UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

LUCAS DIMARÔ ZANATTA

**“Síntese e Caracterização de Metaloporfirinas Imobilizadas
Em SBA-15 como Catalisadores Biomiméticos na Oxidação de
Hidrocarbonetos”**

RIBEIRÃO PRETO-SP

2014

LUCAS DIMARÔ ZANATTA

**“Síntese e Caracterização de Metaloporfirinas Imobilizadas
Em SBA-15 como Catalisadores Biomiméticos na Oxidação de
Hidrocarbonetos”**

Dissertação apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão
Preto da USP, como parte das
exigências para a obtenção do título de
Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Química

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Yassuko Iamamoto

VERSÃO CORRIGIDA

RIBEIRÃO PRETO - SP

2014

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.

Catálogo da Publicação

Preparada pela Biblioteca do Serviço de Biblioteca e Documentação
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo.

Zanatta, Lucas Dimarô.

Síntese e Caracterização de Metaloporfirinas Imobilizadas Em SBA-15 como Catalisadores Biomiméticos na Oxidação de Hidrocarbonetos./ Lucas Dimarô Zanatta; orientadora Yassuko Iamamoto. –Ribeirão Preto, 2014.

Número de fl. 110: il.

Dissertação de Mestrado apresentado à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo. Departamento de Química. Área de concentração: Química.

1. Metaloporfirinas. 2. SBA-15 . 3. Oxidação de hidrocarbonetos. 4. Estudo Biomimético. 5. Citocromo P-450.

Lucas Dimarô Zanatta. **Síntese e caracterização de metaloporfirinas imobilizadas em SBA-15 como catalisadores biomiméticos na oxidação de hidrocarbonetos.** Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovado em: ____/____/____

Banca Examinadora

Prof.Dr._____ **Instituição:**_____

Julgamento:_____ **Assinatura:**_____

Prof.Dr._____ **Instituição:** _____

Julgamento:_____ **Assinatura:**_____

Prof.Dr._____ **Instituição:** _____

Julgamento:_____ **Assinatura:**_____

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida, e por ter soprado ventos em meu caminho que me trouxeram para Ribeirão Preto, onde fiz grandes amizades e conheci pessoas incríveis.

À meus pais, que me apoiaram em decisões importantes que tive de tomar.

Vocês são um exemplo para mim!

À Melina, minha namorada e futura esposa, por ser uma grande companheira. Obrigado por todo amor, carinho, compreensão e por dividir sua vida comigo. Eu te amo muito!

À professora Yassuko, pela acolhida, pelas discussões e contribuições que tem feito à minha formação acadêmica. Muito obrigado!

À todos os amigos do Laboratório de Bioinorgânica e Terras Raras (Douglas, Fabrício, Sky e Joicy, Fernandinha, Isaltino, Renata, Dani, PC, Jú, Cláudio, Prof. Serra, Leandro, Vitor, Aninha) .

Um agradecimento especial ao PC e ao Sky, que sempre foram muito atenciosos e demonstraram muita disposição em me ajudar nos trabalhos acadêmicos. É bom ter pessoas como vocês por perto, obrigado por tudo!

Ao professor José Maria, por pelas análises de BET.

Enfim, a todos, muito obrigado.

RESUMO

As metaloporfirinas (MeP) cloreto de 5,10,15,20-*tetra*(pentafluorofenil)porfirina de manganês (III) e ferro (III) ($\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}$ e $\text{Fe}^{\text{III}}\text{P}$) foram imobilizadas em matriz de sílica híbrida mesoporosa do tipo SBA-15. Os grupos silanóis da SBA-15 foram modificados com (3-aminopropil)triethoxissilano (APTES) e (3-aminopropil)diethoximetilsilano (APDES), que após a imobilização das metaloporfirinas geraram os catalisadores FeP-APSBA, FeP-APMSBA, MnP-APSBA e MnP-APMSBA. Um terceiro tipo de material foi preparado a partir da ligação de grupos trimetilsilil (TMS) nos catalisadores FeP-APSBA e MnP-APSBA, gerando outros dois catalisadores que foram denominados FeP-APSBA-TMS e MnP-APSBA-TMS. Os materiais foram caracterizados por FTIR, RD UV-Vis, TG/TGA MEV, MET e isothermas de adsorção e dessorção de N_2 (BET/BJH). Para analisar a natureza da interação solvente-superfície nos materiais, foram determinadas medidas goniométricas de energia livre de superfície. Os catalisadores foram estudados na oxidação dos substratos (Z)-ciclo-octeno e ciclo-hexano, utilizando iodosilbenzeno (PhIO) como espécie doadora de oxigênio a fim de avaliá-los como biomiméticos do citocromo P450. Os parâmetros estruturais foram comparados aos resultados catalíticos frente à formação da gaiola de solvente e das espécies intermediárias de alta valência, $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^{+}$ e $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$ e estudar como esses fatores afetam o rendimento e a seletividade das reações catalisadas. As MeP-SBA's apresentaram uma faixa de rendimento de 88 a 47 % para epoxidação de (Z)-ciclo-octeno. Já na oxidação de ciclo-hexano houve formação de 2 a 8 % de ciclo-hexanol e 2 % de ciclo-hexanona. Observou-se maior seletividade para o álcool com as FeP-SBA's.

ABSTRACT

Manganese (III) and iron (III) 5,10,15,20- *tetra*(pentafluorophenyl) porphyrin ($\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}$ and $\text{Fe}^{\text{III}}\text{P}$) chloride were immobilized in mesoporous silica hybrid matrix SBA-15. Silanol groups were modified with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) and (3-aminopropyl)diethoxymethylsilane (APDES), generating catalysts called FeP-APSBA, FeP-APMSBA, MnP-APSBA and MnP-APMSBA. A third type of material was prepared from the binding trimethylsilyl groups (TMS) in FeP-APSBA and MnP-APSBA catalysts generating the other two catalysts named FeP-APSBA-TMS and MnP-APSBA-TMS. The materials were characterized by FTIR, DR UV-Vis, TG/TGA, SEM, TEM and adsorption and desorption isotherms of N_2 (BET/BJH) and to analyze the materials solvent - surface interaction nature the were determined goniometric measurements of surface free energy. Catalysts were evaluated for (Z)- cyclooctene and cyclohexane oxidation mediated by iodosylbenzene (PhIO) as the oxygen donor species to evaluate their catalytic activity as cytochrome P450 biomimetics. Structural parameters were compared to catalytic results related to cage solvent formation and the intermediate species high valence $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^{++}$ and $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$ and how these factors affect the yield and selectivity of catalysts. MeP-SBA's reactions showed a range of 88-47 % for epoxidation (Z)-cyclooctene and cyclohexane oxidation yielding 2 to 8 % of cyclohexanol and 2 % of cyclohexanone. In the latter case was observed a higher selectivity for alcohol with FeP-SBA's.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da porfirina e numeração segundo as recomendações da IUPAC....	1
Figura 2. Formação das espécies hipervalentes de ferro nos diferentes sistemas. Adaptado da referência (WATANABE et al., 2007).....	3
Figura 3. Sítio ativo do P450 de cânfora (P450cam), obtido a partir da estrutura de Raio-X (SHAIK <i>et al.</i> , 2005).....	4
Figura 4. Reações químicas catalisadas pela família de enzimas do citocromo P450. Adaptado da referência (BATTIONI, 1994).	5
Figura 5. Suposto ciclo catalítico do citocromo P450, adaptado de (MANSUY, 2007).	6
Figura 6. Estrutura genérica de uma metaloporfirina com os devidos substituintes dependendo da geração do catalisador. Adaptado de (MEUNIER, 1992).	9
Figura 7. Processos de hidrólise com catálise básica I e ácida II, onde M= Si, Sn, Ti, Al, Mo, etc. Figura adaptada da referência (HENCH e WEST, 1990).	12
Figura 8. Estruturas da sílica mesoporosa hexagonal MCM-41, (a) em duas dimensões; (b) sílica cúbica MCM-48 e (c) sílica lamelar MCM-50 (BECK et al., 1992).....	17
Figura 9. Representação dos diferentes tipos de silanóis encontrados na estrutura inorgânica da sílica. Adaptado de (VAN DER VOORT <i>et al.</i> , 1991).....	20
Figura 10. Processo de obtenção de matrizes mesoporosas via pós-funcionalização (HOFFMANN <i>et al.</i> , 2006).....	22
Figura 11. Alguns substituintes organossilanos usados na organofuncionalização da sílica pelo método pós-síntese. Figura adaptada de (VINU <i>et al.</i> , 2005).	23
Figura 12. Classificação das isotermas de adsorção e dessorção segundo a IUPAC.	28
Figura 13. Perfil das histereses de adsorção de nitrogênio.....	30
Figura 14. Modelo esquemático mostrando as linhas paralelas equidistantes de uma projeção de tubos ordenados hexagonalmente.	33
Figura 15. Superfície hidrofílica (a) $\theta < 90^\circ$, superfície hidrofóbica (b) $\theta > 90^\circ$	35
Figura 16. Representação esquemática da síntese de sílicas mesoporosas. Adaptado de (HOFFMANN <i>et al.</i> , 2006).	64
Figura 17. Representação esquemática da estrutura do SBA-15 onde mesoporos são conectados através de microporos. Os microporos são formados devido às interações das cadeias PEO de diferentes micelas. Adaptado de (GALARNEAU <i>et al.</i> , 2003).	65

Figura 18. Esquema de interações entre a superfície de sílica e o aminossilano: a) ligação de hidrogênio; b) transferência de próton c) condensação do siloxano. Adaptado de (IMPENS <i>et al.</i> , 1999).	67
Figura 19. Preparação dos híbridos de SBA-15 com APTES e APDES.....	68
Figura 27. Análise térmica da SBA-15: DTA, TGA, DTG.....	75
Figura 28. Análise térmica da SBA-15-TMS: DTA, TGA, DTG.	76
Figura 29. Processos térmicos que ocorrem na superfície da sílica modificada com grupos TMS. Adptado de (ALEKSEEV <i>et al.</i> , 2006).	77
Figura 30. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para os brancos. As curvas superiores são as curvas de dessorção e as inferiores de adsorção.....	77
Figura 31. Distribuição gaussiana de diâmetro de poros dos materiais.	79
Figura 32. Micrografias da SBA-15 mostrando as morfologias de diferentes regiões e ampliações (a) morfologia de partícula tipo vermicular (b) aglomerados de pequenas esferas de SBA-15.	82
Figura 33. Micrografias eletrônicas de transmissão ampliadas 270.000 vezes mostrando (a) direção do feixe de elétrons perpendicular ao eixo dos poros: os cilindros unidirecionais característicos do SBA-15 (b) direção paralela do feixe de elétrons ao eixo dos poros: redes de poros cilíndricos, empacotados em celas 2D-hexagonais.....	83
Figura 34. O mecanismo de recombinação de oxigênio para alcanos catalisada por MeP, usando PhIO como oxidante. Figura adaptada de (BOLZON <i>et al.</i> , 2013).	85
Figura 35. O mecanismo de transferência de oxigênio para (Z)-ciclo-octeno catalisada por MeP, usando PhIO como oxidante. Figura adaptada de (BOLZON <i>et al.</i> , 2013).	88

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Razão de imobilização das MeP's suportadas em matriz de SBA-15	69
Tabela 2. Características texturais dos materiais obtidas pela análise das isotermas de adsorção/dessorção de N ₂	79
Tabela 3. Energia superficial e ângulo de contato em água para diferentes superfícies dos catalisadores	84
Tabela 4. Epoxidação de (Z)-ciclo-octeno com PhIO catalisado por MeP's-SBA em diferentes solventes.....	87
Tabela 5. Oxidação de ciclo-hexano por PhIO na presença das MeP's-SBA em diferentes solventes.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN	Acetonitrila
APDES	(3-aminopropil)diétoxiétilsilano
APSBA	Híbrido obtido a partir da reação de APTES com SBA-15
APMSBA	Híbrido obtido a partir da reação de APDES com SBA-15
APTES	(3-aminopropil)triétoxiétilsilano
BET	Equação de Brunauer Emmett e Teller para o cálculo de área superficial na técnica de adsorção e dessorção de N ₂
BJH	Equação de Barret, Joyner e Hallenda para o cálculo de diâmetro de poros na técnica de adsorção e dessorção de N ₂
CG	Cromatografia Gasosa
C_{ol}	Cicloexanol
C_{ona}	Cicloexanona
C_{óxido}	(Z)-ciclooctenóxiáo
DCE	1,2-dicloroetano
DCM	Diclorometano
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
FeP	Ferroporfirina
Fe(TPP)Cl	Cloreto de 5,10,15,20- <i>tetra</i> (fenil)porfirinato de Ferro (III)
Fe(TFPP)Cl	Cloreto de 5,10,15,20- <i>tetra</i> (pentafluorofenil)porfirinato de Ferro(III)
FTIR	Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier
HMDS	Hexametildisilazano
H₂(TPP)	5,10,15,20- <i>tetra</i> (fenil)porfirina base livre
MeP	Metaloporfirina
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MnP	Manganêsporfirina

Mn(TFPP)Cl	Cloreto de 5,10,15,20- <i>tetra</i> (pentafluorofenil)porfirinato de Manganês (III)
P450cam	Citocromo P450 bacterial de cânfora
PhIO	Iodosilbenzeno
RD UV-Vis	Refletância Difusa na região do UV-Vis
SBA-15	Santa Bárbara Amorfo 15
SBA-TMS	Híbrido formado por SBA-15 e trimetilsilil
SHM	Sílica hexagonal mesoporosa
TEOS	Tetraetilortossilicato
TG	Termogravimetria
TMS	Trimetilsilil
TMOS	Tetrametilortossilicato
UV-Vis	Espectroscopia Vibracional na região do Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
I.INTRODUÇÃO	1
PARTE 1.....	1
I.1.1- Porfirinas- Nomenclatura e estrutura.....	1
I.1.2- Importância do ligante porfirínico em processos biológicos.....	2
I.1.3- Monooxigenases dependentes do citocromo P450.....	5
I.1.4- Ciclo catalítico das monooxigenases dependentes do citocromo P450 para oxidação de substratos.....	6
I.1.5- Ciclo catalítico curto do citocromo P450 metaloporfirinas como modelos biomiméticos	8
PARTE 2.....	11
I.2.1- Método sol-gel para obtenção de catalisadores biomiméticos	11
I.2.2- Metaloporfirinas imobilizadas em materiais híbridos	13
I.2.3- Materiais mesoporosos ordenados.....	15
I.2.4- Copolímeros bloco.....	18
I.2.5- Sílica Mesoporosa - estrutura e reatividade.....	18
I.2.6- Métodos de imobilização pós-sintéticos.....	21
I.2.7- Classificação dos Materiais híbridos	24
PARTE 3- TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	25
I.3.1- Análise Térmogravimétrica	25
I.3.2- Espectroscopia na Região do Infravermelho	26
I.3.3- Adsorção e dessorção de Nitrogênio	27
I.3.5- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV e MET).....	32
I.3.6- Energia de superfície	34
II- OBJETIVOS.....	36
REFERÊNCIAS	37
CAPÍTULO 2: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DOS MATERIAIS	59
III.MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
III.1- Preparação dos catalisadores imobilizados em sílica mesoporosa SBA-15 híbrida:	59
III.2- Síntese da sílica hexagonal mesoporosa (SBA-15)	59

III.3- Preparação dos catalisadores FeP-APSBA, FeP-APMSBA, MnP-APSBA e MnP-APMSBA	60
III.4- Preparação dos catalisadores FeP-APSBA-TMS e MnP-APSBA-TMS	61
III.5- Caracterizações dos catalisadores	61
III.5.1- Análise Térmica	61
III.5.2- Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	61
III.5.3- Espectroscopia de absorção UV-Vis.....	62
III.5.4- Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis	62
III.5.5- Adsorção e dessorção de N ₂	62
III.5.6- Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e varredura (MEV)	62
III.5.7- Energia Livre de Superfície	63
III.6- Estudos oxidativos com hidrocarbonetos.....	63
IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
IV.1- Síntese da sílica mesoporosa SBA-15	64
IV.2- Síntese dos catalisadores imobilizados em SBA-15 organofuncionalizada e caracterização por FTIR	65
IV.3- Espectroscopia de refletância difusa (DRS).....	73
IV.4- Caracterização térmica.....	74
IV.5- Adsorção de Nitrogênio	77
IV.6- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	81
IV.7- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	82
IV.8- Energia livre de superfície	83
IV.9- Catálise biomimética	85
IV.9.1- Oxidação de (Z)-ciclo-octeno por MeP imobilizadas em SBA-15.....	86
IV.9.2- Oxidação de ciclo-hexano por MeP's imobilizadas em SBA-15	89
V- CONCLUSÕES	93
REFERÊNCIAS	94
APÊNDICE	100
Espectroscopia de Absorção UV-Visível.....	100
REFERÊNCIAS	103

Organização do trabalho desenvolvido

Os estudos de preparação e avaliação das propriedades catalíticas dos materiais híbridos mesoporosos com centros porfirínicos serão apresentados, em detalhe, nos Capítulos que se seguem. A organização do trabalho está dividida em 2 capítulos.

No Capítulo 1 é apresentada a fundamentação teórica necessária para o entendimento do trabalho, os princípios da bioinorgânica relacionados às enzimas P450, aspectos químicos das porfirinas sintéticas, classificação dos materiais porosos, reações de modificação de superfície para preparação de materiais híbridos orgânicos/inorgânicos e sua classificação. É apresentado também princípios básicos das principais técnicas utilizadas para a caracterização dos materiais. Finalizando com os objetivos deste trabalho.

No Capítulo 2 é descrita toda a parte experimental bem como resultados e discussão da preparação, caracterização dos materiais e das reações de oxidação como catalisadores biomiméticos do citocromo P450.

CAPÍTULO 1

I.INTRODUÇÃO

PARTE 1

I.1.1- Porfirinas- Nomenclatura e estrutura

As porfirinas são compostos cíclicos conjugados formados por quatro unidades pirrólicas ligadas entre si por pontes C-H através dos carbonos β -pirrólicos, tal como ilustra a Figura 1.

Figura 1. Estrutura da porfirina e numeração segundo as recomendações da IUPAC.

A porfirina apresenta quatro nitrogênios nas posições equatoriais, cada um contendo um par de elétrons não ligantes no centro do anel, o que torna esse tetraazamacrociclo muito hábil na formação de ligações covalentes coordenadas com cátions metálicos como, por exemplo, os íons do elemento ferro (WILLIAMS, 1956). A porfirina pode existir na forma de base livre ou na forma metalada. A forma de base livre é estabilizada através da presença de dois hidrogênios ligados a dois nitrogênios. Se os prótons se ligam a dois nitrogênios vizinhos a simetria é C_{2v} , se a ligação se dá em nitrogênios alternados a simetria é D_{2h} . Com a presença do metal, em se tratando de sistemas hexacoordenados, a simetria é aumentada para D_{4h} para o caso dos ligantes

axiais serem os mesmos (quinta e sexta posição de coordenação do íon metálico), ou C_{4v} quando os ligantes axiais forem diferentes.

As insaturações do anel porfirínico respondem por grande parte dessa estabilidade, que também está relacionada com o ganho entrópico intrínseco a um ligante tetradentado. Complexos macrocíclicos exibem acentuada estabilidade cinética e termodinâmica que constituem uma manifestação do que se convencionou chamar de “efeito macrocíclico”. Tais insaturações, além de afetarem a rigidez do sistema, acentuam a deslocalização eletrônica através de um sistema de interações π bastante intenso. Vários estudos de ressonância paramagnética eletrônica têm confirmado uma substancial transferência de densidade eletrônica entre o centro metálico e macrociclo (LINDOY, 1990). O efeito macrocíclico acentuado que ocorre em sistemas insaturados pode repercutir, inclusive, em uma estabilização de estados de oxidação não usuais como, por exemplo, ferro(V) (NAKAMOTO, 2002) e ferro(IV) (BARON *et al.*, 2000; OZAKI *et al.*, 2000; FUJII, 2002).

O macrociclo porfirínico é um sistema aromático com 22 elétrons π , obedecendo à regra de Hückel e apresentando uma geometria “quase” planar. Sua aromaticidade é facilmente evidenciada por experimentos de ^1H -RMN, onde devido ao efeito de anisotropia da corrente de anel da porfirina, os sinais dos prótons na posição meso são desblindados e aparecem em campo baixo (8 a 10 ppm), enquanto que os sinais dos prótons ligados aos átomos de nitrogênio internos e blindados aparecem em campo alto (de -2 a -4 ppm).

I.1.2- Importância do ligante porfirínico em processos biológicos

Os complexos ferroporfirínicos constituem o grupo prostético ferroprotoporfirina IX (grupo heme) de uma importante classe de proteínas e enzimas conhecidas como hemoproteínas, que controlam uma grande variedade de processos biológicos fundamentais envolvendo a complexação e/ou ativação do dioxigênio. Encontram-se dentre essas funções: i) transporte e armazenamento de dioxigênio nos tecidos musculares (proteínas respiratórias: hemoglobina e mioglobina respectivamente); ii) transferência de elétrons na cadeia respiratória (citocromo b e citocromo c oxidase); iii) a biossíntese e biodegradação de compostos endógenos e o metabolismo de drogas (monooxigenases dependentes do citocromo P450) e finalmente

iv) a destruição e utilização do peróxido de hidrogênio (catalases e peroxidases, respectivamente) (SHELDON, 1994). Embora as reações sejam diferentes do ponto de vista cinético e termodinâmico, os passos necessários para a ativação do oxigênio molecular nestas enzimas são, em geral, similares, onde a espécie ativa mais importante é a $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^+$ (ferroporfirina radical π cátion), identificada como composto I na peroxidase de raiz forte (HRP). Esta espécie ativa desencadeia as diferentes espécies catalíticas em função do ambiente protéico em que se encontra, como se pode observar na Figura 2. O ciclo catalítico do P450 foi primeiramente desvendado para o citocromo bacteriano de cânfora P450cam, CYP101 (POULOS *et al.*, 1985). A Figura 3 ilustra a estrutura do sítio elucidada por Raio-X (SHAIK *et al.*, 2005).

A diferença na atividade enzimática destas enzimas é atribuída ao resíduo oriundo do bolsão proteico que se liga ao íon metálico (DE MONTELLANO, 2005). No caso do citocromo P450, sabe-se que este ligante é um resíduo de cisteína, ligado ao íon ferro via coordenação axial pelo enxofre (MONTANARI, 1994; RYDBERG *et al.*, 2004; DE VISSER, 2006b; WATANABE *et al.*, 2007). Na peroxidase, a histidina ocupa este lugar (MANOJ *et al.*, 2000; DE VISSER, 2006a; HERSLETH *et al.*, 2006) enquanto que na catalase tal posição é ocupada por um resíduo de tirosina (BELAL *et al.*, 1989; RYDBERG *et al.*, 2004; DE VISSER, 2006b; HERSLETH *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2006).

Figura 2. Formação das espécies hipervalentes de ferro nos diferentes sistemas. Adaptado da referência (WATANABE *et al.*, 2007).

Figura 3. Sítio ativo do P450 de cânfora (P450cam), obtido a partir da estrutura de Raio-X (SHAIK *et al.*, 2005).

Quanto à relação entre globina e heme, o microambiente que a cadeia polipeptídica constrói ao redor do bolsão do anel porfirínico é de grande importância. Nesses sistemas, a estrutura globular da proteína apresenta, basicamente, três funções: solubilizar os grupamentos heme, que são, normalmente, insolúveis em meio aquoso; proporcionar às circunvizinhanças da Fe^{II} porfirina um microambiente hidrofóbico, extremamente útil para que o contato entre o íon ferroso e a água do sangue seja o mínimo possível, por conseguinte, preservando o menor estado de oxidação do metal; isolar os grupamentos heme uns dos outros, impedindo a dimerização das Fe^{II} porfirinas (DE MONTELLANO, 2005).

É relevante mencionar que um dos fatores fundamentais para que o enovelamento hidrofóbico do bolsão do heme consiga cumprir as funções citadas consiste na deslocalização da carga do centro metálico em todo o anel porfirínico. Segundo estudos, (SMITH *et al.*, 2003) essa distribuição da densidade de carga do centro de coordenação por todo o macrociclo, partindo-se dos nitrogênios coordenados ao ferro, é um requisito para acomodar o heme em um ambiente de baixa constante dielétrica (SMITH *et al.*, 2003). Essa informação deve ser ressaltada em um estudo onde a modificação das condições do meio pode alterar a acessibilidade do solvente ao heme, alterando várias propriedades do sistema porfirínico.

I.1.3- Monooxigenases dependentes do citocromo P450

As monooxigenases dependentes do citocromo P450 participam de dois principais papéis nos organismos vivos: i) catalisam as etapas de oxidação envolvidas na biossíntese e biodegradação de compostos endógenos como os esteroides, ácidos graxos ou prostaglandinas, sendo geralmente específicas para seus substratos, tornando a oxidação altamente regioseletiva e estereosseletiva; ii) uma segunda classe de monooxigenases P450, menos seletivas, uma vez que catalisam a oxidação de uma ampla variedade de substratos e que desempenham um importante papel na biotransformação de compostos provenientes do ambiente externo (xenobióticos), como drogas, pesticidas, anestésicos e solventes, tornando-os mais hidrofílicos e facilitando sua eliminação do organismo por excreção renal (BATTIONI, 1994; DENISOV *et al.*, 2005). A Figura 4 apresenta um conjunto amplo das reações catalisadas pelo citocromo P450.

Figura 4. Reações químicas catalisadas pela família de enzimas do citocromo P450. Adaptado da referência (BATTIONI, 1994).

I.1.4- Ciclo catalítico das monooxigenases dependentes do citocromo P450 para oxidação de substratos

Estudos com o sistema enzimático do P450 levaram a resultados que permitiram entender parcialmente a molecularidade da reação catalisada por esta enzima. No ciclo catalítico mais aceito na literatura (MONTANARI, 1994; SHELDON, 1994; MEUNIER, 1999; SHAIK *et al.*, 2005; MANSUY, 2007) acredita-se que a forma cataliticamente ativa da enzima seja uma espécie eletrofílica (espécie **6a** e **6b**, Figura 5). A partir da enzima em seu estado de baixo-spin (estado de repouso, espécie **1** com $S=1/2$), o ambiente proteico propicia a aproximação do substrato ao centro metálico da enzima, deslocando a água, que encontrava-se axialmente ligada ao ferro, gerando a espécie **2** (uma espécie parcialmente de alto-spin, $S=5/2$, uma vez que este passo é reversível). Apesar do substrato sofrer a oxidação apenas no final do ciclo, a sua presença na proximidade do centro metálico causa o deslocamento da água e provoca uma perturbação no sistema, deslocando o íon ferro do plano da porfirina. Estas alterações facilitam a etapa posterior de redução por 1 elétron, normalmente assistida pelo NAD(P)H, pois esta espécie possui um potencial redox maior, o que conduz à formação de **3**.

Figura 5. Suposto ciclo catalítico do citocromo P450, adaptado de (MANSUY, 2007).

Capítulo 1 – Introdução

Neste ponto, o oxigênio molecular ($^3\text{O}_2$) liga-se ao ferro^{II} do citocromo, criando uma ligação ferro^{III}-oxigênio de natureza radicalar (espécie **4**). A etapa seguinte consiste na injeção de mais 1 elétron ao sistema, reduzindo-o a um complexo ferro^{III}-peroxo (espécie **5a**) que é rapidamente protonado por um resíduo de ácido aspártico (Asp-251), Figura 3, oriundo do invólucro proteico, resultando na espécie **5b**. Vale mencionar que a espécie **5a** é assinalada como sendo uma das espécies responsáveis pela oxidação de alguns substratos, como a descarboxilação de aldeídos e a etapa final de aromatização do ciclo A da androstenediona durante a biossíntese da estrona. Alguns autores acreditam que a espécie **5b**, também conhecida por “composto 0”, pode apresentar alguma atividade catalítica (NEWCOMB e CHANDRASENA, 2005). A formação das espécies **6a** e/ou **6b** pode ser representada por qualquer uma das espécies isoeletrônicas $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^{+}$ ou $\text{Fe}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$, que são resultado de uma segunda protonação (protonação da espécie **5b** pelo resíduo Thr-252), Figura 3, gerando a espécie(s) **6(a,b)**. Este intermediário é formado a partir da clivagem heterolítica da ligação peroxo, gerando água por desidratação. Essa clivagem é auxiliada pelo resíduo de cisteinato proximal devido ao efeito “push”, sendo a força motriz para este passo. Os intermediários **5b** e **6(a,b)** apresentam um tempo de vida extremamente curto e nunca foram detectados por nenhuma técnica espectroscópica. A espécie **6** pode ser representada pelas formas **6a** e **6b**, sendo normalmente conhecida por “composto I”. Essa terminologia significa que o íon ferro está dois estados de oxidação acima do estado fundamental da enzima e foi primeiramente utilizada para descrever o funcionamento de peroxidases, no entanto, seu uso foi expandido para as espécies hipervalentes do citocromo P450. Normalmente, a espécie hipervalente é representada pela estrutura **6a** que, para alguns autores, apresenta-se em um estado tripleto onde o sistema de elétrons pode estar de forma ferromagnética ou anti-ferromagnética. Esta espécie, altamente eletrofílica, agora é capaz de transferir o átomo de oxigênio para o substrato, que se encontra nas mediações do centro metálico, gerando o correspondente álcool (durante a oxidação de alcanos) ou o correspondente epóxido (durante a oxidação de alcenos) ou, dependendo do substrato, conduzindo a outras reações tal como aquelas exemplificadas na Figura 5. A forma com que essa transferência ocorre também é tema de debate na literatura, pois, para alguns casos, sub-produtos são obtidos durante o processo de oxigenação, cujas origens não podem ser explicadas apenas pela presença de uma única espécie oxidante. Depois de transferido o átomo de oxigênio, o ferro

retorna ao seu estado de oxidação mais baixo (Fe^{III}), uma molécula de água liga-se axialmente à sexta posição de coordenação do centro metálico e o produto de oxidação é eliminado do ambiente protéico por ser mais polar que o substrato inicial. Assim, um novo ciclo pode ser reiniciado.

I.1.5- Ciclo catalítico curto do citocromo P450 metaloporfirinas como modelos biomiméticos

Alternativamente ao ciclo completo de oxidação das monooxigenases, *in vitro*, o citocromo P450 também pode promover a ativação do oxigênio molecular diretamente a partir da espécie $\text{Fe}^{\text{III}}\text{P}$ à formação da espécie ativa $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^+$ através do uso de agentes doadores de oxigênio (hidroperóxidos, perácidos, NaClO , iodosilbenzeno (PhIO) e derivados). Este processo ficou conhecido como ciclo catalítico “curto” do P450 e possibilitou um modo de oxidar hidrocarbonetos sem a necessidade de um corredutor como NAD(P)H ou a presença de uma flavoproteína citocromo P450 redutase (MANSUY, 1993; SHELDON, 1994; DENISOV *et al.*, 2005). Estes estudos deram origem aos sistemas biomiméticos, empregando-se Fe^{III} porfirinas sintéticas, as quais mostram-se capazes de mimetizar o P450 nas oxidações de hidrocarbonetos (GROVES *et al.*, 1979), como destacaremos adiante.

Um conhecimento mais amplo a respeito dos mecanismos de ação do citocromo P450 tem sido obtido com a ajuda de Fe^{III} porfirinas sintéticas, que podem ser mais facilmente manipuladas e caracterizadas, principalmente por técnicas espectroscópicas, ajudando assim na atribuição dos complexos intermediários envolvidos no ciclo catalítico da enzima (chamados modelos químicos estruturais). Outro objetivo que motiva o desenvolvimento e estudo de metaloporfirinas sintéticas como modelos da enzima é justamente construir sistemas cataliticamente ativos e capazes de reproduzir as várias reações catalisadas pelo citocromo P450 e, são chamados modelos químicos funcionais (MEUNIER, 2000; HOLM e SOLOMON, 2004).

Estudos foram conduzidos de maneira a mimetizar as enzimas do tipo monooxigenase (especificamente, as enzimas da família do citocromo P450). Em 1979, Groves e colaboradores (GROVES *et al.*, 1979) foram capazes de reproduzir sinteticamente uma via do ciclo catalítico curto do citocromo P450 (Figura 5), rota **1**→ **6a/6b**, empregando os complexos de FeTPPCl e da ferro(III)protoporfirina IX como catalisadores na reação de oxidação de alcanos, alcenos utilizando iodosilbenzeno

como espécie doadora de oxigênio. A partir deste trabalho, outros metalocomplexos, à base de cromo (GROVES e KRUPER, 1979) e manganês (GROVES *et al.*, 1980; HILL e SCHARDT, 1980), foram empregados como catalisadores no mesmo tipo de reação.

Meunier (GUILMET e MEUNIER, 1982; MEUNIER *et al.*, 1988), e Montanari (MONTANARI *et al.*, 1985; BANFI *et al.*, 1990; ANELLI *et al.*, 1993) estudaram ainda o efeito de co-catalisadores, como imidazol e pirdina no sistema reacional catalítico e observaram um efeito sinérgico na catálise. Os resultados obtidos indicaram que o efeito produzido por este tipo de aditivos está intimamente ligado à estabilização eletrônica nos sistemas metaloporfirínicos, além de contribuir para a clivagem heterolítica das ligações peroxo no sistema metálico (efeito proximal-distal e efeito Jahn-Teller) (HIGGINS *et al.*, 1990; REDDY *et al.*, 1996).

Figura 6. Estrutura genérica de uma metaloporfirina com os devidos substituintes dependendo da geração do catalisador. Adaptado de (MEUNIER, 1992).

Apesar do grande avanço na ativação do oxigênio através de modelos biomiméticos, alguns inconvenientes, tais como a baixa estabilidade do catalisador e a formação de espécies cataliticamente inativas (do tipo dímeros μ -oxo), foram relatadas

nos estudos catalíticos empregando metalocomplexos da H₂TPP (ALMARSSON *et al.*, 1995). Para superar este problema, derivados substituídos nos fenilos foram empregados como catalisadores com o objetivo de serem mais estáveis às condições catalíticas. A chamada “segunda geração” de catalisadores caracterizava-se por conter grupos volumosos e/ou eletronegativos no substituinte *meso*-fenilo (Figura 6), principalmente nas posições *orto*-fenílicas. Os derivados porfirínicos mais estudados como exemplo desta segunda geração são os complexos de ferro e manganês da 5,10,15,20-*tetra*(2,6-diclorofenil)porfirina e da 5,10,15,20-*tetra*(pentafluorofenil)porfirina.

Uma última alteração na estrutura do catalisador foi conseguida através da substituição de um (até no máximo de oito) hidrogênios β-pirrólicos do macrociclo porfirínico por grupos eletronegativos (-Cl, -Br, -F e -NO₂). Os catalisadores obtidos através desta modificação estrutural foram classificados como sendo os da “terceira geração” (DOLPHIN *et al.*, 1997). O objetivo principal desta modificação na estrutura do catalisador foi o de evitar o processo de auto-oxidação já que alguns resultados eletroquímicos mostraram que os derivados da 3ª geração tinham um potencial de redução superior aos análogos da 2ª geração (BACIOCCHI *et al.*, 1999). O exemplo pertinente desta geração de catalisadores são os complexos metálicos da *meso-tetra*(pentafluorofenil)-β-octofluoroporfirina (Figura 6), nomeada vulgarmente como “Teflon” porfirina. No seguimento de estudos catalíticos empregando derivados da 3ª geração, alguns resultados obtidos tiveram tendência oposta ao esperado uma vez que, em alguns casos, os catalisadores apresentaram-se menos estáveis que os análogos β-não substituídos (GONSALVES e PEREIRA, 1996).

Ainda não há um completo entendimento do efeito causado por substituintes nas posições β-pirrólicas da porfirina e nem como os diferentes substituintes afetam os potenciais de oxidação/redução do catalisador. Além disso, a preparação desta geração de catalisadores implica em mais um passo sintético, o que não tornou a aplicação tão atrativa quanto os derivados da 2ª geração (KADISH *et al.*, 1976; TRAYLOR e TSUCHIYA, 1987).

Assim, a grande maioria dos trabalhos envolvendo oxidação catalisada por metaloporfirinas ainda emprega os derivados da 2ª geração para buscar respostas sobre o mecanismo das reações catalisadas pelas enzimas do citocromo P450.

PARTE 2

I.2.1- Método sol-gel para obtenção de catalisadores biomiméticos

Apesar das modificações realizadas na estrutura da porfirina, assim como nas condições reacionais catalíticas, a questão pertinente ainda está relacionada à degradação da metaloporfirina ao longo da reação. Uma via encontrada para superar esse problema foi a separação de fases entre o catalisador e os reagentes, empregando os princípios da catálise heterogênea. A primeira abordagem foi o uso de sistemas bifásicos, tal como proposto por Montanari (MONTANARI *et al.*, 1989). A outra forma encontrada foi a imobilização do catalisador em suportes sólidos, orgânicos, inorgânicos ou híbridos orgânicos/inorgânicos. Dentre as principais vantagens de se imobilizar os catalisadores destacam-se a redução da degradação do catalisador, prevenindo sua auto-oxidação e agregação, e permitir sua fácil separação e reutilização. A estrutura e polaridade da superfície do suporte, bem como a sua rigidez podem influenciar o comportamento e a seletividade do catalisador (LINDSAY SMITH, 1994).

A maior parte dos suportes utilizados é híbrida, por combinarem as propriedades da parte orgânica e da inorgânica. Independentemente da estratégia utilizada na preparação de híbridos, o processo sol-gel para o planejamento do material (SCHMIDT, 1988) é, indiscutivelmente, um dos métodos de síntese mais empregados.

O processo sol-gel envolve reações de hidrólise e policondensação. À medida que as reações de hidrólise e condensação continuam, a viscosidade da solução aumenta e o fluxo do sol cessa para formar o gel. O sol é uma suspensão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 1000 nm) que se transforma em um gel, que consiste de estrutura rígida de partículas coloidais que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios (MATIJEVIE, 1973). O gel pode ser modificado com um grande número de dopantes de modo a produzir propriedades únicas (BRINKER e SCHERER, 1990).

Os precursores utilizados para a formação das redes poliméricas podem ser orgânicos ou inorgânicos, sendo os alcóxidos metálicos de silício os mais utilizados no processo sol-gel, como o tetraetilortossilicato (TEOS) e o tetrametilortossilicato (TMOS) (ULRICH, 1990; SCHUBERT *et al.*, 1995).

O processo sol-gel é relativamente complexo. Vários parâmetros como o tempo e temperatura da reação, razão água/alcóxido, pH da solução, natureza do solvente, influenciam as reações de hidrólise e de condensação, e determinam as características finais do material resultante (SCHMIDT, 1988). Variando estes parâmetros de síntese, materiais com diferentes microestruturas e superfícies químicas podem ser obtidos.

A fase inicial de preparação de materiais pelo método do sol-gel envolve a reação química de um precursor, um alcóxido de um metal $M(OR)_x$, seguido por dois passos que consistem essencialmente numa reação de hidrólise seguida de policondensação. O primeiro passo é iniciado com a mistura do precursor com água na presença de um co-solvente alcoólico. A reação se inicia na hidrólise do metal que pode ser descrita como na equação seguinte:

Este processo geral pode dividir-se em dois conforme a reação ocorra com catálise básica ou ácida (Figura 7).

Figura 7. Processos de hidrólise com catálise básica I e ácida II, onde $M = Si, Sn, Ti, Al, Mo$, etc. Figura adaptada da referência (HENCH e WEST, 1990).

Neste processo o nucleófilo (H_2O ou OH^-) “ataca” o centro metálico do alcóxido deficiente de elétrons devido à presença do oxigênio fortemente eletronegativo (OR), formando uma espécie intermediária pentavalente, eliminando grupos RO^- na catálise básica (I). Na catálise ácida (II) a desprotonação da H_3O^+ por uma espécie OR ligada ao metal é seguida do ataque nucleofílico da H_2O , com consequente quebra da ligação M-ROH e eliminação dos grupos ROH (HENCH e WEST, 1990). Estes dois processos são mostrados na Figura 7 (ZERDA e HOANG, 1989).

As vantagens inerentes ao processo sol-gel, tais como a obtenção de materiais com elevada pureza e homogeneidade, grandes áreas superficiais, porosidade controlada e habilidade de trabalhar com geometrias complexas, tornam o método bastante eficaz (SCHMIDT, 1988). Uma rota alternativa à síntese sol-gel clássica seria a obtenção de materiais mesoporosos estruturalmente ordenados, que envolve o uso de surfactantes ou copolímeros bloco, que servem como direcionadores de estrutura, cujo tamanho e concentração controlam as dimensões estruturais do material final devido às suas propriedades de formarem micelas (SOLER-ILLIA e AZZARONI, 2011). As estratégias gerais para a síntese de materiais através do processo sol-gel utilizando estes moldes (SCHUBERT *et al.*, 1995; SANCHEZ *et al.*, 2001; SOLER-ILLIA *et al.*, 2002; KICKELBICK, 2007) e algumas de suas aplicações (SANCHEZ *et al.*, 2005; KICKELBICK, 2007; SANCHEZ *et al.*, 2011) encontram-se discutidas na literatura.

I.2.2- Metaloporfirinas imobilizadas em materiais híbridos

Uma maneira de viabilizar o uso das metaloporfirinas como catalisadores, devido ao alto custo, é desenvolver métodos que assegurem que o máximo de produto seja obtido utilizando-se a mínima quantidade necessária de catalisador (altos “turnovers”) (SHELDON, 1994). Este objetivo pode ser conseguido com a imobilização de metaloporfirinas em suportes orgânicos, inorgânicos ou híbridos, que permitam a fácil separação do catalisador do seu meio reacional. Além disso, o suporte utilizado, com suas características químicas como polaridade e rigidez, pode desempenhar um papel mimético da matriz protéica no citocromo P450, aumentando a resistência da metaloporfirina à degradação oxidativa e controlando o acesso do substrato ao sítio ativo do catalisador.

Capítulo 1 – Introdução

Os materiais híbridos foram obtidos ligando-se as metaloporfirinas ao suporte por diferentes formas, como: i) ligação iônica de metaloporfirinas carregadas a matrizes sólidas contendo cargas opostas (PRADO-MANSO *et al.*, 1999; VINHADO *et al.*, 2001); ii) intercalação de metaloporfirinas iônicas entre as camadas de argilas (CADY e PINNAVAIA, 1978); iii) encapsulamento dos complexos no interior dos poros de matrizes sólidas (CORMA, 1997); iv) ligação covalente com a matriz sólida a partir da periferia do anel porfirínico (DAS DORES ASSIS e R. LINDSAY SMITH, 1998); v) coordenação de ligantes presentes, ou covalentemente funcionalizados, na superfície sólida ao metal central da metaloporfirina e (MOGHADAM *et al.*, 2008); vi) síntese de metaloporfirinossílicas, através do processo sol gel (BATTIONI *et al.*, 1996). Neste contexto, nosso grupo de pesquisa tem preparado e testado a atividade catalítica de vários materiais ao longo dos anos. Os estudos iniciaram com as metaloporfirinas imobilizadas em superfícies de sílica (i, iv e v) (IAMAMOTO *et al.*, 1994; IAMAMOTO *et al.*, 1995; IAMAMOTO *et al.*, 1997; PRADO-MANSO *et al.*, 1999), passando em seguida para uma classe de materiais de encapsulamento pelo método sol-gel e em matriz de zeólitas (iii e vi) (CIUFFI *et al.*, 1999; APARECIDA VIDOTO *et al.*, 2002; MOREIRA *et al.*, 2005; SKROBOT *et al.*, 2005) e recentemente materiais mesoporosos estruturados (BOLZON *et al.*, 2013).

É importante analisar a forma com que a metaloporfirina está imobilizada no suporte sólido, para avaliar a sua atividade catalítica, as diferenças no microambiente das metaloporfirinas em superfícies (ex: sílicas amorfas) encapsuladas nos suportes, como é o caso das metaloporfiriossílicas (CAI *et al.*, 2009) ou ainda em resinas de troca iônica (SACCO *et al.*, 2001; HASSANEIN *et al.*, 2013), por exemplo. Recentemente tem-se preparado materiais magnéticos *core-shell* (núcleo-casca) que facilitam a separação do catalisador, com núcleos de Fe_3O_4 e cascas de sílica (SANTOS *et al.*, 2012; DAN-HUA *et al.*, 2013; UCOSKI *et al.*, 2013). Também foram preparados materiais à base de carvão a partir de sacarose e H_2SO_4 , que é sintetizado utilizando o SBA-15 como molde; ao final do processo o molde de SBA-15 é dissolvido usando-se HF, resultando no carvão mesoporoso CMK-3 de mesma morfologia que o SBA-15 (GASPAR *et al.*, 2013). Outra classe de materiais catalíticos desenvolvidos recentemente são os polímeros de coordenação, conhecidos como (*MOFs*= *metal-organic frameworks*) (LEE *et al.*, 2009; SHULTZ *et al.*, 2009; CHEN *et al.*, 2012; NAKAGAKI *et al.*, 2013), que são materiais sólidos formados pela extensão de uma

rede de íons metálicos (ou *clusters*) coordenados à moléculas orgânicas multidentadas (CORMA *et al.*, 2010).

No caso de suportes mesoporosos, o microambiente catalítico pode ser gerado no interior de poros, na abertura dos poros, ou nas paredes amorfas dos suportes. Encontra-se na literatura alguns trabalhos de catálise biomimética com materiais mesoporosos, (AMINI *et al.*, 2012; BOLZON *et al.*, 2013; KHALILI *et al.*, 2013; SABOUR *et al.*, 2013), mas as discussões mais apuradas a respeito de como e onde as catálises acontecem nesses materiais ainda é pouco elucidada.

I.2.3- Materiais mesoporosos ordenados

Os materiais porosos de elevada área superficial são de grande interesse, apresentando aplicação em várias áreas da ciência e da tecnologia. Um sólido é dito poroso quando contém cavidades, canais ou interstícios, os quais apresentam maiores dimensões de diâmetros.

Os poros desses sólidos podem ser de dois tipos: abertos ou fechados. Os materiais com poros abertos podem apresentar diferentes naturezas e estarem envolvidos em várias operações importantes em que a acessibilidade a um determinado fluido é necessária, tais como em catálise, sorção e filtração. Estes podem apresentar uma simples conexão à superfície ou podem estar abertos a ambos os lados. Em alguns casos, os poros abertos podem estar também interconectados. No caso dos poros fechados, as estruturas isolam completamente os poros do exterior, tornando-os sem utilidade (ROUQUEROL *et al.*, 1994; CIESLA e SCHÜTH, 1999).

O tamanho dos poros é relevante para a maioria das aplicações e existem muitos modos possíveis de se classificar os materiais porosos. Um destes se relaciona com a definição de tamanho de poros, conforme recomendação da IUPAC (SING *et al.*, 1985). Segundo esta, os materiais porosos podem ser divididos nos seguintes grupos:

Materiais microporosos – apresentam tamanho de poros menores de que 2 nm;

Materiais mesoporosos – apresentam tamanho de poros entre 2 e 50 nm;

Materiais macroporosos – apresentam tamanhos de poros maiores de que 50 nm.

Capítulo 1 – Introdução

Os materiais porosos podem ser classificados com base em seus graus de ordenação: sólidos completamente cristalinos como zeólitas microporosas; os mesoporosos ordenados em uma escala mesoscópica de comprimento, mas amorfos na escala atômica de comprimento como materiais moldados com surfatantes; ou completamente desordenados como na sílica gel amorfa (SCHÜTH, 2003).

As zeólitas microporosas são de grande importância em razão das excelentes propriedades que apresentam, tais como: atividade e seletividade catalítica, estabilidade térmica, distribuição de tamanho de poros estreita e elevadas áreas superficiais, que as tornam materiais muito empregados em catalisadores no refino do petróleo (CORMA, 1997), porém limitada pela microporosidade para processos que envolvem a incorporação de uma variedade de moléculas de interesse farmacológico dentro da matriz de sílica (BECK *et al.*, 1992).

No início da década de 90, pesquisadores da Mobil anunciaram a descoberta de materiais mesoporosos (diâmetro de poros entre 2 e 50 nm), compostos de silicatos ou aluminossilicatos, os quais foram chamados de família M41S (BECK *et al.*, 1992; VARTULI *et al.*, 1994; HUO *et al.*, 1996; ZHAO, HUO, *et al.*, 1998). Os materiais M41S foram obtidos durante um tratamento hidrotérmico onde longas cadeias de surfactantes foram usadas como agentes direcionadores ou agentes formadores de poros. Dependendo da matéria-prima inicial e variando as condições de síntese, diferentes óxidos de sílica mesoporosa com estruturas ordenadas em forma hexagonal (denominada MCM-41), cúbica (denominada MCM-48) e lamelar (denominada MCM-50) foram obtidos (BEHRENS, 1993), como mostra a Figura 8. Estes materiais apresentam características texturais não habituais como: diâmetro de poros bem definidos, áreas superficiais altas e poros ordenados. A partir dessa descoberta, novos sólidos mesoporosos têm sido sintetizados, expandindo significativamente seus potenciais de aplicação nos mais diversos campos.

Figura 8. Estruturas da sílica mesoporosa hexagonal MCM-41, (a) em duas dimensões; (b) sílica cúbica MCM-48 e (c) sílica lamelar MCM-50 (BECK *et al.*, 1992).

O SBA-15, de maneira similar ao MCM-41, possui a mesofase hexagonal unidimensional, com estreita distribuição de tamanho de poros, usualmente na faixa de 4,6 a 30 nm e áreas superficiais na faixa de 690 a 1040 m²g⁻¹. (ZHAO, FENG, *et al.*, 1998). Devido à maior espessura das paredes de seus poros (3,1 a 6,4 nm) ele apresenta uma elevada estabilidade térmica e hidrotérmica quando comparado aos materiais pertencentes à família M41S (CIESLA e SCHÜTH, 1999). Diferente do MCM-41, o SBA-15 pode possuir além dos mesoporos primários, mesoporos secundários e microporos não ordenados entre suas paredes (IMPÉROR-CLERC *et al.*, 2000). Vários grupos de pesquisa (KRUK *et al.*, 2000; RYOO *et al.*, 2000; GALARNEAU *et al.*, 2001; GALARNEAU *et al.*, 2003), investigaram em detalhes a presença de microporos na estrutura do SBA-15. Os estudos de Kruk e co-autores trouxeram grandes contribuições à elucidação da estrutura de poros do SBA-15. Em um desses trabalhos (RYOO *et al.*, 2000), os autores confirmaram a presença de uma fração significativa de poros complementares (microporos e mesoporos secundários) com diâmetros de 1 a 3 nm na estrutura desse material. Sugeriram uma explicação para tal fato e demonstraram que esses poros secundários se encontram localizados nas paredes dos mesoporos primários ordenados e são responsáveis pela conectividade desses. Em seguida, os autores admitiram em outro trabalho (KRUK *et al.*, 2000), que esses microporos e mesoporos secundários são desordenados e que o tamanho dos mesoporos primários, bem como a porosidade complementar, podem ser modificados em função da temperatura de síntese (SAYARI e YANG, 2005).

I.2.4- Copolímeros bloco

Na síntese do SBA-15 é utilizado um direcionador de rede neutro, Pluronic® P-123, que é um copolímero tribloco. Este surfactante é formado por um bloco central de poli(óxido de propileno) – PPO- (hidrofóbico) e blocos laterais de poli(óxido de etileno) –PEO- (hidrofílicos), representado como PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀ e que formam micelas e fases líquido-cristalinas. Micelas de copolímeros em blocos são agregados que possuem propriedades semelhantes às das micelas formadas por surfactantes de baixa massa molar, com uma tendência de se auto-organizar, quando dissolvidos em um solvente seletivo para apenas um dos blocos, como por exemplo água, solventes orgânicos polares ou apolares. (LOH, 2002). Em geral, as micelas esféricas de copolímeros em blocos são maiores do que aquelas dos surfactantes de baixa massa molar. Para copolímeros triblocos (por exemplo PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀) entre 40 e 50°C, estas micelas esféricas contêm entre 15 e 60 moléculas por agregado, com raio hidrodinâmico na escala de 6 a 10 nm (ALEXANDRIDIS e ALAN HATTON, 1995; LOH, 2002).

Além das micelas esféricas, outros arranjos são conhecidos para estes copolímeros em blocos, tipicamente a altas concentrações e temperaturas, com uma variedade de arranjos, como cilíndricos, cúbicos, hexagonais, lamelares entre outras estruturas (LOH, 2002). A agregação dos copolímeros pode ser dirigida por mudanças na concentração e temperatura.

A concentração na qual micelas começam a aparecer é chamada concentração micelar crítica (CMC). De maneira similar, a temperatura na qual micelas são formadas (para uma dada concentração de polímeros) é chamada de temperatura micelar crítica (TMC). Os copolímeros em bloco têm a peculiaridade de sua CMC variar de diversas ordens de magnitude dentro de uma pequena faixa de temperatura (WANKA *et al.*, 1994).

I.2.5- Sílica Mesoporosa - estrutura e reatividade

A sílica (SiO₂) é um sólido inorgânico eletricamente neutro, que apresenta uma estrutura tridimensional infinita, onde os átomos de oxigênio formam uma ponte com os

átomos adjacentes de Si, por ligação covalente simples $[-O-Si-O]_n$. No polímero inorgânico, o Si pode coordenar até com quatro ânions O^{2-} , onde cada unidade forma um tetraedro $[SiO_4]^{4-}$, a uma distância Si-O de cerca de 161 pm. Estes tetraedros podem compartilhar um ou mais vértices, pela polimerização dos oxigênios, isto reflete na grande variedade de estruturas dos silicatos, os nove polimorfos conhecidos do SiO_2 . A sílica tem sido amplamente utilizada na síntese de novos materiais, graças ao conhecimento sobre sua estrutura química. A compreensão do seu comportamento e da sua reatividade é de fundamental importância para que a superfície desses óxidos possa ser modificada quimicamente e o material final utilizado para os mais diversos fins (LAGALY, 1980).

Para formar esta rede inorgânica, na sílica os átomos de silício no seu interior (*bulk*) tendem a adotar uma coordenação tetraédrica com o oxigênio formando a ligação denominada siloxano ($\equiv Si-O-Si \equiv$). Já os silícios mais externos, da superfície, completam seu número de coordenação através de ligações com grupos hidroxilas, formando os chamados grupos silanóis ($\equiv Si-OH$), que conferem caráter polar e adsorativo à superfície e são responsáveis pela grande reatividade da sílica. A superfície também pode conter grupos siloxanos expostos. A ligação siloxano é relativamente estável devido à retrodoação eletrônica do par de elétrons do orbital p do oxigênio para o orbital d vazio do átomo de silício (d-p) $_{\pi}$. Esta deslocalização eletrônica faz com que a basicidade de Lewis do oxigênio ligado em ponte diminua consideravelmente, impedindo a formação de ligações de hidrogênio, conferindo um caráter menos hidrofílico à superfície (NAWROCKI, 1997).

Os silanóis podem se distribuir na superfície da sílica em diferentes formas, como mostra a Figura 9: (I) isolados livres (simples) $\equiv Si-OH$; (II) geminais livres $=Si(OH)_2$ ou (silanodióis); (III) vicinal (associados) ou ponte ligados através de ligação de hidrogênio. Nos silanóis isolados, o átomo de silício encontra-se ligado a três átomos de oxigênio do *bulk* e a um grupo OH. Os silanóis geminais contêm dois grupos hidroxila ligados ao mesmo átomo de silício que, por sua vez, se encontra ligado ao *bulk* através de duas ligações de oxigênio, enquanto que os vicinais consistem de dois silanóis isolados ligados entre si por ligação de hidrogênio. Por último, há água ligada estruturalmente dentro do esqueleto de sílica e muitos ultramicroporos ($d < 1$ nm). Os diferentes tipos de silanóis na superfície implicam em diferenças no grau de acidez, ou seja, possuem atividades adsorativas diferentes. Silanóis isolados são considerados os

mais ácidos. O máximo de hidroxilação da superfície leva à aproximação dos grupos, formando via ligações de hidrogênio silanóis vicinais, que reduzem a acidez da superfície da sílica em comparação com silanóis isolados (ZHURAVLEV, 2000).

Figura 9. Representação dos diferentes tipos de silanóis encontrados na estrutura inorgânica da sílica. Adaptado de (VAN DER VOORT *et al.*, 1991)

A concentração máxima de silanóis na superfície depende muito da forma de obtenção dos óxidos e das formas de tratamento químico ou físico que o material sofreu, podendo ocorrer diferentes processos, tais como a desidratação, desidroxilação e reidroxilação. A superfície da sílica gel, totalmente hidrolisada contém uma concentração de aproximadamente $8 \mu\text{mol/m}^2$ de grupos silanóis, porém devido às condições estéricas, no máximo $4,5 \mu\text{mol/m}^2$ destes grupos silanóis podem reagir (LAGALY, 1980; ZHURAVLEV, 2000; COLLINS *et al.*, 2005).

A desidratação consiste na remoção da água fisicamente adsorvida e ocorre entre 25-150°C sob vácuo. Já a desidroxilação é a remoção de grupos silanóis e ocorre quando a sílica sofre aquecimentos de 180-400°C, podendo haver neste caso um ligeiro

aumento no número de silanóis isolados, sendo que acima de 400°C não existe uma diminuição significativa no número de silanóis isolados. E por fim, a reidroxilação consiste na restauração da superfície hidroxilada com água ou solução aquosa de um algum ácido diluído e com isso há um aumento no número de silanóis associados na superfície da sílica. Para que as reações de modificação da superfície da sílica sejam eficazes é imprescindível que os grupos silanóis estejam livres, através da eliminação de moléculas de água residuais adsorvidas fisicamente (ZHURAVLEV, 2000).

A superfície da sílica pode ser modificada com diversos compostos orgânicos, processo conhecido como organofuncionalização, o que introduz diferentes funcionalidades a estes materiais. Tradicionalmente, os dois métodos principais são: o “*grafting*”, em que os grupos funcionais são inseridos numa fase pós-síntese, e a co-condensação, na qual os grupos funcionais são inseridos juntamente com a fonte de sílica (síntese direta). Ambos se baseiam na ligação covalente entre os grupos funcionais e a superfície da sílica (HOFFMANN *et al.*, 2006). A funcionalização pode ser feita empregando-se agentes sililantes de fórmula geral $R_1Si(OR)_3$, onde R_1 pode ser tióis, aminas, ácidos carboxílicos, entre outros (LIM e STEIN, 1999). Uma vez modificado, o novo material agora é um híbrido orgânico-inorgânico, que possui as características físicas da matriz e a funcionalidade propiciada pelos agentes sililantes.

I.2.6- Métodos de imobilização pós-sintéticos

O procedimento de pós-síntese foi o primeiro a ser empregado como já foi descrito em trabalhos pioneiros com as sílicas M41S da Mobil e FSM-16 da Toyota (YANAGISAWA *et al.*, 1990; BECK *et al.*, 1992) e se refere à modificação de um suporte de sílica mesoporosa já formado, ou seja; em etapa posterior a síntese da sílica mesoporosa; por grupos orgânicos funcionais, resultando em ligações covalentes entre os grupos silanóis e os agentes sililantes, como mostra a Figura 10. (MASCHMEYER, 1998; STEIN *et al.*, 2000).

Figura 10. Processo de obtenção de matrizes mesoporosas via pós-funcionalização (HOFFMANN *et al.*, 2006)

As modificações covalentes de grupos funcionais orgânicos nos materiais mesoporosos podem ocorrer nas paredes amorfas do material, ou nos poros. A imobilização pós-síntese apresenta as seguintes vantagens (ZHANG *et al.*, 2004):

1. A estrutura dos materiais resultantes é altamente ordenada, uma vez que a estrutura original é preservada após a reação de funcionalização;
2. Os grupos funcionais podem ser escolhidos conforme os objetivos das aplicações;
3. Os materiais finais apresentam estabilidade hidrotérmica relativamente elevada.

Apesar do ordenamento da mesoestrutura do material de partida não ser afetado nestes processos, a pós-síntese, apresenta muitas desvantagens, sendo a principal a não uniformidade de distribuição dos grupos funcionais e difícil controle. Algumas organofuncionalizações estão exemplificadas na Figura 11. Já em relação às propriedades texturais, a inserção de funcionalidades orgânicas nas superfícies de poros causa uma redução das áreas superficiais específicas e dos diâmetros de poros do material (JARONIEC *et al.*, 1998). Uma funcionalização completa é impossível, pois muitos grupos silanóis livres permanecem na superfície (CHUANG e MACIEL, 1997). Se os organossilanos reagirem preferencialmente nas aberturas dos poros durante o estágio inicial do processo de inserção, o diâmetro do poro é reduzido e desse modo, a difusão posterior de organossilanos em direção ao interior dos poros sofre interferência. Se o organossilano for volumoso pode ocasionar um processo de obstrução, até mesmo um completo bloqueio dos poros é possível.

Figura 11. Alguns substituintes organossilanos usados na organofuncionalização da sílica pelo método pós-síntese. Figura adaptada de (VINU *et al.*, 2005).

A principal modificação por meio da imobilização direta consiste na reação de um organossilano adequado com a superfície da sílica empregando-se um solvente apropriado sob condições de refluxo (H. CLARK e J. MACQUARRIE, 1998; HOFFMANN *et al.*, 2006). A imobilização através da utilização de agentes sililantes tais como clorossilanos, alcoxisilanos e sililaminas, sempre em condição anidra, é mais comumente referido como sililação (ANWANDER *et al.*, 2000). A sililação pode também ser efetivada na presença de reagentes dissilazânicos $[\text{HN}(\text{SiR}_3)_2]$, sob condições brandas (ANWANDER *et al.*, 1998). Sempre as reações em que há imobilização empregam grupos silanóis presentes ao longo da superfície da sílica. Dos três diferentes tipos de silanóis superficiais somente os grupos silanóis livres $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ e geminais $=\text{Si}(\text{OH})_2$ participam de reações de sililação, sendo que grupos silanóis vicinais são menos acessíveis à modificação, pois formam redes hidrofílicas (MOLLER e BEIN, 1998; ZHAO e LU, 1998; STEIN *et al.*, 2000). Nas reações de sililação, isso representa cerca de 35% dos grupos silanóis disponíveis na superfície (CHUANG e

MACIEL, 1997), com os silanóis geminais menos reativos devido a rede hidrofílica formada por ligações de hidrogênio (ZHAO e LU, 1998). Ong e colaboradores encontraram que os grupos silanóis são fracamente ácidos, de pK_a aproximadamente 4,9 para silanóis livres e pK_a de aproximadamente 8 para os silanóis geminais, correspondendo a uma população de 19% e 81% respectivamente (ONG *et al.*, 1992). Resultado similar foi reportado por Allen e colaboradores (ALLEN *et al.*, 1971), que encontram valores para silanóis isolados na superfície com pK_a 5 e pK_a 9 para os silanóis geminais, correspondendo a uma população de superfície de 15% e 85% respectivamente. Outro fato importante é que a distância entre grupos silanóis é de aproximadamente 3,3 Å (CHUANG e MACIEL, 1997).

I.2.7- Classificação dos Materiais híbridos

Os materiais híbridos podem ser classificados em diferentes modos, dependendo: da composição relativa dos componentes dos constituintes, da natureza das interações químicas entre eles, ou das ligações químicas envolvidas (GIMEZ-ROMERO e SANCHEZ, 2006; KICKELBICK, 2007). As propriedades finais de um híbrido são alcançadas pela seleção da natureza química das fases orgânica e inorgânica, pelo controle do tamanho e da morfologia dos domínios e da natureza da interface orgânica-inorgânica. A interface é a grande responsável pelas propriedades dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos, as quais não resultam apenas da somatória das características inerentes de cada componente. O alto grau de homogeneidade nos híbridos justifica um interesse na obtenção desses materiais. Baseado na natureza da interface entre as fases orgânica-inorgânica, estes materiais podem ser divididos em duas classes (INTERRANTE e HAMPDEN-SMITH, 1997).

Classe I: A classe I inclui todos os sistemas híbridos nos quais os dois componentes se ligam unicamente por meio de interações como ligações de hidrogênio, atração eletrostática ou forças dispersivas do tipo van der Waals.

Classe II: A classe II reúne todos os híbridos em que os componentes se ligam por intermédio de ligações covalentes, como ácido-base de Lewis.

As definições normalmente empregadas para descrever um compósito e um híbrido são semelhantes, porém os termos compósitos e híbridos não podem ser

empregados como sinônimos. Compósitos são materiais constituídos por uma mistura de dois ou mais componentes ou fases distintas (PATTERSON, 1989), usualmente combinados em escala macroscópica, os quais devem estar presentes em proporções razoáveis (>5%). Neste caso, as fases são separadas por uma interface bem definida. Nos materiais híbridos orgânico-inorgânicos a dispersão dos componentes se dá de forma homogênea, com tamanhos de fases variando de escala nanométrica à micrométrica (SAEGUSA, 1995). Deste modo, compósito e híbrido diferem entre si nas dimensões e na dispersão de seus componentes (PATTERSON, 1989); além disso, um compósito não é, necessariamente, constituído por componentes orgânicos e inorgânicos.

PARTE 3- TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

I.3.1- Análise Termogravimétrica

A termogravimetria é uma técnica em que a massa de uma substância presente em uma atmosfera inerte ou oxidante é monitorada em função da temperatura. Durante tais ensaios, a amostra é submetida a um programa de temperatura controlado. Tal programa consiste em um aumento linear de temperatura, sendo que estudos isotérmicos também podem ser realizados quando as mudanças nas massas das amostras são monitoradas em função do tempo. A dessorção de moléculas de água, a combustão da matéria orgânica ou a oxidação da amostra podem ser medidos em termos da mudança do valor da massa. Assim, a curva da derivada associada ao registro termogravimétrico pode permitir a identificação desses efeitos e também o ponto no qual a perda de massa acontece (RIVES, 2000).

Na área de catálise as técnicas termoanalíticas mais empregados são: termogravimetria (TG), derivada da termogravimetria (DTG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). A análise térmica através da TG é um experimento que permite avaliar a perda de massa de uma determinada substância em um ambiente que é aquecido ou resfriado a uma taxa controlada, tendo como variáveis o tempo e/ou temperatura (KEATTCH e DOLLIMORE). O equipamento utilizado para este experimento é denominado de termobalança. Os resultados obtidos são apresentados nas formas das curvas TG e DTG.

Da análise TG se obtém um gráfico de perda de massa no eixo da ordenada versus temperatura ou tempo no eixo da abscissa. A partir da derivada da curva TG se obtém a curva DTG, que em outras palavras fornece a taxa de perda de massa em função da temperatura ou do tempo. Da curva DTG também podem ser visualizados com boa aproximação o início e o término de cada evento de perda de massa.

I.3.2- Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma das técnicas de caracterização mais comuns existentes. O seu uso permite caracterizar uma larga faixa de compostos inorgânicos e orgânicos. Esta técnica se baseia fundamentalmente na medida de absorção em frequências de infravermelho por uma amostra posicionada no caminho do feixe de radiação infravermelha. As radiações infravermelhas apresentam comprimentos de onda típicos que variam 0,78 a 1000 μm e números de onda variando de 13000 a 10 cm^{-1} . O número de onda pode ser definido como o recíproco do comprimento de onda (SETTLE, 1997).

Esta é uma importante técnica para a avaliação qualitativa com elevada sensibilidade, pois ajuda na identificação de grupos funcionais tanto orgânicos como inorgânicos nos materiais híbridos.

Em tal tipo de análise a radiação infravermelho passa através da amostra, sendo parcialmente absorvida por esta. A absorção ocorre quando a molécula sofre uma mudança resultante em seu momento de dipolo como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. Se a frequência da radiação é exatamente igual à frequência natural de uma molécula, uma transferência energética resultante ocorre com um aumento abrupto na amplitude da vibração molecular, segundo a qual a radiação na região do infravermelho é absorvida. Devido as posições relativas dos átomos em uma molécula vários tipos de vibrações e rotações são possíveis, dando origem aos movimentos de estiramentos e deformações. Quase todas as moléculas absorvem radiação nessa região espectral, com a exceção das diatômicas homopolares e as monoatômicas, sendo que cada uma absorve luz infravermelha somente em certos valores de frequência. Esta propriedade proporciona uma característica única para cada

molécula, permitindo a identificação do tipo de molécula (análise qualitativa) e em alguns casos a análise quantitativa.

As amostras para essa análise podem ser sólidas, líquidas ou gasosas. Para sólidos é desejável se trabalhar com cerca de 50 a 200 mg sendo 10 µg o mínimo requerido para se diluir de 1-3 % numa matriz transparente (como por exemplo: KBr). Para líquidos são requeridos geralmente cerca de 0,5 µL e para gases cerca de 50 ppm. Essas quantidades são padrões, mas podem variar dependendo do tipo do equipamento (SETTLE, 1997).

I.3.3- Adsorção e dessorção de Nitrogênio

Quando duas fases imiscíveis são postas em contato, sempre ocorre que a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior. A esta tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra damos o nome de adsorção (CIOLA, 1981). O fenômeno de adsorção pode ser classificado como adsorção química e adsorção física.

A adsorção física é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato (espécie química retida pelo adsorvente) sobre a superfície adsorvente (sólido sobre o qual ocorre o fenômeno de adsorção). A adsorção física constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação. As energias liberadas nestas adsorções são relativamente baixas.

As propriedades superficiais de diversos materiais, como área superficial, volume e distribuição de poros se baseia no fenômeno da adsorção. Segundo a IUPAC, a maioria dos sólidos obedece a um dos seis tipos de isotermas de adsorção existentes, porém quatro tipos de isotermas (I, II, IV e VI) são comumente encontradas em caracterização de catalisadores (KRAL *et al.*, 1988; ROUQUEROL *et al.*, 1994). A Figura 12 apresenta a classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.

Figura 12. Classificação das isothermas de adsorção e dessorção segundo a IUPAC.

As isothermas de adsorção dessorção de nitrogênio para cada material específico, segundo a classificação da IUPAC, podem ser descritas como:

Tipo I: Isotherma típica de materiais microporosos onde a adsorção se dá a baixa pressões devido a forte interação entre as paredes porosas e o adsorbato. Podem ser obtidas por adsorção química. Quando a adsorção física produz isothermas do tipo I, indica que os poros são microporosos e que a superfície exposta reside somente dentro dos microporos, os quais, uma vez cheios com o adsorbato, deixam pouca ou nenhuma superfície para adsorção adicional.

Tipo II: nesse tipo de isoterma a baixas pressões relativas ocorre a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas. São encontradas quando a adsorção ocorre em materiais porosos ou com poros de grande diâmetro. O ponto de inflexão ocorre quando

a primeira camada de cobertura ficar completa. Com o aumento da pressão relativa, o sólido ficará coberto de diversas camadas até que na saturação seu número será infinito.

Tipo III: são caracterizadas, principalmente, por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato. Conforme a adsorção procede, a adsorção adicional é facilitada porque a interação do adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente.

Tipo IV: ocorrem em materiais mesoporosos. Neste caso ocorre inicialmente a cobertura de uma monocamada. O segundo degrau de adsorção indica a adsorção na faixa dos mesoporos. Normalmente esse tipo de isoterma apresenta um “*loop*” de histerese, ou seja, a isoterma não segue o mesmo caminho para a adsorção e dessorção.

Tipo V: ocorrem quando existe pouca interação entre o adsorvente e o adsorbato, como no tipo III. Entretanto, o tipo V está associado a estruturas porosas que produzem o mesmo degrau que nas isotermas de tipo IV.

Tipo VI: ocorrem em materiais ultramicroporosos. A pressão na qual a adsorção depende fundamentalmente da interação entre a superfície e o adsorbato. Se a adsorção é energeticamente uniforme, o processo ocorre com uma pressão bem definida. Porém se a superfície contém poucos grupos de sítios energeticamente uniformes, uma isoterma com degraus pode ser esperada. Cada degrau na isoterma corresponde a um grupo específico de sítios.

Os materiais mesoporosos do tipo SBA-15 apresentam as isotermas do tipo IV ao adsorver nitrogênio a 77 K. O fenômeno de histerese pode ocorrer, principalmente em função da estrutura dos mesoporos. Isto pode ser explicado pelo fato de que a evaporação do gás condensado em poros mais finos não ocorre tão facilmente como a sua condensação. Isto ocorre porque as moléculas que evaporam de meniscos de curvaturas mais acentuadas tem maior probabilidade de recondensar em relação às moléculas que evaporam de uma superfície plana (BOND, 1974).

Segundo a IUPAC as histereses observadas em isotermas do tipo IV por adsorção de nitrogênio com p/p_0 de 0 a 1 se dividem em quatro tipos (Figura 13). As histereses do tipo I e II são características de materiais com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados, de partículas esferoidais. Em ambos os casos os poros podem ter tamanho uniforme (H tipo I) ou tamanho não uniforme (H

Tipo II). As histereses do tipo III e IV são usualmente encontradas em sólidos formados a partir de agregados de partículas formando poros de diferentes geometrias, como por exemplo: pratos ou partículas cúbicas, com tamanho uniforme (H tipo III) e não uniforme (H tipo IV).

Figura 13. Perfil das histereses de adsorção de nitrogênio

Um dos métodos mais empregados para se obter área superficial total de sólidos porosos foi proposto por Brunauer, Emmet e Teller (BET) (BRUNAUER *et al.*, 1938; BRUNAUER, 2008). Com esse método se permite determinar a massa de gás necessária a recobrir uma monocamada (W_m) a 77 K. Alternativamente podem também se adsorver outros gases como kriptônio, argônio e hélio em substituição ao nitrogênio. Nesse caso quando se pretende obter áreas superficiais menores que $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O método BET assume que:

1. O calor de adsorção da primeira monocamada é constante;
2. A interação lateral entre as moléculas adsorvidas é desprezada;
3. As moléculas adsorvidas atuam como novos centros de adsorção para novas moléculas;
4. O calor de adsorção da primeira camada é igual ao calor de condensação.

As constantes C_{BET} são retiradas da equação do BET. Os termos exponencial e pré-exponencial da equação não podem assumir valores negativos. Portanto, um valor negativo para o parâmetro C_{BET} não tem significado físico. Dessa forma, os valores negativos encontrados indicam que o sistema se encontra fora da faixa de validade da

equação BET. Para os óxidos mais frequentemente utilizados como adsorventes mesoporosos ou macroporosos (por exemplo sílica e alumina), os valores do parâmetro C_{BET} para a adsorção de nitrogênio a 77K encontram-se na região de 80-150 (GALARNEAU *et al.*, 2003).

Todo o tratamento matemático desenvolvido para a equação BET leva em consideração a formação de multicamadas. Porém, a equação não é válida em toda a faixa de valores de pressão. A relação linear só é obedecida, para a maioria dos sistemas adsorvente/adsorbato, na faixa de valores de pressão relativa entre 0,05 e 0,35. O valor máximo dessa faixa determina o ponto onde começa a formação de camadas múltiplas. Dessa maneira, as suposições do modelo BET são destinadas à adsorção monocamada-multicamada e, assim, não são adequadamente aplicadas a sólidos microporosos, como zeólitas, por exemplo, onde o diâmetro de poros é da mesma ordem de grandeza do tamanho das moléculas de nitrogênio, impedindo a formação de monocamada-multicamada.

Um método bastante utilizado para determinação da distribuição e volume mesoporoso consiste no método proposto por Barret, Joyner e Halenda (BJH) (BARRETT *et al.*, 1951). Outros métodos que podem ser utilizados para estimar as propriedades superficiais de materiais micro, meso e macroporosos são encontrados na literatura, como por exemplo, t, -plot para área superficial externa e volume total de poros para sólidos microporosos (LIPPENS e DE BOER, 1965; EVERETT *et al.*, 1970), MP para volume e distribuição de diâmetro de microporos (MIKHAIL *et al.*, 1968), DFT para volume e distribuição de diâmetro microporoso (SEATON *et al.*, 1989), KJS (Kruk-Jaroniec-Sayari) para distribuição de diâmetro de mesoporos (KRUK *et al.*, 1997a; b).

I.3.4- Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Visível (DRS)

Pelo método de espectroscopia de reflectância difusa, a intensidade da luz espalhada em um determinado comprimento de onda a partir de uma camada de sólido de “espessura infinita” (em termos práticos 5 nm pode ser considerada uma espessura infinita) é comparada com o espalhamento obtido a partir de uma camada de sólido de “espessura infinita” de uma substância de referência não absorvente (branco). A razão

entre a intensidade luminosa espalhada a partir do sólido e a espalhada pela referência é registrada em função do comprimento de onda, dando origem ao espectro de DRS.

I.3.5- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV e MET)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é empregada na análise microestrutural de sólidos. As micrografias são usadas para se estudar a morfologia das partículas, suas formas, e para se estimar seus tamanhos médios. O microscópio eletrônico de varredura apresenta muitas vantagens em relação aos microscópios tradicionais por apresentar maior resolução e, portanto, espécies muito próximas podem ser ampliadas em maiores magnitudes. Em razão de o MEV conter eletromagnetos ao invés de lentes, o pesquisador tem muito maior controle do grau de ampliação. Todas estas vantagens, bem como a imagens muito claras que podem ser obtidas com esta técnica torna o microscópio eletrônico de varredura um dos instrumentos mais úteis em pesquisa nos tempos atuais.

Na microscopia eletrônica de varredura a superfície da amostra sólida é varrida com um feixe de elétrons de elevada energia. Os elétrons bombardeiam a superfície e produzem vários tipos de sinais, incluindo-se os elétrons retroespalhados e os secundários. Os elétrons retroespalhados são aqueles do feixe incidente que são refletidos, enquanto que os elétrons secundários são os elétrons que lograram escapar da superfície durante o bombardeamento com os elétrons incidentes. Estes sinais servem como base para a microscopia eletrônica de varredura. Os elétrons que conseguem escapar são detectados com detectores de elétrons, possibilitando a obtenção de uma imagem que pode fornecer informação morfológica e topográfica da superfície do sólido. Com MEV qualquer superfície boa condutora elétrica e estável em vácuo pode ser analisada com boa profundidade de foco. Materiais isolantes devem ser recobertos com uma fina camada de material condutor que tipicamente é à base de ouro (REIMER, 1998).

Figura 14. Modelo esquemático mostrando as linhas paralelas equidistantes de uma projeção de tubos ordenados hexagonalmente.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é usualmente usada para elucidar a estrutura de poros. A análise exata do tamanho de poros e da espessura da parede de poros não é possível sem simulações adicionais por causa de dificuldades de focalização. Durante a passagem de elétrons através de uma lâmina fina do sólido mesoporoso, ocorrerá espalhamento dos elétrons em praticamente todas as direções. Se o feixe de elétrons incidirem perpendicularmente ao eixo dos tubos paralelos, a projeção da densidade de espalhamento será periódica e linhas paralelas equidistantes são observadas. Chenite e colaboradores mostraram que a estrutura hexagonal é regular o suficiente para projetar linhas paralelas equidistantes e que a distância entre essas linhas é dada por $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$, onde a_0 é a distância do centro de um tubo ao centro do outro (CHENITE & LE PAGE, 1995). As imagens obtidas neste ensaio são apresentadas na Figura 14. Pode-se observar que, quando a incidência do feixe de elétrons em relação à orientação dos canais hexagonais é perpendicular ao eixo dos poros, as imagens sugerem uma configuração em forma de linhas paralelas equidistantes. Porém, quando a incidência do feixe de elétrons em relação à orientação dos canais é paralela ao eixo dos poros, percebe-se que os mesmos apresentam um formato ligeiramente hexagonal.

I.3.6- Energia de superfície

A energia livre interfacial ou tensão interfacial é o excesso de energia livre devido à existência de uma interface, onde existem forças moleculares não balanceadas. A energia livre interfacial específica é o excesso de energia livre por unidade de área de superfície e, no caso de interfaces líquido-vapor ou sólido-vapor, é conhecida como energia livre específica de superfície ou tensão superficial, entendida como uma força interna que tende a reduzir a área superficial a um mínimo (KINLOCH, 1987).

FOWKES (FOWKES- 1964) propôs que a energia livre de superfície de uma fase pura, γ pode ser representada pela soma das contribuições decorrentes dos diferentes tipos de forças intermoleculares que atuam nas superfícies ou interfaces, identificando pelo menos sete dessas: uma dispersiva (London); três do tipo polar (Keeson, Debye e ligação de hidrogênio); iônica; covalente; e metálica. A equação aditiva da energia livre de superfície proposta por FOWKES está representada pela equação (1), onde os índices se referem, respectivamente, aos tipos de forças descritos neste parágrafo, ou seja:

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^{PK} + \gamma^{PD} + \gamma^{PH} + \gamma^I + \gamma^C + \gamma^M \quad (1)$$

Entretanto, considerando a mesma superfície, Owens-Wendt (OWENS e WENDT, 1969; OWENS, 1975) separaram a energia livre superficial em componentes dispersivo e polar, podendo ser usados para predizer as interações na interface:

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^P \quad (2)$$

onde γ^D é o componente da força de dispersão e γ^P é o componente polar (inclui todas os componentes de força não dispersiva).

Uma das condições superficiais dos sólidos para promover a adesão pode ser mensurada através do ângulo de contato (ângulo de molhamento, θ) dos líquidos na superfície sólida, e calculada através do valor da energia livre superficial.

Quando a energia livre superficial do sólido em equilíbrio com o vapor do líquido for superior à tensão interfacial entre o sólido e o líquido ($\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$), na equação de Young, $\cos(\theta)$ será positivo e o ângulo de contato será inferior a 90° , Figura 15. Nesta situação diz-se que o líquido molha parcialmente o sólido, obtendo-se uma

superfície hidrofílica. A situação inversa ($\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$) origina valores de $\cos(\theta)$ negativos, resultando em um ângulo de contato maior que 90° . Neste caso diz-se que o líquido não molha o sólido, Figura 15, obtendo-se uma superfície hidrofóbica. Deste modo, o valor do ângulo de contato θ permite classificar as superfícies quanto à sua molhabilidade. Através da equação de Young-Dupré (3) é possível prever o trabalho de adesão entre o líquido e uma superfície (W_{SL}), em virtude do ângulo de contato entre eles e a tensão superficial do líquido (γ_L). Outro modelo para calcular o trabalho de adesão baseado no uso da energia livre superficial e na equação de Young-Dupré é apresentado por Owens-Wendt na Equação (4)

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos\theta) \quad (3)$$

$$W_{SL} = \sqrt{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \quad (4)$$

Figura 15. Superfície hidrofílica (a) $\theta < 90^\circ$, superfície hidrofóbica (b) $\theta > 90^\circ$.

A molhabilidade é favorecida quando há baixa energia interfacial, ou seja, alta energia superficial do sólido e baixa energia superficial do líquido. O fenômeno da molhabilidade, por sua vez, relaciona-se com o balanço entre as forças coesivas do líquido e as forças adesivas entre o sólido e o líquido. Uma elevada força coesiva tende a tornar o líquido uma gota esférica, enquanto que as forças adesivas entre o sólido e o líquido tendem a espalhar o líquido sobre o sólido. O ângulo de contato é determinado por essa competição entre essas duas forças.

Superfícies que apresentam afinidade com a água (molhante $\theta < 90^\circ$) são consideradas hidrofílicas e as que não possuem essa afinidade (não molhante $\theta > 90^\circ$)

são consideradas hidrofóbicas, ou seja, tem baixa afinidade com a água. Considera-se então que quanto maior a energia livre superficial, maior a molhabilidade e conseqüentemente maior a adesão de líquidos.

II- OBJETIVOS

Como já foi referido, a natureza das interações entre os dois componentes do material híbrido influencia as propriedades finais dos catalisadores. Desta forma, o objetivo desta dissertação é a preparação e caracterização de materiais híbridos da classe II, por meio da ligação covalente entre o SBA-15 organofuncionalizado (suporte) e metaloporfirinas 5,10,15,20-*tetra*(pentafluorofenil)porfirinatomangânês(III) ($\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}$) e 5,10,15,20-*tetra*(pentafluorofenil)porfirinatoferro(III) ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{P}$). Empregar estes materiais como catalisadores biomiméticos do citocromo P450 na oxidação dos substratos (Z)-ciclo-octeno e ciclo-hexano. Estes substratos são utilizados como diagnóstico para avaliar a atividade e seletividade das espécies intermediárias de alta valência envolvidas nos processos de oxidação utilizando PhIO (iodosilbenzeno) como fonte direta de oxigênio.

REFERÊNCIAS

ALEKSEEV, S. A.; ZAITSEV, V. N.; FRAISSARD, J. Organosilicas with Covalently Bonded Groups under Thermochemical Treatment. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 7, p. 1981-1987, 2006.

ALEXANDRIDIS, P.; ALAN HATTON, T. 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**, v. 96, n. 1-2, p. 1-46, 1995.

ALLEN, L. H.; MATIJEVIĆ, E.; MEITES, L. Exchange of Na⁺ for the silanolic protons of silica. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 1293-1299, 1971.

ALMARSSON, O.; ADALSTEINSSON, H.; BRUCE, T. C. Synthesis and Characterization of an Octacationic Iron(III) Tetraphenylporphyrin, Which Is Soluble in Water and Non- μ -Oxo Dimer Forming. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 16, p. 4524-4532, 1995.

AMINI, M. M.; JAFARZADEH, P.; SADEGHI, O.; ZAKAVI, S.; RAYATI, S. Manganese meso-tetra-4-carboxyphenylporphyrin immobilized on MCM-41 as catalyst for oxidation of olefins with different oxygen donors in stoichiometric conditions. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 16, n. 03, p. 260-266, 2012.

ANELLI, P. L.; BANFI, S.; LEGRAMANDI, F.; MONTANARI, F.; POZZI, G.; QUICI, S. Tailed Mn-tetraarylporphyrins bearing an axial ligand and/or a carboxylic group: self-consistent catalysts for H₂O₂ or NaOCl alkene epoxidation. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1**, n. 12, p. 1345-1357, 1993.

ANWANDER, R.; NAGL, I.; WIDENMEYER, M.; ENGELHARDT, G.; GROEGER, O.; PALM, C.; RÖSER, T. Surface Characterization and Functionalization of MCM-41 Silicas via Silazane Silylation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 15, p. 3532-3544, 2000.

ANWANDER, R.; PALM, C.; STELZER, J.; GROEGER, O.; ENGELHARDT, G. Silazane-silylation of mesoporous silicates: towards tailor-made support materials. In: L. BONNEVIOT, F. B. C. D. S. G. e KALIAGUINE, S. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v.117, 1998. p.135-142. ISBN 0167-2991.

APARECIDA VIDOTO, E.; SILVIA MONSALVES MOREIRA, M.; DA SILVA VINHADO, F.; JORGE CIUFFI, K.; RANGEL NASCIMENTO, O.; IAMAMOTO, Y. Immobilization of β halogenated ironporphyrin in the silica matrix by the sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 304, n. 1-3, p. 151-159, 2002.

BACIOCCHI, E.; BOSCHI, T.; CASSIOLI, L.; GALLI, C.; JAQUINOD, L.; LAPI, A.; PAOLESSE, R.; SMITH, K. M.; TAGLIATESTA, P. Electronic Effects on the Stereoselectivity of Epoxidation Reactions Catalysed by Manganese Porphyrins. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 1999, n. 12, p. 3281-3286, 1999.

BALKUS, K. J.; GABRIELOV, A. G.; BELL, S. L.; BEDIOUI, F.; ROUE, L.; DEVYNCK, J. Zeolite encapsulated cobalt(II) and copper(II) perfluorophthalocyanines. Synthesis and characterization. **Inorganic Chemistry**, v. 33, n. 1, p. 67-72, 1994.

BANFI, S.; MAIOCCHI, A.; MOGGI, A.; MONTANARI, F.; QUICI, S. Hydrogen peroxide oxygenation of alkanes catalysed by manganese(III)-tetraarylporphyrins: the remarkable co-catalytic effect of lipophilic carboxylic acids and heterocyclic bases. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 24, p. 1794-1796, 1990.

BARON, C. P.; SKIBSTED, L. H.; ANDERSEN, H. J. Peroxidation of linoleate at physiological pH: hemichrome formation by substrate binding protects against metmyoglobin activation by hydrogen peroxide. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 28, n. 4, p. 549-558, 2000.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BATTIONI, D. M. A. P. Cytochrome P450 Model Systems. In: SHELDON, R. A. (Ed.). **Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations**. New York: Taylor & Francis, 1994. cap. 4, ISBN 9780824792282.

BATTIONI, P.; BARTOLI, J. F.; MANSUY, D.; BYUN, Y. S.; TRAYLOR, T. G. An easy access to polyhalogenated metalloporphyrins covalently bound to polymeric supports as efficient catalysts for hydrocarbon oxidation. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 0, n. 15, p. 1051-1053, 1992.

Capítulo 1- Referências

BATTIONI, P.; CARDIN, E.; LOULOUDI, M.; SCHOLLHORN, B.; SPYROULIAS, G. A.; MANSUY, D.; TRAYLOR, T. G. Metalloporphyrinosilicas: a new class of hybrid organic-inorganic materials acting as selective biomimetic oxidation catalysts. **Chemical Communications**, n. 17, p. 2037-2038, 1996.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992.

BEHRENS, P. Mesoporous inorganic solids. **Advanced Materials**, v. 5, n. 2, p. 127-132, 1993.

BELAL, R.; MOMENTEAU, M.; MEUNIER, B. Influence of the proximal ligand in the dismutation of hydrogen peroxide catalysed by manganese- and iron-porphyrin complexes. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 7, p. 412-414, 1989.

BOLZON, L. B.; AIROLDI, H. R.; ZANARDI, F. B.; GRANADO, J. G.; IAMAMOTO, Y. Metalloporphyrin-functionalized hexagonal mesoporous silica: Synthesis, structural properties and catalytic activity as cytochrome P450 model. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 168, n. 0, p. 37-45, 2013.

BOND, G. C. Heterogeneous catalysis: principles and applications. Clarendon Press, 1974. ISBN 9780198554516.

BOUCHER, L. J. Manganese porphyrin complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 7, n. 3, p. 289-329, 1972.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing. Academic Press, 1990. ISBN 9780121349707.

BRUNAUER, S. The Adsorption of Gases and Vapors Vol I - Physical Adsorption. Read Books, 2008. ISBN 9781443727365.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

BUCHLER, J. W. Static Coordination Chemistry of metalloporphyrins. In: SMITH, K. M. (Ed.). Porphyrins and metalloporphyrins: a new edition based on the original volume by J. E. Falk. Amsterdam: Elsevier Scientific Pub. Co., 1975. cap. 5, p.157-254. ISBN 9780444413758.

CADY, S. S.; PINNAVAIA, T. J. Porphyrin intercalation in mica-type silicates. **Inorganic Chemistry**, v. 17, n. 6, p. 1501-1507, 1978.

CAI, J.-H.; HUANG, J.-W.; ZHAO, P.; YE, Y.-J.; YU, H.-C.; JI, L.-N. Silica-metalloporphyrins hybrid materials: preparation and catalysis to hydroxylate cyclohexane with molecular oxygen. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 50, n. 3, p. 430-436, 2009.

CASSIERS, K.; LINSSEN, T.; MATHIEU, M.; BENJELLOUN, M.; SCHRIJNEMAKERS, K.; VAN DER VOORT, P.; COOL, P.; VANSANT, E. F. A Detailed Study of Thermal, Hydrothermal, and Mechanical Stabilities of a Wide Range of Surfactant Assembled Mesoporous Silicas. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 5, p. 2317-2324, 2002.

CASTELLAN, A.; BART, J. C. J.; CAVALLARO, S. Industrial production and use of adipic acid. **Catalysis Today**, v. 9, n. 3, p. 237-254, 1991.

CHEN, Y.; HOANG, T.; MA, S. Biomimetic Catalysis of a Porous Iron-Based Metal–Metalloporphyrin Framework. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 23, p. 12600-12602, 2012.

CHUANG, I. S.; MACIEL, G. E. A Detailed Model of Local Structure and Silanol Hydrogen Bonding of Silica Gel Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 16, p. 3052-3064, 1997.

CIESLA, U.; SCHÜTH, F. Ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, n. 2–3, p. 131-149, 1999.

CIUFFI, K. J.; SACCO, H. C.; VALIM, J. B.; MANSO, C. M. C. P.; SERRA, O. A.; NASCIMENTO, O. R.; VIDOTO, E. A.; IAMAMOTO, Y. Polymeric organic–inorganic hybrid material containing iron(III) porphyrin using sol–gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 247, n. 1–3, p. 146-152, 1999.

COLLINS, K. E.; DE CAMARGO, V. R.; DIMIRAS, A. B.; MENEZES, D. T. C.; DA SILVA, P. A.; COLLINS, C. H. Physisorbed water layer formation on fully hydroxylated mesoporous silicas. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, n. 2, p. 353-360, 2005.

CORMA, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 97, n. 6, p. 2373-2420, 1997.

CORMA, A.; GARCÍA, H.; LLABRÉS I XAMENA, F. X. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 8, p. 4606-4655, 2010.

DAS DORES ASSIS, M.; R. LINDSAY SMITH, J. Hydrocarbon oxidation with iodosylbenzene catalysed by the sterically hindered iron(III) 5-(pentafluorophenyl)-10,15,20-tris(2,6-dichlorophenyl)porphyrin in homogeneous solution and covalently bound to silica. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 10, p. 2221-2226, 1998.

DAN-HUA, S.; LIN-TAO, J.; ZHI-GANG, L.; WEN-BIN, S.; CAN-CHENG, G. Ethylbenzene oxidation over hybrid metalloporphyrin@silica nanocomposite microspheres. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 379, n. 0, p. 15-20, 2013.

DE FARIAS, R. F.; AIROLDI, C. Thermogravimetry as a Reliable tool to Estimate the Density of Silanols on a Silica Gel Surface. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 53, n. 3, p. 751-756, 1998.

DE MONTELLANO, P. R. O. Cytochrome P450: Structure, Mechanism, and Biochemistry. Springer, 2005. ISBN 9780306483240.

DE VISSER, S. P. Can the Replacement of a Single Atom in the Enzyme Horseradish Peroxidase Convert It into a Monooxygenase? A Density Functional Study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 42, p. 20759-20761, 2006a.

DE VISSER, S. P. What External Perturbations Influence the Electronic Properties of Catalase Compound I? **Inorganic Chemistry**, v. 45, n. 23, p. 9551-9557, 2006b.

DENISOV, I. G.; MAKRIS, T. M.; SLIGAR, S. G.; SCHLICHTING, I. Structure and Chemistry of Cytochrome P450. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 6, p. 2253-2278, 2005.

DKHISSI, A.; ESTÈVE, A.; JELOAICA, L.; ESTÈVE, D.; ROUHANI, M. D. Self-Assembled Monolayers and Preorganization of Organosilanes Prior to Surface Grafting onto Silica: A Quantum Mechanical Study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 27, p. 9776-9780, 2005.

DOLPHIN, D.; TRAYLOR, T. G.; XIE, L. Y. Polyhaloporphyrins: Unusual Ligands for Metals and Metal-Catalyzed Oxidations. **Accounts of Chemical Research**, v. 30, n. 6, p. 251-259, 1997.

EVANS, S.; LINDSAY SMITH, J. R. The oxidation of ethylbenzene by dioxygen catalysed by supported iron porphyrins derived from iron(III) tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 2, p. 174-180, 2001.

EVERETT, D. H.; OTTEWILL, R. H.; PURE, I. U. O.; CHEMISTRY, A.; INDUSTRY, S. O. C. Surface area determination: proceedings of the International Symposium on Surface Area Determination held at the School of Chemistry, University of Bristol, U.K., 16-18 July, 1969 [organized by] **International Union of Pure and Applied Chemistry in conjunction with the Society of Chemical Industry**, symposium editors D. H. Everett and R. H. Ottewill. Butterworths, 1970.

FUJII, H. Electronic structure and reactivity of high-valent oxo iron porphyrins. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 226, n. 1-2, p. 51-60, 2002.

GALARNEAU, A.; CAMBON, H.; DI RENZO, F.; FAJULA, F. True Microporosity and Surface Area of Mesoporous SBA-15 Silicas as a Function of Synthesis Temperature. **Langmuir**, v. 17, n. 26, p. 8328-8335, 2001.

GALARNEAU, A.; CAMBON, H.; DI RENZO, F.; RYOO, R.; CHOI, M.; FAJULA, F. Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. **New Journal of Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 73-79, 2003.

GASPAR, H.; ANDRADE, M.; PEREIRA, C.; PEREIRA, A. M.; REBELO, S. L. H.; ARAÚJO, J. P.; PIRES, J.; CARVALHO, A. P.; FREIRE, C. Alkene epoxidation by

manganese(III) complexes immobilized onto nanostructured carbon CMK-3. **Catalysis Today**, v. 203, n. 0, p. 103-110, 2013.

GIMEZ-ROMERO, P.; SANCHEZ, C. **Functional Hybrid Materials**. Wiley, 2006. ISBN 9783527605194.

GONSALVES, A. M. D. A. R.; PEREIRA, M. M. State of the art in the development of biomimetic oxidation catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 113, n. 1-2, p. 209-221, 1996.

GOUTERMAN, M. Study of the Effects of Substitution on the Absorption Spectra of Porphin. **The Journal of Chemical Physics**, v. 30, n. 5, p. 1139-1161, 1959.

GOUTERMAN, M. Spectra of porphyrins. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 6, n. 0, p. 138-163, 1961.

GOUTERMAN, M. **The Porphyrins: Physical Chemistry, Part A**. In: DOLPHIN, D. (Ed.). New York: Academic Press, , 1978. cap. 1-156, ISBN 9780122201028.

GROVES, J. T.; KRUPER, W. J. Preparation and characterization of an oxoporphinatochromium(V) complex. **Journal of the American Chemical Society**, v. 101, n. 25, p. 7613-7615, 1979.

GROVES, J. T.; KRUPER, W. J.; HAUSHALTER, R. C. Hydrocarbon oxidations with oxometalloporphines. Isolation and reactions of a (porphinato)manganese(V) complex. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, n. 20, p. 6375-6377, 1980.

GROVES, J. T.; LEE, J.; MARLA, S. S. Detection and Characterization of an Oxomanganese(V) Porphyrin Complex by Rapid-Mixing Stopped-Flow Spectrophotometry. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 27, p. 6269-6273, 1997.

GROVES, J. T.; NEMO, T. E.; MYERS, R. S. Hydroxylation and epoxidation catalyzed by iron-porphine complexes. Oxygen transfer from iodosylbenzene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 101, n. 4, p. 1032-1033, 1979.

Capítulo 1- Referências

GUILMET, E.; MEUNIER, B. Role of pyridine in the catalytic activation of sodium hypochlorite in the presence of manganese porphyrin. **Tetrahedron Letters**, v. 23, n. 24, p. 2449-2452, 1982.

GUO, C.-C. Synthesis of μ -Oxo-bisiron(III)Porphyrin Compounds and Their Catalysis for Cyclohexane Hydroxylation. **Journal of Catalysis**, v. 178, n. 1, p. 182-187, 1998.

GUO, C.-C.; LI, H.-P.; XU, J.-B. Study of Synthesis of μ -Oxo-bismanganese(III)Porphyrin Compounds and Their Catalysis of Cyclohexane Oxidation by PhIO. **Journal of Catalysis**, v. 185, n. 2, p. 345-351, 1999.

H. CLARK, J.; J. MACQUARRIE, D. Catalysis of liquid phase organic reactions using chemically modified mesoporous inorganic solids. **Chemical Communications**, n. 8, p. 853-860, 1998.

HASSANEIN, M.; EL-KHALAFY, S.; SHENDY, S. 5,10,15,20-Tetrakis-(4-sulfonatophenyl)porphyrinatocobalt(II) supported on ion exchange resin as reusable and effective catalyst for the oxidative coupling of 2-aminophenol to 2-aminophenoxazine-3-one. **Catalysis Communications**, v. 40, n. 0, p. 125-128, 2013.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.

HERNÁNDEZ-MORALES, V.; NAVA, R.; ACOSTA-SILVA, Y. J.; MACÍAS-SÁNCHEZ, S. A.; PÉREZ-BUENO, J. J.; PAWELEC, B. Adsorption of lead (II) on SBA-15 mesoporous molecular sieve functionalized with $-NH_2$ groups. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 160, n. 0, p. 133-142, 2012.

HERSLETH, H.-P.; RYDE, U.; RYDBERG, P.; GÖRBITZ, C. H.; ANDERSSON, K. K. Structures of the high-valent metal-ion haem-oxygen intermediates in peroxidases, oxygenases and catalases. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 100, n. 4, p. 460-476, 2006.

HIGGINS, T. B.; SAFO, M. K.; SCHEIDT, W. R. Molecular structure of bis(1-methylimidazole)(meso-tetraphenylporphinato)iron(III) perchlorate. **Inorganica Chimica Acta**, v. 178, n. 2, p. 261-267, 1990.

HILL, C. L.; SCHARDT, B. C. Alkane activation and functionalization under mild conditions by a homogeneous manganese(III)porphyrin-iodosylbenzene oxidizing system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, n. 20, p. 6374-6375, 1980.

HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FRÖBA, M. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 20, p. 3216-3251, 2006.

HOHENESCHE, C. D. F. V.; EHWALD, V.; UNGER, K. K. 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. **Journal of Chromatography A**, v. 1025, n. 2, p. 177-187, 2004.

HOLM, R. H.; SOLOMON, E. I. Preface: Biomimetic Inorganic Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 2, p. 347-348, 2004.

HUO, Q.; MARGOLESE, D. I.; STUCKY, G. D. Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 5, p. 1147-1160, 1996.

IAMAMOTO, Y.; CIUFFI, K. J.; SACCO, H. C.; IWAMOTO, L. D. S.; NASCIMENTO, O. R.; PRADO, C. M. C. Characterization and catalytic activity of 2,6-dichlorophenyl substituted iron(III)porphyrin supported on silica gel and imidazole propyl gel. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 116, n. 3, p. 405-420, 1997.

IAMAMOTO, Y.; CIUFFI, K. J.; SACCO, H. C.; PRADO, C. M. C.; DE MORAES, M.; NASCIMENTO, O. R. Meso-aryl substituted metalloporphyrins supported on imidazole propyl gel (IPG). Catalytic activity in the oxidation of cyclohexane and characterization of iron porphyrin IPG systems. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 88, n. 2, p. 167-176, 1994.

IAMAMOTO, Y.; IDEMORI, Y. M.; NAKAGAKI, S. Cationic iroporphyrins as catalyst in comparative oxidation of hydrocarbons: homogeneous and supported on inorganic matrices systems. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 99, n. 3, p. 187-193, 1995.

IMPENS, N. R. E. N.; VAN DER VOORT, P.; VANSANT, E. F. Silylation of micro-, meso- and non-porous oxides: a review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 28, n. 2, p. 217-232, 1999.

IMPÉRO-CLERC, M.; DAVIDSON, P.; DAVIDSON, A. Existence of a Microporous Corona around the Mesopores of Silica-Based SBA-15 Materials Templated by Triblock Copolymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 48, p. 11925-11933, 2000.

INTERRANTE, L. V.; HAMPDEN-SMITH, M. J. **Chemistry of Advanced Materials: An Overview**. Wiley, 1997. ISBN 9780471185901.

JARONIEC, C. P.; KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. Tailoring Surface and Structural Properties of MCM-41 Silicas by Bonding Organosilanes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 28, p. 5503-5510, 1998.

KADISH, K. M.; MORRISON, M. M.; CONSTANT, L. A.; DICKENS, L.; DAVIS, D. G. A study of solvent and substituent effects on the redox potentials and electron-transfer rate constants of substituted iron meso-tetraphenylporphyrins. **Journal of the American Chemical Society**, v. 98, n. 26, p. 8387-8390, 1976.

KEATTCH, C. J.; DOLLIMORE, D. **An Introduction to Thermogravimetry**. Books on Demand, ISBN 9780608176178.

KHALILI, N.; RAHIMI, R.; RABBANI, M. Immobilized metalloporphyrins in mesoporous MCM-48 as efficient and selective heterogeneous catalysts for oxidation of cyclohexene. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 144, n. 5, p. 597-603, 2013.

KICKELBICK, G. **Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications**. Wiley, 2007. ISBN 9783527610488.

KINLOCH, A. J. **Adhesion and Adhesives: Science and Technology**. Springer, 1987. ISBN 9780412274404.

KOYANO, K. A.; TATSUMI, T.; TANAKA, Y.; NAKATA, S. Stabilization of Mesoporous Molecular Sieves by Trimethylsilylation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 46, p. 9436-9440, 1997.

KRAL, H.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; UNGER, K. **Characterization of Porous Solids**. Elsevier Science, 1988. ISBN 9780080960739.

KRUK, M.; JARONIEC, M.; JOO, S. H.; RYOO, R. Characterization of Regular and Plugged SBA-15 Silicas by Using Adsorption and Inverse Carbon Replication and Explanation of the Plug Formation Mechanism. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 10, p. 2205-2213, 2003.

KRUK, M.; JARONIEC, M.; KO, C. H.; RYOO, R. Characterization of the Porous Structure of SBA-15. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 7, p. 1961-1968, 2000.

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. Adsorption Study of Surface and Structural Properties of MCM-41 Materials of Different Pore Sizes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 4, p. 583-589, 1997a.

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. Application of Large Pore MCM-41 Molecular Sieves To Improve Pore Size Analysis Using Nitrogen Adsorption Measurements. **Langmuir**, v. 13, n. 23, p. 6267-6273, 1997b.

LAGALY, G. K. K. Unger: Porous Silica — its properties and use as support in column liquid chromatography. Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, Oxford, New York 1979. 226 Seiten, **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 84, n. 1, p. 111-111, 1980.

LEE, J.; FARHA, O. K.; ROBERTS, J.; SCHEIDT, K. A.; NGUYEN, S. T.; HUPP, J. T. Metal-organic framework materials as catalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1450-1459, 2009.

LIM, M. H.; STEIN, A. Comparative Studies of Grafting and Direct Syntheses of Inorganic–Organic Hybrid Mesoporous Materials. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 11, p. 3285-3295, 1999.

LIN, W.-Y.; LIU, Y.; CHU, M.-F.; LIU, Q.; LIU, X.-Q.; GUO, C.-C. First industrial-scale biomimetic oxidation of hydrocarbon with air over metalloporphyrins as cytochrome P-450 monooxygenase model and its mechanistic studies. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 13, n. 12, p. 1250-1254, 2009.

LINDOY, L. F. **The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes.** Cambridge University Press, 1990. ISBN 9780521409858.

LINDSAY SMITH, J. R. Supported Metalloporphyrin Models for Heme-Catalyzed Oxidations. In: SHELDON, R. A. (Ed.). **Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations:** Taylor & Francis, 1994. cap. 11, p.325-368. ISBN 9780824792282.

LINDSAY SMITH, J. R.; IAMAMOTO, Y.; VINHADO, F. S. Oxidation of alkanes by iodosylbenzene (PhIO) catalysed by supported Mn(III) porphyrins: Activity and mechanism. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 252, n. 1–2, p. 23-30, 2006.

LIPPENS, B. C.; DE BOER, J. H. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. **Journal of Catalysis**, v. 4, n. 3, p. 319-323, 1965.

LOCHMULLER, C. H.; KERSEY, M. T. Effect of thermal pretreatment on the surface reactivity of amorphous silica. **Langmuir**, v. 4, n. 3, p. 572-578, 1988.

LOH, W. Block Copolymer Micelles. In: HUBBARD, A. T. (Ed.). **Encyclopedia of Surface and Colloid Science:** Taylor & Francis, 2002. p.802-813. ISBN 9780824707576.

LONGUET-HIGGINS, H. C.; RECTOR, C. W.; PLATT, J. R. Molecular Orbital Calculations on Porphine and Tetrahydroporphine. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, n. 9, p. 1174-1181, 1950.

MANOJ, K. M.; LAKNER, F. J.; HAGER, L. P. Epoxidation of indene by chloroperoxidase. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 9, n. 1–3, p. 107-111, 2000.

MANSUY, D. Activation of alkanes : the biomimetic approach. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 125, n. 1–2, p. 129-141, 1993.

MANSUY, D. A brief history of the contribution of metalloporphyrin models to cytochrome P450 chemistry and oxidation catalysis. **Comptes Rendus Chimie**, v. 10, n. 4–5, p. 392-413, 2007.

MASCHMEYER, T. Derivatized mesoporous solids. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 3, n. 1, p. 71-78, 1998.

MATIJEVIĆ, E. Colloids - World of neglected dimensions. **Chemtech**, v.3, n.11, p. 656-662, 1973.

MEUNIER, B. Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage. **Chemical Reviews**, v. 92, n. 6, p. 1411-1456, 1992.

MEUNIER, B. **Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes**. Imperial College Press, 1999. ISBN 9781860940989.

MEUNIER, B.; DE CARVALHO, M. E.; BORTOLINI, O.; MOMENTEAU, M. Proximal effect of the nitrogen ligands in the catalytic epoxidation of olefins by the sodium hypochlorite/manganese(III) porphyrin system. **Inorganic Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 161-164, 1988.

MIKHAIL, R. S.; BRUNAUER, S.; BODOR, E. E. Investigations of a complete pore structure analysis: I. Analysis of micropores. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 45-53, 1968.

MOGHADAM, M.; MIRKHANI, V.; TANGESTANINEJAD, S.; MOHAMMDPOOR-BALTORK, I.; KARGAR, H. Silica supported Mn(Br8TPP)Cl and Mn(TPP)Cl as efficient and reusable catalysts for selective hydrocarbon oxidation under various reaction conditions: The effect of substituted bromines on the catalytic activity and reusability. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 288, n. 1-2, p. 116-124, 2008.

MOLLER, K.; BEIN, T. Inclusion Chemistry in Periodic Mesoporous Hosts. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 10, p. 2950-2963, 1998.

MONTANARI, F.; BANFI, S.; QUICI, S. Oxidations catalyzed by stable metallo-tetraaryl porphyrins under aqueous-organic 2-phase conditions. **Pure and Applied Chemistry**, v. 61, n. 9, p. 1631-1636, 1989.

MONTANARI, F.; PENSO, M.; QUICI, S.; VIGANO, P. Highly efficient sodium hypochlorite olefin epoxidations catalyzed by imidazole or pyridine "tailed" manganese

porphyrins under two-phase conditions. Influence of pH and of the anchored ligand. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 50, n. 24, p. 4888-4893, 1985.

MONTANARI, F. C. L. **Metalloporphyrins catalyzed oxidations**. Dordrecht; Boston: Kluwer Academic, 1994. ISBN 0792326571 9780792326571.

MOREIRA, M. S. M.; MARTINS, P. R.; CURI, R. B.; NASCIMENTO, O. R.; IAMAMOTO, Y. Iron porphyrins immobilised on silica surface and encapsulated in silica matrix: a comparison of their catalytic activity in hydrocarbon oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 233, n. 1–2, p. 73-81, 2005.

NAKAGAKI, S.; FERREIRA, G.; UCOSKI, G.; DIAS DE FREITAS CASTRO, K. Chemical Reactions Catalyzed by Metalloporphyrin-Based Metal-Organic Frameworks. **Molecules**, v. 18, n. 6, p. 7279-7308, 2013.

NAKAMOTO, K. Resonance Raman spectra and biological significance of high-valent iron(IV,V) porphyrins. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 226, n. 1–2, p. 153-165, 2002.

NAPPA, M. J.; MCKINNEY, R. J. Selectivity control by axial ligand modification in manganese porphyrin-catalyzed oxidations. **Inorganic Chemistry**, v. 27, n. 21, p. 3740-3745, 1988.

NAPPA, M. J.; TOLMAN, C. A. Steric and electronic control of iron porphyrin catalyzed hydrocarbon oxidations. **Inorganic Chemistry**, v. 24, n. 26, p. 4711-4719, 1985.

NAWROCKI, J. The silanol group and its role in liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 779, n. 1–2, p. 29-71, 1997.

NEWCOMB, M.; CHANDRASENA, R. E. P. Highly reactive electrophilic oxidants in cytochrome P450 catalysis. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 338, n. 1, p. 394-403, 2005.

ONG, S.; ZHAO, X.; EISENTHAL, K. B. Polarization of water molecules at a charged interface: second harmonic studies of the silica/water interface. **Chemical Physics Letters**, v. 191, n. 3–4, p. 327-335, 1992.

OWENS, D. K. Mechanism of corona-induced self-adhesion of polyethylene film. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 19, n. 1, p. 265-271, 1975.

OWENS, D. K.; WENDT, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 13, n. 8, p. 1741-1747, 1969.

OZAKI, S.-I.; MATSUI, T.; ROACH, M. P.; WATANABE, Y. Rational molecular design of a catalytic site: engineering of catalytic functions to the myoglobin active site framework. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 198, n. 1, p. 39-59, 2000.

PLATT, J. R. Molecular Orbital Predictions of Organic Spectra. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, n. 9, p. 1168-1173, 1950.

POULOS, T. L.; FINZEL, B. C.; GUNSALUS, I. C.; WAGNER, G. C.; KRAUT, J. The 2.6-Å crystal structure of *Pseudomonas putida* cytochrome P-450. **Journal of Biological Chemistry**, v. 260, n. 30, p. 16122-30, 1985.

PRADO-MANSO, C. M. C.; VIDOTO, E. A.; VINHADO, F. S.; SACCO, H. C.; CIUFFI, K. J.; MARTINS, P. C. R.; FERREIRA, A. G.; LINDSAY-SMITH, J. R.; NASCIMENTO, O. R.; IAMAMOTO, Y. Characterization and catalytic activity of iron(III) mono(4-N-methyl pyridyl)-tris(halophenyl) porphyrins in homogeneous and heterogeneous systems. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 150, n. 1-2, p. 251-266, 1999.

REDDY, K. S.; ANGIOLILLO, P. J.; WRIGHT, W. W.; LABERGE, M.; VANDERKOOI, J. M. Spectral Splitting in the α (Q0,0) Absorption Band of Ferrous Cytochrome c and Other Heme Proteins†. **Biochemistry**, v. 35, n. 39, p. 12820-12830, 1996.

REIMER, L. **Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis**. Springer, 1998. ISBN 9783540639763.

RIVES, V. Characterisation by thermal techniques. **Catalysis Today**, v. 56, n. 4, p. 357-359, 2000.

ROSA, I. L. V.; MANSO, C. M. C. P.; SERRA, O. A.; IAMAMOTO, Y. Biomimetical catalytic activity of iron(III) porphyrins encapsulated in the zeolite X. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 160, n. 2, p. 199-208, 2000.

ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.

RÜCKRIEM, M.; INAYAT, A.; ENKE, D.; GLÄSER, R.; EINICKE, W. D.; ROCKMANN, R. Inverse gas chromatography for determining the dispersive surface energy of porous silica. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 357, n. 1–3, p. 21-26, 2010.

RYDBERG, P.; SIGFRIDSSON, E.; RYDE, U. On the role of the axial ligand in heme proteins: a theoretical study. **JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 203-223, 2004.

RYOO, R.; KO, C. H.; KRUK, M.; ANTOCHSHUK, V.; JARONIEC, M. Block-Copolymer-Templated Ordered Mesoporous Silica: Array of Uniform Mesopores or Mesopore–Micropore Network? **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 48, p. 11465-11471, 2000.

SABOUR, B.; MEHRANI, K.; MEHRANI, A.; PEYROVI, M. Immobilization of Metalloporphyrin on Functionalized MCM-48 Nanoporous Silica as a Catalyst in Oxidation of Cyclohexene: The Effects of Nanoporous Structure of MCM-48 on Its Catalytic Efficiency. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 23, n. 5, p. 1183-1188, 2013.

SACCO, H. C.; IAMAMOTO, Y.; LINDSAY SMITH, J. R. Alkene epoxidation with iodosylbenzene catalysed by polyionic manganese porphyrins electrostatically bound to counter-charged supports. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 2, p. 181-190, 2001.

SAEGUSA, T. Organic-inorganic polymers hybrids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n. 12, p. 1965-1970, 1995.

SANCHEZ, C.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M.; NICOLE, L. Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 2, p. 696-753, 2011.

SANCHEZ, C.; JULIAN, B.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 35-36, p. 3559-3592, 2005.

SANCHEZ, C.; SOLER-ILLIA, G. J. D. A. A.; RIBOT, F.; LALOT, T.; MAYER, C. R.; CABUIL, V. Designed Hybrid Organic–Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3061-3083, 2001.

SANTOS, J. S. D.; FARIA, A. L.; AMORIN, P. M. D. S.; LUNA, F. M. L.; CAIADO, K. L.; SILVA, D. O. C. E.; SARTORATTO, P. P. C.; ASSIS, M. D. Iron(III) porphyrin covalently supported onto magnetic amino-functionalized nanospheres as catalyst for hydrocarbon and herbicide oxidations. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 1411-1420, 2012.

SAYARI, A.; YANG, Y. SBA-15 Templated Mesoporous Carbon: New Insights into the SBA-15 Pore Structure. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 24, p. 6108-6113, 2005.

SCHMIDT, H. Chemistry of material preparation by the sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, n. 1–3, p. 51-64, 1988.

SCHUBERT, U.; HUESING, N.; LORENZ, A. Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides. **Chemistry of Materials**, v. 7, n. 11, p. 2010-2027, 1995.

SCHÜTH, F. Endo- and Exotemplating to Create High-Surface-Area Inorganic Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 42, n. 31, p. 3604-3622, 2003.

SEATON, N. A.; WALTON, J. P. R. B.; QUIRKE, N. A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements. **Carbon**, v. 27, n. 6, p. 853-861, 1989.

SETTLE, F. A. **Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry**. Prentice Hall PTR, 1997. ISBN 9780131773387.

SHAIK, S.; KUMAR, D.; DE VISSER, S. P.; ALTUN, A.; THIEL, W. Theoretical Perspective on the Structure and Mechanism of Cytochrome P450 Enzymes†. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 6, p. 2279-2328, 2005.

SHELDON, R. A. **Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations**. Taylor & Francis, 1994. ISBN 9780824792282.

SHULTZ, A. M.; FARHA, O. K.; HUPP, J. T.; NGUYEN, S. T. A Catalytically Active, Permanently Microporous MOF with Metalloporphyrin Struts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 12, p. 4204-4205, 2009.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SKROBOT, F. C.; ROSA, I. L. V.; MARQUES, A. P. A.; MARTINS, P. R.; ROCHA, J.; VALENTE, A. A.; IAMAMOTO, Y. Asymmetric cationic methyl pyridyl and pentafluorophenyl porphyrin encapsulated in zeolites: A cytochrome P-450 model. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 237, n. 1-2, p. 86-92, 2005.

SMITH, A. L. Infrared spectra-structure correlations for organosilicon compounds. **Spectrochimica Acta**, v. 16, n. 1-2, p. 87-105, 1960.

SMITH, D. M. A.; DUPUIS, M.; VORPAGEL, E. R.; STRAATSMA, T. P. Characterization of Electronic Structure and Properties of a Bis(histidine) Heme Model Complex. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 9, p. 2711-2717, 2003.

SOLER-ILLIA, G. J. A. A.; AZZARONI, O. Multifunctional hybrids by combining ordered mesoporous materials and macromolecular building blocks. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 2, p. 1107-1150, 2011.

SOLER-ILLIA, G. J. D. A. A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 11, p. 4093-4138, 2002.

STEIN, A.; MELDE, B. J.; SCHROEDER, R. C. Hybrid Inorganic–Organic Mesoporous Silicates—Nanoscale Reactors Coming of Age. **Advanced Materials**, v. 12, n. 19, p. 1403-1419, 2000.

SU, Y.-L.; WANG, J.; LIU, H.-Z. FTIR Spectroscopic Study on Effects of Temperature and Polymer Composition on the Structural Properties of PEO–PPO–PEO Block Copolymer Micelles. **Langmuir**, v. 18, n. 14, p. 5370-5374, 2002.

SURESH, A. K.; SHARMA, M. M.; SRIDHAR, T. Engineering Aspects of Industrial Liquid-Phase Air Oxidation of Hydrocarbons. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 11, p. 3958-3997, 2000.

SUTRA, P.; FAJULA, F.; BRUNEL, D.; LENTZ, P.; DAELEN, G.; NAGY, J. B. ^{29}Si and ^{13}C MAS-NMR characterization of surface modification of micelle-templated silicas during the grafting of organic moieties and end-capping. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 158, n. 1–2, p. 21-27, 1999.

THOMAS, J. M.; RAJA, R.; SANKAR, G.; BELL, R. G. Redox molecular sieve catalysts for the aerobic selective oxidation of hydrocarbons. In: AVELINO CORMA, F. V. M. S. M. e JOSÉ LUIS, G. F. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. Volume 130, 2000. p.887-892. ISBN 0167-2991.

TRAYLOR, T. G.; IAMAMOTO, Y.; NAKANO, T. Mechanisms of hemin-catalyzed oxidations: rearrangements during the epoxidation of trans-cyclooctene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 12, p. 3529-3531, 1986.

TRAYLOR, T. G.; TSUCHIYA, S. Perhalogenated tetraphenylhemins: stable catalysts of high turnover catalytic hydroxylations. **Inorganic Chemistry**, v. 26, n. 8, p. 1338-1339, 1987.

UCOSKI, G. M.; NUNES, F. S.; DEFREITAS-SILVA, G.; IDEMORI, Y. M.; NAKAGAKI, S. Metalloporphyrins immobilized on silica-coated Fe_3O_4 nanoparticles: Magnetically recoverable catalysts for the oxidation of organic substrates. **Applied Catalysis A: General**, v. 459, n. 0, p. 121-130, 2013.

ULRICH, D. R. Prospects for sol-gel processes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, n. 1–3, p. 465-479, 1990.

VAN DER VOORT, P.; GILLIS-D'HAMERS, I.; VANSANT, E. F. Estimation of the distribution of surface hydroxyl groups on silica gel, using chemical modification with trichlorosilane. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 86, n. 22, p. 3751-3755, 1990.

VAN GRIEKEN, R.; CALLEJA, G.; STUCKY, G. D.; MELERO, J. A.; GARCÍA, R. A.; IGLESIAS, J. Supercritical Fluid Extraction of a Nonionic Surfactant Template from SBA-15 Materials and Consequences on the Porous Structure. **Langmuir**, v. 19, n. 9, p. 3966-3973, 2003.

VARTULI, J. C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, C. T.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; MCCULLEN, S. B.; HELLRING, S. D.; BECK, J. S.; SCHLENKER, J. L. Effect of Surfactant/Silica Molar Ratios on the Formation of Mesoporous Molecular Sieves: Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications. **Chemistry of Materials**, v. 6, n. 12, p. 2317-2326, 1994.

VINHADO, F. S.; PRADO-MANSO, C. M. C.; SACCO, H. C.; IAMAMOTO, Y. Cationic manganese(III) porphyrins bound to a novel bis-functionalised silica as catalysts for hydrocarbons oxygenation by iodosylbenzene and hydrogen peroxide. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 174, n. 1-2, p. 279-288, 2001.

VINU, A.; HOSSAIN, K. Z.; ARIGA, K. Recent Advances in Functionalization of Mesoporous Silica. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 5, n. 3, p. 347-371, 2005.

VRANCKEN, K. C.; VAN DER VOORT, P.; GILLIS-D'HAMERS, I.; VANSANT, E. F.; GROBET, P. 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. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 88, n. 21, p. 3197-3200, 1992.

WADDELL, T. G.; LEYDEN, D. E.; DEBELLO, M. T. The nature of organosilane to silica-surface bonding. **Journal of the American Chemical Society**, v. 103, n. 18, p. 5303-5307, 1981.

WANG, C.; SHALYAEV, K. V.; BONCHIO, M.; CAROFIGLIO, T.; GROVES, J. T. Fast Catalytic Hydroxylation of Hydrocarbons with Ruthenium Porphyrins. **Inorganic Chemistry**, v. 45, n. 12, p. 4769-4782, 2006.

WANKA, G.; HOFFMANN, H.; ULBRICHT, W. Phase Diagrams and Aggregation Behavior of Poly(oxyethylene)-Poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions. **Macromolecules**, v. 27, n. 15, p. 4145-4159, 1994.

WATANABE, Y.; NAKAJIMA, H.; UENO, T. Reactivities of Oxo and Peroxo Intermediates Studied by Hemoprotein Mutants. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, n. 7, p. 554-562, 2007.

WEBSTER, R. S. F. **Spectrometric identification of organic compounds**, 6th ed. Wiley India Pvt. Limited, 2006. ISBN 9788126509720.

WILLIAMS, R. J. P. The Properties Of Metalloporphyrins. **Chemical Reviews**, v. 56, n. 2, p. 299-328, 1956.

YANAGISAWA, T.; SHIMIZU, T.; KURODA, K.; KATO, C. The Preparation of Alkyltriinethylaininonium–Kaneinite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 63, n. 4, p. 988-992, 1990.

YANG, C.-M.; ZIBROWIUS, B.; SCHMIDT, W.; SCHÜTH, F. Stepwise Removal of the Copolymer Template from Mesopores and Micropores in SBA-15. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 15, p. 2918-2925, 2004.

YOKOI, T.; YOSHITAKE, H.; TATSUMI, T. Synthesis of amino-functionalized MCM-41 via direct co-condensation and post-synthesis grafting methods using mono-, di- and tri-amino-organoalkoxysilanes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 6, p. 951-957, 2004.

ZERDA, T. W.; HOANG, G. High-pressure raman study of the hydrolysis reaction in tetramethylorthosilicate (TMOS). **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 109, n. 1, p. 9-17, 1989.

ZHANG, W. H.; LU, X. B.; XIU, J. H.; HUA, Z. L.; ZHANG, L. X.; ROBERTSON, M.; SHI, J. L.; YAN, D. S.; HOLMES, J. D. Synthesis and characterization of bifunctionalized ordered mesoporous materials. **Advanced Functional Materials**, v. 14, n. 6, p. 544-552, 2004.

Capítulo 1- Referências

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **Science**, v. 279, n. 5350, p. 548-552, 1998.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 24, p. 6024-6036, 1998.

ZHAO, X. S.; LU, G. Q. Modification of MCM-41 by Surface Silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 9, p. 1556-1561, 1998.

ZHOU, X.; JI, H. Biomimetic kinetics and mechanism of cyclohexene epoxidation catalyzed by metalloporphyrins. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 2, p. 411-417, 2010.

ZHURAVLEV, L. T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 173, n. 1-3, p. 1-38, 2000.

CAPÍTULO 2: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DOS MATERIAIS

III. MATERIAIS E MÉTODOS

III.1- Preparação dos catalisadores imobilizados em sílica mesoporosa SBA-15 híbrida:

Os materiais mesoporosos híbridos sintetizados apresentam estruturas baseadas na sílica SBA-15, possuindo simetria hexagonal. Estes materiais híbridos foram sintetizados por meio da imobilização de vários grupos funcionais orgânicos (3-APTES, APDES e TMS) sobre uma sílica SBA-15 pura, pré-formada, usando-se uma metodologia de pós-funcionalização. As três seguintes etapas estão envolvidas durante os processos sintéticos destes materiais: 1) síntese da sílica mesoporosa SBA-15; 2) organofuncionalização da SBA-15 com agentes sililantes; 3) preparação final dos materiais através da imobilização covalente das metaloporfirinas. As propriedades dos catalisadores como estabilidade, seletividade e atividade catalítica são observadas e explicadas a partir de caracterizações físico-químicas, propriedades como área superficial e diâmetro dos poros de um catalisador são importantes para relacionar com a sua atividade catalítica.

III.2- Síntese da sílica hexagonal mesoporosa (SBA-15) (ZHAO, HUO, et al., 1998):

A SBA-15 foi sintetizada utilizando o surfactante Pluronic® P-123, $((EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20})$ – EO=polietilenoglicol, PO=polipropilenoglicol –, Sigma-Aldrich, MM ~ 5800 g mol⁻¹) como agente direcionador de estrutura, HCl 37%, água destilada e TEOS. Em um recipiente de Teflon de aproximadamente 250 mL, adicionaram-se 4,0 g de P-123 em 30 g de água destilada em meio ácido (120 g de HCl 2M). A mistura foi mantida sob agitação à temperatura constante de 40°C em banho-maria até a completa dissolução do copolímero. A esta solução foram adicionados 8,2 g de tetraetoxissilano

(TEOS) com agitação magnética. Após a adição do TEOS, o recipiente de Teflon foi fechado e mantido a 40°C em banho-maria por 20 h. A mistura final foi transferida para uma autoclave de aço-inox e mantido a 100°C por 24 h, (tempo de envelhecimento). Após o primeiro tratamento térmico, filtrou-se a mistura e obteve-se um sólido branco. Este sólido foi seco a 60°C a vácuo para retirada de águas residuais e, posteriormente, calcinado a 500°C em atmosfera oxidante para retirada do copolímero. Após o último tratamento térmico, obteve-se 3,0 g de um sólido fino e branco, correspondendo a um rendimento de 36%.

III.3- Preparação dos catalisadores FeP-APSBA, FeP-APMSBA, MnP-APSBA e MnP-APMSBA (BATTIONI *et al.*, 1992; HERNÁNDEZ-MORALES *et al.*, 2012):

Os grupos siloxanos do SBA-15 foram inicialmente reidroxilados com HCl 0,01 M (formação de grupos silanóis) com agitação magnética e refluxo, em seguida o material foi seco à vácuo por 6 h a 100°C para ativação da superfície.

As reações de organofuncionalização foram realizadas a partir de 2,5 g do SBA-15, previamente ativado, com quantidades de 0,55 g de APTES ou 0,48 g de APDES a fim de imobilizar 1 mmol destes silanos por grama de SBA-15, sendo estes híbridos denominados APSBA e APMSBA respectivamente. Estas reações foram mantidas por 24 horas em um balão de três bocas, nas condições de aquecimento a 110°C em 100 mL de tolueno e utilizando uma pá mecânica para agitação. Em seguida os materiais foram filtrados e submetidos à lavagem em extrator Soxhlet com tolueno e etanol para retirada de organossilanos não ligados. Por fim estes materiais foram secos à vácuo por 6 h a 100°C.

Na etapa final de preparação dos quatro catalisadores e com a finalidade de imobilizar 10 μmol de MeP g^{-1} do híbrido, utilizou-se cerca de 21 mg das MeP's [Fe(TFPP)]Cl ($1063,83 \text{ g mol}^{-1}$) e [Mn(TFPP)]Cl ($1062,38 \text{ mol g}^{-1}$) com 2,0 g de cada um dos suportes (APSBA e APMSBA) em 100 mL de tolueno sob refluxo a 140°C e agitação com barra magnética. Assim, ao final os materiais foram filtrados e submetidos ao extrator Soxhlet por 8 horas com etanol e tolueno para retirada de porfirinas não ligadas. Os catalisadores foram secos a 100°C sob vácuo. As porfirinas não ligadas da extração por Soxhlet, juntamente com a solução mãe inicial foram rotoevaporadas, diluídas a um volume conhecido e tiveram suas concentrações determinadas por espectroscopia UV-Vis.

III.4- Preparação dos catalisadores FeP-APSBA-TMS e MnP-APSBA-TMS

(ZHAO e LU, 1998):

A finalidade desta reação foi trocar parte dos grupos silanóis da superfície por grupos TMS ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), diminuindo sua hidrofilicidade. Na preparação destes materiais foram utilizados 1,0 g dos catalisadores FeP-APSBA e MnP-APSBA, obtidos anteriormente (seção III.3), com 1,0 mmol (105 μL) de HMDS, suspensos em 50 mL de tolueno em refluxo e agitação magnética por 5 h. Por fim os catalisadores foram filtrados, lavados com acetona e secos 100°C sob vácuo.

III.5- Caracterizações dos catalisadores

Exceto para a medida de de adsorção de N_2 , todos os equipamentos utilizados são do departamento de Química da FFCLRP-USP.

III.5.1- Análise Térmica

As análises térmicas (TG/DTG/TGA) dos materiais SBA-15 e SBA-TMS (sem APTES e com 2 mmol de TMS g^{-1}) foram realizadas em um aparelho TA Instruments SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA, de 25 a 800°C, com fluxo de ar comprimido, em um taxa de 10°Cmin⁻¹.

III.5.2- Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os materiais SBA-15, SBA-APS, SBA-APDMS e SBA-TMS foram caracterizados por espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) usando um espectrômetro Shimadzu IRPrestige-21, em pastilhas de KBr. As análises foram realizadas de 4000-400 cm^{-1} a partir de quarenta leituras com resolução de 2 cm^{-1} .

III.5.3- Espectroscopia de absorção UV-Vis

As soluções de metaloporfirinas de Fe e Mn utilizadas no procedimento (III.3), foram analisadas em um espectrofotômetro de UV-vis Hewlett-Packard 8453, em uma cela de quartzo de 0,5 cm de espessura, utilizando etanol como solvente.

III.5.4- Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis

Os catalisadores imobilizados também foram caracterizados por espectroscopia de reflectância difusa (DRS) na região do UV-Vis, utilizando um espectrômetro Ocean Optics USB4000 equipado com uma fibra óptica R400-7-VIS/NIR.

III.5.5- Adsorção e dessorção de N₂

Foram obtidas as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos brancos SBA-15, SBA-APDES, SBA-APTES e SBA-APTES-TMS, pelo analisador Micrometrics ASAP 2020, a 77 K. O tratamento dos dados foi realizado pelos métodos de BET, BJH e test t.

III.5.6- Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da SBA-15 foram obtidas em um aparelho JEOL 100 CXII, com voltagem de aceleração de 80 kV, e ampliação de imagens de até 270.000 vezes. A amostra foi suspensa em metanol, sonicada, depositadas sobre um filme fino de carbono e depois suportado sobre uma grade de cobre.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do SBA-15 foram obtidas em um aparelho Zeiss Evo 50, com aceleração de 20 kV e ampliação máxima de 100.000 vezes, após recobrimentos das amostras com ouro metálico.

III.5.7- Energia Livre de Superfície

As medidas de ângulos de contato para todos os catalisadores foram realizadas com o Goniômetro Dataphysics Contact Angle System OCA 20. Este equipamento é constituído por uma plataforma móvel com parafusos de nivelamento onde a amostra é colocada, um sistema de iluminação com fibra ótica, uma câmera CCD e um microcomputador que processa a imagem da gota captada pela câmera, por meio de um programa específico (SCA 20 – Software for OCA e PCA - DataPhysics Instruments GmbH, Filders tadt, Baden-Württemberg, Alemanha). Uma microseringa foi utilizada para dispensar a gota sobre os materiais na forma de pastilha. As medidas de energia superficial foram realizadas usando os líquidos: água Milli-Q, diiodometano (Merck, PA) e tolueno.

III.6- Estudos oxidativos com hidrocarbonetos

Os estudos de oxidação de hidrocarbonetos foram realizados adicionando-se 5 mg do oxidante PhIO, 200 μL de substrato ((Z)-ciclo-octeno ou ciclo-hexano), 5 μL padrão interno (bromobenzeno), 800 μL do solvente da reação (1,2-dicloroetano ou tolueno/acetonitrila 7:1, v/v) e o catalisador (MeP imobilizada em SBA-15), na razão molar adotada de MeP/ PhIO neste experimento de 1:100. O volume total de reação foi de 1 mL e a mistura foi mantida sob agitação magnética pelo tempo de 2 h. Decidiu-se considerar o tempo de reação de 2 horas como o final da reação, uma vez que não se observou maiores rendimentos de produtos após esse período. Alíquotas foram retiradas da reação e os produtos analisados por um aparelho de cromatografia gasosa (CG) da marca Hewlett Packard 6890, equipado com detector de ionização de chama. Razões de fluxo: 30 mL min^{-1} de N_2 como gás de arraste, 350 mL min^{-1} de ar comprimido e 30 mL min^{-1} de H_2 . As amostras foram corridas em uma coluna capilar HP-INNOWAX (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e revestido com um filme de ligações cruzadas de polietileno glicol de 0,25 μm de espessura).

IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1- Síntese da sílica mesoporosa SBA-15

Várias outras mesofases denominadas genericamente como SBA-x ($x = 11, 12, 14, 15$ e 16) foram preparadas ao se empregar surfactantes oligoméricos não-iônicos do tipo PEO, alquilpoli(óxido de etileno) e copolímeros em bloco do tipo poli(óxido de etileno) em meio ácido (ZHAO, FENG, *et al.*, 1998; ZHAO, HUO, *et al.*, 1998). De particular interesse é a mesofase da sílica SBA-15 de estrutura hexagonal ($p6mm$). Tal mesofase exhibe tamanhos de poros na faixa de 5 a 30 nm, elevada área superficial e paredes espessas de 3 a 6 nm (ZHAO, FENG, *et al.*, 1998; ZHAO, HUO, *et al.*, 1998) com aumento de resistência mecânica, térmica e hidrotérmica (CASSIERS *et al.*, 2002). Esta sílica foi sintetizada de forma reproduzível em muitos laboratórios, cuja metodologia está baseada no procedimento original, que emprega o copolímero tribloco neutro Plurôn[®] P123 ($EO_{20} PO_{70} EO_{20}$) como agente direcionador estrutural sob condições ácidas.

Figura 16. Representação esquemática da síntese de sílicas mesoporosas. Adaptado de (HOFFMANN *et al.*, 2006).

Segundo (SOLER-ILLIA *et al.*, 2002), os processos na síntese do SBA-15 se iniciam com a organização das moléculas de copolímero para formar micelas. Posteriormente, as micelas se agrupam formando tubos cilíndricos. Após a adição do

precursor de sílica observa-se a formação de diferentes camadas de silicatos ao redor da interface da micela. Posteriormente ocorre uma série de reações de condensação e polimerização (processo sol-gel) das espécies de silício sobre a interface dos tubos, dando lugar à formação de uma rede inorgânica com estrutura hexagonal de íons silicato-copolímero. O esquema de síntese é mostrado na Figura 16.

Quando se utiliza o copolímero tribloco como agente direcionador estrutural na síntese aparece uma organização textural devido às propriedades do copolímero. Este processo ainda resulta na separação de microfases, a qual divide o espaço em duas propriedades: hidrofílicas e hidrofóbicas. Galarneau e colaboradores (GALARNEAU *et al.*, 2003) explicaram a causa da ocorrência de microporos na estrutura do SBA-15 com detalhes. De acordo com os autores, em temperaturas em torno de 35 à 60°C, interações intermicelares entre as cadeias PEO das micelas adjacentes conduzem à formação de microporos, conforme esquema apresentado na Figura 17. Quando a temperatura de síntese é aumentada a partir de 80°C, as micelas interagem fortemente formando agregados, que são parcialmente desidratadas, com uma consequente diminuição da microporosidade e do aumento no diâmetro dos poros.

Figura 17. Representação esquemática da estrutura do SBA-15 onde mesoporos são conectados através de microporos. Os microporos são formados devido às interações das cadeias PEO de diferentes micelas. Adaptado de (GALARNEAU *et al.*, 2003).

IV.2- Síntese dos catalisadores imobilizados em SBA-15 organofuncionalizada e caracterização por FTIR

Todos os catalisadores foram preparados pelo método pós-síntese através de reações de sililação, onde ocorre a substituição de um hidrogênio ativo dos grupos silanóis por um grupo organosilil, como visto na introdução no item (**capítulo 1.2.6-Métodos de imobilização pós-sintéticos**).

Como ponto de partida, a superfície da SBA-15 foi reidroxilada com HCl diluído, uma vez que a calcinação a 500°C remove parte dos grupos OH da superfície para formação de grupos siloxanos (HOHENESCHE *et al.*, 2004). Estes grupos siloxanos reagem com água em meio ácido, regenerando parte dos grupos silanóis.

Nas reações de organofuncionalização de sílica, normalmente as temperaturas são mantidas na faixa de 120-200°C sendo estas condições necessárias para promover a reação entre o alcoxissilano e a superfície, porém para a imobilização do APTES a temperatura de 80°C é considerada suficiente para atingir-se a máxima estabilização das ligações entre o alcoxissilano e a superfície da sílica (WADDELL *et al.*, 1981). Este método de preparação mostrou-se reprodutível, sem maiores dificuldades. Estas reações são possíveis também devido à estabilidade da ligação Si-C_{sp3}, do próprio alcoxissilano. O número de grupos metóxi hidrolisáveis na molécula de APTES é maior em relação à molécula de APDES, o que leva a uma estabilização maior da ligação APTES diminuindo seu tempo de cura (IMPENS *et al.*, 1999). Acredita-se que APTES reaja por um mecanismo que envolve um auto-organização inicial dos grupos aminos em relação aos grupos silanóis da superfície da sílica como mostrado na Figura 18, levando à formação de ligações covalentes durante o processo final (DKHISSI *et al.*, 2005).

Figura 18. Esquema de interações entre a superfície de sílica e o aminossilano: a) ligação de hidrogênio; b) transferência de próton c) condensação do siloxano. Adaptado de (IMPENS *et al.*, 1999).

Na organofuncionalização pelo método pós-síntese, o agente sililante reage preferencialmente com os silanóis presentes nas entradas dos poros da sílica, pois os grupos presentes nesta região são mais acessíveis do que os silanóis localizados nas paredes internas dos poros. Sendo assim, na reação com o APTES uma monocamada é formada pela rápida adsorção de moléculas do silano na superfície, independentemente da concentração inicial de APTES (VRANCKEN *et al.*, 1992), sendo que cada molécula deste agente sililante cobre uma área de $0,64 \text{ nm}^2$. Este é um indício de que os materiais preparados a partir da funcionalização com APTES seguem este comportamento, e reajam preferencialmente nas paredes amorfas da SBA-15. As organofuncionalizações do SBA-15 com APTES e APDES estão representadas na Figura 19.

Figura 19. Preparação dos híbridos de SBA-15 com APTES e APDES.

Os espectros das sílicas mesoporosas modificadas com APTES e APDES são mostrados na Figura 20. As sílicas mesoporosas híbridas apresentaram dois picos na região de 2960 a 2850 cm⁻¹, que são atribuídos aos estiramentos simétrico e assimétrico de grupos CH₂ alifáticos dos organossilanos. A presença destas bandas é um indicativo do sucesso da imobilização, que pode ser confirmada por outras técnicas de caracterização, como adsorção e dessorção de N₂. As bandas em 3340 cm⁻¹ dos grupos N-H de amins primárias das sílicas mesoporosas híbridas são encobertas por uma banda larga na região de 3450 a 3200 cm⁻¹, a qual se atribui ao estiramento O-H dos grupos silanóis e bandas de O-H de água adsorvida, por meio de ligações de hidrogênio e que é confirmada pela banda em 1630 cm⁻¹, a qual se atribui à deformação angular dos grupos hidroxila (WEBSTER, 2006).

Figura 20. Espectros de FTIR da SBA-15, APSBA e APMSBA.

Na etapa seguinte de preparação, procedeu-se a imobilização das metaloporfirinas, Figura 21. Neste experimento as MeP's foram adicionadas em uma razão de cem vezes menor que a do alcoxisilano, para garantir o máximo de imobilização. Esta etapa ocorre através de uma reação do tipo S_N2Ar , onde o substituinte p-fluorados das metaloporfirinas é atacado pelos nucleófilos aminos presentes na matriz, estabelecendo ligações covalentes. A determinação da razão das quantidades dos complexos que foram imobilizados por espectroscopia de absorção UV-Vis estão listadas na Tabela 1. Observa-se que os valores de razão de imobilização são 9,2-9,3 $\mu\text{mol g}^{-1}$ correspondendo a 92-93% de rendimento.

Tabela 1. Razão de imobilização das MeP's suportadas em matriz de SBA-15

<i>Catalisador</i>	<i>Razão MeP/SBA-15</i> ($\mu\text{mol/g}$)
FeP-APSBA	9,2
FeP-APSBA-TMS	9,2
FeP-APMSBA	9,2
MnP-APSBA	9,3
MnP-APSBA-TMS	9,3
MnP- APMSBA	9,3

Condições: coeficiente de absortividade molar das metaloporfirinas em etanol, sendo $\epsilon = 8,2 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para $[\text{MnTFPP}]\text{Cl}$ e $\epsilon = 8,1 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ da $[\text{FeTFPP}]\text{Cl}$.

Figura 21. Esquema de imobilização das metaloporfirinas por uma reação do tipo S_N2Ar .

Um terceiro tipo de material foi obtido da reação de com hexametildissilazano (HMDS) com os materiais previamente preparados $MnP-APSBA$ e $FeP-APSBA$, com o objetivo de deixar a superfície dos catalisadores menos hidrofílica (KOYANO *et al.*, 1997; ZHAO e LU, 1998). Zhao e Lu observaram uma quantidade máxima de 1,9 grupos TMS por nm^2 na modificação da MCM-41 com grupos trimetilsil (TMS) (ZHAO e LU, 1998). Como visto no capítulo I, os grupos silanóis livres e geminais são mais acessíveis às modificações. Os silanóis residuais (SUTRA *et al.*, 1999) apresentam propriedades diferentes dos grupos que sofreram modificações, podendo, sobretudo, atuar na retenção de analitos indesejáveis e interferir nas reações catalíticas. Sendo assim, o HMDS $[HN(SiR_3)_2]$, com $R = CH_3$, foi utilizado para reagir com parte destes silanóis residuais, modificando-os com grupos $-Si(CH_3)_3$, o que torna a superfície menos hidrofílica, melhorando assim a sua interação com o substrato menos polar (hidrocarboneto) e diminuindo a afinidade para o produto mais polar (epóxido, álcool e cetona). Esta etapa foi realizada após a imobilização das metaloporfirinas no suporte APSBA, Figura 22.

Figura 22. Esquema para a rota de síntese dos catalisadores FeP-APSBA-TMS e MnP-APSBA-TMS.

Utilizando a técnica de FTIR para analisar esta reação da Figura 22 não foi possível identificar vibrações relacionadas ao grupo TMS. Desta forma, realizou-se a síntese de um branco, contendo somente SBA-15 e TMS. A Figura 23 apresenta espectros de infravermelho da sílica mesoporosa (SBA-15 e SBA-TMS) na região de 400-1400 cm^{-1} . No espectro do SBA-15 podemos ver bandas características da sílica, em torno 460, 806, 960 e 1100. A ausência da banda em 1373 cm^{-1} indica que a calcinação foi efetiva na eliminação do copolímero P123 (SU *et al.*, 2002).

Figura 23. Espectros de FTIR da SBA-15 e do branco SBA-15-TMS na região de 400-1400 cm^{-1} .

As bandas nas regiões de 1100 e 806 cm^{-1} são causadas pelos estiramentos assimétrico e simétrico das ligações siloxano (ν -Si-O-Si). Foi observada a presença de

uma banda de baixa intensidade em 960 cm^{-1} , que está associada ao estiramento Si-O dos silanóis, cuja presença depende da existência de grupos silanóis livres sobre as superfícies dos materiais. Observa-se no espectro vibracional do SBA-TMS que há diferenças na região entre $1400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. As bandas 1250 , 840 e 755 cm^{-1} são referentes às vibrações Si-CH₃ do grupo -Si(CH₃)₃ (TMS) (SMITH, 1960) podem ser evidenciadas na Figura 23.

A Figura 24 apresenta espectros de infravermelho da sílica mesoporosa (SBA-15 e SBA-TMS) na região de $2600\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$. Na região de 2951 cm^{-1} do espectro vibracional do SBA-TMS observou-se a banda de estiramento (ν C-H) do grupo CH₃ e ambos os espectros apresentam banda larga em 3450 cm^{-1} , indicando a presença de água adsorvida fisicamente. Existem vibrações -OH de diferentes grupos que aparecem na região entre $3300\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$, mas nestas condições experimentais não são possíveis observá-las. Em 3745 cm^{-1} são referentes a grupos hidroxilas livres, em $3660\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ são hidroxilas ligadas em ponte e entre $3400\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ são características de água adsorvida fisicamente (VAN DER VOORT *et al.*, 1990).

Figura 24. Espectros de FTIR da SBA-15 e do branco SBA-15-TMS na região de $2600\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$.

Zhao e colaboradores (ZHAO e LU, 1998) realizaram um estudo com FTIR para verificar a natureza dos grupos silanóis na MCM-41 modificada com grupos TMS (Si-MCM-41), através da desgaseificação da amostra a altas temperaturas antes de registrar os espectros, mostrando que entre o intervalo de 673 a 723 K pode-se obter um máximo de grupos silanóis livres e consequentemente maior grau de sililação.

IV.3- Espectroscopia de refletância difusa (DRS)

Os espectros de refletância difusa no UV-Vis dos catalisadores (Figuras 25 e 26), mostraram que tanto a FeP quanto a MnP foram imobilizadas no SBA-15, devido às bandas características destas metaloporfirinas (WILLIAMS, 1956; BOUCHER, 1972; BOLZON *et al.*, 2013). Isto indica que o procedimento de imobilização nos híbridos não levou à destruição, modificação da estrutura ou desmetalção das FeP's. Na Figura 25 observa-se que nos espectros das FeP's imobilizadas há uma pequena diferença na posição da banda Soret (409 nm) com relação à banda Soret (411 nm) da [FeTFPP]Cl (não imobilizada) em solução de DCE (Figura 25). Maiores informações a respeito da espectroscopia de absorção UV-Vis de porfirinas e metaloporfirinas estão descritos no APÊNDICE.

Figura 25. Espectros de refletância difusa na região do UV-Vis dos catalisadores de FeP suportados.

Já nos espectros de MnP's suportadas em SBA-15, Figura 26, houve um deslocamento significativo de 39 nm da banda V (435 nm) e um ombro em 460 nm do material MnP-APMSBA em relação à banda V (474 nm) da [MnTFPP]Cl (não imobilizada) em solução de DCE. Nos outros 2 catalisadores (MnP-APSBA e MnP-APSBA-TMS) a diferença na posição da banda V (460 nm) foi de 14 nm, mostrando que a modificação com grupos trimetilsilil afetaram o ambiente porfirínico em relação ao material MnP-APMSBA e que portanto, as MnP's encontram-se em dois ambientes químicos diferentes.

Figura 26. Espectros de refletância difusa na região do UV-Vis dos catalisadores de MnP suportados.

Os deslocamentos das bandas Soret em relação à ferroporfirinas podem estar relacionados com a distorção da planaridade do anel porfirínico devido à interação das metaloporfirinas com a matriz de sílica (BALKUS *et al.*, 1994; ROSA *et al.*, 2000). Deslocamentos para a região do vermelho da banda V intensa característica de [MnTFPP]Cl foram observados para os materiais imobilizados em SHM (MnP-SHM C₁₂ e MnP-SHM C₁₆) para 467 e 468 nm em solução de DCE respectivamente (BOLZON *et al.*, 2013), exemplificando diferença de ambiente químico sentido pelas metaloporfirinas, uma vez que estes materiais foram preparados por co-condensação. Já no SBA-15 as metaloporfirinas podem estar imobilizadas nas paredes amorfas e no interior dos mesoporos.

IV.4- Caracterização térmica

A fim de estudar a estabilidade térmica e algumas análises qualitativas acerca da superfície dos materiais modificados com grupos TMS na superfície da SBA-15, sintetizou-se um branco do material, denominado de SBA-TMS.

A técnica mais interessante de caracterização de materiais híbridos dentre as de análise térmica é a termogravimetria, sendo que a curva termogravimétrica da sílica mesoporosa pura, SBA-15, pode ser vista na Figura 27. Podemos perceber que ocorrem

dois eventos térmicos, sendo que a primeiro corresponde a uma perda de 12 % da massa total que se relaciona com a liberação de moléculas de água fisicamente adsorvidas a uma temperatura de 100°C. O segundo evento térmico ocorre ao longo de uma ampla faixa de temperatura (100-800°C), correspondendo a uma perda de apenas 2,7 % do percentual em massa. Este segundo evento possui uma curva bastante sutil, e pode estar relacionado com a condensação dos grupos silanóis a siloxanos, levando à perda de água através de um processo endotérmico (VAN DER VOORT *et al.*, 1990; DE FARIAS e AIROLDI, 1998). Estas moléculas podem estar retidas na estrutura do material, uma vez que o SBA-15 apresenta uma microporosidade intrínseca, que permite a retenção dessas moléculas no interior da rede porosa.

Figura 20. Análise térmica da SBA-15: DTA, TGA, DTG.

A perda de água adsorvida fisicamente que ocorre em aproximadamente 100°C, corresponde a 12% de massa inicial na SBA-15 e a somente 4% de massa nas mesmas condições na SBA-15-TMS, mostrando o caráter menos hidrofílico da superfície do material que sofreu modificação de superfície, Figura 28.

Figura 21. Análise térmica da SBA-15-TMS: DTA, TGA, DTG.

Este resultado é semelhante ao encontrado na literatura para o MCM-41-TMS (JARONIEC *et al.*, 1998). Além disto, as análises térmicas do material SBA-TMS mostram que ele é termicamente estável até 175°C. Acima de 175°C até 625°C inicia a condensação dos grupos OH da sílica através de um processo endotérmico, formando pontes siloxano e levando à perda de água entre outros grupos, como $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\text{HOSi}(\text{CH}_3)_3$ e CH_4 , (ALEKSEEV *et al.*, 2006), como mostrado na Figura 29. O pico positivo na curva de DTA nessa região é devido à combustão da matéria orgânica, que é um processo exotérmico. Este processo exotérmico ocorre simultaneamente com os endotérmicos, porém é mais energético e sobressai na curva de DTA. Uma pequena quantidade de grupos hidroxilas livres está sempre presente na superfície da sílica a baixas temperaturas de tratamento. Porém, sob aquecimento a temperaturas próximas a 700 °C, a superfície da sílica apresenta basicamente grupos hidroxilas (VAN DER VOORT *et al.*, 1990), sendo que acima de 800 °C, o processo de condensação dos silanóis é irreversível (LOCHMULLER e KERSEY, 1988).

Figura 22. Processos térmicos que ocorrem na superfície da sílica modificada com grupos TMS. Adaptado de (ALEKSEEV *et al.*, 2006).

IV.5- Adsorção de Nitrogênio

A adsorção do nitrogênio é de fundamental importância para estes tipos de materiais, uma vez que mostram através do perfil das isotermas de adsorção, características importantes da estrutura como tamanho e volume de poro, além de permitir análise sobre a homogeneidade e grau de organização do arranjo de poros de materiais mesoporosos. A Figura 30 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para o SBA-15 e os materiais organofuncionalizados (APMSBA, APSBA e APSBA-TMS).

Figura 23. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para os brancos. As curvas superiores são as curvas de dessorção e as inferiores de adsorção.

Observa-se que as isotermas da Figura 30 pertencem ao tipo IV, características de materiais mesoporosos, com histereses do tipo HI, conforme classificação da IUPAC, relacionadas aos materiais com poros de seção transversal constante (SING *et al.*, 1985), como visto no tópico **I.3.3**. O perfil destas isotermas mostram aspectos estruturais de regiões bem distintas: (a) inicialmente ocorre adsorção na região de baixas pressões relativas (P/P_0 : 10^{-5} a 0,02) devido ao preenchimento de microporos; (b) em seguida ocorre um aumento linear do volume adsorvido devido à adsorção na monocamada e multicamada sobre a superfície do material, incluindo a superfície dos mesoporos; (c) o aumento no volume adsorvido a pressões relativas intermediárias é atribuído ao fenômeno de condensação capilar; (d) finalmente, o aumento do volume adsorvido a pressões relativas altas está associado à adsorção na multicamada e/ou à condensação do líquido nos mesoporos secundários (superfície externa das partículas) (considerando os poros cilíndricos uniformes como os mesoporos primários e outros mesoporos presentes como mesoporos secundários) (KRUK *et al.*, 1997b). Poros menores são preenchidos necessariamente em pressões relativas mais baixas. Vários estudos foram realizados sobre a formação destes poros (RYOO *et al.*, 2000; VAN GRIEKEN *et al.*, 2003), e através dos resultados observou-se que houve controle na formação dos primeiros mesoporos e em seguida dos microporos, todos com o objetivo de terem funcionalidades independentes (IMPENS *et al.*, 1999; YANG *et al.*, 2004). Como resultado da porosidade dupla deste material, os canais não apresentam uma superfície uniforme, e sim uma superfície de textura irregular.

Os volumes adsorvidos associados de todas as isotermas aumentaram significativamente para uma pressão relativa (P/P_0) igual a aproximadamente 0,5, o que se relaciona com a condensação capilar do nitrogênio dentro da estrutura mesoporosa uniforme. O ponto de inflexão P/P_0 entre 0,5 e 0,8 confirma esta característica estrutural de mesoporos (KRUK *et al.*, 2003).

Além disso, o SBA-15 possui ramos de adsorção e dessorção muito similares resultando em uma histerese simétrica, sugerindo arranjo regular, e, portanto, estreita distribuição de tamanho de poros. Tal histerese é classificada pela IUPAC como sendo do tipo HI (tópico **I.3.3**) e com condensação capilar ocorrendo em altas pressões relativas ($P/P_0 \approx 0,7$). Uma diminuição na simetria e um alargamento da histerese podem ser observados nas isotermas das amostras híbridas em relação à isoterma da SBA-15, onde essa diminuição ocorreu principalmente nos ramos de dessorção. *Loops*

de histerese mais largos também estão relacionados a uma diminuição no diâmetro de poros, como é o caso das amostras híbridas, (KRUK *et al.*, 2003).

A Tabela 2 mostra os parâmetros texturais encontrados para os brancos das amostras (SBA-15 e SBA-15 organofuncionalizadas sem as metaloporfirinas), que apresentaram volumes de poros na faixa de 0,59 a 1,08 cm³g⁻¹, áreas superficiais na faixa de 261 a 586 m²g⁻¹ (BET). O diâmetro de poros dos materiais varia de 6,30 a 7,30 nm (BJH) e foram obtidas pela isoterma de dessorção do N₂. A Figura 31 representa a curva tipo gaussiana monomodal com estreita faixa de distribuição do tamanho de poro, obtidas pela análise de BJH.

Tabela 2. Características texturais dos materiais obtidas pela análise das isotermas de adsorção/dessorção de N₂.

Material	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	S_{Mic} (m ² g ⁻¹)	S_{Ext} (m ² g ⁻¹)	V_T (cm ³ g ⁻¹)	V_{Mic} (cm ³ g ⁻¹)	C_{BET}	D_P (nm)
SBA15	586	76	510	1,08	0,032	163	7,30
APSBA	274	0	287	0,60	0	69	7,04
APSBA-TMS	261	0	323	0,59	0	42	6,30
APMSBA	499	0	530	0,75	0	72	6,39

S_{BET} - valor de área superficial específica obtida pelo BET S_{Mic} - valor de área superficial total obtido pelo método t-plot. S_{Ext} - valor da área superficial externa de (mesoporos secundários). V_T - volume total de mesoporos primários, obtido quando $P/P_0 = 0,98$. C_{BET} é a constante física adimensional tirada da equação do BET. D_P é o diâmetro de mesoporos primários.

Figura 24. Distribuição gaussiana de diâmetro de poros dos materiais.

Através da Tabela 2, podemos perceber que o diâmetro de poros da SBA-15 diminuiu em 0,26 nm após a imobilização de APTES e a área superficial específica (S_{BET}) diminuiu em $312 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ indicando que APTES reagiu preferencialmente no interior do SBA-15. Após a imobilização com TMS (APSBA-TMS), observou-se diminuição dos poros em 0,74 nm e uma pequena diminuição na área superficial específica (S_{BET}), indicando que TMS reagiu também preferencialmente no interior dos poros. Estes dados estão coerentes com os encontrados por Zhao e colaboradores que reportaram uma diminuição de 0,65 nm no diâmetro de poros da MCM-41 após a modificação da superfície com grupos trimetilsilil (ZHAO e LU, 1998).

Diferentemente do processo de imobilização do APTES, no caso do APDES, (APMSBA), o diâmetro de poros da SBA-15 diminuiu em 0,91 nm após a imobilização de APDES e a área superficial específica (S_{BET}) diminuiu em apenas $87 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ indicando que este silano reagiu preferencialmente nas paredes externas.

Os parâmetros C_{BET} obtidos da equação BET da adsorção de nitrogênio a 77K que estão apresentados na Tabela 3 indicam a magnitude da energia de interação adsorvente-adsorbato. Assim, é recomendado que os valores de C sejam expressos, e não convertidos em entalpia de adsorção (SING *et al.*, 1985). Como visto no Capítulo 1, parte **III.3**, um alto valor de C_{BET} (acima de 100) indica fortes interações adsorvente-adsorbato. Para materiais à base de sílica, os valores calculados para C_{BET} são utilizados para inferir sobre a polaridade superficial (SING *et al.*, 1985). Valores de C_{BET} são altos para superfícies polares e baixos para superfícies apolares. No caso dos materiais mesoporosos de sílica, altos valores de C_{BET} indicam fortes interações entre as moléculas de nitrogênio e os grupos hidroxila da superfície. Conforme relatado na Tabela 3, a amostra SBA-15 possui um alto valor para C_{BET} (163). As amostras híbridas como esperado apresentam valores para C_{BET} menores do que aquele apresentado para o SBA-15 (69, 42 e 72 para APSBA, APSBA-TMS e APMS respectivamente).

É importante notar que a quantidade, o tamanho da cadeia alquílica, o tipo do organossilano por grama da sílica bem como o método de preparação dos materiais, co-condensação ou pós-sínteses, influenciam nas propriedades de adsorção do material, como encontrado na literatura (YOKOI *et al.*, 2004). Os parâmetros que diminuem com o aumento da quantidade de organossilano por grama são a S_{BET} e o D_p , sendo que para o método pós-síntese apresentou valores de d_{100} mais constantes com a mudança do

organossilano empregado do que o método de co-condensação, mostrando que a estrutura do material é menos afetada, e portanto mais fácil de ser controlada.

O mesmo comportamento foi relatado por (JARONIEC *et al.*, 1998) na caracterização materiais híbridos de MCM-41 pós-funcionalizados com trimetilsil, butildimetilsilil, octildimetilsilil, 3-aminopropilsilil do tipo polimérico e o octilsilil. Nesses experimentos a área superficial específica diminuiu; os diâmetros de poros diminuíram quando os tamanhos dos ligantes aumentaram; a ligação química não alterou o ordenamento estrutural do material de partida e a polaridade da superfície pôde ser controlada pela natureza do organossilano empregado.

Os resultados referentes aos parâmetros texturais obtidos estão de acordo com os resultados da literatura acima mencionados, mostrando que o método pós-síntese pode apresentar vantagens como um maior controle das propriedades desejadas em relação ao método de co-condensação. O conhecimento do processo de imobilização do organossilano pode ajudar na interpretação de onde foram imobilizadas as metaloporfirinas, e com estas informações interpretar os resultados catalíticos.

IV.6- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Técnicas de microscopia eletrônica são ferramentas ideais para a investigação da morfologia superficial e da estrutura de poros de materiais sólidos. A Figura 32 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura do SBA-15. As imagens revelam que SBA-15 apresenta morfologia macroscópica tipo vermicular que consiste de muitos agregados tipos corda (*rope-like*), em concordância com a literatura (ZHAO, FENG, *et al.*, 1998), como é observado na Figura 32 (a).

Figura 25. Micrografias da SBA-15 mostrando as morfologias de diferentes regiões e ampliações (a) morfologia de partícula tipo vermicular (b) aglomerados de pequenas esferas de SBA-15.

IV.7- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada com a intenção de explorar e compreender melhor os aspectos estruturais do SBA-15. As micrografias com diferentes orientações são mostradas na Figura 33. Onde podem-se observar as variações de tons de cinza que correspondem à presença dos poros ou das paredes do material. É possível perceber Figura 33 b, os poros em arranjo hexagonal em cinza, cercados pela estrutura de silicato em preto.

As imagens em forma de linhas paralelas equidistantes sugerem o alinhamento dos canais, que pode ser observado em uma configuração onde o feixe de elétrons foi introduzido perpendicularmente em relação à orientação dos canais (Figura 33 a). O empacotamento hexagonal de cilindros mesoporosos foi revelado considerando que o feixe de elétrons foi introduzido ao longo dos canais (Figura 33 b). Se o feixe de elétrons não incidir perpendicularmente ao eixo dos tubos, essa estrutura desaparece porque a projeção da densidade de espalhamento não será mais periódica.

Figura 26. Micrografias eletrônicas de transmissão ampliadas 270.000 vezes mostrando (a) direção do feixe de elétrons perpendicular ao eixo dos poros: os cilindros unidirecionais característicos do SBA-15 (b) direção paralela do feixe de elétrons ao eixo dos poros: redes de poros cilíndricos, empacotados em celas 2D-hexagonais.

IV.8- Energia livre de superfície

Medidas de energia livre de superfície trazem subsídios para se compreender a natureza da superfície. Estes são dados importantes uma vez que os processos catalíticos dependem da natureza dos solventes bem como da interação destes com as superfícies dos materiais. Analisando os valores de componentes da energia livre específica de superfície de todos os catalisadores, Tabela 3, podemos perceber que as componentes dispersivas γ^D apresentaram valores de energia livre interfacial inferiores ao valor do SBA-15, bem como uma diminuição nos valores das componentes polares γ^P , indicando que as superfícies dos catalisadores ficaram menos polares após as funcionalizações. Os catalisadores modificados MnP-APSBA-TMS e FeP-APSBA-TMS apresentaram os valores mais baixos de componentes polares de 18,9 e 16,7 (mJ.m^{-2}) respectivamente.

Os resultados de ângulo com água, mostram que os catalisadores MnP-APSBA-TMS (62,5) e FeP-APSBA-TMS (66,9) estão em concordância com as curvas termogravimétricas, que mostraram a característica menos hidrofílica da superfície do

híbrido SBA-TMS. O SBA-15 apresentou ângulo de contato com a água menor que 3, indicando que sua superfície é muito hidrofílica.

Tabela 3. Energia superficial e ângulo de contato em água para diferentes superfícies dos catalisadores

<i>Material</i>	γ (mJ.m ⁻²)	γ^D (mJ.m ⁻²)	γ^P (mJ.m ⁻²)	Ângulo de contato θ H ₂ O
SBA-15	73,7	20,7	53,3	< 3
FeP-APSBA	63,3	22,2	41,0	33,1±1,7
MnP-APSBA	64,7	20,9	43,9	29,2±1,2
FeP-APSBA-TMS	39,1	22,4	16,7	66,9±1,2
MnP-APSBA-TMS	44,4	25,6	18,8	62,5±4,5

γ = energia livre específica de superfície,
 γ^D = energia livre de superfície dispersiva,
 γ^P = energia livre de superfície polar

Ruckriem e colaboradores (RÜCKRIEM *et al.*, 2010), mostraram a dependência da energia superficial de diferentes sílicas, que passaram por um tratamento térmico a 530 e depois tiveram os silanóis residuais funcionalizados com APTES e HMDS. Eles observaram um aumento na energia livre de superfície dispersiva para os materiais modificados com HMDS, bem como com a diminuição do número de grupos OH na superfície das sílicas. Nos materiais por nós estudados as componentes dispersivas aumentaram, porém a variação do número de grupos OH não deve ter sido muito afetada, uma vez que os valores de ângulo de contato indicaram que as superfícies continuam hidrofílicas e, desta forma a componente dispersiva não varia muito, provavelmente ao valor ainda alto de grupos silanóis. A mudança de polaridade das superfícies evidenciado através dos valores das componentes γ^D e γ^P corroboram com os valores das constantes C_{BET} , obtidas das isotermas de adsorção/dessorção de N₂.

IV.9- Catálise biomimética

Os estudos catalíticos foram realizados para avaliar a acessibilidade das metaloporfirinas imobilizadas nas diferentes regiões dos híbridos (interior dos mesoporosos, ou paredes), a natureza das superfícies onde se encontram os sítios catalíticos, bem como as espécies ativas envolvidas nos processos oxidativos.

Como visto no Capítulo I, partes **I.1.3, I.1.4 e I.1.5**, durante a transferência direta do oxigênio do PhIO para as MeP's são geradas as chamadas espécies intermediárias de alta valência $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^+$ e $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$ (GROVES *et al.*, 1997). De acordo com o mecanismo aceito, as espécies intermediárias podem abstrair um próton do substrato a seguir ocorre a recombinação do oxigênio, formando espécies hidroxilo $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{OH})\text{P}]$ e $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{OH})\text{P}]$ e, posteriormente, hidroxilar o substrato, regenerando a espécie $\text{Me}^{\text{III}}\text{P}$, sendo $\text{Me} = \text{Fe}$ ou Mn , Figura 34.

Figura 27. O mecanismo de recombinação de oxigênio para alcanos catalisada por MeP, usando PhIO como oxidante. Figura adaptada de (BOLZON *et al.*, 2013).

Um encontro possível e indesejado é de uma das espécies intermediárias $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^+$ e $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$ com as respectivas espécies $\text{Me}^{\text{III}}\text{P}$, ocorrendo oxidação do anel porfirínico da $\text{Me}^{\text{III}}\text{P}$, degradando o catalisador (NAPPA e TOLMAN, 1985). Uma das formas de prevenir a auto-oxidação do catalisador é imobilização em matrizes. Justificando dessa forma a imobilização das MeP's nos poros da SBA-15 que previne a dimerização e aproximação entre as mesmas, além de facilitar a recuperação do catalisador (LINDSAY SMITH, 1994).

A oxidação de substratos que são muito reativos como o (Z)-ciclo-octeno informa a rapidez e acessibilidade aos sítios catalíticos. Já substratos pouco reativos como o ciclo-hexano podem informar sobre a eficiência na formação da espécie intermediária de alta valência e da gaiola de solvente em volta do substrato (*cage*), e nos ajudam a entender como a polaridade da superfície se comporta na mudança do solvente reacional. Em reações de oxidação, o substrato apolar compete pelo sítio catalítico com componentes mais polares presentes na reação, tais como os produtos, o oxidante e o solvente. Assim, a diminuição da polaridade da superfície é uma das formas de favorecer o substrato apolar em relação aos concorrentes. Tal procedimento facilita o acesso do substrato apolar dentro dos mesoporos ao sítio catalítico e a liberação do produto oxidado que é mais polar, deixando o sítio disponível para um novo ciclo catalítico.

As SBA-MeP's apresentaram uma faixa de 47-88% para epoxidação de (Z)-ciclo-octeno e 8-2% e 2% na oxidação de ciclo-hexano formando ciclo-hexanol e ciclo-hexanona respectivamente.

IV.9.1- Oxidação de (Z)-ciclo-octeno por MeP imobilizadas em SBA-15

O uso de PhIO como fonte direta de oxigênio e um substrato reativo como o (Z)-ciclo-octeno, pode nos fornecer informações com relação a reatividade dos catalisadores e acessibilidade ao sítio catalítico no interior dos mesoporos e de porfirinas que estão imobilizadas nas paredes do material poroso. Os resultados da oxidação de (Z)-ciclo-octeno que possui o (Z)-ciclo-octanóxido como produto majoritário (TRAYLOR *et al.*, 1986) são mostrados na Tabela 4, e um esquema deste processo oxidação utilizando

PhIO é mostrado na Figura 35. Mecanismos de epoxidação continuam sendo estudados para diferentes substratos, como o ciclo-hexeno, que pode ter outros produtos de oxidação (ZHOU e JI, 2010).

Tabela 4. Epoxidação de (Z)-ciclo-octeno com PhIO catalisado por MeP's-SBA em diferentes solventes

<i>Entrada</i>	<i>Catalisador</i>	<i>C_{óxido} %</i>	
		<i>Tolueno:ACN (7:1)</i>	<i>DCE</i>
01	FeP-APSBA	86	88
02	FeP-APSBA-TMS	62	45
03	FeP-APMSBA	41	48
04	MnP-APSBA	55	61
05	MnP-APSBA-TMS	68	52
06	MnP-APMSBA	50	47
07	SBA-15 controle	0	0
08	FeP-SHM C₁₂^a	-	89
09	MnP-SHM C₁₂^a	-	100

Rendimento máximo com base no oxidante adicionado. Mistura reacional analisada por CG, após 2 horas de reação. Condições: relação molar de MeP / oxidante = 1: 100, agitação magnética e sob atmosfera de ar, à temperatura ambiente. Quantidades: MeP (complexo) = 0,25 µmol, (Z)-ciclo-octeno = 200 µL; solvente = 800 µL, tolueno: ACN (7:1) ou DCE puro, C_{óxido} = ciclo-octanóxido.

^a (BOLZON *et al.*, 2013) Razão MeP/PhIO – 1:100.

No geral as ferroporfirinas mostraram-se mais eficientes na oxidação de (Z)-ciclo-octeno. Pela análise dos resultados catalíticos da Tabela 4 podemos perceber que as metaloporfirinas imobilizadas nos híbridos de APMSBA (entradas 3 e 6) apresentaram os valores mais baixos de oxidação nas duas condições de solvente. Os resultados de adsorção e dessorção de N₂ indicaram que as imobilizações do APDES ocorreram preferencialmente na superfície externa, que contribui pouco para a área superficial total em relação à superfície interna do SBA-15. Consequentemente os sítios catalíticos no APMSBA, por se encontrarem preferencialmente na superfície externa, possuem menores superfícies de contato do que no APSBA, o que explica rendimentos menores.

Figura 28. O mecanismo de transferência de oxigênio para (Z)-ciclo-octeno catalisada por MeP, usando PhIO como oxidante. Figura adaptada de (BOLZON et al., 2013).

Os catalisadores MeP-APSBA (entradas 1 e 4) apresentaram os melhores resultados de oxidação, mostrando que a sua localização no interior dos canais são vantajosas em relação à localização nas paredes externas (entradas 3 e 6). O catalisador FeP-APSBA foi o mais eficiente e na oxidação mostrou pouco efeito do solvente, com valor médio de 87% de rendimento. Já o catalisador MnP-APSBA foi menos eficiente que a FeP-APSBA (entradas 1 e 4), e mostrou ser ligeiramente afetado pela polaridade da superfície do suporte, sendo ligeiramente melhor em DCE (entrada 4).

O resultado de oxidação com FeP-APSBA-TMS (entrada 2) não apresentou os valores esperados para as reações. Os grupos TMS na superfície e no interior do canais parecem afetar de forma mais negativa a oxidação em DCE que é mais polar em relação ao tolueno/ACN. Tanto o FeP-APSBA-TMS como MnP-APSBA-TMS mostraram maior eficiência com solventes menos polares, mostrando o efeito da polaridade do suporte para a reação. Comparando os materiais com TMS (entradas 2 e 5) com os sem TMS (entradas 1 e 4), podemos analisar casos particulares. Comparando as FeP-APSBA e FeP-APSBA-TMS (entradas 1 e 2) os intermediários catalíticos parecem ser afetados por grupos TMS no microambiente (entrada 2). Efeito inverso é notado comparando MnP-APSBA e MnP-APSBA-TMS (entradas 4 e 5) onde os processos oxidativos parecem ser favorecidos por grupos TMS (entrada 2). Observou-se efeito de solvente mais acentuado para as entradas 4 e 5, para a MnP-APSBA mais polar verificamos um melhor rendimento em DCE (entrada 4) e para a MnP-APSBA-TMS menos polar verificamos melhor rendimento em Tolueno/ACN (entrada 5).

As entradas 10 e 11 da Tabela 4 são referentes às metaloporfirinas imobilizadas em sílica hexagonal mesoporosa (SHM) sintetizadas através do método de co-condensação. Neste sistema as metaloporfirinas estão imobilizadas dentro dos mesoporos de diâmetro 4,1 a 5,1 nm e possuem uma morfologia organizada em nanopartículas esféricas de 50 a 100 nm. Os rendimentos catalíticos máximos foram atingidos por estes materiais em até 100 minutos, e refletem a maior acessibilidade do substrato aos sítios catalíticos no interior dos mesoporos. Os materiais por nós estudados possuem uma morfologia organizada em canais, e com sítios catalíticos localizadas no interior e exterior dos mesoporos, mostrando que a morfologia das matrizes é importante nos processos oxidativos.

IV.9.2- Oxidação de ciclo-hexano por MeP's imobilizadas em SBA-15

A oxidação aeróbica de ciclo-hexano resultando em ciclo-hexanol e ciclo-hexanona são alvo de estudos (GUO, 1998; GUO *et al.*, 1999), uma vez que esta reação é um dos passos fundamentais na produção industrial de ϵ -caprolactama e nylon (CASTELLAN *et al.*, 1991; SURESH *et al.*, 2000). Para esta particular transformação, métodos industriais empregam sais de cobalto como catalisador a temperaturas

elevadas, com baixa conversão (~ 4%). Neste contexto, metaloporfirinas imobilizadas têm sido utilizadas em condições aeróbicas e a temperatura ambiente como modelo para a oxidação biomimética deste substrato já em escala industrial (LIN *et al.*, 2009).

No caso da oxidação de ciclo-hexano, como vimos no item **IV.9**, o processo de oxidação biomimética que se inicia via abstração de hidrogênio depende de quanto o *cage* formado é eficiente em manter próximas as espécies interagentes, bem como da geometria e choques efetivos entre as espécies intermediárias de alta valência e radicais de ciclo-hexano (Figura 34).

Um rendimento de oxidação de ciclo-hexano de 30-40 % já é considerado um bom rendimento para catálise heterogênea se comparado à epoxidação de (Z)-ciclo-octeno. Os resultados de oxidação de ciclo-hexano por MeP's imobilizadas utilizando PhIO na condição 1:100 em relação à MeP são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Oxidação de ciclo-hexano por PhIO na presença das MeP's-SBA em diferentes solventes

<i>Entrada</i>	<i>Catalisador</i>	<i>Tolueno:ACN (7:1)</i>		<i>DCE</i>		<i>DCM/ACN</i>	
		<i>C_{ol}%</i>	<i>C_{ona}%</i>	<i>C_{ol}%</i>	<i>C_{ona}%</i>	<i>C_{ol}%</i>	<i>C_{ona}%</i>
01	FeP-APSBA	2	0	4	0		
02	FeP-APSBA-TMS	3	0	6	0		
03	FeP-APMSBA	4	0	8	2		
04	MnP-APSBA	3	2	5	0		
05	MnP-APSBA-TMS	4	2	4	2		
06	MnP-APMSBA	5	2	5	2		
07	FeP-SHM C₁₂^a					15	3
08	MnP-SHM C₁₂^a					37	8

Rendimento máximo com base no oxidante adicionado. Mistura reacional analisada por CG, após 2 horas de reação. Condições: relação molar de MeP / oxidante = 1: 100, agitação magnética e sob atmosfera de ar, à temperatura ambiente. Quantidades: MeP (complexo) = 0,25 µmol, ciclo-hexano = 200 µL; solvente = 800 µL, tolueno: ACN (7:1) ou DCE puro, C_{ol} = ciclo-hexanol; C_{ona} = ciclo-hexanona.

^a (BOLZON *et al.*, 2013) Razão MeP/PhIO – 1:40.

Analisando os resultados da Tabela 5 percebemos em geral que, as FeP's são mais seletivas para formação de ciclo-hexanol em relação às MnP's (entradas 1, 2 e 3) com valores de 2 a 8%, porém menos eficientes no rendimento total. Este fato é atribuído à relativa estabilidade do estado intermediário [Mn^{IV}(OH)P] em relação ao

[Fe^{IV}(OH)P] no *cage*, o que dificulta a hidroxilação das MnP's (NAPPA e MCKINNEY, 1988), favorecendo os processos radicalares em condições aeróbicas. Além disso, podemos perceber que nas entradas 1, 2 e 3 em DCE os rendimentos foram dobrados para formação de ciclo-hexanol, que pode estar favorecendo o tempo de vida do *cage*, a recombinação de oxigênio e consequentemente a maior quantidade de álcool formado (produto majoritário), Figura 34. Já em tolueno/ACN, parece estar acontecendo o contrário, os solventes tendem a diminuir o tempo de vida do *cage* podendo ocorrer maior escape de radicais alquilas provenientes do substrato. Estes radicais por sua vez podem ser oxidados fora deste microambiente catalítico, levando à formação de peróxidos que desencadeiam reações que resultam preferencialmente em cetonas como produtos secundários (LINDSAY SMITH *et al.*, 2006). Nas entradas 4, 5 e 6 verificamos que as MnP's apresentaram os mesmos rendimentos totais, não sendo afetadas pelo efeito do solvente.

As principais reações descritas para os radicais peroxila são:

Como pode ser visto a maioria das possibilidades de reação dos radicais peroxila no meio de reação conduz à formação de cetona.

No entanto, os resultados aqui obtidos mostraram baixos rendimentos e as variações observadas se situam na faixa de erro das medidas, dificultando a discussão destas reações, devido ao baixo *turnover* e limitada solubilidade do PhIO. Um fator que pode contribuir para afetar a eficiência catalítica pode ser explicada pela presença de grupos -NH₂ livres presentes nos sítios catalíticos, que podem se coordenar ao íon Mn^{III} ou Fe^{III}, e levar a alguma redução dos íons ao estado divalente antes da reação com o oxidante, conforme relatado para metaloporfirinas contendo grupos pentafluorofenil como substituintes (EVANS e LINDSAY SMITH, 2001).

Como já visto, o SBA-15 possui microporos em sua superfície externa, que foram funcionalizados como visto nos resultados de adsorção e dessorção de N₂. Logo,

podem existir grupos alquilas livres bem como metaloporfirinas imobilizadas nestes microporos, causando um bloqueio à estes sítios (THOMAS *et al.*, 2000).

Podemos destacar ainda na Tabela 5 as reações de oxidação de ciclo-hexano catalisadas com as metaloporfirinas imobilizadas em SHM (entradas 7 e 8) que apresentaram valores de 15 a 37% na produção de ciclo-hexanol, utilizando uma razão de catalisador/PhIO de 1:40. Estes catalisadores apresentaram bons resultados de oxidação em uma razão de oxidante menor. Como destacamos anteriormente os materiais por nós estudados possuem uma morfologia organizada em canais com sítios catalíticos localizadas no interior e exterior dos mesoporos, e de alguma forma deve estar afetando o processo de hidroxilação que envolve formação do *cage* e recombinação de oxigênio.

V- CONCLUSÕES

As sínteses dos materiais FeP-APSBA, FeP-APSBA-TMS, FeP-APMSBA, MnP-APSBA, MnP-APSBA-TMS e MnP-APMSBA foram realizadas com sucesso. As análises de FTIR confirmaram a formação dos híbridos mesoporoso APSBA, APMSBA e APSBA-TMS. Além disso, a técnica de espectroscopia de refletância difusa no UV-Vis comprovou a imobilização de MeP's nos suportes.

As análises das isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para os materiais SBA-15, APSBA, APMSBA e APSBA-TMS evidenciaram a formação de estruturas mesoporosas com arranjos cilíndricos regulares, e mostraram que é possível controlar as propriedades texturais do SBA-15 empregando-se o método pós-síntese. As imagens de MEV e MET revelaram que o SBA-15 possui uma estrutura organizada em canais regulares. As análises de energia livre de superfície demonstraram a mudança de polaridade das superfícies dos catalisadores. O material SBA-TMS analisado por (TG/DTG/DTA) em comparação com o SBA-15 mostrou uma menor perda da água adsorvida fisicamente, indicando uma superfície menos hidrofílica.

Os resultados catalíticos de epoxidação do (Z)-cicloocteno pelos catalisadores FeP-APSBA e MnP-APSBA na presença de PhIO, mostraram que os sítios catalíticos localizados no interior dos canais mesoporosos são eficientes quando comparados aos catalisadores FeP-APMSBA e MnP-APMSBA, cujos sítios catalíticos estão localizados preferencialmente nas paredes externas dos canais. Tanto o FeP-APSBA-TMS como MnP-APSBA-TMS mostraram maior eficiência com solventes menos polares, evidenciando o efeito do solvente em relação à polaridade das suas superfícies.

Na oxidação de cicloexano foi constatado baixos rendimentos catalíticos, indicando dificuldade no mecanismo de recombinação de oxigênio, levando a um baixo *turnover* do catalisador, consequentemente baixo consumo de PhIO. As FeP's imobilizadas mostram-se mais seletivas do que as MnP's suportadas. Além do mais, foi possível verificar uma diferença no rendimento com relação à sítios localizadas no interior e exterior dos canais mesoporos.

REFERÊNCIAS

ALEKSEEV, S. A.; ZAITSEV, V. N.; FRAISSARD, J. Organosilicas with Covalently Bonded Groups under Thermochemical Treatment. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 7, p. 1981-1987, 2006.

BALKUS, K. J.; GABRIELOV, A. G.; BELL, S. L.; BEDIOUI, F.; ROUE, L.; DEVYNCK, J. Zeolite encapsulated cobalt(II) and copper(II) perfluorophthalocyanines. Synthesis and characterization. **Inorganic Chemistry**, v. 33, n. 1, p. 67-72, 1994.

BATTIONI, P.; BARTOLI, J. F.; MANSUY, D.; BYUN, Y. S.; TRAYLOR, T. G. An easy access to polyhalogenated metalloporphyrins covalently bound to polymeric supports as efficient catalysts for hydrocarbon oxidation. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 0, n. 15, p. 1051-1053, 1992.

BOLZON, L. B.; AIROLDI, H. R.; ZANARDI, F. B.; GRANADO, J. G.; IAMAMOTO, Y. Metalloporphyrin-functionalized hexagonal mesoporous silica: Synthesis, structural properties and catalytic activity as cytochrome P450 model. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 168, n. 0, p. 37-45, 2013.

BOUCHER, L. J. Manganese porphyrin complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 7, n. 3, p. 289-329, 1972.

CASSIERS, K.; LINSSEN, T.; MATHIEU, M.; BENJELLOUN, M.; SCHRIJNEMAKERS, K.; VAN DER VOORT, P.; COOL, P.; VANSANT, E. F. A Detailed Study of Thermal, Hydrothermal, and Mechanical Stabilities of a Wide Range of Surfactant Assembled Mesoporous Silicas. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 5, p. 2317-2324, 2002.

CASTELLAN, A.; BART, J. C. J.; CAVALLARO, S. Industrial production and use of adipic acid. **Catalysis Today**, v. 9, n. 3, p. 237-254, 1991.

DE FARIAS, R.; AIROLDI, C. Thermogravimetry as a Reliable tool to Estimate the Density of Silanols on a Silica Gel Surface. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 53, n. 3, p. 751-756, 1998.

DKHISSI, A.; ESTÈVE, A.; JELOAICA, L.; ESTÈVE, D.; ROUHANI, M. D. Self-Assembled Monolayers and Preorganization of Organosilanes Prior to Surface Grafting onto Silica: A Quantum Mechanical Study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 27, p. 9776-9780, 2005.

EVANS, S.; LINDSAY SMITH, J. R. The oxidation of ethylbenzene by dioxygen catalysed by supported iron porphyrins derived from iron(III) tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 2, p. 174-180, 2001.

GALARNEAU, A.; CAMBON, H.; DI RENZO, F.; RYOO, R.; CHOI, M.; FAJULA, F. Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. **New Journal of Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 73-79, 2003.

GROVES, J. T.; LEE, J.; MARLA, S. S. Detection and Characterization of an Oxomanganese(V) Porphyrin Complex by Rapid-Mixing Stopped-Flow Spectrophotometry. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 27, p. 6269-6273, 1997.

GUO, C.-C. Synthesis of μ -Oxo-bisiron(III)Porphyrin Compounds and Their Catalysis for Cyclohexane Hydroxylation. **Journal of Catalysis**, v. 178, n. 1, p. 182-187, 1998.

GUO, C.-C.; LI, H.-P.; XU, J.-B. Study of Synthesis of μ -Oxo-bismanganese(III)Porphyrin Compounds and Their Catalysis of Cyclohexane Oxidation by PhIO. **Journal of Catalysis**, v. 185, n. 2, p. 345-351, 1999.

HERNÁNDEZ-MORALES, V.; NAVA, R.; ACOSTA-SILVA, Y. J.; MACÍAS-SÁNCHEZ, S. A.; PÉREZ-BUENO, J. J.; PAWELEC, B. Adsorption of lead (II) on SBA-15 mesoporous molecular sieve functionalized with $-NH_2$ groups. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 160, n. 0, p. 133-142, 2012.

HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FRÖBA, M. Mesoporöse organisch-anorganische Hybridmaterialien auf Silicabasis. **Angewandte Chemie**, v. 118, n. 20, p. 3290-3328, 2006.

HOHENESCHE, C. D. F. V.; EHWALD, V.; UNGER, K. K. 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. **Journal of Chromatography A**, v. 1025, n. 2, p. 177-187, 2004.

IMPENS, N. R. E. N.; VAN DER VOORT, P.; VANSANT, E. F. Silylation of micro-, meso- and non-porous oxides: a review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 28, n. 2, p. 217-232, 1999.

JARONIEC, C. P.; KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. Tailoring Surface and Structural Properties of MCM-41 Silicas by Bonding Organosilanes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 28, p. 5503-5510, 1998.

- KOYANO, K. A.; TATSUMI, T.; TANAKA, Y.; NAKATA, S. Stabilization of Mesoporous Molecular Sieves by Trimethylsilylation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 46, p. 9436-9440, 1997.
- KRUK, M.; JARONIEC, M.; JOO, S. H.; RYOO, R. Characterization of Regular and Plugged SBA-15 Silicas by Using Adsorption and Inverse Carbon Replication and Explanation of the Plug Formation Mechanism. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 10, p. 2205-2213, 2003.
- KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. Application of Large Pore MCM-41 Molecular Sieves To Improve Pore Size Analysis Using Nitrogen Adsorption Measurements. **Langmuir**, v. 13, n. 23, p. 6267-6273, 1997.
- LIN, W.-Y.; LIU, Y.; CHU, M.-F.; LIU, Q.; LIU, X.-Q.; GUO, C.-C. First industrial-scale biomimetic oxidation of hydrocarbon with air over metalloporphyrins as cytochrome P-450 monooxygenase model and its mechanistic studies. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 13, n. 12, p. 1250-1254, 2009.
- LINDSAY SMITH, J. R.; IAMAMOTO, Y.; VINHADO, F. S. Oxidation of alkanes by iodosylbenzene (PhIO) catalysed by supported Mn(III) porphyrins: Activity and mechanism. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 252, n. 1–2, p. 23-30, 2006.
- LINDSAY SMITH, J. R. Supported Metalloporphyrin Models for Heme-Catalyzed Oxidations. In: SHELDON, R. A. (Ed.). **Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations**: Taylor & Francis, 1994. cap. 11, p.325-368. ISBN 9780824792282.
- LOCHMULLER, C. H.; KERSEY, M. T. Effect of thermal pretreatment on the surface reactivity of amorphous silica. **Langmuir**, v. 4, n. 3, p. 572-578, 1988.
- NAPPA, M. J.; MCKINNEY, R. J. Selectivity control by axial ligand modification in manganese porphyrin-catalyzed oxidations. **Inorganic Chemistry**, v. 27, n. 21, p. 3740-3745, 1988.
- NAPPA, M. J.; TOLMAN, C. A. Steric and electronic control of iron porphyrin catalyzed hydrocarbon oxidations. **Inorganic Chemistry**, v. 24, n. 26, p. 4711-4719, 1985.
- ROSA, I. L. V.; MANSO, C. M. C. P.; SERRA, O. A.; IAMAMOTO, Y. Biomimetical catalytic activity of iron(III) porphyrins encapsulated in the zeolite X. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 160, n. 2, p. 199-208, 2000.

- RÜCKRIEM, M.; INAYAT, A.; ENKE, D.; GLÄSER, R.; EINICKE, W. D.; ROCKMANN, R. Inverse gas chromatography for determining the dispersive surface energy of porous silica. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 357, n. 1–3, p. 21-26, 2010.
- RYOO, R.; KO, C. H.; KRUK, M.; ANTOCHSHUK, V.; JARONIEC, M. Block-Copolymer-Templated Ordered Mesoporous Silica: Array of Uniform Mesopores or Mesopore–Micropore Network? **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 48, p. 11465-11471, 2000.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. **Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th Edition**. Wiley Global Education, 2005. ISBN 9781118311653.
- SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- SMITH, A. L. Infrared spectra-structure correlations for organosilicon compounds. **Spectrochimica Acta**, v. 16, n. 1–2, p. 87-105, 1960.
- SOLER-ILLIA, G. J. D. A. A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 11, p. 4093-4138, 2002.
- SU, Y.-L.; WANG, J.; LIU, H.-Z. FTIR Spectroscopic Study on Effects of Temperature and Polymer Composition on the Structural Properties of PEO–PPO–PEO Block Copolymer Micelles. **Langmuir**, v. 18, n. 14, p. 5370-5374, 2002.
- SURESH, A. K.; SHARMA, M. M.; SRIDHAR, T. Engineering Aspects of Industrial Liquid-Phase Air Oxidation of Hydrocarbons. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 11, p. 3958-3997, 2000.
- SUTRA, P.; FAJULA, F.; BRUNEL, D.; LENTZ, P.; DAELEN, G.; NAGY, J. B. ²⁹Si and ¹³C MAS-NMR characterization of surface modification of micelle-templated silicas during the grafting of organic moieties and end-capping. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 158, n. 1–2, p. 21-27, 1999.
- THOMAS, J. M.; RAJA, R.; SANKAR, G.; BELL, R. G. Redox molecular sieve catalysts for the aerobic selective oxidation of hydrocarbons. In: AVELINO CORMA, F. V. M. S. M. e JOSÉ LUIS, G. F. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. Volume 130, 2000. p.887-892. ISBN 0167-2991.

TRAYLOR, T. G.; IAMAMOTO, Y.; NAKANO, T. Mechanisms of hemin-catalyzed oxidations: rearrangements during the epoxidation of trans-cyclooctene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 12, p. 3529-3531, 1986.

VAN DER VOORT, P.; GILLIS-D'HAMERS, I.; VANSANT, E. F. Estimation of the distribution of surface hydroxyl groups on silica gel, using chemical modification with trichlorosilane. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 86, n. 22, p. 3751-3755, 1990.

VAN GRIEKEN, R.; CALLEJA, G.; STUCKY, G. D.; MELERO, J. A.; GARCÍA, R. A.; IGLESIAS, J. Supercritical Fluid Extraction of a Nonionic Surfactant Template from SBA-15 Materials and Consequences on the Porous Structure. **Langmuir**, v. 19, n. 9, p. 3966-3973, 2003.

VRANCKEN, K. C.; VAN DER VOORT, P.; GILLIS-D'HAMERS, I.; VANSANT, E. F.; GROBET, P. 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. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 88, n. 21, p. 3197-3200, 1992.

WADDELL, T. G.; LEYDEN, D. E.; DEBELLO, M. T. The nature of organosilane to silica-surface bonding. **Journal of the American Chemical Society**, v. 103, n. 18, p. 5303-5307, 1981.

WILLIAMS, R. J. P. The Properties Of Metalloporphyrins. **Chemical Reviews**, v. 56, n. 2, p. 299-328, 1956.

YANG, C.-M.; ZIBROWIUS, B.; SCHMIDT, W.; SCHÜTH, F. Stepwise Removal of the Copolymer Template from Mesopores and Micropores in SBA-15. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 15, p. 2918-2925, 2004.

YOKOI, T.; YOSHITAKE, H.; TATSUMI, T. Synthesis of amino-functionalized MCM-41 via direct co-condensation and post-synthesis grafting methods using mono-, di- and tri-amino-organoalkoxysilanes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 6, p. 951-957, 2004.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **Science**, v. 279, n. 5350, p. 548-552, 1998.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly

Capítulo 2-Referências

Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 24, p. 6024-6036, 1998.

ZHAO, X. S.; LU, G. Q. Modification of MCM-41 by Surface Silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 9, p. 1556-1561, 1998.

ZHOU, X.; JI, H. Biomimetic kinetics and mechanism of cyclohexene epoxidation catalyzed by metalloporphyrins. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 2, p. 411-417, 2010.

APÊNDICE

Espectroscopia de Absorção UV-Visível

O espectro eletrônico de porfirinas base livre apresenta uma primeira banda B (Soret) de elevada intensidade ($\epsilon \approx 10^5 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) na região de 380-450 nm, Acima de 450 nm são observadas 4 bandas (Q) de menor intensidade devidas as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel porfirínico presentes na região de 500 a 660 nm (GOUTERMAN, 1978). Entre as décadas de 40 e 50, foram publicados vários estudos no sentido de interpretar os espectros deste tipo de compostos, dos quais se destacam os trabalhos de Longuet-Higgins (LONGUET-HIGGINS *et al.*, 1950) e Platt (PLATT, 1950), que utilizaram a teoria das orbitais moleculares no sentido de calcular a densidade eletrônica de orbitais moleculares de porfinas e tetra-hidroporfinas. Platt interpretou as transições eletrônicas de vários compostos aromáticos, incluindo macrociclos tetrapirrólicos simples, com base no conceito de momento dipolar de transição (PLATT, 1950). Mais tarde, entre o final da década de 50 e início dos anos 60, Gouterman (GOUTERMAN, 1959; 1961) racionalizou todos os trabalhos desenvolvidos anteriormente, recorrendo a um modelo simplificado designado por modelo das quatro orbitais.

A teoria de Gouterman interpreta os espectros de absorção de porfirinas com base em transições eletrônicas entre duas orbitais ocupadas de maior energia (HOMO) e duas orbitais desocupadas de menor energia (LUMO), Figura 3.1. Os dois orbitais HOMO são do tipo a_{1u} e a_{2u} para compostos com simetria D_{4h} (e_g metaloporfirinas) e as correspondentes orbitais em compostos com simetria D_{2h} (e_g porfirinas de base livre), tomam a designação de a_u e b_{1u} . Quando o grupo de simetria se altera de D_{4h} para D_{2h} , as orbitais LUMO transformam-se de e_{gx}^* e e_{gy}^* para b_{2g} e b_{3g} . Nas porfirinas, os orbitais HOMO, a_u e b_{1u} são tão próximos em energia que se consideram na prática orbitais degeneradas. As orbitais LUMO b_{2g} e b_{3g} são ainda mais próximas em energia que as anteriores. Como resultado, as transições $a_u \rightarrow b_{2g}$ e $b_{1u} \rightarrow b_{3g}$ têm uma energia muito próxima das transições $b_{1u} \rightarrow b_{2g}$ e $a_u \rightarrow b_{3g}$ originando um par de transições de baixa energia e baixa intensidade (Q_x e Q_y) e outro par de transições de maior energia (B_x e B_y) e intensidade elevada. O par de transições B_x e B_y , normalmente manifesta-se como uma única banda bastante intensa também conhecida por banda Soret. A elevada intensidade de transição das bandas B deve-se ao resultado do somatório dos dipolos de

transição, enquanto a fraca intensidade de transição apresentada pelas bandas Q deve-se ao quase cancelamento dos momentos dipolares de transição associados a estas bandas.

A substituição de dois átomos de hidrogênio centrais por um íon metálico leva a uma simetria D_{4h} e à degenerescência das orbitais b_{2g} e b_{3g} que tomam a designação de e_g para este grupo de simetria, observando-se apenas uma banda Q. A banda principal Q(0,0) pode ter associada ainda uma transição do tipo Q(1,0), ou ainda menos frequente, do tipo Q(2,0) que são atribuídas a sobretons vibrônicos que dependem da natureza da interação do metal com o sistema π conjugado do anel porfirínico (GOUTERMAN, 1959).

Da observação experimental, verifica-se que os espectros de UV-Vis de porfirinas de base livre, podem apresentar diferentes intensidades relativas das bandas Q, devido à diferente sobreposição entre orbitais. Stern, (BUCHLER, 1975) classificou os espectros UV-Vis de porfirinas em quatro tipos: *etio*, *rhodo*, *oxorhodo* e *filo*.

Este fenômeno foi extensamente estudado e descrito por Gouterman (GOUTERMAN, 1959) tendo concluído que estas diferenças nos espectros se devem à natureza e posição dos substituintes no macrociclo porfirínico. A substituição de um grupo nas posições *meso* de uma porfirina, altera a energia e simetria do estado fundamental b_1 , sem afetar b_2 tal como previsto pelas orbitais moleculares calculadas por Longuet-Higgins (LONGUET-HIGGINS *et al.*, 1950). Como a simetria do estado b_1 se encontra diretamente relacionada com a intensidade das bandas Q, uma perturbação das orbitais moleculares deste estado eletrônico irá contribuir para uma significativa alteração da intensidade relativa destas bandas.

Os espectros UV-Vis de metaloporfirinas podem ser classificados segundo a interação entre o metal e o sistema π do macrociclo tetrapirrólico. A influência do metal no espectro eletrônico de absorção em relação à respectiva base livre, levou à divisão entre duas categorias de metaloporfirinas: regulares e irregulares (GOUTERMAN, 1978).

Orbitais atômicas de metais com nível de valência completo ou vazio (d^0 ou d^{10}), quase não perturbam o sistema π do macrociclo e, portanto, o espectro de absorção da metaloporfirina não difere muito do espectro da respectiva base livre, à exceção do número de bandas Q que passa de quatro na base livre para duas no complexo metálico,

devido ao aumento de simetria do último. Estas metaloporfirinas são classificadas como regulares uma vez que as suas bandas Soret e Q não são significativamente desviadas relativamente à base livre. A $Zn^{II}TPP$ pode apresentar-se como um exemplo de porfirina regular, pois o íon Zn^{II} possui a orbital d completa (d^{10}).

As metaloporfirinas irregulares são aquelas em que a interação entre a orbital d do metal e os elétrons π da porfirina é bastante considerável e que têm um efeito pronunciado no espectro UV-Vis. Esta perturbação é provocada por íons metálicos com orbitais do tipo d^n , $1 \leq n \leq 9$. Os espectros de absorção de porfirinas irregulares podem, de acordo com a influência do metal, ser classificados em três tipos: *normal*, *hipso* e *hiper* (BUCHLER, 1975). Um espectro *normal* é característico de metaloporfirinas cujos elétrons da orbital d ou f do metal não perturbam significativamente os elétrons π de porfirina, observado nos metais d^0 - d^{10} . Um espectro tipo *hipso* é caracterizado por um desvio das bandas para o azul, relacionado com a retro-doação dos elétrons dos orbitais d_{xy} e d_{yz} dos metais de transição para as orbitais π^* desocupadas do macrociclo tetrapirrólico e são observados em metais de transição d^6 - d^9 , tais como complexos de Fe^{II} , Co^{II} , Co^{III} , Ni^{II} , Cu^{II} , Ru^{II} , Rh^{II} , Rh^{III} entre outros. Um espectro tipo *hiper* apresenta bandas de absorção Q e Soret adicionais, devido às bandas de transferência de carga entre as orbitais p do metal e orbitais π^* desocupadas da porfirina (metais de transição d^1 - d^5 como Fe^{III} , Mn^{III} , Cr^{III}) ou a partir dos elétrons π da porfirina para uma orbital d do metal de transição (metais como Sn^{II} ou Pb^{II}).

REFERÊNCIAS

BUCHLER, J. W. Static Coordination Chemistry of metalloporphyrins. In: SMITH, K. M. (Ed.). **Porphyrins and metalloporphyrins: a new edition based on the original volume by J. E. Falk**. Amsterdam: Elsevier Scientific Pub. Co., 1975. cap. 5, p.157-254. ISBN 9780444413758.

GOUTERMAN, M. Study of the Effects of Substitution on the Absorption Spectra of Porphin. **The Journal of Chemical Physics**, v. 30, n. 5, p. 1139-1161, 1959.

GOUTERMAN, M. Spectra of porphyrins. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 6, n. 0, p. 138-163, 1961.

GOUTERMAN, M. **The Porphyrins: Physical Chemistry, Part A**. In: DOLPHIN, D. (Ed.). New York: Academic Press, 1978. cap. 1-156, ISBN 9780122201028.

LONGUET-HIGGINS, H. C.; RECTOR, C. W.; PLATT, J. R. Molecular Orbital Calculations on Porphine and Tetrahydroporphine. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, n. 9, p. 1174-1181, 1950.

PLATT, J. R. Molecular Orbital Predictions of Organic Spectra. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, n. 9, p. 1168-1173, 1950.