered mesoporous materials in catalysis, *Microporous Mesoporous Mater.*, 77 (2005) 1-45.
- [25] C. Perego, R. Millini, Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials, *Chem. Soc. Rev.*, 42 (2013) 3956-3976.
- [26] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603-619.
- [27] L.L. Welbes, A.S. Borovik, Confinement of Metal Complexes within Porous Hosts: Development of Functional Materials for Gas Binding and Catalysis, *Acc. Chem. Res.*, 38 (2005) 765-774.
- [28] M.D. Jones, R. Raja, J.M. Thomas, B.F.G. Johnson, D.W. Lewis, J. Rouzaud, K.D.M. Harris, Enhancing the Enantioselectivity of Novel Homogeneous Organometallic Hydrogenation Catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 (2003) 4326-4331.
- [29] J.M. Thomas, T. Maschmeyer, B.F.G. Johnson, D.S. Shephard, Constrained chiral catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 141 (1999) 139-144.
- [30] R. Raja, J.M. Thomas, M.D. Jones, B.F.G. Johnson, D.E.W. Vaughan, Constraining Asymmetric Organometallic Catalysts within Mesoporous Supports Boosts Their Enantioselectivity, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 14982-14983.
- [31] S. Polarz, A. Kuschel, Chemistry in Confining Reaction Fields with Special Emphasis on Nanoporous Materials, *Chemistry – A European Journal*, 14 (2008) 9816-9829.
- [32] L.D. Zanatta, I.A. Barbosa, F.B. Zanardi, P.C. de Sousa Filho, L.B. Bolzon, A.P. Ramos, O.A. Serra, Y. Iamamoto, Hydrocarbon oxidation by iron-porphyrin immobilized on SBA-15 as biomimetic catalyst: role of silica surface, *RSC Adv.*, 6 (2016) 104886-104896.
- [33] F.B. Zanardi, I.A. Barbosa, P.C. de Sousa Filho, L.D. Zanatta, D.L. da Silva, O.A. Serra, Y. Iamamoto, Manganese porphyrin functionalized on Fe₃O₄@nSiO₂@MCM-41 magnetic composite: Structural characterization and catalytic activity as cytochrome P450 model, *Microporous Mesoporous Mater.*, 219 (2016) 161-171.
- [34] I.A. Barbosa, P.C. de Sousa Filho, D.L. da Silva, F.B. Zanardi, L.D. Zanatta, A.J.A. de Oliveira, O.A. Serra, Y. Iamamoto, Metalloporphyrins immobilized in Fe₃O₄@SiO₂ mesoporous submicrospheres: Reusable biomimetic catalysts for hydrocarbon oxidation, *J. Colloid Interface Sci.*, 469 (2016) 296-309.
- [35] L.B. Bolzon, H.R. Airoidi, F.B. Zanardi, J.G. Granado, Y. Iamamoto, Metalloporphyrin-functionalized hexagonal mesoporous silica: Synthesis, structural

properties and catalytic activity as cytochrome P450 model, *Microporous Mesoporous Mater.*, 168 (2013) 37-45.

[36] S. Polarz, B. Volker, F. Jeremias, Metathesis catalysts in confining reaction fields- confinement effects vs. surface effects, *Dalton Transactions*, 39 (2010) 577-584.

[37] J. Zhang, G.-F. Zhao, Z. Popović, Y. Lu, Y. Liu, Pd-porphyrin functionalized ionic liquid-modified mesoporous SBA-15: An efficient and recyclable catalyst for solvent-free Heck reaction, *Mater. Res. Bull.*, 45 (2010) 1648-1653.

[38] A. Monnier, Sch, xfc, F. th, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures, *Science*, 261 (1993) 1299-1303.

[39] P. Alexandridis, T. Alan Hatton, Poly(ethylene oxide)□poly(propylene oxide)□poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 96 (1995) 1-46.

[40] S. Ruthstein, V. Frydman, S. Kababya, M. Landau, D. Goldfarb, Study of the Formation of the Mesoporous Material SBA-15 by EPR Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 1739-1748.

[41] A.Y. Khodakov, V.L. Zholobenko, M. Impéror-Clerc, D. Durand, Characterization of the Initial Stages of SBA-15 Synthesis by in Situ Time-Resolved Small-Angle X-ray Scattering, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 22780-22790.

[42] K. Flodström, H. Wennerström, V. Alfredsson, Mechanism of Mesoporous Silica Formation. A Time-Resolved NMR and TEM Study of Silica-Block Copolymer Aggregation, *Langmuir*, 20 (2004) 680-688.

[43] V. Alfredsson, H. Wennerström, The Dynamic Association Processes Leading from a Silica Precursor to a Mesoporous SBA-15 Material, *Acc. Chem. Res.*, 48 (2015) 1891-1900.

[44] D. Zhao, Y. Wan, W. Zhou, *Ordered Mesoporous Materials*, Wiley, 2012.

[45] L.A. Solovyov, Diffraction analysis of mesostructured mesoporous materials, *Chem. Soc. Rev.*, 42 (2013) 3708-3720.

[46] F. Kleitz, T. Czuryzkiewicz, L.A. Solovyov, M. Lindén, X-ray Structural Modeling and Gas Adsorption Analysis of Cagelike SBA-16 Silica Mesophases Prepared in a F127/Butanol/H₂O System, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 5070-5079.

[47] A. Najafian, M. Rabbani, R. Rahimi, M. Deilamkamar, A. Maleki, Synthesis and characterization of copper porphyrin into SBA-16 through “ship in a bottle” method: A catalyst for photo oxidation reaction under visible light, *Solid State Sciences*, 46 (2015) 7-13.

[48] K. Berijani, H. Hosseini-Monfared, Collaborative effect of Mn-porphyrin and mesoporous SBA-15 in the enantioselective epoxidation of olefins with oxygen, *Inorg. Chim. Acta*, 471 (2018) 113-120.

[49] V.H.A. Pinto, J.S. Reboucas, G.M. Ucoski, E.H. de Faria, B.F. Ferreira, R. Gil, S. Nakagaki, Mn porphyrins immobilized on non-modified and chloropropyl-functionalized mesoporous silica SBA-15 as catalysts for cyclohexane oxidation, *Appl. Catal. A-Gen.*, 526 (2016) 9-20.

[50] J. Połtowicz, E. Bielańska, M. Zimowska, E.M. Serwicka, R. Mokaya, Y. Xia, Microporosity in Mesoporous SBA-15 Supports: A Factor Influencing the Catalytic Performance of Immobilized Metalloporphyrin, *Top. Catal.*, 52 (2009) 1098-1104.

[51] L. Fu, S. Zhao, Y. Chen, Z. Liu, One-pot synthesis of mesoporous silica hollow spheres with Mn-N-C integrated into the framework for ethylbenzene oxidation, *Chem. Commun.*, 52 (2016) 5577-5580.

- [52] X. Lin, L. Fu, Y. Chen, R. Zhu, S. Wang, Z. Liu, Mn–N–C Nanoreactor Prepared through Heating Metalloporphyrin Supported in Mesoporous Hollow Silica Spheres, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (2016) 26809-26816.
- [53] N. Khalili, R. Rahimi, M. Rabbani, Immobilized metalloporphyrins in mesoporous MCM-48 as efficient and selective heterogeneous catalysts for oxidation of cyclohexene, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 144 (2013) 597-603.
- [54] A. Molinari, A. Maldotti, A. Bratovic, G. Magnacca, Fe(III)-porphyrin heterogenized on MCM-41: Matrix effects on the oxidation of 1,4-pentanediol, *Catal. Today*, 161 (2011) 64-69.
- [55] M.M. Amini, P. Jafarzadeh, O. Sadeghi, S. Zakavi, S. Rayati, Manganese meso-tetra-4-carboxyphenylporphyrin immobilized on MCM-41 as catalyst for oxidation of olefins with different oxygen donors in stoichiometric conditions, *J. Porphyr. Phthalocyan.*, 16 (2012) 260-266.
- [56] M. Silva, M.E. Azenha, M.M. Pereira, H.D. Burrows, M. Sarakha, C. Forano, M.F. Ribeiro, A. Fernandes, Immobilization of halogenated porphyrins and their copper complexes in MCM-41: Environmentally friendly photocatalysts for the degradation of pesticides, *Appl. Catal. B*, 100 (2010) 1-9.
- [57] W.-j. Zhang, P.-p. Jiang, P.-b. Zhang, P. Liu, Immobilization of Tetrphenylporphyrin Manganese (III) Chloride in HMS Modified by Zr, Cu, and Zn Oxides and Their Catalytic Activity, *Catal. Lett.*, 142 (2012) 1512-1519.
- [58] J. Połtowicz, K. Pamin, L. Matachowski, E.M. Serwicka, R. Mokaya, Y. Xia, Z. Olejniczak, Oxidation of cyclooctane over Mn(TMPyP) porphyrin-exchanged Al,Si-mesoporous molecular sieves of MCM-41 and SBA-15 type, *Catal. Today*, 114 (2006) 287-292.
- [59] G.M. Ucoski, V.H.A. Pinto, G. DeFreitas-Silva, J.S. Reboucas, I. Mazzaro, F.S. Nunes, S. Nakagaki, Magnetic HMS silica as a Support to Immobilization of Catalysts Based on Cationic Manganese Porphyrins, *ChemistrySelect*, 2 (2017) 3703-3715.
- [60] R.M.A. Roque-Malherbe, *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*, CRC Press, 2007.
- [61] K.A. Cychosz, R. Guillet-Nicolas, J. Garcia-Martinez, M. Thommes, Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials, *Chem. Soc. Rev.*, 46 (2017) 389-414.
- [62] J. Karger, D.M. Ruthven, Diffusion in nanoporous materials: fundamental principles, insights and challenges, *New J. Chem.*, 40 (2016) 4027-4048.
- [63] J. Kärger, D.M. Ruthven, D.N. Theodorou, *Diffusion in Nanoporous Materials*, 2 Volume Set, Wiley, 2012.
- [64] J.H. Sinfelt, Role of surface science in catalysis, *Surf. Sci.*, 500 (2002) 923-946.
- [65] V.P. Zhdanov, Impact of surface science on the understanding of kinetics of heterogeneous catalytic reactions, *Surf. Sci.*, 500 (2002) 966-985.
- [66] G.J.A.A. Soler-Illia, O. Azzaroni, Multifunctional hybrids by combining ordered mesoporous materials and macromolecular building blocks, *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 1107-1150.
- [67] J. Bico, U. Thiele, D. Quéré, Wetting of textured surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 206 (2002) 41-46.
- [68] F. Bernardoni, A.Y. Fadeev, Adsorption and wetting characterization of hydrophobic SBA-15 silicas, *J. Colloid Interface Sci.*, 356 (2011) 690-698.
- [69] H. Zhu, Z. Guo, W. Liu, Adhesion behaviors on superhydrophobic surfaces, *Chem. Commun.*, 50 (2014) 3900-3913.
- [70] C. Li, Chiral Synthesis on Catalysts Immobilized in Microporous and Mesoporous Materials, *CarRv*, 46 (2004) 419-492.

- [71] L.D. Zanatta, Síntese e caracterização de metaloporfirinas imobilizadas em SBA-15 como catalisadores biomiméticos na oxidação de hidrocarbonetos., in, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto-SP, 2014.
- [72] P. Brian Richard, Everything SAXS: small-angle scattering pattern collection and correction, *J. Phys.: Condens. Matter*, 25 (2013) 383201.
- [73] A. Guinier, G. Fournet, *Small-angle scattering of X-rays*, Wiley, 1955.
- [74] G.H. Findenegg, S. Jahnert, D. Muter, J. Prass, O. Paris, Fluid adsorption in ordered mesoporous solids determined by in situ small-angle X-ray scattering, *PCCP*, 12 (2010) 7211-7220.
- [75] P. Battioni, J.F. Bartoli, D. Mansuy, Y.S. Byun, T.G. Traylor, An easy access to polyhalogenated metalloporphyrins covalently bound to polymeric supports as efficient catalysts for hydrocarbon oxidation, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 1051-1053.
- [76] C.d.F.v. Hohenesche, V. Ehwald, K.K. Unger, Development of standard operation procedures for the manufacture of n-octadecyl bonded silicas as packing material in certified reference columns for reversed-phase liquid chromatography, *J. Chromatogr. A*, 1025 (2004) 177-187.
- [77] K.C. Vrancken, P. Van Der Voort, I. Gillis-D'Hamers, E.F. Vansant, P. Grobet, Influence of water in the reaction of [gamma]-aminopropyltriethoxysilane with silica gel. A Fourier-transform infrared and cross-polarisation magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance study, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 88 (1992) 3197-3200.
- [78] K.M. Kadish, B.C. Han, M.M. Franzen, C. Araullo-McAdams, Syntheses and spectroscopic characterization of (T(p-Me₂N)F₄PP)H₂ and (T(p-Me₂N)F₄PP)M where T(p-Me₂N)F₄PP = the dianion of meso-tetrakis(o,o,m,m-tetrafluoro-p-(dimethylamino)phenyl)porphyrin and M = cobalt(II), copper(II), or nickel(II). Structures of (T(p-Me₂N)F₄PP)Co and meso-tetrakis(pentafluorophenyl)porphinatocobalt(II), (TF₅PP)Co, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 8364-8368.
- [79] R.A. Heacock, L. Marion, THE INFRARED SPECTRA OF SECONDARY AMINES AND THEIR SALTS, *Can. J. Chem.*, 34 (1956) 1782-1795.
- [80] J. Coates, Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, in: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [81] R.J.P. Williams, The Properties Of Metalloporphyrins, *Chem. Rev.*, 56 (1956) 299-328.
- [82] E.J.R. Sudhölter, R. Huis, G.R. Hays, N.C.M. Alma, Solid-state silicon-29 and carbon-13 NMR spectroscopy using cross-polarization and magic-angle-spinning techniques to characterize 3-chloropropyl and 3-aminopropyl-modified silica gels, *J. Colloid Interface Sci.*, 103 (1985) 554-560.
- [83] X.S. Zhao, G.Q. Lu, Modification of MCM-41 by Surface Silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 1556-1561.
- [84] A. Zukal, H. Šiklová, J. Čejka, Grafting of Alumina on SBA-15: Effect of Surface Roughness, *Langmuir*, 24 (2008) 9837-9842.
- [85] M. Jaroniec, M. Kruk, J.P. Olivier, Standard Nitrogen Adsorption Data for Characterization of Nanoporous Silicas, *Langmuir*, 15 (1999) 5410-5413.
- [86] C.J. Gommers, G. Prieto, P.E. de Jongh, Small-Angle Scattering Analysis of Empty or Loaded Hierarchical Porous Materials, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (2016) 1488-1506.

- [87] T.G. Traylor, Y. Iamamoto, T. Nakano, Mechanisms of hemin-catalyzed oxidations: rearrangements during the epoxidation of trans-cyclooctene, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 3529-3531.
- [88] J.T. Groves, T.E. Nemo, Epoxidation reactions catalyzed by iron porphyrins. Oxygen transfer from iodosylbenzene, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5786-5791.
- [89] W. Nam, S.K. Choi, M.H. Lim, J.-U. Rohde, I. Kim, J. Kim, C. Kim, J.L. Que, Reversible Formation of Iodosylbenzene–Iron Porphyrin Intermediates in the Reaction of Oxoiron(IV) Porphyrin π -Cation Radicals and Iodobenzene, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 (2003) 109-111.
- [90] D. Ostovic, T.C. Bruice, Mechanism of alkene epoxidation by iron, chromium, and manganese higher valent oxo-metalloporphyrins, *Acc. Chem. Res.*, 25 (1992) 314-320.
- [91] J.T. Groves, W.J. Kruper, R.C. Haushalter, Hydrocarbon oxidations with oxometalloporphyrins. Isolation and reactions of a (porphinato)manganese(V) complex, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6375-6377.
- [92] J.T. Groves, T.E. Nemo, Aliphatic hydroxylation catalyzed by iron porphyrin complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6243-6248.
- [93] F.S. Vinhado, C.M.C. Prado-Manso, H.C. Sacco, Y. Iamamoto, Cationic manganese(III) porphyrins bound to a novel bis-functionalised silica as catalysts for hydrocarbons oxygenation by iodosylbenzene and hydrogen peroxide, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 174 (2001) 279-288.
- [94] T.W. Koenig, B.P. Hay, R.G. Finke, Cage effects in organotransition metal chemistry: Their importance in the kinetic estimation of bond dissociation energies in solution, *Polyhedron*, 7 (1988) 1499-1516.
- [95] J.R. Lindsay Smith, Y. Iamamoto, F.S. Vinhado, Oxidation of alkanes by iodosylbenzene (PhIO) catalysed by supported Mn(III) porphyrins: Activity and mechanism, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 252 (2006) 23-30.
- [96] D.A. Braden, E.E. Parrack, D.R. Tyler, Solvent cage effects. I. Effect of radical mass and size on radical cage pair recombination efficiency. II. Is geminate recombination of polar radicals sensitive to solvent polarity?, *Coord. Chem. Rev.*, 211 (2001) 279-294.
- [97] J.L. Male, B.E. Lindfors, K.J. Covert, D.R. Tyler, The Effect of Radical Size and Mass on the Cage Recombination Efficiency of Photochemically Generated Radical Cage Pairs, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 13176-13186.
- [98] F. Patron, S.A. Adelman, Solvent cage effects and chemical dynamics in liquids, *Chem. Phys.*, 152 (1991) 121-131.
- [99] W. Song, Y. Ryu, R. Song, W. Nam, Oxoiron(IV) porphyrin π -cation radical complexes with a chameleon behavior in cytochrome P450 model reactions, *J. Biol. Inor. Chem.*, 10 (2005) 294-304.
- [100] W. Nam, S.-E. Park, I.K. Lim, M.H. Lim, J. Hong, J. Kim, First Direct Evidence for Stereospecific Olefin Epoxidation and Alkane Hydroxylation by an Oxoiron(IV) Porphyrin Complex, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 14674-14675.
- [101] H.-Y. Hu, Q. Jiang, Q. Liu, J.-X. Song, W.-Y. Lin, C.-C. Guo, Catalysis of μ -oxo-bis[porphyriniron(III)] for toluene oxidation with molecular oxygen, *J. Porphyr. Phthalocyan.*, 10 (2006) 948-952.
- [102] M.S. Morey, A. Davidson, G.D. Stucky, Silica-Based, Cubic Mesostructures: Synthesis, Characterization and Relevance for Catalysis, *J. Porous Mater.*, 5 (1998) 195-204.
- [103] H. Koller, Diffusion in Nanoporous Materials. By Jörg Kärger, Douglas M. Ruthven and Doros N. Theodorou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 11939-11940.

- [104] J. Karger, R. Valiullin, Mass transfer in mesoporous materials: the benefit of microscopic diffusion measurement, *Chem. Soc. Rev.*, 42 (2013) 4172-4197.
- [105] J. Kärger, Transport Phenomena in Nanoporous Materials, *ChemPhysChem*, 16 (2015) 24-51.
- [106] S.-J. Reich, A. Svidrytski, A. Hölzel, J. Florek, F. Kleitz, W. Wang, C. Kübel, D. Hlushkou, U. Tallarek, Hindered Diffusion in Ordered Mesoporous Silicas: Insights from Pore-Scale Simulations in Physical Reconstructions of SBA-15 and KIT-6 Silica, *The Journal of Physical Chemistry C*, 122 (2018) 12350-12361.
- [107] T.J. Rottreau, C.M.A. Parlett, A.F. Lee, R. Evans, Diffusion NMR Characterization of Catalytic Silica Supports: A Tortuous Path, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2017) 16250-16256.
- [108] D. Chen, Z. Li, Y. Wan, X. Tu, Y. Shi, Z. Chen, W. Shen, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, Anionic surfactant induced mesophase transformation to synthesize highly ordered large-pore mesoporous silica structures, *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 1511-1519.
- [109] F. Kleitz, S. Hei Choi, R. Ryoo, Cubic Ia3d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes, *Chem. Commun.*, (2003) 2136-2137.
- [110] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 6024-6036.
- [111] F. Kleitz, D. Liu, G.M. Anilkumar, I.-S. Park, L.A. Solovyov, A.N. Shmakov, R. Ryoo, Large Cage Face-Centered-Cubic Fm3m Mesoporous Silica: Synthesis and Structure, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 14296-14300.
- [112] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science*, 279 (1998) 548-552.
- [113] Q. Cai, W.-Y. Lin, F.-S. Xiao, W.-Q. Pang, X.-H. Chen, B.-S. Zou, The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration, *Microporous Mesoporous Mater.*, 32 (1999) 1-15.
- [114] J.P. Collman, L. Zeng, H.J.H. Wang, A. Lei, J.I. Brauman, Kinetics of (Porphyrin)manganese(III)-Catalyzed Olefin Epoxidation with a Soluble Iodosylbenzene Derivative, *Eur. J. Org. Chem.*, 2006 (2006) 2707-2714.
- [115] T. Eklund, L. Britcher, J. Bäckman, J.B. Rosenholm, Thermogravimetric Analysis of γ -Aminopropyl-trimethoxysilane Adsorbed on Silica Support, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 58 (1999) 67-76.
- [116] M. Gouterman, The Porphyrins: Physical Chemistry, Part A, in: D. Dolphin (Ed.), Academic Press, , New York, 1978.
- [117] R.S. Czernuszewicz, K.A. Macor, X.Y. Li, J.R. Kincaid, T.G. Spiro, Resonance Raman spectroscopy reveals a_{1u} vs. a_{2u} character and pseudo-Jahn-Teller distortion in radical cations of nickel(II), copper(II), and chloroiron(III) octaethyl- and tetraphenylporphyrins, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 3860-3869.
- [118] F.A. Walker, Pulsed EPR and NMR Spectroscopy of Paramagnetic Iron Porphyrins and Related Iron Macrocycles: How To Understand Patterns of Spin Delocalization and Recognize Macrocycle Radicals, *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 4526-4544.
- [119] C.M.C. Prado-Manso, E.A. Vidoto, F.S. Vinhado, H.C. Sacco, K.J. Ciuffi, P.c.R. Martins, A.G. Ferreira, J.R. Lindsay-Smith, O.R. Nascimento, Y. Iamamoto, Characterization and catalytic activity of iron(III) mono(4-N-methyl pyridyl)-

tris(halophenyl) porphyrins in homogeneous and heterogeneous systems, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 150 (1999) 251-266.

[120] C.M.C.P. Manso, C.R. Neri, E.A. Vidoto, H.C. Sacco, K.J. Ciuffi, L.S. Iwamoto, Y. Iamamoto, O.R. Nascimento, O.A. Serra, Characterization of iron(III)porphyrin-hydroxo complexes in organic media through UV-Vis and EPR spectroscopies, *J. Inorg. Biochem.*, 73 (1999) 85-92.

[121] G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht, Phase Diagrams and Aggregation Behavior of Poly(oxyethylene)-Poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions, *Macromolecules*, 27 (1994) 4145-4159.

[122] T.-W. Kim, F. Kleitz, B. Paul, R. Ryoo, MCM-48-like Large Mesoporous Silicas with Tailored Pore Structure: Facile Synthesis Domain in a Ternary Triblock Copolymer–Butanol–Water System, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 7601-7610.

[123] P. Alexandridis, U. Olsson, B. Lindman, A Record Nine Different Phases (Four Cubic, Two Hexagonal, and One Lamellar Lyotropic Liquid Crystalline and Two Micellar Solutions) in a Ternary Isothermal System of an Amphiphilic Block Copolymer and Selective Solvents (Water and Oil), *Langmuir*, 14 (1998) 2627-2638.

[124] Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D.Y. Zhao, J.M. Kim, G. Stucky, H.J. Shin, R. Ryoo, Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials, *Nature*, 408 (2000) 449.

[125] M. Rincon Bonilla, S.K. Bhatia, Diffusion in Pore Networks: Effective Self-Diffusivity and the Concept of Tortuosity, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 3343-3357.

[126] G.S. Armatas, C.E. Salmas, M. Louloudi, G.P. Androutsopoulos, P.J. Pomonis, Relationships among Pore Size, Connectivity, Dimensionality of Capillary Condensation, and Pore Structure Tortuosity of Functionalized Mesoporous Silica, *Langmuir*, 19 (2003) 3128-3136.

[127] G.S. Armatas, Determination of the effects of the pore size distribution and pore connectivity distribution on the pore tortuosity and diffusive transport in model porous networks, *Chem. Eng. Sci.*, 61 (2006) 4662-4675.

[128] M. Zienkiewicz-Strzałka, M. Skibińska, S. Pikus, Small-angle X-ray scattering (SAXS) studies of the structure of mesoporous silicas, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 411 (2017) 72-77.

[129] T. Tsoncheva, L. Ivanova, J. Rosenholm, M. Linden, Cobalt oxide species supported on SBA-15, KIT-5 and KIT-6 mesoporous silicas for ethyl acetate total oxidation, *Appl. Catal. B*, 89 (2009) 365-374.

[130] A. Ramanathan, H. Zhu, R. Maheswari, P.S. Thapa, B. Subramaniam, Comparative Study of Nb-Incorporated Cubic Mesoporous Silicates as Epoxidation Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54 (2015) 4236-4242.

[131] J.S.d. Santos, V. Palaretti, A.L.d. Faria, E.J. Crevelin, L.A.B.d. Moraes, M.d.D. Assis, Biomimetic simazine oxidation catalyzed by metalloporphyrins, *Applied Catalysis A: General*, 408 (2011) 163-170.

[132] M.C.A.F. Gotardo, L.A.B. de Moraes, M.D. Assis, Metalloporphyrins as Biomimetic Models for Cytochrome P-450 in the Oxidation of Atrazine, *J. Agric. Food. Chem.*, 54 (2006) 10011-10018.

[133] S.L.H. Rebelo, M.M. Pereira, P.V. Monsanto, H.D. Burrows, Catalytic oxidative degradation of s-triazine and phenoxyalkanoic acid based herbicides with metalloporphyrins and hydrogen peroxide: Identification of two distinct reaction schemes, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 297 (2009) 35-43.

- [134] W. Nam, H.J. Han, S.-Y. Oh, Y.J. Lee, M.-H. Choi, S.-Y. Han, C. Kim, S.K. Woo, W. Shin, New Insights into the Mechanisms of O–O Bond Cleavage of Hydrogen Peroxide and tert-Alkyl Hydroperoxides by Iron(III) Porphyrin Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 8677-8684.
- [135] W. Nam, M.H. Lim, H.J. Lee, C. Kim, Evidence for the Participation of Two Distinct Reactive Intermediates in Iron(III) Porphyrin Complex-Catalyzed Epoxidation Reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 6641-6647.
- [136] L. Cao, T. Man, M. Kruk, Synthesis of Ultra-Large-Pore SBA-15 Silica with Two-Dimensional Hexagonal Structure Using Triisopropylbenzene As Micelle Expander, *Chem. Mater.*, 21 (2009) 1144-1153.
- [137] M. Kruk, Access to Ultralarge-Pore Ordered Mesoporous Materials through Selection of Surfactant/Swelling-Agent Micellar Templates, *Acc. Chem. Res.*, 45 (2012) 1678-1687.
- [138] M. Mandal, M. Kruk, Versatile approach to synthesis of 2-D hexagonal ultra-large-pore periodic mesoporous organosilicas, *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 7506-7516.
- [139] Y. Li, J. Shi, Hollow-Structured Mesoporous Materials: Chemical Synthesis, Functionalization and Applications, *Adv. Mater.*, 26 (2014) 3176-3205.
- [140] Y. Chen, H.-R. Chen, J.-L. Shi, Construction of Homogenous/Heterogeneous Hollow Mesoporous Silica Nanostructures by Silica-Etching Chemistry: Principles, Synthesis, and Applications, *Acc. Chem. Res.*, 47 (2014) 125-137.
- [141] R. Purbia, S. Paria, Yolk/shell nanoparticles: classifications, synthesis, properties, and applications, *Nanoscale*, 7 (2015) 19789-19873.
- [142] W. Cheng, Y. Jiang, X. Li, Y. Li, X. Xu, K. Lin, Y. Wang, Fabrication and application of magnetic nanoreactor with multiple ultrasmall cores and mesoporous shell in Fenton-like oxidation, *Microporous Mesoporous Mater.*, 219 (2016) 10-18.
- [143] D.P. Wang, H.C. Zeng, Creation of Interior Space, Architecture of Shell Structure, and Encapsulation of Functional Materials for Mesoporous SiO₂ Spheres, *Chem. Mater.*, 23 (2011) 4886-4899.
- [144] Y. Bao, C. Shi, T. Wang, X. Li, J. Ma, Recent progress in hollow silica: Template synthesis, morphologies and applications, *Microporous Mesoporous Mater.*, 227 (2016) 121-136.
- [145] X. Wang, J. Feng, Y. Bai, Q. Zhang, Y. Yin, Synthesis, Properties, and Applications of Hollow Micro-/Nanostructures, *Chem. Rev.*, 116 (2016) 10983-11060.
- [146] Z. Teng, X. Su, Y. Zheng, J. Sun, G. Chen, C. Tian, J. Wang, H. Li, Y. Zhao, G. Lu, Mesoporous Silica Hollow Spheres with Ordered Radial Mesochannels by a Spontaneous Self-Transformation Approach, *Chem. Mater.*, 25 (2013) 98-105.
- [147] Z. Teng, X. Su, Y. Zheng, J. Zhang, Y. Liu, S. Wang, J. Wu, G. Chen, J. Wang, D. Zhao, G. Lu, A Facile Multi-interface Transformation Approach to Monodisperse Multiple-Shelled Periodic Mesoporous Organosilica Hollow Spheres, *J. Am. Chem. Soc.*, 137 (2015) 7935-7944.
- [148] E. Ebert, S.W. Dumford, Effects of triazine herbicides on the physiology of plants, Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [149] H.M. LeBaron, J.E. McFarland, O. Burnside, *The Triazine Herbicides: 50 Years Revolutionizing Agriculture*, Elsevier, 2008.
- [150] D.H. Lang, A.E. Rettie, R.H. Böcker, Identification of Enzymes Involved in the Metabolism of Atrazine, Terbutylazine, Ametryne, and Terbutryne in Human Liver Microsomes, *Chem. Res. Toxicol.*, 10 (1997) 1037-1044.
- [151] N. Hanioka, H. Jinno, T. Tanaka-Kagawa, T. Nishimura, M. Ando, In Vitro Metabolism of Chlorotriazines: Characterization of Simazine, Atrazine, and

- Propazine Metabolism Using Liver Microsomes from Rats Treated with Various Cytochrome P450 Inducers, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 156 (1999) 195-205.
- [152] W. Xu, H. Guo, D.L. Akins, Aggregation of Tetrakis(p-sulfonatophenyl)porphyrin within Modified Mesoporous MCM-41, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 1543-1546.
- [153] D.L. Akins, H.-R. Zhu, C. Guo, Aggregation of Tetraaryl-Substituted Porphyrins in Homogeneous Solution, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 5420-5425.
- [154] O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi, J-aggregate formation of a water-soluble porphyrin in acidic aqueous media, *The Journal of Chemical Physics*, 99 (1993) 4128-4139.
- [155] A. Gutsche, X. Guo, N. Dingenouts, H. Nirschl, Synthesis and small angle X-ray scattering (SAXS) characterization of silica spheres covered with gel-like particles formed by means of solvent evaporation, *Powder Technol.*, 278 (2015) 257-265.
- [156] Z. Jin, H. Liang, J. Wang, Temperature Dependence in the Synthesis of SBA-16-Type Mesoporous Silica with Pluronic F68 Block Copolymer, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 32 (2010) 28-34.
- [157] N. Ma, Y. Zhang, J. Yang, Y. Huang, Facile preparation of hollow-structured mesoporous silica spheres with large and ordered mesochannels, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 14 (2017) 915-920.
- [158] K.S.W. Sing, R.T. Williams, Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials, *Adsorption Science & Technology*, 22 (2004) 773-782.
- [159] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, Mesoporous Silica Molecular Sieves Prepared by Ionic and Neutral Surfactant Templating: A Comparison of Physical Properties, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 2068-2079.
- [160] J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker, Effect of Surfactant/Silica Molar Ratios on the Formation of Mesoporous Molecular Sieves: Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 2317-2326.
- [161] T.R. Pauly, T.J. Pinnavaia, Pore Size Modification of Mesoporous HMS Molecular Sieve Silicas with Wormhole Framework Structures, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 987-993.
- [162] R.D. Arasasingham, G.X. He, T.C. Bruice, Mechanism of manganese porphyrin-catalyzed oxidation of alkenes. Role of manganese(IV)-oxo species, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 7985-7991.
- [163] J.T. Groves, J. Lee, S.S. Marla, Detection and Characterization of an Oxomanganese(V) Porphyrin Complex by Rapid-Mixing Stopped-Flow Spectrophotometry, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 6269-6273.
- [164] R.S. Czernuszewicz, Y.O. Su, M.K. Stern, K.A. Macor, D. Kim, J.T. Groves, T.G. Spiro, Oxomanganese(IV) porphyrins identified by resonance Raman and infrared spectroscopy. Weak bonds and the stability of the half-filled t_{2g} subshell, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 4158-4165.
- [165] M.J. Gunter, P. Turner, The role of the axial ligand in meso-tetraarylmetalloporphyrin models of the P-450 cytochromes, *J. Mol. Catal.*, 66 (1991) 121-141.
- [166] S.A. Venturinelli Jannuzzi, Q.M. Phung, A. Domingo, A.L.B. Formiga, K. Pierloot, Spin State Energetics and Oxyl Character of Mn-Oxo Porphyrins by Multiconfigurational *ab Initio* Calculations: Implications on Reactivity, *Inorg. Chem.*, 55 (2016) 5168-5179.

- [167] W.M.A. Niessen, R.A.C. C, Interpretation of MS-MS Mass Spectra of Drugs and Pesticides, Wiley, 2017.
- [168] F.W. McLafferty, F. Turecek, Interpretation Of Mass Spectra, University Science Books, 1993.
- [169] Y. Seto, F.P. Guengerich, Partitioning between *N*-dealkylation and *N*-oxygenation in the oxidation of *N,N*-dialkylarylamines catalyzed by cytochrome-P450-2b1, *J. Biol. Chem.*, 268 (1993) 9986-9997.
- [170] F.P. Guengerich, C.-H. Yun, T.L. Macdonald, Evidence for a 1-Electron Oxidation Mechanism in *N*-Dealkylation of *N,N*-Dialkylanilines by Cytochrome P450 2b1: kinetic hydrogen isotope effects, linear free energy relationships, comparisons with horseradish peroxidase, and studies with oxygen surrogates, *J. Biol. Chem.*, 271 (1996) 27321-27329.
- [171] E. Baciocchi, O. Lanzalunga, A. Lapi, L. Manduchi, Kinetic Deuterium Isotope Effect Profiles and Substituent Effects in the Oxidative *N*-Demethylation of *N,N*-Dimethylanilines Catalyzed by Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin Iron(III) Chloride, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 5783-5787.
- [172] D. Lang, D. Criegee, A. Grothusen, R.W. Saalfrank, R.H. Böcker, In vitro metabolism of atrazine, terbuthylazine, ametryne, and terbutryne in rats, pigs, and humans, *Drug Metabolism and Disposition*, 24 (1996) 859-865.
- [173] D. Kumar, S.P. de Visser, P.K. Sharma, H. Hirao, S. Shaik, Sulfoxidation Mechanisms Catalyzed by Cytochrome P450 and Horseradish Peroxidase Models: Spin Selection Induced by the Ligand, *Biochemistry*, 44 (2005) 8148-8158.
- [174] Y. Watanabe, T. Iyanagi, S. Oae, One electron transfer mechanism in the enzymatic oxygenation of sulfoxide to sulfone promoted by a reconstituted system with purified cytochrome P-450, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 533-536.



Manganese porphyrin functionalized on $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@\text{MCM-41}$ magnetic composite: Structural characterization and catalytic activity as cytochrome P450 model



Fabrício B. Zanardi, Isaltino A. Barbosa, Paulo C. de Sousa Filho, Lucas D. Zanatta, Douglas L. da Silva, Osvaldo A. Serra, Yassuko Yamamoto*

Bioinorganic Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto – University of São Paulo, Av. Bandeirantes 3900, Ribeirão Preto 14040-901, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 May 2015
Received in revised form
8 July 2015
Accepted 31 July 2015
Available online 13 August 2015

Keywords:

Biomimetic catalysis
Metalloporphyrin
Heterogeneous catalysis
Magnetic composite

ABSTRACT

This study reports on the preparation of heterogeneous catalysts with two different pore sizes, the $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@\text{MCM-41-MnP}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@\text{MCM-41(E)-MnP}$ catalysts. Such systems ally the catalytic properties of metalloporphyrins (MeP) with the magnetic properties of magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) in a mesoporous MCM-41 silica matrix. The synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles was followed by the surface coating with a thin silica layer ($\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2$). Then, an MCM-41-type ordered mesoporous silica structure was grown over the initial particles in the presence of CTAB as surfactant and TEOS as the silica precursor, to yield the $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@\text{MCM-41}$ solid. In this step, mesitylene can also be incorporated as a structure expanding agent for the production of larger pores, thus yielding the $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@\text{MCM-41(E)}$ solids. The resulting composites were further functionalized with aminopropyl groups by the silylating agent APTES. This enabled the covalent immobilization of manganese(III)-5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin ($\text{Mn}(\text{TPF}_5\text{PP})$) onto the composites via a aromatic nucleophilic substitution reaction, to afford the $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@\text{MCM-41-MnP}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@\text{MCM-41(E)-MnP}$ catalysts. Characterization of the catalysts by XRD, UV–Vis, DR UV–vis, FTIR, SEM, TEM, VSM and N_2 adsorption/desorption isotherms, aided understanding the catalyst structure and morphology. The catalytic activity of the catalysts in hydrocarbon oxidation ((Z)-cyclooctene and cyclohexane) was evaluated; iodosylbenzene (PhIO) was used as the oxygen donor agent. The catalytic tests demonstrated higher yields of epoxide for $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@\text{MCM-41(E)-MnP}$ than $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@\text{MCM-41-MnP}$ catalyst, which can be attributed to the larger pore sizes. Both catalysts were selective for the cyclohexanol product, thus indicating a P450-type biomimetic behavior.

© 2015 Elsevier Inc. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Colloid and Interface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jcis

Metalloporphyrins immobilized in Fe₃O₄@SiO₂ mesoporous submicrospheres: Reusable biomimetic catalysts for hydrocarbon oxidation



Isaltino A. Barbosa^a, Paulo C. de Sousa Filho^a, Douglas L. da Silva^a, Fabrício B. Zanardi^a, Lucas D. Zanatta^a, Adilson J.A. de Oliveira^b, Osvaldo A. Serra^a, Yassuko Iamamoto^{a,*}

^a *Bioinorganic Chemistry and Rare Earth Laboratories, Department of Chemistry, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, University of São Paulo, Av. Bandeirantes, 3900, 14040-901 Ribeirão Preto, SP, Brazil*

^b *Department of Physics, Federal University of São Carlos, Av. Trabalhador São-Carlense, 400 – Pq. Arnold Schmidt, 13566-590 São Carlos, SP, Brazil*

HIGHLIGHTS

- Recyclable biomimetic catalysts.
- Metalloporphyrins inside magnetic core@shell mesoporous silica.
- Selective hydrocarbon hydroxylation and excellent epoxidation performance.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 December 2015

Revised 23 January 2016

Accepted 26 January 2016

Available online 27 January 2016

Keywords:

Mesoporous structures

Core@shell structures

Magnetite particles

Porphyrins

Biomimetic catalysis

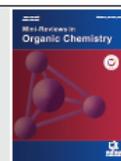
ABSTRACT

We successfully immobilized metalloporphyrins (MeP) in mesoporous silica coating magnetite spheres. In this sense, we prepared two different classes of core@shell supports, which comprise aligned (Fe₃O₄-AM-MeP, MeP = FeP or MnP) and non-aligned (Fe₃O₄-NM-MeP, MeP = FeP or MnP) mesoporous magnetic structures. X-ray diffractometry and energy dispersive X-ray spectroscopy confirmed the mesoporous nature of the silica shell of the materials. Magnetization measurements, scanning and transmission electron microscopies (SEM/TEM), electrophoretic mobility (ζ -potential), and infrared spectroscopy (FTIR) also confirm the composition and structure of the materials. The catalysts maintained their catalytic activity during nine reaction cycles toward hydrocarbon oxidation processes without detectable catalyst leaching. The catalysis results revealed a biomimetic pattern of cytochrome P450-type enzymes, thus confirming that the prepared materials can effectively mimic the activity of such groups.

© 2016 Elsevier Inc. All rights reserved.



Metalloporphyrins in Drug and Pesticide Catalysis as Powerful Tools to Elucidate Biotransformation Mechanisms



Lucas D. Zanatta¹, Isaltino A. Barbosa¹, Paulo C. de Sousa Filho¹, Fabrício B. Zanardi¹, Lucas B. Bolzon², Osvaldo A. Serra¹ and Yassuko Iamamoto^{1,*}

¹Laboratório de Bioinorgânica, Departamento de Química, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto - Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes 3900, Ribeirão Preto - SP, 14040-901, Brazil and ²Grupo de Pesquisa em Bioinorgânica e Catálise, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química - Universidade Federal da Bahia, R. Barão de Jeremoabo 147, Salvador - BA, 41170-115, Brazil

Chemistry

ARTICLE HISTORY

Received: April 14, 2016
Revised: May 26, 2016
Accepted: June 01, 2016

DOI:
10.2174/1570193X13666160609122
754

Abstract: Water pollution levels are rising worldwide, so new tools that can overcome the harmful effects of pollutants to the environment and living organisms are welcome. In this context, metalloporphyrins (MePs) mimicking cytochrome P-450 enzymes can contribute to the production of metabolites and help to elucidate biotransformation processes. MePs can promote chemo-, regio-, and stereoselective transformations under mild conditions, which is highly desirable when investigating the metabolism of drugs or pesticides that currently contaminate natural waters. MeP models can be tailored by introducing electrophilic groups into different positions of the porphyrin ring and by choosing suitable oxygen donors to activate the catalyst and generate the high-valence intermediate species. This mini-review aims to show a recent breakthrough in the use of MePs as a powerful tool to predict which metabolites arise



Yassuko Iamamoto

Cite this: *RSC Adv.*, 2016, 6, 104886

Hydrocarbon oxidation by iron-porphyrin immobilized on SBA-15 as biomimetic catalyst: role of silica surface†

L. D. Zanatta,^a I. A. Barbosa,^a F. B. Zanardi,^a P. C. de Sousa Filho,^a L. B. Bolzon,^b A. P. Ramos,^a O. A. Serra^a and Y. Iamamoto^{*a}

We have immobilized iron porphyrins on SBA-type mesoporous silica matrixes for application in hydrocarbon oxidation. Understanding the role the silica surface has in this process is crucial when developing biomimetic catalysts with improved activity. More specifically, we immobilized 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin iron(III) chloride (FeP) on SBA-15 structures modified with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES), designated FeP-APSBA. We prepared a second class of catalyst *via* reaction of FeP-APSBA with 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane (HMDS), so that non-polar Si-(CH₃)₃ (TMS) groups partially replaced surface Si-OH groups and yielded the FeP-APSBA-TMS catalyst. Goniometric measurements of contact angles with different solvents confirmed that surface polarities changed as expected; these measurements also allowed determination of surface free energies. FTIR, ²⁹Si CP-MAS NMR, atomic absorption spectrometry and UV-Vis spectroscopies, SAXS, thermal analyses, scanning/transmission electron microscopy (SEM/TEM), and N₂ adsorption/desorption isotherms helped to characterize the prepared materials. Hydrocarbon oxidations enabled us to correlate surface changes with catalyst structure and activity. Surprisingly, the Si-OH groups played an important part in the adsorption of iodobenzene molecules, used as oxygen donors during the oxidation reactions. In addition, the TMS end-capped groups negatively affected catalytic performance. In conclusion, the catalytic assays demonstrated the high catalytic potential of iron porphyrins immobilized on SBA-15 and attested to their biomimetic behavior.

Received 19th July 2016
Accepted 26th October 2016

DOI: 10.1039/c6ra18395f

www.rsc.org/advances



Magnetic diatomite(Kieselguhr)/Fe₂O₃/TiO₂ composite as an efficient photo-Fenton system for dye degradation



Isaltino A. Barbosa, Lucas D. Zanatta, Daniela M. Espimpolo, Douglas L. da Silva, Leandro F. Nascimento, Fabrício B. Zanardi, Paulo C. de Sousa Filho¹, Osvaldo A. Serra, Yassuko Iamamoto*

Department of Chemistry – University of São Paulo, Av. Bandeirantes, 3900, 14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 12 April 2017
Received in revised form
2 August 2017
Accepted 3 August 2017
Available online 5 August 2017

Keywords:
Heterogeneous photocatalysis
Diatomite/Fe₂O₃/TiO₂
Composites
Dye degradation
Kieselguhr

ABSTRACT

We explored the potential use of diatomite/Fe₂O₃/TiO₂ composites as catalysts for heterogeneous photo-Fenton degradation of methylene blue under neutral pH. Such system consists in magnetic solids synthesized by co-precipitation with Fe²⁺/Fe³⁺ in the presence of diatomite, followed by impregnation of TiO₂. The results showed that the optimal amount of the catalyst was 2.0 g L⁻¹, since aggregation phenomena become significant above this concentration, which decreases the photodegradation activity. The catalyst is highly efficient in the degradation of methylene blue and shows an easy recovery by an external magnetic field. This allows for an effective catalyst reuse without significant loss of activity in catalytic cycles, which is a highly interesting prospect for recyclable dye degradation systems.

© 2017 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

**Ketalization of Ketones to 1,3-Dioxolanes and Concurring Self-Aldolization
Catalyzed by an Amorphous, Hydrophilic SiO₂-SO₃H Catalyst under
Microwave Irradiation**

**Sandro L. Barbosa,^{*a} Myrlene Ottone,^a Mainara T. de Almeida,^a Guilherme L. C. Lage,^a
Melina A. R. Almeida,^a David Lee Nelson,^a Wallans T. P. dos Santos,^a Giuliano C. Clososki,^b
Norberto P. Lopes,^b Stanlei I. Klein^c and Lucas D. Zanatta^d**

^a*Departamento de Farmácia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM),
R. da Glória, 187, Centro, 39100-000 Diamantina-MG, Brazil*

^b*Departamento de Física e Química, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto,
Universidade de São Paulo (USP), Av. do Café s/n, 14040-903 Ribeirão Preto-SP, Brazil*

^c*Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química,
Universidade Estadual de São Paulo (Unesp), R. Prof. Francisco Degni, 55, Quitandinha,
14800-900 Araraquara-SP, Brazil*

^d*Laboratório de Química Bioinorgânica, Departamento de Química,
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo,
Av. Bandeirantes, 3900, 14040-901 Ribeirão Preto-SP, Brazil*

The amorphous, mesoporous SiO₂-SO₃H catalyst with a surface area of 115 m² g⁻¹ and 1.32 mmol H⁺ per g was very efficient for the protonation of ketones on a 10% (m/m) basis, and the catalyst-bound intermediates can be trapped by polyalcohols to produce ketals in high yields or suffer aldol condensations within minutes under low-power microwave irradiation. The same catalyst can easily reverse the ketalization reaction.

Keywords: protonated ketones, self-aldolization, ketalization, ketal hydrolysis, sulfonated silica

Received:
16 November 2017
Revised:
30 January 2018
Accepted:
7 March 2018

Heliyon



The preparation of benzyl esters using stoichiometric niobium (V) chloride versus niobium grafted SiO₂ catalyst: A comparison study

Sandro L. Barbosa^{a,*}, Camila D. Lima^a, Melina A. R. Almeida^a, Larissa S. Mourão^a, Myrlene Ottone^a, David L. Nelson^a, Stanlei I. Klein^{b,*}, Lucas D. Zanatta^c, Giuliano C. Clososki^d, Franco J. Caires^d, Eduardo J. Nassar^e, Gabriela R. Hurtado^f

^aDepartment of Pharmacy, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM, Campus JK, Rodovia MGT 367 - Km 583, nº 5000, Alto da Jacuba, CEP 39100-000 Diamantina, MG, Brazil

^bDepartment of General and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry, São Paulo State University - Unesp, R. Prof. Francisco Degni, nº 55, Quatandinha, CEP 14800-060 Araraquara, SP, Brazil

^cBioinorganic Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto e University of São Paulo, Av. Bandeirantes 3900, CEP 14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brazil

^dDepartment of Physics and Chemistry, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo - USP, Av. Do Café s/n, 14040-903, Ribeirão Preto, SP, Brazil

^eUniversidade de Franca, Av. Dr. Armando Salles Oliveira 201, C.P. 82, Franca, CEP 14404-600, SP, Brazil

^fUniversidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Unesp, Instituto de Ciência e Tecnologia, Rodovia Presidente Dutra Km 138, São José dos Campos, CEP 12247-004, SP, Brazil

Abstract

Two solvent free methods of a one-to-one alcohol/acid mol ratio synthesis of benzyl esters of the formic, acetic, benzoic, salicylic, nicotinic, and oxalic acids are described. The stoichiometric reactions used 1.5 mol ratio solid NbCl₅ as the reagent and required from two to three hours for completion at room temperature; for the catalytic processes, NbCl₅ was grafted directly, at room temperature, onto a silica gel of specific area of 507 m²g⁻¹, produced from construction sand and sodium carbonate, forming a 5.4% Nb w/w SiO₂-Nb gel with a specific area of 412 m²g⁻¹. At 10% w/w catalyst/alcohol ratio, this SiO₂-Nb catalyst gave similarly very good yields but required from 6 to 9 hours at the reflux temperature of the slurry. The catalyst could be re-used three times.