



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

“Metaloporfirinas imobilizadas em $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ submicroesferas mesoporosas: catalisadores biomiméticos reutilizáveis para a oxidação de hidrocarbonetos”

Isaltino Alves Barbosa

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

RIBEIRÃO PRETO – SP

2016



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

“Metaloporfirinas imobilizadas em $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ submicroesferas mesoporosas: catalisadores biomiméticos reutilizáveis para a oxidação de hidrocarbonetos”

Isaltino Alves Barbosa

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

Orientadora: Prof.^aDr^a. Yassuko Iamamoto

RIBEIRÃO PRETO – SP

2016

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.

Barbosa, Isaltino Alves.

Metaloporfirinas immobilizadas em $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ submicroesferas mesoporosas: catalisadores biomiméticos reutilizáveis para a oxidação de hidrocarbonetos. Ribeirão Preto, 2016. 94 p. : il. ; 30 cm

Tese (Doutorado), apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP. Área de concentração: Química Bioinorgânica.

Orientador: Iamamoto, Yassuko.

1. Metaloporfirinas. 2. Materiais mesoporosos. 3. Catálise Biomimética. 4. Catalisadores magnéticos reutilizáveis. 5. Catálise Heterogênea.

"No meio de toda dificuldade encontra-se a oportunidade".

(Albert Einstein)

Dedico

A Minha mãe, Maria e ao meu pai Isalino (In memoriam)

Agradeço antes de tudo pela vida! Por todo apoio incondicional. Obrigado pelo suor na frente. Pelos braços cansados no final da Jornada para que nada me faltasse. Pelas noites em claro, por todas as vezes que se fizeram mais duros comigo quando estava errado, sempre tentando me mostrar o caminho certo.

Obrigado por tantas vezes que abdicaste de seus sonhos para realizar os meus, abrindo mão das suas vontades para realizar meus desejos.

Obrigado

Porque são meus pais!

Amo vocês!!!

A minha irmã Marcela

Obrigado por todos os bons momentos compartilhados, por todas as conversas, seu apoio incondicional sem esperar nada em troca simplesmente me amando e respeitando por ser seu irmão.

Obrigado por se preocupar comigo, mesmo eu brigando com você, por conta do seu zelo ou por conta dos seus conselhos. Obrigado por compartilhar a sua elegância e compostura comigo!!!

Amo você!

Agradecimentos

À **Professora Yassuko** pelos seus ensinamentos, que me acolheu no seu laboratório, por toda paciência durante as discussões do trabalho. Sem dúvidas é um exemplo de postura acadêmica a ser seguido. Agradeço, sobretudo, pela amizade.

Ao **Professor Serra** por disponibilizar os recursos do seu laboratório.

Aos amigos do laboratório de Bioinorgânica e Terras Raras: **Fabício** (obrigado por todas as festas!!! e sugestões acadêmicas!), **Lucas** (Valeu pelas discussões sobre catálise no começo de tudo!!!), **Renata** (obrigado por adoçar nossas vidas!!!), **João Ricardo** (Valeu por todas as caronas, e todos os momentos de descontração!!!), **Dani** (valeu por todos os bons momentos, muitas risadas em resíduos, na Quali, obrigado também pelas caronas!!!), **Amanda, Cinthya, Alexandre, Tamires, Jader, Leandro, Juliana, Douglas** (Valeu por todo apoio direto no começo! Obrigado por destilar DMF!!!! Foi divertido trabalhar com você!), e evidentemente o meu agradecimento em especial ao grande **Paulo Cesar (PC)**! Que sempre colaborou com o trabalho ajudando diretamente, aprendi muito com suas correções, muito obrigado!!!

Ao técnico, **Cláudio**, por auxiliar a resolver os problemas no laboratório, pelo seu bom humor e educação, muito obrigado!

Aos meus amigos e amigas, **Thais, Tadashi, Frederico e Flávia**, sem dúvidas vocês ocupam um espaço especial na minha vida! Agradeço também por perto ou longe sempre se

fazerem presentes, ignorando, muitas vezes, a minha falta de atenção com vocês! É uma honra contar com a amizade de vocês!

Aos amigos do departamento, *Bruna Possato, Camila, Francisco, Marcela, Xicó, Melina, Fernanda, Alessandra, André Riul.*

Á *CAPES* pela Bolsa concedida.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

Hidroxilação de alcanos e epoxidação de alkenos estão entre as mais relevantes reações catalisadas pelas enzimas da superfamília dos citocromos P450. Dentro desse contexto, os químicos vêm tentando entender os mecanismos dessas enzimas, que catalisam essas reações em condições amenas e frequentemente com alta seletividade. Neste sentido, metaloporfirinas e seus derivados têm sido estudados como modelos químicos do P450, uma vez que essas enzimas possuem uma Fe^{III} porfirina como grupo prostético.

Neste trabalho, estudou-se a imobilização das metaloporfirinas (MePs) em esferas de magnetita revestidas com sílica mesoporosa. Preparou-se duas classes diferentes de suportes do tipo core@shell, as quais são denominados como, catalisadores magnéticos com mesoporos alinhados (Fe_3O_4 -MA-MeP, MeP = FeP ou MnP) e mesoporos não alinhados (Fe_3O_4 -MN-MeP, MeP = FeP ou MnP). Por meio de difratometria de raios-X e espectroscopia de raios X de energia dispersiva a natureza mesoporosa do revestimento de sílica dos materiais foi confirmada. As medidas de magnetização, as microscopias eletrônica de transmissão e de varredura (MET e MEV, respectivamente), a mobilidade eletroforética (ζ potencial), o espalhamento dinâmico de luz, as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (BET/BJH) e espectroscopia de infravermelho (FTIR) também confirmaram a composição e estrutura dos materiais. Em linhas gerais, os catalisadores mantiveram a sua atividade catalítica durante nove ciclos de reuso. Além disso, os resultados de catalíticos revelaram que os materiais foram capazes de mimetizar o comportamento do citocromo P450, isto é, por meio da seletividade observada em reações catalíticas de hidroxilação do ciclo-hexano e dos excelentes resultados das reações de epoxidação do (z)-ciclo-octeno podemos inferir que os intermediárias de alta valência $Fe^{IV}(O)P^{*+}$ ou $Mn^V(O)P$ são as espécies responsáveis pelo processo de oxidação dos hidrocarbonetos.

ABSTRACT

Alkane hydroxylation and alkene epoxidation are the most important reactions catalyzed by cytochrome P450 enzymes. In this context, chemists have been trying to understand the mechanism of action of these enzymes, which catalyzed such reactions under mild conditions and frequently with high selectivity. Thus, metalloporphyrin derivatives have been often studied as models for cytochrome P450 enzymes, since the latter have as iron (III) porphyrin as the prosthetic group.

In this work, we studied the immobilization of the metalloporphyrins (MeP) in mesoporous silica coating magnetite spheres. In this sense, we prepared two different classes of core@shell supports, which comprise aligned ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AM-MeP}$, MeP = FeP or MnP.) and non-aligned ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NM-MeP}$, MeP = FeP or MnP) mesoporous magnetic structures. X-ray diffractometry and energy dispersive X-ray spectroscopy confirmed the mesoporous nature of the silica shell of the materials. Magnetization measurements, scanning and transmission electron microscopies (SEM/TEM), electrophoretic mobility (ζ -potential), and infrared spectroscopy (FTIR) also confirm the composition and structure of the materials. The catalysts maintained their catalytic activity during nine reaction cycles towards hydrocarbon oxidation processes. The catalysis results revealed a biomimetic pattern of cytochrome P450-type enzymes, thus confirming that the prepared materials are can effectively mimic the activity of such groups, in others words, the selective hydrocarbon hydroxylation and excellent epoxidation performance suggests that the high-valence metal-oxo intermediate ($\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^{*+}$ or $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$) must be the main catalytic species involved in this system

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Exemplo de reações catalisadas pelo citocromo P450.....	18
Figura 2.	Ciclo catalítico proposto para o citocromo P450.....	19
Figura 3.	Espectro de UV/Vis do CYP119 e do composto.....	21
Figura 4.	Mecanismo de recombinação de oxigênio (<i>oxygen rebound</i>). Gaiola do radical (<i>radical cage</i>) representado em colchetes.....	22
Figura 5.	Ferro(III)protoporfirina IX – Grupo prostético do Citocromo P450.....	23
Figura 6.	Processo de epoxidação do norborneno pelo intermediário ferro(IV)-oxo porfirina π cátion.....	24
Figura 7.	Formação do intermediário: $O=Mn^V TM-4-PyP$	25
Figura 8.	As diferentes gerações de metaloporfirinas.....	26
Figura 9.	Esquema de formação da estrutura de sílica mesoporosa mediada por agente de direcionador de estrutura.....	27
Figura 10.	Classificação da IUPAC dos materiais de acordo com diâmetro de poro.....	28
Figura 11.	Morfologias de diferentes compósitos magnéticos.....	32
Figura 12.	Estrutura cristalina da agnetita.....	33
Figura 13.	Representação esquemática do mecanismo de formação da magnetita por meio do método solvotérmico.....	35
Figura 14.	Mecanismo de reação de hidrólise e condensação de precursores de sílica com catalisadores básicos.....	38
Figura 15.	Esquema de síntese de materiais mesoporosos do tipo core@shell magnético.....	39
Figura 16.	Representação da síntese do monômero precursor.....	45

Figura 17	(a) Micrografia de varredura eletrônica da Fe ₃ O ₄ ; (b) Micrografia de Transmissão eletrônica.....	54
Figura 18.	Difratograma da magnetita com ângulos de incidência 2θ entre 20° e 80°.....	55
Figura 19.	Difratogramas dos materiais: Fe ₃ O ₄ -AM-MeP e Fe ₃ O ₄ -MN-MeP (MeP = FeP ou MnP): (a) com ângulos de incidência 2θ entre 20° e 80°; (b) com ângulos de incidência 2θ entre 1° e 10°.....	56
Figura 20.	Imagem de MEV do material Fe ₃ O ₄ -MA-MeP.....	57
Figura 21.	Imagem de MEV do material Fe ₃ O ₄ -MN-MeP.....	58
Figura 22.	Análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão: (a) Imagem de MET do Fe ₃ O ₄ - MA-MeP material; (b) Linha laranja passando do centro até a extremidade da partícula; (c) Espectro de EDX associado com MET do Fe ₃ O ₄ -AM-MeP catalisador, registrando a intensidade.....	59
Figura 23.	Análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão: (a) Imagem de MET do Fe ₃ O ₄ - MN-MeP material; (b) Linha laranja passando do centro até a extremidade da partícula; (c) Espectro de EDX associado com MET do Fe ₃ O ₄ - MN-MeP catalisador, registrando a intensidade do sinal de Si e Fe referente à linha laranja, isto é, determinação qualitativa da composição da amostra do centro da partícula até a extremidade.....	60
Figura 24.	Espectros de FT-IR dos materiais, Fe ₃ O ₄ -AM e Fe ₃ O ₄ -NM após a extração do CTAB (Inserido: Espectro de FT-IR do material com CTAB).....	61
Figura 25.	Isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores: (a) Fe ₃ O ₄ -MA e (b) Fe ₃ O ₄ -NM. (Inserido: distribuição de diâmetro de poros).....	63
Figura 26.	Tipos de histerese.....	63
Figura 27.	Perfis de potencial z vs. pH para os materiais: (a) Fe ₃ O ₄ -AM-FeP e Fe ₃ O ₄ -MN-FeP, (b) Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ -MN, Fe ₃ O ₄ -AM.....	65
Figura 28.	Distribuição de tamanhos do diâmetro hidrodinâmico dos materiais: (a) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ ; (b) Fe ₃ O ₄ -MA-MeP ; (c) Fe ₃ O ₄ -MA-MeP (MeP = FeP ou MnP).....	66

Figura 29.	Curvas de magnetização.....	68
Figura 30.	Tempo de estabilização das reações de epoxidação do (z)-ciclooctene com os catalisadores: (a) Fe ₃ O ₄ -MN-FeP, Fe ₃ O ₄ -MA-FeP, (b) Fe ₃ O ₄ -MN-MnP, (c) Fe ₃ O ₄ -MN-(MnTMPyP).....	72
Figura 31.	Reuso dos catalisadores em reações de oxidação do (Z)-ciclooctene com PhIO para os compósitos magnéticos contendo (a) FeP, (b) MnP, and (c) MnTMPyP.....	75
Figura 32.	Mecanismo de oxidação do ciclo-hexano por metaloporfirinas usando PhIO.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Representação da distribuição de Momentos Magnéticos de Spin para os íons Fe^{3+} e Fe^{2+} em uma cela unitária de Fe_3O_4	34
Tabela 2.	Propriedades texturais dos compósitos magnéticos.....	62
Tabela 3.	Razão de imobilização das MePs nos compósitos magnéticos determinados por meio de espectrometria de UV-Vis.....	69
Tabela 4.	Estudo catalítico de epoxidação do (Z)-ciclo-octeno.....	71
Tabela 5.	Oxidação do ciclo-hexano catalisada por FeP and MnP em meio homogêneo e heterogêneo usando como oxidante o PhIO (24 horas de reação).....	80
Tabela 6.	Oxidação do ciclo-hexano catalisada por MnTMPyP em meio homogêneo e heterogêneo usando PhIO como doador de oxigênio.....	82
Tabela 7.	Oxidação do ciclo-hexano catalisada por FeP e MnP em meio heterogêneo usando PhIO como doador de oxigênio com a mistura, tolueno:etanol (1:1) como solvente da reação.....	83

LISTA DE ABREVIATURAS

MeP	Metaloporfirina
FeP	Ferroporfirina
MnP	Manganêsporfirina
MnTMPyP	5,10,15,20-tetrakis-(N-metil-4- piridil) porfirina manganês(III)
FeTFPP	5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)porfirina ferro(III)
MnTFPP	5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)porfirina manganês (III)
PhIO	Iodosilbenzeno
ACN	Acetonitrila
DCE	Dicloroetano
DCM	Diclorometano
APTES	(3-aminopropil)trietoxisilano
DMF	N,N-dimetilformamida
Fe₃O₄-MA	Material magnético com mesoporos alinhados
Fe₃O₄-MN	Material magnético com mesoporos desalinhados
Fe₃O₄-SM-MeP	Material magnético com a metaloporfirina imobilizada na superfície dos mesoporos.
Col	Ciclo-hexanol
Cona	Ciclo-hexanona
Cóxido	cis-Ciclooctenóxido
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
TEOS	tetraetilortosilicato

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
1.2. Mecanismo da recombinação de oxigênio.....	18
1.3. Compostos modelo do citocromo P450.....	21
1.4 Metaloporfirinas imobilizadas em materiais mesoporosos ordenados e compósitos.....	22
1.5. Compósitos magnéticos mesoporosos.....	27
1.6. Magnetita (Fe ₃ O ₄).....	31
1.6.1. Estrutura da magnetita.....	32
1.6.2 Métodos de síntese da magnetita.....	34
1.6.3 Síntese de compósitos com nanoesferas de magnetita recobertas com sílica.....	36
1.6.4 Síntese de nanoesferas de magnetita recobertas com mesoporos de sílica alinhados e desalinhados.....	38
2. OBJETIVOS.....	41
3. SEÇÃO EXPERIMENTAL.....	42
3.1. Reagentes e solventes.....	42
3.2. Síntese dos compósitos Fe ₃ O ₄ -MA-MeP e Fe ₃ O ₄ -MN-MeP.....	43
3.2.1 Preparação da magnetita (Fe ₃ O ₄).....	43
3.2.2 Revestimento das partículas de magnetita com camada de sílica amorfa (Fe ₃ O ₄ @nSiO ₂).....	43
3.2.3 Etapas de síntese dos catalisadores.....	44
3.2.3.1 Monômero precursor.....	44
3.2.3.2 Revestimento do material Fe ₃ O ₄ @nSiO ₂ com camada mesoporosa de sílica e ligação do monômero precursor para obtenção dos catalisadores: Fe ₃ O ₄ -MA-MeP e Fe ₃ O ₄ -MN-MeP.....	45
3.2.3.3 Síntese dos Fe ₃ O ₄ -NM-MnP e Fe ₃ O ₄ -NM-FeP compósitos....	46
3.2.3.4 Síntese dos materiais de controle contendo as MePs somente na superfície dos compósitos: Fe ₃ O ₄ -SM-FeP e Fe ₃ O ₄ -SM-MnP.....	47

3.2.3.5 Síntese dos materiais com imobilização das MePs por meio de interação eletrostática: Fe ₃ O ₄ -MA-MnTMPyP e Fe ₃ O ₄ -MN-MnTMPyP.....	47
3.2.3.6 Determinação do Loading de MeP imobilizada nos compósitos magnéticos.....	48
3.3. Caracterização dos materiais Fe ₃ O ₄ -MA-MeP e Fe ₃ O ₄ -NM-MeP.....	48
3.3.1 Difractometria de raios-X.....	48
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	49
3.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão e Energia dispersiva de raios-X (EDS).....	49
3.3.4 Isoterma de Adsorção-Dessorção de N ₂	50
3.3.5 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM).....	50
3.3.6 Medidas de potencial zeta (ζ)	50
3.4 Catálise.....	51
3.4.1 Estudo de epoxidação do (Z)-ciclo-octeno.....	51
3.4.1.1 Estudo de reuso dos catalisadores.....	51
3.4.2 Estudo de hidroxilação do Ciclo-hexano.....	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.1 Síntese da magnetita (Fe ₃ O ₄).....	53
4.2 Difractometria de raios – X dos materiais: Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ -MA-MeP e Fe ₃ O ₄ -MN –MeP.....	54
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos materiais: Fe ₃ O ₄ -MA-MeP e Fe ₃ O ₄ -MN-MeP.....	57
4.4 Microscopia Transmissão Eletrônica (MET) acoplada a EDX dos materiais: Fe ₃ O ₄ -MA-MeP e Fe ₃ O ₄ -MN-MeP.....	58
4.5 Espectroscopia de Infravermelho dos compósitos, Fe ₃ O ₄ -AM e Fe ₃ O ₄ -NM após a extração do CTAB.....	61
4.6 Isoterma de Adsorção-Dessorção de N ₂	62
4.7 Análise de Potencial Zeta (ζ).....	65
4.8 Espalhamento dinâmico de luz (DLS).....	66
4.9 Magnetometria de amostra vibrante (VSM) dos materiais: Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ -MA-MeP e Fe ₃ O ₄ -MN -MeP.....	67

4.10 Determinação da razão de imobilização de metaloporfirinas nos compósitos magnéticos.....	69
4.11 Resultados catalíticos.....	70
4.11.1 Desempenho catalítico dos compósitos: Fe ₃ O ₄ -MA-MnP, Fe ₃ O ₄ -MN-MnP, Fe ₃ O ₄ -MA-FeP, Fe ₃ O ₄ -MN-FeP na oxidação do (Z)-ciclo-octeno.....	70
4.11.2 Estudo do potencial de reuso dos catalisadores: Fe ₃ O ₄ -MA-MnP, Fe ₃ O ₄ -MN-MnP, Fe ₃ O ₄ -MA-FeP, Fe ₃ O ₄ -MN-FeP na oxidação do (Z)-ciclo-octeno.....	74
4.11.3 Estudo da seletividade dos catalisadores: Fe ₃ O ₄ -MA-MnP, Fe ₃ O ₄ -MN-MnP, Fe ₃ O ₄ -MA-FeP, Fe ₃ O ₄ -MN-FeP na oxidação do ciclo-hexano....	77
5. CONCLUSÃO.....	85
6. REFERÊNCIAS.....	87
7. ARTIGOS PUBLICADOS NO PERÍODO.....	93

1. INTRODUÇÃO

1.1. Citocromo P450

A superfamília de enzimas, citocromo P450 (P450) constitui um dos sistemas mais versáteis de enzimas existentes em diferentes formas de vida: animais, plantas, fungos e bactérias [1-3]. Essas enzimas catalisam a inserção de um átomo de oxigênio a uma grande variedade de substratos orgânicos, através do uso de oxigênio molecular (O_2), sendo o outro átomo de oxigênio reduzido à água, utilizando dois elétrons fornecidos pelo NAD(P)H via proteína redutase (Figura 1). Como somente um dos dois átomos de oxigênio, inicialmente presente no O_2 , é transferido ao substrato, os citocromos P450 são chamados de monooxigenases [2]. O sistema P450 é capaz de catalisar mais de 21 tipos distintos de reações [3], entre estas reações incluem: a hidroxilação de ligações inertes de alcanos, epoxidação de alcenos, oxidação de compostos aromáticos, e oxidação de heteroátomos (Figura 1).

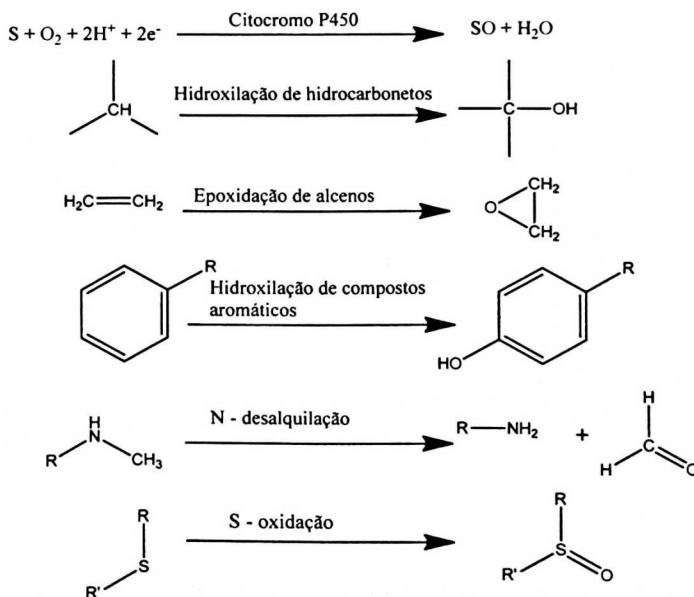


Figura 1. Exemplo de reações catalisadas pelo citocromo P450.

É preciso destacar também que o P450 é responsável por alguns processos importantes como: (i) catalisar as etapas de oxidação envolvidas na biossíntese e biodegradação de compostos endógenos como esteróides, ácidos graxos ou prostaglandinas, tornando a oxidação altamente régiosseletiva e estereosseletiva; (ii) participar no metabolismo de compostos exógenos como fármacos, pesticidas, anestésicos e solventes [3].

O mecanismo de consenso para as reações de oxidação catalisadas pelo P450 encontra-se descrito na Figura 2 [1, 2, 4]. Na etapa inicial do ciclo, o sítio ativo da enzima apresenta Fe^{III} hexacoordenado, o qual contém, além do resíduo de cisteína, uma molécula de H_2O que preenche a esfera de coordenação do metal (espécie A, Figura 2).

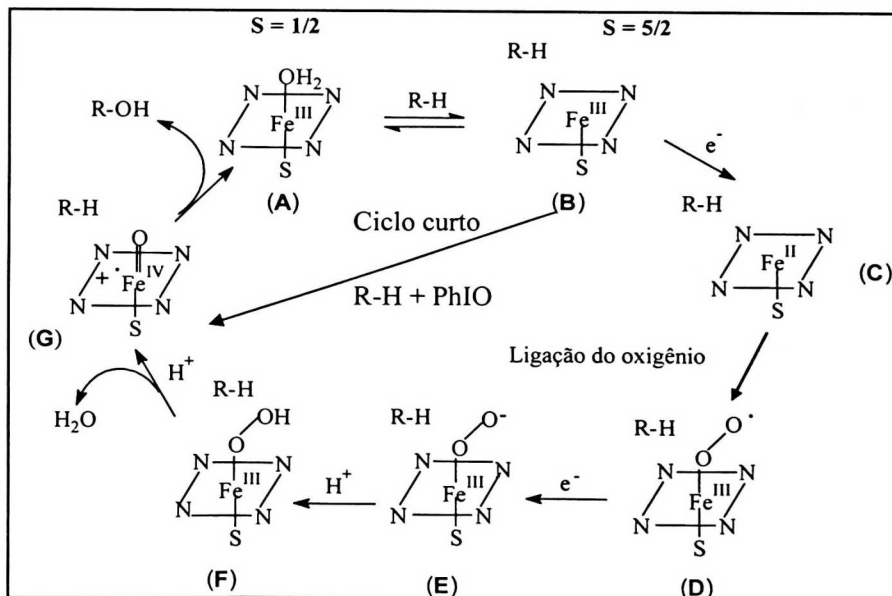


Figura 2. Ciclo catalítico proposto para o citocromo P450. Adaptado de: De MONTELLANO [4].

Com a presença do substrato no sítio catalítico, a molécula de água é liberada da Fe^{III} porfirina formando um complexo Fe^{III} de alto spin pentacoordenado (espécie B, Figura 2), que

em seguida é reduzido ao correspondente complexo de Fe^{II} (espécie C, Figura 2), possibilitando a ligação do O_2 para formar o intermediário D (Figura 2). A etapa seguinte consiste de outra transferência eletrônica resultando na formação do correspondente superóxido (E, Figura 2), o qual é protonado levando à formação do intermediário Fe^{III} -hidroperóxido (F, Figura 2). A entrada de um novo H^+ permite a protonação do átomo de oxigênio distal, com a formação de água que é um melhor grupo de saída se comparado ao ligante OH^- . A clivagem heterolítica da ligação O-O deste intermediário leva à formação da espécie ferro-oxo de alta valência [$\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^+$], também chamado de composto I, similar ao composto I da peroxidase da raiz forte (*horseradish peroxidase*), (G, Figura 2). A espécie ativa [$\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^+$] é capaz de transferir um átomo de oxigênio ao substrato, os produtos oxigenados são liberados com a regeneração do estado inicial do sítio ativo da enzima [1].

Vale ressaltar que apesar do composto I ter sido proposto como intermediário em reações catalisadas pelo P450 durante várias décadas, esse intermediário foi isolado e caracterizado recentemente por Green *et al.* [5]. O intermediário [$\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^+$] foi detectado reagindo o CYP 119, uma variedade da família do P450, com ácido meta-cloroperbenzóico (*m*-CPBA), com aproximadamente 75% de rendimento em 35 ms, depois da mistura, por espectroscopia UV/Vis (Figura 3). Além disso, os autores observaram que o espectro de Mössbauer obtido para a espécie P450-I era semelhante ao espectro do composto I da cloroperoxidase.

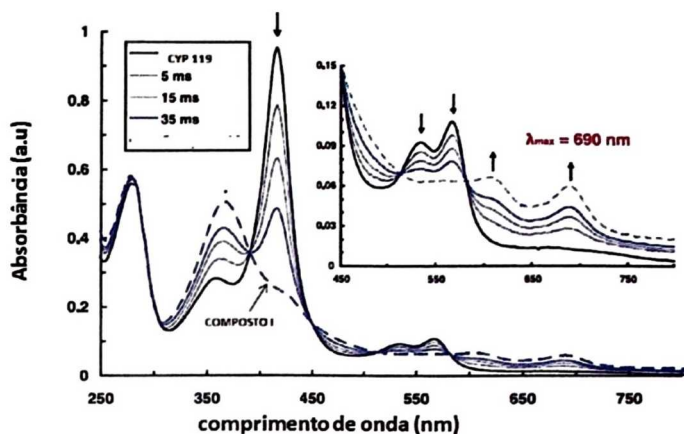


Figura 3. Espectro de UV/Vis do CYP119 e do composto I [5].

Por último, é preciso enfatizar que embora o ciclo catalítico descrito na Figura 2 geralmente represente o “turnover” fisiológico do P450, doadores de oxigênio como idosilarenos (ArIO) podem reagir com o P450 (espécies A e B, Figura 2), por meio de um ciclo curto de reação, que produz diretamente a espécie oxidante G sem a utilização de equivalentes redutores ou oxigênio molecular [6].

1.2. Mecanismo da recombinação de oxigênio

O mecanismo geralmente aceito para hidroxilação de hidrocarbonetos saturados é denominado mecanismo da recombinação do oxigênio (*oxygen rebound*), inicialmente proposto por Groves e McClusky [7]. Este mecanismo se inicia pela abstração de um átomo de hidrogênio do hidrocarboneto (R-H) pelo intermediário ativo $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^+$, formando um radical alquil ($\text{R}\cdot$), seguida pela rápida transferência da hidroxila ligada ao ferro para o $\text{R}\cdot$, este processo ocorre num sistema denominado gaiola do radical (*radical cage*), Figura 4. Vale destacar que este mecanismo é consistente com a estereo e regioquímica dos produtos

observados nas reações de oxidação do norborneno, biciclo[3.1.0]hexano e biciclo[4.1.0]heptano [4, 8, 9].

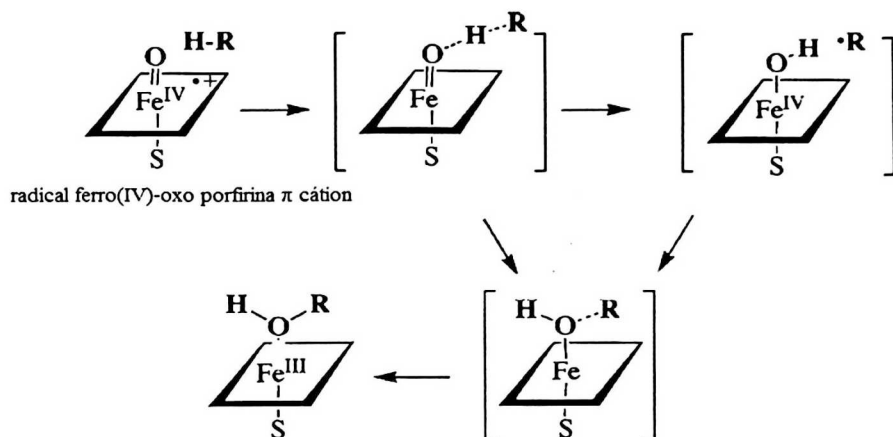


Figura 4. Mecanismo de recombinação de oxigênio (*oxygen rebound*). Gaiola do radical (*radical cage*) representado em colchetes, adaptado de Groves [6].

Embora o mecanismo de recombinação de oxigênio seja o mais aceito para hidroxilação de hidrocarbonetos mediada pelo P450, Newcomb *et al.* [10] têm proposto a participação de um outro intermediário, o Fe^{III} -hidroperóxido (composto 0), que corresponde ao composto **F** da Figura 2, como espécie oxidante ativa em adição ao oxidante ativo $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^+$ (composto I).

1.3. Compostos modelo do citocromo P450

Apesar do P450 ser capaz de catalisar uma ampla variedade de reações de oxidação, o uso deste sistema enzimático em estudos oxidação de substratos orgânicos apresenta algumas dificuldades, tais como: necessidade de purificação da enzima, o isolamento de cofatores e ainda problemas com a possível desnaturação da enzima [1, 3]. Neste contexto,

durante as últimas três décadas diversas metaloporfirinas (MePs) têm sido desenvolvidas com o objetivo de mimetizar heme-enzimas, ou seja, reproduzir a atividade catalítica do centro ativo do P450, cujo grupo prostético é a Fe(III)protoporfirina IX, (Figura 5) usando doadores de oxigênio simples, relevante para o desenvolvimento de oxidações seletivas para aplicações nos estudos de metabolismo compostos orgânicos [6, 8, 9].

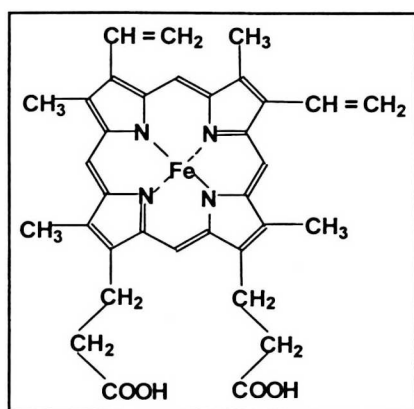


Figura 5. Ferro(III)protoporfirina IX – Grupo prostético do citocromo P450.

Em 1978, Groves *et al.* [11,12] usando iodosilbenzeno (PhIO) como doador de oxigênio, e a porfirina sintética cloreto de 5, 10, 15, 20-tetrafenilporfirina Ferro(III), Fe(TPP)Cl, mimetizou o comportamento catalítico do P450 nas reações de epoxidação de alcenos e hidroxilação de alcanos. Posteriormente, Groves *et al.* [13] isolaram e caracterizaram a espécie ativa oxidante, um radical ferro(IV)-oxo porfirina π cátion (Figura 6), um metal-oxo complexo de alta valência. Este composto foi preparado pela oxidação do Fe(TMP)Cl com *m*-CPBA em diclorometano e metanol. Groves *et al.*[13] também prepararam o radical ferro(IV)-oxo porfirina π cátion com excesso de H₂¹⁸O, e observaram que subsequente a reação de oxidação do substrato diagnostico, o norborneno, 99% do ¹⁸O

foi incorporado no produto de epoxidação (Figura 6). Os autores concluíram, portanto, que o composto I pode facilmente trocar o seu átomo de oxigênio com H₂O e também confirmaram que a espécie intermediária ferro(IV)-oxo porfirina π cátion é a responsável pelo passo de transferência de oxigênio.

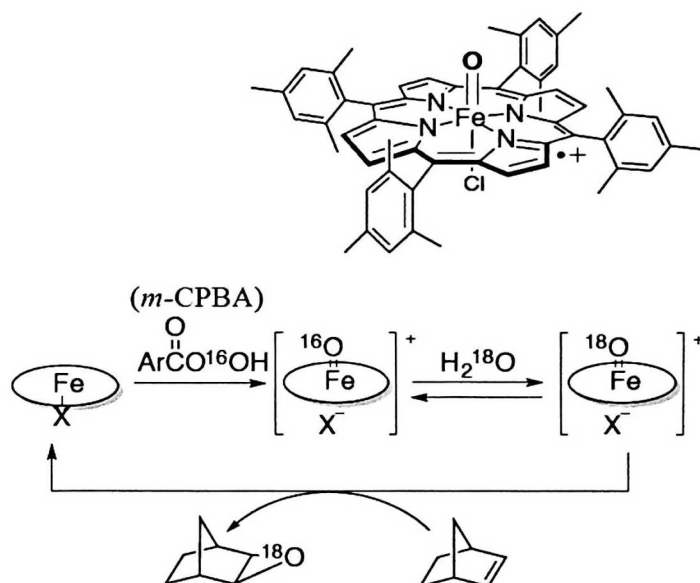


Figura 6. Processo de epoxidação do norborneno pelo intermediário ferro(IV)-oxo porfirina π cátion [14].

Além dos estudos em reações de oxidação de compostos orgânicos com Fe(TPP)Cl como modelo do P450, também foram realizados estudos com a Mn(TPP)Cl porfirina. Neste sentido, observou-se que a Mn(TPP)Cl comparada com Fe(TPP)Cl apresentava melhores rendimentos em reações de hidroxilação e epoxidação de hidrocarbonetos [15], no caso das MnPs a espécie oxidante ativa foi atribuída ao intermediário Mn^V(O)P, oxo-complexo de alta valência, desempenhando o mesmo papel do ferro^{IV}-oxo porfirina π cátion (Fe^{IV}(O)P⁺).

Embora a espécie $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$ tenha sido proposto como intermediário para as reações de oxidação hidrocarbonetos, o seu isolamento e caracterização foi um desafio devido à sua elevada reatividade e, conseqüentemente, curto tempo de vida. A primeira detecção direta da espécie intermediária $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$ foi reportada em 1997 [16]. Este intermediário foi preparado por meio da reação da $\text{Mn}(\text{T-4-MPyP})$ em solução aquosa com vários oxidantes ($m\text{-CPBA}$, HSO_5^- e ClO^-). Neste sentido, verificou-se a formação da espécie $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{T-4-MPyP}$ 30 ms após a mistura de $\text{Mn}(\text{T-4-MPyP})$ com $m\text{-CPBA}$, em meio aquoso. Observou-se também que a espécie decai lentamente ($k=5,7 \text{ s}^{-1}$) levando à formação da espécie menos reativa $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{O})\text{T-4-MPyP}$. Por outro lado, na presença de presença de H_2^{18}O , observou-se que em reações de epoxidação o produto formado apresentava 35% de ^{18}O , consistente com a elevada reatividade do intermediário $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$ [16].

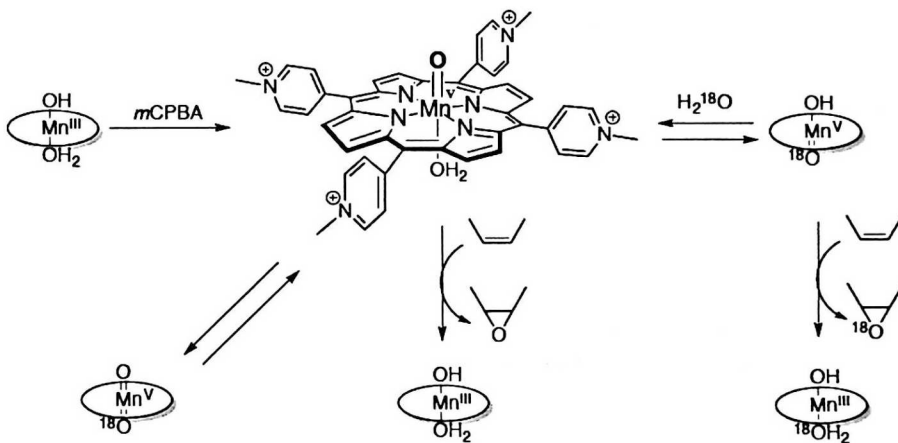


Figura 7. Formação do intermediário: $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{T-4-MPyP}$ [14].

Além das porfirinas tetra-aril substituídas, por exemplo, $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$ (Figura 8), catalisadores denominados como de 1ª geração, a síntese de novas porfirinas foram realizadas

com a introdução de substituintes volumosos e/ou eletronegativos nas posições *meso*aril, catalisadores de 2ª geração [7] (Figura 8) e β -pirrólicas, catalisadores de 3ª geração [8] (Figura 8) do anel porfirínico. Isso faz com que os anéis porfirínicos se tornem mais estáveis à oxidação e se tornem menos susceptíveis aos ataques eletrofilicos de agentes oxidantes, aumentando o tempo de vida do catalisador.

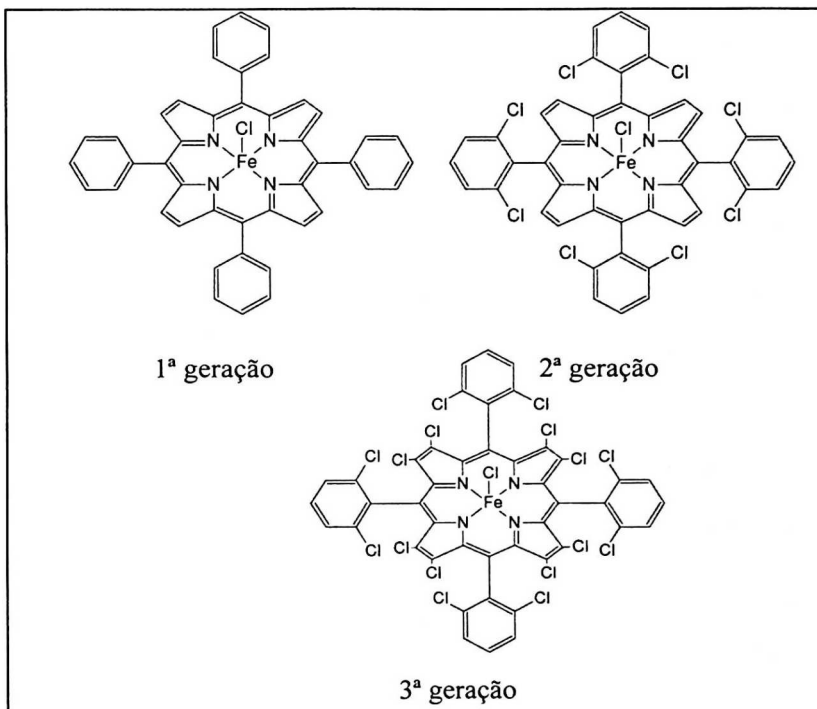


Figura 8. As diferentes gerações de metaloporfirinas.

Contudo, um problema a ser considerado principalmente quanto às aplicações das MePs é a reutilização destes catalisadores. Uma das estratégias usadas para superar essa limitação é imobilizar metaloporfirinas em matrizes inorgânicas. Isso porque a imobilização faz com que o catalisador seja mais facilmente removido do meio reacional permitindo sua reutilização. Além disso, a variedade de MePs, imobilizadas em matrizes sólidas e as

diferentes formas de interação suporte-catalisador, bem como das condições em que o catalisador é usado, favorecem um controle da reatividade e seletividade do catalisador através do microambiente criado [9, 10].

1.4. Metaloporfirinas imobilizadas em materiais mesoporosos ordenados e compósitos

A síntese de materiais mesoporosos ordenados introduziu novas oportunidades para a imobilização de MePs durante os últimos anos [17]. Isso se deve às propriedades interessantes que estes materiais apresentam, por exemplo, tamanhos de poros monodispersos e ajustáveis em uma matriz inerte, com uma superfície que pode ser facilmente modificada, além da reprodutibilidade do processo de síntese [18].

Os materiais mesoporosos são preparados através do processo sol-gel [19], com um diferencial que é a utilização de agentes direcionadores, que são responsáveis pela arquitetura do esqueleto inorgânico [19]. Esses agentes são em geral moléculas volumosas contendo cabeças polares e caudas apolares. Assim, quando adicionadas em água, formam micelas, em torno das quais ocorre a condensação do precursor inorgânico para formação da estrutura mesoporosa. Finalmente, o direcionador é removido através de calcinação ou por extração em Soxhlet (Figura 9).

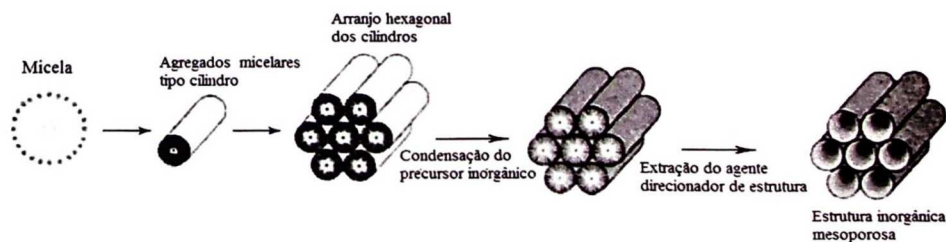


Figura 9. Esquema de formação da estrutura de sílica mesoporosa mediada por agente de direcionador de estrutura. Adaptado de: Beck *et al.* [20].

Neste contexto o nosso grupo tem estudado a imobilização de MePs em sílica mesoporosa ordenada: MCM-41 (Mobil Composition of Matter N° 41). Lovo *et al.* [21] imobilizou MePs por meio interação eletrostática em zeólitas e MCM-41 [22]. Observou-se neste estudo que devido ao maior diâmetro de poros da MCM-41 em relação à zeólitas, materiais microporosos, isto é, com diâmetro de poro menor que 2 nm (Figura 10), um melhor desempenho catalítico em reações de oxidação de hidrocarbonetos.

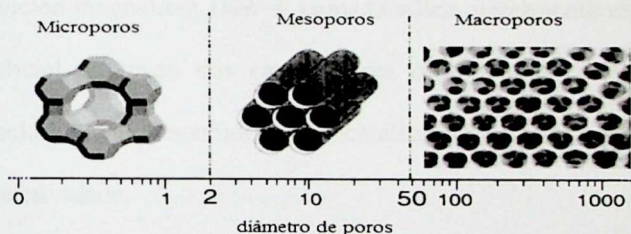


Figura 10. Classificação da IUPAC dos materiais de acordo com diâmetro de poro. Adaptado de: Taguchi e Schüth [23].

É preciso destacar também que o grupo reportou a imobilização por meio de ligação covalente de [Fe(TPFPP)] e [Mn(TPFPP)] em sílica hexagonal mesoporosa (SHM). Observou-se neste estudo um aumento na seletividade das MnPs quando imobilizadas dentro dos mesoporos da SHM [24].

Recentemente, Haug *et al.* [25] imobilizou a [Fe(TPFPP)] metaloporfirina em óxido de zinco. Os autores verificaram um excelente desempenho catalítico na oxidação do ciclohexano com oxigênio molecular e destacam a participação do intermediário catalítico ferro^{IV}-oxo porfirina π cátion ($\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^+$) no desencadeamento de processos oxidativos radiculares com a participação do oxigênio. Haug *et al.* [25] enfatizam o caráter ambientalmente adequado do catalisador, isto é, o catalisador pode ser usado em vários ciclos catalíticos, além

de promover a rápida oxidação do ciclo-hexano. Neste sentido, Guo *et al.* [26] enfatizam que devido a possibilidade de aplicação industrial destes sistemas, a imobilização de MePs em matrizes sólidas e aplicação destes catalisadores em oxidações aeróbicas é um campo de pesquisa promissor.

Por outro lado, muitos estudos também tem destacado o uso de compósitos magnéticos como suporte para MePs devido a fácil separação do catalisador do meio reacional [27-30]. Por exemplo, Liu *et al.* [31] estudou a imobilização de carboxi metaloporfirinas em microesferas magnéticas recobertas com sílica em compósitos do tipo core@shell (*core* = núcleo magnético; *shell* = camada sílica, geralmente amorfa). Os autores observaram um potencial de reuso dos catalisadores de até cinco ciclos em reações de hidroxilação do ciclo-hexano, contudo, os catalisadores com MnPs imobilizadas apresentaram baixa seletividade.

Em um estudo complementar, Liu *et al.* [32] avaliou o efeito da a concentração das partículas magnéticas, isto é catalisadores com diferentes valores de magnetização. Neste contexto, os autores sintetizaram catalisadores magnéticos, com metaloporfirinas de cobalto, manganês e ferro carboxi substituídas. A principal conclusão desse estudo foi que sob campo geomagnético (5×10^{-5} T), existe uma relação entre as magnetizações saturação dos catalisadores magnéticos e as capacidades catalíticas das MePs, isto é, os autores discutem que existe uma tendência do aumento no rendimento catalítico das reações de hidroxilação do ciclo-hexano com PhIO para os catalisadores com FePs imobilizadas e com maior concentração de partículas magnéticas. No entanto, os autores não discutem a influência da área superficial dos catalisadores em relação ao desempenho catalítico dos materiais.

Fu *et al.* [33] aponta a necessidade do alterar o microambiente em que as MePs são imobilizadas em compósitos magnéticos. Neste sentido os autores reportaram a síntese de microesferas magnéticas recobertas com polímero à base de estireno e divinilbenzeno,

visando aumentar a hidrofobicidade do catalisador. Neste sentido, MnPs com grupos substituintes acrilatos foram imobilizadas na superfície das microesferas funcionalizadas. Os autores observaram resultados catalíticos promissores, isto é, bom rendimento em reações de hidroxilação do ciclo-hexano usando como oxidante oxigênio molecular, além de um bom potencial de reuso dos catalisadores, isto é, os catalisadores foram usado com eficiência em até cinco ciclos.

Ucoski *et al.* [34] avaliaram a atividade catalítica de MePs catiônicas imobilizadas por meio de interação eletrostática em core@shell nanoesferas de magnetita/sílica. Os autores obtiveram bons rendimentos catalíticos em reações de oxidação do cis-cicloocteno e ciclohexeno usando PhIO como doador de oxigênio.

Santos *et al.* [35] reportaram a imobilização por ligação covalente do cloreto de 5,10,15,20-tetraquis(pentafluorofenil)porfirinaferro(III) (FeTFPP), sobre nanoesferas de maguemita cobertas com sílica aminofuncionalizada. Os autores constataram que os catalisadores tipo core@shell com FeTFPP apresentaram uma excelente seletividade em reações de catálise com a simazina (um herbicida).

Recentemente, nosso grupo relatou a síntese do compósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@\text{MCM-41}$ (similar ao compósito descrito na Figura 11 C) com a imobilização covalente do cloreto de 5,10,15,20-tetraquis(pentafluorofenil)porfirina manganês(III) (MnTFPP) [36]. A principal conclusão deste estudo foi que o uso de mesitileno durante o processo de síntese do compósito, proporciona a expansão dos mesoporos do compósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@\text{MCM-41}$, e consequentemente, melhora os resultados catalíticos de reações de epoxidação e hidroxilação de hidrocarbonetos.

Neste contexto, o presente trabalho discute aspectos importantes envolvendo a funcionalização com metaloporfirinas em compósitos magnéticos mesoporosos, tais como: (i) estudo de MePs imobilizadas dentro e fora de mesoporos de sílica; (ii) mudança na

organização dos mesoporos de sílica, isto é, com mesoporos ordenados alinhados e mesoporos desalinhados (com menor grau de organização) (iii) potencial de reuso e recuperação dos catalisadores, assim como, o estudo do caráter biomimético dos materiais core@shell mesoporoso magnético com MePs imobilizadas por meio de ligação covalente e interação eletrostática.

1.5. Compósitos magnéticos mesoporosos

Recentemente inúmeros autores tem reportado a síntese de compósitos magnéticos mesoporosos com diferentes morfologias, estruturas e tamanho de partículas magnéticas [27-30, 37, 38]. Resumidamente, de acordo com Liu *et al.* [28] estes materiais podem ser categorizados em quatro tipos: partículas magnéticas monodispersas incorporadas em nanoesferas mesoporosas de sílica (Figura 11A); microesferas que encapsulam os núcleos magnéticos com mesoporos perpendicularmente alinhados (ou desalinhados) ao núcleo magnético (Figura 10B); materiais ordenados mesoporosos carregados com partículas magnéticas dentro dos canais porosos ou dispersas nas paredes dos mesoporos (Figura 11C); materiais do tipo “*rattle-type*”, esferas ocas mesoporosas de sílica, com espaços intersticiais entre a camada de sílica e o núcleo magnético, ou seja, nanopartículas magnéticas móveis encapsuladas em esferas ocas de sílica mesoporosa. (Figura 11D).

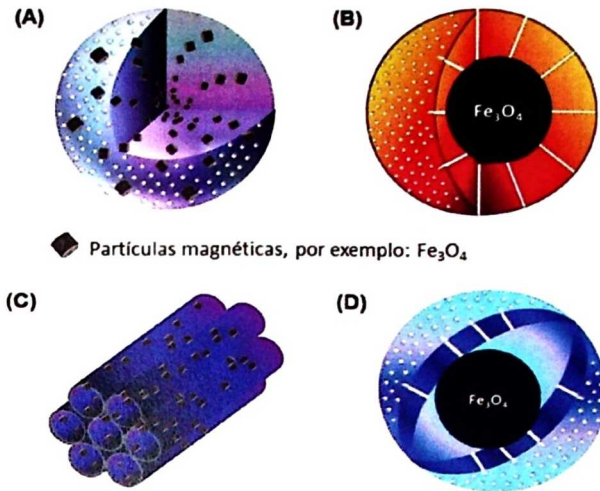


Figura 11. Morfologias de diferentes compósitos magnéticos adaptado de Liu *et al.* [28]: A) esferas de sílica mesoporosa com partículas magnéticas monodispersas, B) microesferas com núcleo magnético recoberto com camada mesoporosa de sílica, C) materiais ordenados com partículas magnéticas no interior dos canais porosos ou nas paredes dos mesoporos, e D) do tipo “rattle-type” esferas magnéticas ocas mesoporosas.

1.6. Magnetita (Fe_3O_4)

1.6.1. Estrutura da magnetita

A magnetita tem uma estrutura tipo espinélio inverso, AB_2O_4 , em que os íons O^{2-} formam um arranjo cúbico denso de face centrada, gerando dois tipos de sítios de coordenação, o primeiro, tetraédrico (T) formado por quatro íons oxigênio, e o segundo, octaédrico [O], formado por seis íons de oxigênio (Figura 10) [39, 40]. Uma vez que os íons Fe^{2+} são maiores que íons de Fe^{3+} ($r_{\text{Fe}^{2+}} = 0,83 \text{ \AA}$; $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0,67 \text{ \AA}$) [41, 42], os íons de Fe^{2+} apresentam preferência pela ocupação de posições intersticiais octaédricas. Assim, nos sítios tetraédricos posicionam-se os íons férricos (Fe^{3+}) e nos interstícios octaédricos posicionam-se iguais números de íons Fe^{3+} e Fe^{2+} , designando-se neste caso a estrutura por espinélio inversa [39-

43] (Figura 12). Esta disposição resulta em 24 átomos de Fe (16 íons Fe^{3+} e 8 íons Fe^{2+}), representada pela fórmula molecular $\{(8 \text{ Fe}^{3+})_{\text{T}}[(8 \text{ Fe}^{2+})[(8 \text{ Fe}^{3+})]_{\text{O}}\text{O}_{32}\}$, organizando-se em 8 fórmulas moleculares, obtendo-se a célula unitária da magnetita [40].

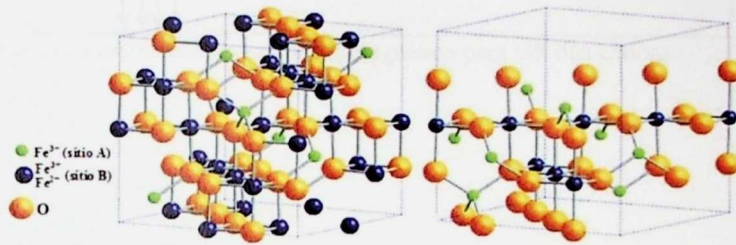


Figura 12. Estrutura cristalina da magnetita (sítio A tetraédrico, sítio B octaédrico) [41].

A disposição dos Fe^{3+} e Fe^{2+} nos diferentes sítios cristalográficos (T) e [O] resulta em um arranjo de seus momentos magnéticos cuja orientação é apresentada na Tabela 1 [44]. O arranjo dos momentos magnéticos dos átomos de ferro na estrutura espinélio inversa ocorre de maneira a formar subretículos com orientações dos momentos magnéticos diferentes [40, 41]. Assim, o subretículo Fe^{3+} (T) fica orientado antiparalelamente ao subretículo do Fe^{3+} [O]. Como os dois subretículos são iguais, e os respectivos momentos magnéticos se cancelam, o momento magnético resultante é devido somente ao subretículo de Fe^{2+} [O].

Tabela 1. Representação da distribuição de Momentos Magnéticos de Spin para os íons Fe^{3+} e Fe^{2+} em uma cela unitária de Fe_3O_4 [44]

Cátion	Sítio Octaédrico	Sítio Tetraédrico	Momento Magnético resultante
Fe^{3+}	↓ ↓ ↓ ↓ ↓	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	Cancelamento completo
Fe^{2+}	↓ ↓ ↓ ↓ ↓	-	↓ ↓ ↓ ↓ ↓

*cada seta representa a orientação do momento magnético para um dos cátions.

1.6.2 Métodos de síntese da magnetita

Diversos trabalhos de literatura reportam inúmeros métodos de síntese de magnetita (Fe_3O_4) [45-47], dentre os quais podemos citar os métodos de coprecipitação, solvotermal convencional e solvotermal por meio de irradiação de micro-ondas.

O método de coprecipitação baseia-se na precipitação simultânea de componentes solúveis na mesma solução devido à formação de cristais mistos sob condições controladas de pH e temperatura. Além do fácil procedimento de síntese, o método da coprecipitação apresenta como vantagem a possibilidade de sintetizar grandes quantidades de nanopartículas [48]. Contudo, é necessário um grande controle dos parâmetros reacionais a fim de evitar a produção partículas grandes e com ampla polidispersividade. Além disso, é necessário frisar que o controle da razão estequiométrica de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} da reação é um parâmetro muito importante que também precisa ser controlado.

Outro método amplamente descrito na literatura para obtenção de Fe_3O_4 é o solvotermal. Recentemente Deng *et al.* [29, 49] e Liu *et al.* [30] sintetizaram microesferas de magnetita (Fe_3O_4) por meio do método solvotermal a partir do cloreto de ferro(III) para

obtenção dos íons Fe^{2+} . Etilenoglicol e o acetato de sódio foram usados como agentes redutores dos íons Fe^{3+} , conforme descrito na Figura 13.

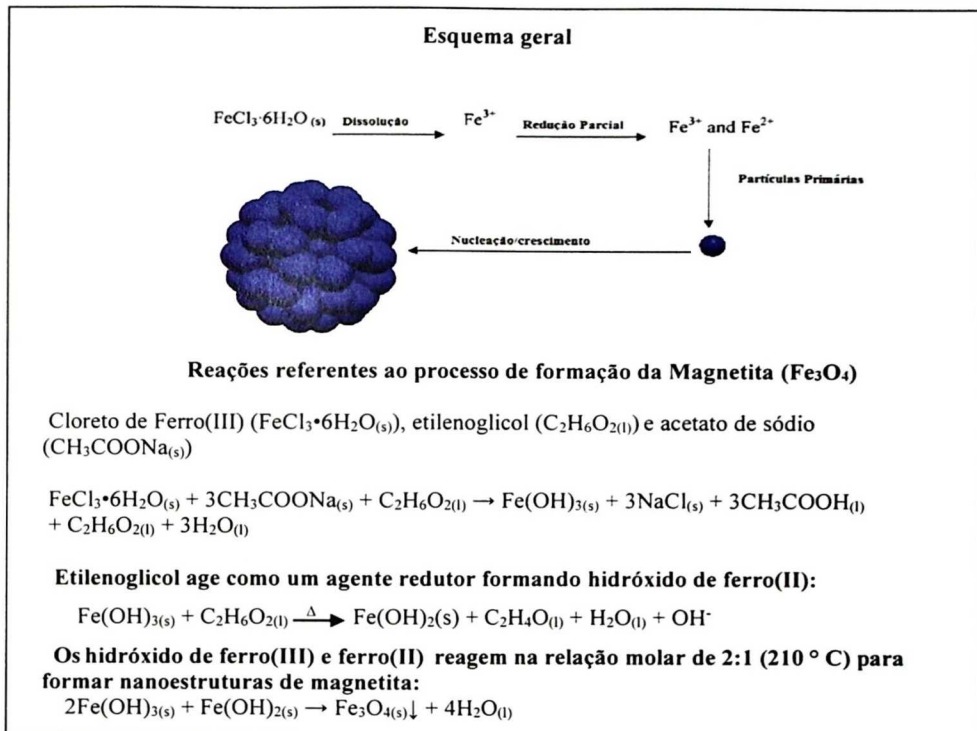


Figura 13. Representação esquemática do mecanismo de formação da magnetita por meio do método solvotermal [50, 51].

É preciso ressaltar que o método solvotermal se destaca na obtenção de Fe_3O_4 , pela sua capacidade de produção em larga escala de partículas monodispersas e altamente homogêneas. Além disso, na síntese solvotérmica, o solvente orgânico atua não somente como solvente, mas também como surfactante (controlando o crescimento das partículas e aglomeração), e ligante orgânico, isto é, atuando também como fonte de oxigênio para a formação de óxidos [40-43]. A reatividade moderada da ligação carbono-oxigênio somada à ação surfactante dos solventes orgânicos permite a obtenção de partículas menores que as

obtidas em sínteses aquosas, com formas cristalinas uniformes e com boa dispersibilidade em solventes orgânicos.

Embora a síntese solvotérmica apresente as vantagens enfatizadas acima, o tempo da síntese é relativamente longo (8-12 horas de reação) quando comparado, por exemplo, com o método de coprecipitação [48, 50]. Neste contexto, Zhang *et al.* [46] reportaram a síntese de magnetita por meio do método solvotérmico com aquecimento por meio de radiação de micro-ondas. Este processo apresenta a vantagem de um aquecimento mais homogêneo da reação, além do menor tempo de reação (40 min) em relação ao método solvotérmico convencional..

1.6.3 Síntese de compósitos com nanoesferas de magnetita recobertas com sílica

Inúmeros trabalhos reportam o recobrimento de nanoesferas de magnetita com sílica amorfa [32, 51-54]. Estas estruturas são constituídas por partículas com o núcleo bem definido, revestidos com uma camada de sílica denominados como sistema core@shell. A camada de sílica pode modificar a carga superficial e, logo, o potencial zeta (ζ), e como tal, condicionar a estabilidade e a dispersibilidade coloidais. Através da camada de sílica é possível funcionalizar, de modo a que as nanoestruturas apresentem especificidade nas propriedades [34].

O recobrimento com sílica estabiliza as nanoesferas de magnetita, geralmente de duas maneiras: a primeira delas está relacionada à blindagem parcial das interações dipolo magnético; e a segunda mais importante, reside na estabilização eletrostática uma vez que superfície da sílica encontra-se negativamente carregada em pH neutro, aumentando a repulsão coulômbica entre as partículas recobertas com sílica [48].

Entre as metodologias descritas na literatura para o recobrimento das nanoesferas magnéticas destaca-se o método de Stöber [55], no qual ocorre a hidrólise/policondensação de precursores de silicatos na presença de amônia e álcool. A amônia atua como catalisador, ou seja, os íons hidróxido se comportam como nucleófilos, atacando o átomo de silício do tetraalcoxissilano, em uma reação SN_2 (etapa correspondente à hidrólise, Figura 14, I) [48]. O resultado desta etapa é a formação de um silanol e um íon alcóxido. A subsequente abstração do próton “H⁺” do grupo silanol pelo íon hidróxido, é o primeiro passo do processo de condensação. Esta etapa conduz à formação de íons silóxidos e água (Figura 14, II). Por último, uma ligação siloxano é então formada através do ataque SN_2 do íon silóxidos ao átomo de silício do grupo silanol, propiciando a regeneração do catalisador [48].

É preciso frisar que quando o método de Stöber é empregado o processo de recobrimento de partículas magnéticas com sílica depende da concentração das nanopartículas magnéticas e do tipo de solvente. Por exemplo, Im *et al.* [56] preparou nanoesferas de magnetita recobertas com sílica e observou que nanoesferas de magnetita com maior espessura da camada de sílica foram obtidas quando concentrações mais baixas de nanopartículas de óxido de ferro foram usadas; e quando álcoois com pesos moleculares mais elevados foram empregados no procedimento de recobrimento dos núcleos magnéticos.

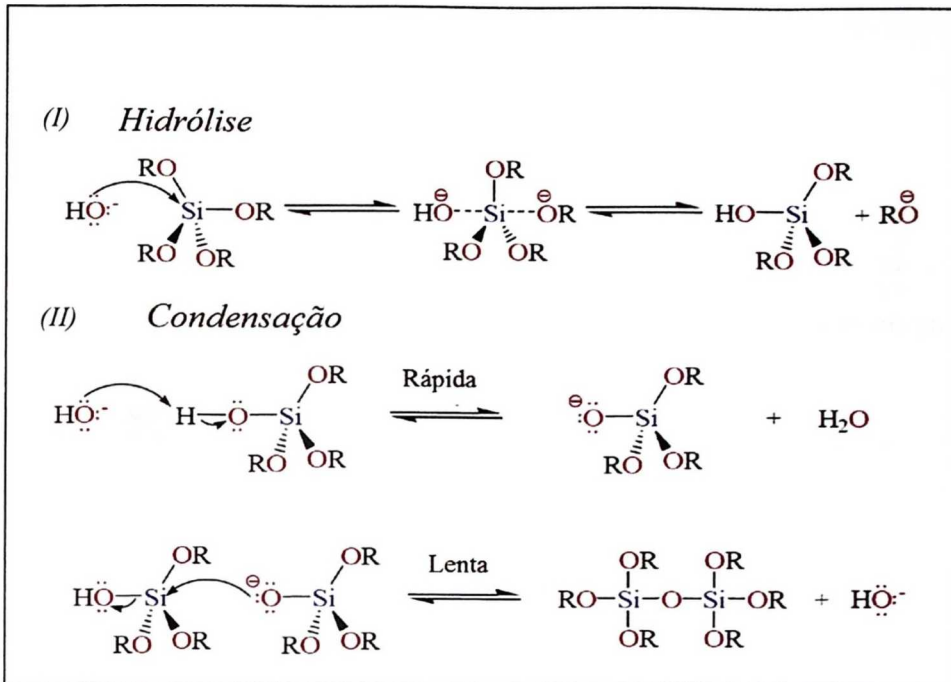


Figura 14. Mecanismo de reação de hidrólise e condensação de precursores de sílica com catalisadores básicos [48].

1.6.4 Síntese de nanoesferas de magnetita recobertas com mesoporos de sílica alinhados e desalinhados

A síntese da sílica mesoporosa contendo nanopartículas de magnéticas é muito interessante, pois geralmente os compósitos apresentam elevada área superficial o que possibilita encapsular uma variedade de materiais tipo, enzimas, fármacos, complexos, entre outras [27, 28]. Neste contexto, Deng *et al.* [29] reportou pela primeira vez a síntese de microesferas magnéticas recobertas com mesoporos de sílica perpendicularmente orientados em relação núcleo magnético (Fe_3O_4), isto é, um material do tipo core@shell (núcleo/coroa, Figura 15, I-IV).

O processo de síntese de microesferas magnéticas recobertas com mesoporos de sílica é composto por três etapas: A primeira etapa consiste no recobrimento das nanoesferas

magnéticas com uma camada sílica obtida por meio do processo de Stöber, isto é, o sistema de recobrimento convencional: núcleo magnético e camada sílica amorfa (Figura 15, **I-II**). Este primeiro recobrimento com sílica é indispensável para a formação dos mesoporos, pois em uma segunda etapa as microsferas magnéticas recobertas com sílica são misturadas com um agente direcionador de estrutura, usualmente o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Uma vez que o pH da mistura encontra-se básico, e desta forma os grupos silanóis presentes na sílica que recobre as microsferas estão desprotonados [29], o CTAB (agente direcionador de estrutura), apresenta-se carregado positivamente, ocorre, portanto a ligação do CTAB à superfície das microsferas por meio de interação eletrostática (Figura 15, **II-III**). Subsequentemente, o agente precursor de sílica (TEOS) é adicionado à mistura, formando um segundo recobrimento com sílica. Por último, o CTBA é extraído (Figura 15, **III-IV**) obtendo-se materiais, usualmente, representados como: $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ ou $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA}$ (MA = mesoporos alinhados). Recentemente Liu *et al* [30] reportou a síntese de microsferas magnéticas com recobertas com sílica mesoporosa por meio de uma única etapa, usando radiação de ultrassom, este material foi denominado como, $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2$ ou $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN}$ (MN = mesoporos não alinhados).

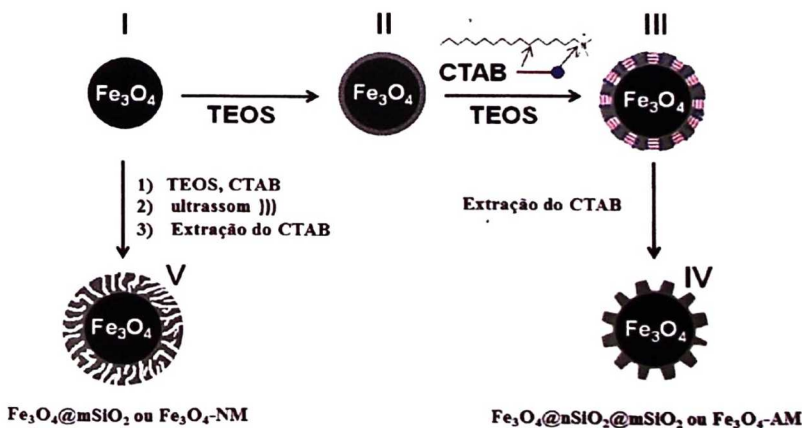


Figura 15. Esquema de síntese de materiais mesoporosos do tipo core@shell magnético

Liu *et.al* [30] destaca que a produção de radiação por meio de ultrassom é um fenômeno físico baseado no processo de criar, aumentar e implodir cavidades de vapor e gases, denominado cavitação [57]. A origem da cavitação se deve ao fato de que, durante a expansão, os gases adsorvidos no líquido ao redor da cavidade ou na interface, evaporam-se resultando na expansão da cavidade. Durante a etapa de compressão estes gases ou vapores não retornam completamente ao líquido, resultando num aumento efetivo da cavidade. Ciclos periódicos de compressão e expansão causam aumento do tamanho da cavidade. A cavidade ao atingir um tamanho crítico implode-se, liberando grande quantidade de calor e pressão num curto período de tempo e em pontos localizados do líquido [57]. A temperatura e pressão alcançados em pontos localizados por período de tempo muito curto, durante a implosão da cavidade, provocam um efeito não usual em reações químicas. Portanto, a utilização do ultrassom em reações químicas possui algumas vantagens, entre elas: redução do tempo de reação; redução da quantidade de reagentes; seletividade; favorecimento de reações que normalmente não ocorrem em condições normais [30, 57, 58].

Por último, vale ressaltar que embora exista trabalhos na literatura que reportem a aplicação dos materiais descritos por Deng *et al.* [29] e Liu *et al.* [30] em reações de catálise heterogênea, até onde é do nosso conhecimento, não foi reportado ainda a imobilização de MePs concomitantemente ao processo de síntese dos compósitos magnéticos mesoporosos.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo sintetizar novos catalisadores com mesoporos perpendicularmente alinhados e não alinhados ao núcleo magnético, representados como $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MeP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MeP}$ respectivamente. Caracterizar e comparar as propriedades físicas dos compósitos magnéticos, pelas técnicas de difratometria de raios-X, determinação das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, espectroscopia na região do UV-Vis, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de reflectância difusa, FTIR, EDS, magnetometria de amostra vibrante (VSM), espalhamento de luz dinâmico (DLS).

Este estudo tem também como objetivo investigar a influência destes suportes magnéticos mesoporosos no comportamento biomimético de metaloporfirinas como catalisadores na oxidação de hidrocarbonetos e desta forma compreender a influência do microambiente criado ao redor das MePs dentro das cavidades dos compósitos no desempenho catalítico.

3. SEÇÃO EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e solventes

- Acetona (Mallinckrodt)
- Acetonitrila (Mallinckrodt)
- Ácido clorídrico (Mallinckrodt)
- CTAB
- Bromobenzeno (Aldrich)
- (Z)-ciclo-octeno (Aldrich)
- Ciclooctenóxido (Aldrich)
- Dicloroetano (J. T. Baker)
- Diclorometano (Mallinckrodt)
- Hidróxido de sódio (Merck)
- Iodobenzeno (Aldrich)
- Metanol (Mallinckrodt)
- Etanol (Mallinckrodt)
- N',N'-Dimetilformamida (Mallinckrodt)
- TEOS (Acros)
- $Mn^{III}(TPFPP)Cl$ (Midcentury);
- $Fe^{III}(TPFPP)Cl$ (Midcentury);
- Ciclo-hexano (Aldrich)
- Ciclo-hexanol (Mallinckrodt)
- Ciclo-hexanona (Mallinckrodt)

3.2. Síntese dos compósitos Fe₃O₄-MA-MeP e Fe₃O₄-MN-MeP

Os catalisadores magnéticos mesoporosos: Fe₃O₄-MA-MeP e Fe₃O₄-MN-MeP (MeP = FeP ou MnP) foram sintetizados de acordo com uma adaptação das metodologias reportadas por Deng *et al.* [29] e Liu *et al.* [30].

3.2.1 Preparação da magnetita (Fe₃O₄)

As partículas de magnetita foram obtidas pelo método solvotermal por micro-ondas conforme descrito por Zang *et al.* [46]. Este método consistiu em dissolver P123 (0,80 g) em etileno glicol (40 mL) seguida pela adição de cloreto de ferro (III) (1,0 g) e acetato de sódio (3,6 g) sob agitação vigorosa até completa homogeneização dos reagentes no meio reacional. A suspensão foi transferida para um frasco de digestão (80 mL), sob fluxo de argônio durante 10 min. A mistura foi então aquecida sob irradiação de micro-ondas (Milestone StartSynth; 1200 W de potência máxima, $\nu = 2,45$ GHz); com rampa de aquecimento: 210 ° C em 10 min e um patamar a 210 ° C durante 30 min com a potência de 150 w. O precipitado obtido foi separado do meio reacional por meio de decantação magnética e lavado com três porções de 25 mL de água e etanol. Secou-se o precipitado a vácuo durante 24 horas.

3.2.2 Revestimento das partículas de magnetita com camada de sílica amorfa (Fe₃O₄@nSiO₂)

De acordo com método proposto por Deng *et al.* [29] dispersou-se 0,20 g de magnetita em 40 mL de etanol em aparelho de ultrassom durante 30 min. Em seguida, centrifugou-se a suspensão e novamente dispersou-se o material, mas agora em 200 mL de uma mistura de água:etanol (1:4) e contendo 2 mL de solução de NH₃ (conc). Subsequentemente foi

adicionado, 140 μL do agente precursor da sílica, o tetraetilortosilicato (TEOS), sendo que esta etapa foi feita lentamente, isto é, com a adição gota a gota do TEOS. Deixou-se o sistema sob agitação à temperatura ambiente durante 6 h. A magnetita recoberta com fina camada de sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{nSiO}_2$) recém preparada, foi decantada com a utilização de um campo magnético e lavado com 3 porções de 25 mL de etanol e em seguida água desionizada.

3.2.3 Etapas de síntese dos catalisadores

3.2.3.1 Monômero precursor

Realizou-se o tratamento prévio do solvente da dimetilformamida (DMF) que consistiu em misturar 100 mL de DMF com K_2CO_3 previamente seco em mufla a 250°C . A mistura foi mantida sob agitação mecânica por um período de 12 h, posteriormente, o DMF foi destilado sob pressão reduzida a 90°C . Subsequentemente a destilação o solvente foi armazenado com peneira molecular (3 Angstroms), previamente tratada em mufla a 250°C [59].

Concomitantemente ao processo descrito no tópico 3.2.2 realizou-se a preparação do monômero precursor de acordo com o método descrito por Bolzon *et al.*[24]. Neste sentido, em um balão de três bocas de 25 mL, sob fluxo de argônio, 10 mL de DMF foram adicionados, em seguida adicionou-se (~ 6 mg) o cloreto de 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)porfirinametalo (III) [$\text{M}(\text{TFPP})\text{Cl}$] (metal = ferro ou manganês, FeTFPP ou MnTFPP , respectivamente.) Subsequentemente o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES ~ 13 μL) foi adicionado (razão 1:4, MeP:APTES). O sistema foi mantido em agitação mecânica a temperatura de 80°C por um tempo de 48 h (Figura 16).

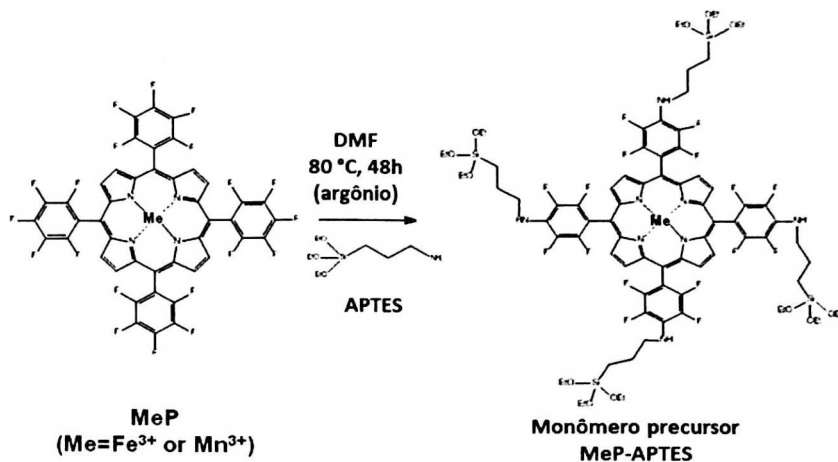


Figura 16. Representação da síntese do monômero precursor.

3.2.3.2 Revestimento do material Fe₃O₄@nSiO₂ com camada mesoporosa de sílica e ligação do monômero precursor para obtenção dos catalisadores: Fe₃O₄-AM-FeP e Fe₃O₄-AM-MnP

De acordo com a metodologia descrita por Deng *et al.* [29] canais perpendicularmente orientados, (estrutura mesoporosa) foram formados na magnetita recoberta com uma fina camada de sílica (Fe₃O₄@nSiO₂, Figura 15, I-II, tópico 1.6.4), por meio da adição de 0,6 g do surfactante, Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), a uma solução contendo uma mistura de água desionizada:etanol (3:4) e 2,4 mL de solução de NH₃. Em seguida, dispersou-se nessa solução o material Fe₃O₄@nSiO₂ deixando em agitação mecânica durante 30 min.

Uma vez disperso o material Fe₃O₄@nSiO₂, iniciou-se a adição gota a gota de 1600 µL de TEOS, o agente precursor da sílica. Imediatamente após a adição de todo o TEOS, o monômero precursor (MeP-APTES) foi adicionado ao meio reacional. Deixou-se o sistema em agitação mecânica à temperatura ambiente por 6 h. Passado o tempo de reação o

compósito foi decantado com a utilização de um imã, o sólido foi lavado três vezes com água desionizada e etanol. Após as lavagens o material foi levado à secagem a vácuo em um dessecador contendo sílica gel.

Subsequentemente, o material foi colocado em refluxo em acetona durante 72 h, posteriormente, o material foi separado por meio de decantação magnética, a acetona foi trocada e o material lavado com acetona e colocado novamente em refluxo, o processo foi repetido três vezes. Visando remover o agente direcionador ainda presente no material deixou-se o material em sistema Soxhlet com etanol durante 72 horas. Para finalizar, secou-se a vácuo o sólido usando o sistema de secagem de Abderhalden durante 3 h. obtendo-se o catalisador com mesoporos perpendiculares (~430 mg) às partículas de magnetita, isto é, mesoporos alinhados: Fe₃O₄-AM-MeP, (Figura 15, I – IV, tópico 1.6.4).

3.2.3.3. Síntese dos catalisadores com mesoporos desalinhados: Fe₃O₄-MN-MnP e Fe₃O₄-MN-FeP

De acordo com a metodologia proposta por Liu *et al.* [30] os catalisadores Fe₃O₄-NM-FeP e Fe₃O₄-NM-MnP foram obtidos, dispersando 0,10 g de magnetita (Fe₃O₄), em uma solução de etanol (80 mL), água desionizada (10 mL), amônia (4 mL, 28 %) e CTAB (0,6 g). A dispersão foi submetida à radiação por ultrassom (Frequência = 40 kHz, potência 150 W) durante 10 min. Subsequentemente, uma solução de TEOS (0,25 mL) e etanol (24 mL) foram adicionados, em seguida dispersou-se o monômero precursor (descrito no tópico 3.2.3.1, Figura 16). O sistema foi mantido sob radiação por ultrassom durante 20 min (Figura 15, I-V, tópico 1.6.4). Passado o tempo de reação o compósito foi decantado com a utilização de um imã, o sólido foi lavado três vezes com água desionizada e etanol (40 mL). Após as lavagens o material foi levado à secagem usando um sistema de Abderhalden. Subsequentemente, o material foi colocado em refluxo em acetona durante 72 h, esse processo foi repetido três vezes. Posteriormente, deixou-se o material em sistema Soxhlet com etanol durante 72 horas,

visando remover o agente direcionador ainda presente no material. Para finalizar, secou-se o sólido a vácuo usando o sistema de secagem de Abderhalden durante 3 h. Obtendo-se o catalisador (~280 mg) com mesoporos desalinados: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MeP}$.

3.2.3.4. Síntese dos materiais de controle contendo as MePs somente na superfície dos compósitos: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SM-FeP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SM-MnP}$

Assim como foi descrito no tópico 3.2.3.2 o suporte mesoporoso magnético ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA}$) foi obtido, porém as MePs foram imobilizadas por um processo de pós-síntese que consistiu em obter o compósito, e sem a extração do direcionador dos canais mesoporosos (CTAB), o material foi secado a vácuo usando o sistema de secagem de Abderhalden durante 4 h. Concomitantemente, ao processo de formação do material (Figura 15, I –III, tópico 1.6.4), o monômero precursor foi obtido conforme descrito no tópico 3.2.3.1, Figura 16), subsequentemente, adicionou-se o compósito seco a vácuo contendo CTAB com o monômero precursor. Deixou-se a reação em agitação durante 24 horas sob atmosfera de argônio. Por fim o CTAB e as MePs não imobilizadas foram removidos conforme descrito no tópico 3.2.3.2, obtendo dessa forma, os materiais de controle denominados: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SM-MeP}$ (SM = Superfície dos Mesoporos).

3.2.3.5. Síntese dos materiais com imobilização das MePs por meio de interação eletrostática: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MnTMPyP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MnTMPyP}$

O procedimento utilizado foi adaptado de Li *et al.* [60] no qual uma suspensão de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA}$ ou $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN}$ (430 e 280 mg, respectivamente) em metanol contendo o cloreto de 5,10,15,20-tetrakis-(N-metil-4-piridil) porfirina manganês(III) (0.024 mmol) foi submetida a agitação magnética por 24 horas à temperatura ambiente. O material resultante foi

decantado magnéticamente e lavado 4 vezes com 25 mL de metanol. Subsequentemente, o sólido obtido foi seco a 60 °C por 24 horas.

3.2.3.6. Determinação da razão de imobilização de MeP nos compósitos magnéticos (*loading*)

O *loading* dos catalisadores (mol/g) foi obtido por meio de análise espectrofotométrica UV-Vis do líquido remanescente da síntese, juntamente com a solução da extração por refluxo e do sistema Soxhlet. Estes líquidos remanescentes foram concentrados em um rotaevaporador e diluídos em um volume conhecido de etanol. A quantidade de MeP contida nas solução foi determinada por espectrofotômetro, e o *loading* foi calculado por meio da diferença entre a quantidade de MeP adicionada e a quantidade remanescente na solução, conforme descrito na equação abaixo:

$$n_f = (N_{ad} - N_s)/w$$

N_{ad} = número de mols de MePs adicionado ao suporte;

N_s = número de mols de MePs que restou no sobrenadante + lavagem+ extraído no Soxhlet após imobilização;

n_f = número de mols de MePs/ g de suporte.

3.3. Caracterização dos materiais Fe₃O₄-MA-MeP e Fe₃O₄-NM-MeP

3.3.1. Difratometria de raios-X

As análises foram efetuadas pelo método do pó e o difratômetro, modelo D 5005 X-ray da Siemens. As amostras foram analisadas utilizando-se radiações CuK α = 1,5418 Å com ângulos de incidência 2 θ variando de 1°-90°, com incremento de 0,02° e tempos de integração de 1s.

Os tamanhos de cristalitos foram estimados utilizando-se os dados de difração de raio X por meio da equação de Scherrer:

$$D_{(hkl)} = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Sendo,

$D_{(hkl)}$: diâmetro médio do cristalito (unidade angström)

λ : comprimento de onda da radiação utilizada (Cu-K α) (unidade angström)

θ : ângulo de difração para o pico de difração considerado (unidade: radianos)

β : largura da metade da altura do pico considerado (unidade: radianos)

3.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV dos catalisadores foram obtidas em um microscópio Zeiss EVO 50. As amostras foram cobertas com um filme de ouro por um aparelho Baltec SCD 050. As análises foram realizadas com um feixe eletrônico de 20 KeV. As imagens foram processadas com uma resolução de 3×10^6 de magnitude.

3.3.3. Microscopia eletrônica de transmissão e Energia dispersiva de raios-X (EDS)

Primeiramente, uma pequena quantidade de catalisador foi adicionada em um frasco de 4 mL, e suspensa em metanol grau HPLC por cerca de 10 min, por meio de um aparelho de ultrassom. Posteriormente alíquotas do sobrenadante foram retiradas e gotejadas sobre os suportes do tipo grade (*mesh grids*) feitas de cobre e níquel com 150 meshes. Por último, as grades contendo os catalisadores Fe₃O₄-MA-MeP, Fe₃O₄-MN-MeP foram deixados em dessecador por 24 horas e submetidas à análise de MET A um microscópio de alta resolução

FEI Tecnai F20 com detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado. (Laboratório de caracterização estrutural- DEMa / UFSCar). Utilizou-se também um aparelho JEOL 100 CXII, com voltagem de aceleração de 80 Kv, e ampliação de imagens de até 270.000 vezes (Laboratórios Multiusuários - BioCel - Biologia Celular - USP/RP) para obter imagens dos catalisadores Fe₃O₄-NM-MeP.

3.3.4. Isoterma de Adsorção-Dessorção de N₂

Os dados de adsorção-dessorção de N₂ foram obtidos de um analisador Micrometrics ASAP, a 77 k (Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar – UNICAMP). A área superficial foi calculada pelo método do BET (Brunauer-Emmett-Teller), e o diâmetro e volume de poro foram fornecidos pela equação BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

3.3.5. Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

As curvas de histerese magnética dos materiais foram obtidas por meio da análise em EG&G Princeton Applied Research vibrating sample magnetometer, a temperatura ambiente, variando o campo magnético aplicado de -10 à 10KOe.

3.3.6. Medidas de potencial zeta (ζ)

Para medidas do potencial ζ em função do pH, adicionou-se pequenas alíquota de soluções aquosas de HCl (0,2 mol L⁻¹) ou NaOH (0,2 mol L⁻¹). As amostras foram medidas em um analisador de potencial ζ e de espalhamento de luz modelo Zetasizer 3000HSA da Malvern Instruments.

3.4. Catálise

Todos os experimentos catalíticos foram monitorados 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 N₂ como gás de arraste, 350 mL min⁻¹ de ar comprimido e 30 mL min⁻¹ de H₂. As amostras foram corridas em uma coluna capilar HP-INNOWAX (30 m de comprimento 0,25 mm de diâmetro interno e revestida com um filme de ligações cruzadas de polietileno glicol de 0,25 µm de espessura).

3.4.1. Estudo de epoxidação do (Z)-ciclo-octeno

As reações foram realizadas na seguinte relação catalisador:oxidante:substrato (MeP:PhIO:(Z)-ciclo-octeno), 1:100:6000. Foram feitas em frascos de 4 mL com tampa rosqueada de topo aberto contendo septo de silicone-teflon. Ao frasco contendo oxidante e o catalisador, adicionou-se o substrato (200 µL), solvente (800 µL) e bromobenzeno (5 µL, padrão interno). A mistura foi submetida à agitação mecânica a temperatura ambiente, pelo tempo desejado. Para se verificar a evolução do rendimento de produtos com o tempo de reação, alíquotas de 1 µL foram retiradas e submetidas à análise cromatográfica em intervalos de tempo até a estabilização da reação.

3.4.1.1. Estudo de reuso dos catalisadores

No estudo de reciclagem, as condições usadas foram às mesmas adotadas nos experimentos descritos no tópico 3.4.1 Após cada ciclo de reação, os catalisadores foram

centrifugados e lavados por quatro vezes com 1 mL de metanol e seco a 100 °C por 30 min na estufa.

3.4.2. Estudo de hidroxilação do ciclo-hexano

As reações foram realizadas pelo oxidante com as seguintes relações catalisador:oxidante:Substrato, MeP:PhIO:ciclo-hexano, 1:10:6000, 1:40:6000 e 1:50:6000. Foram feitas em frascos de 4 mL com tampa rosqueada de topo aberto contendo septo de silicone-teflon. Ao frasco contendo oxidante e catalisador, adicionou-se o substrato (200 μ L), solvente (400 μ L) e bromobenzeno (2 μ L). A reação foi realizada sob agitação mecânica a temperatura ambiente, pelo tempo desejado. Para se verificar a evolução do rendimento de produtos com o tempo de reação, alíquotas de 1 μ L foram retiradas e submetidas à análise cromatográfica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese da magnetita (Fe_3O_4)

As partículas de magnetita foram obtidas por meio do método solvotermal por irradiação de micro-ondas. Em linhas gerais, este método consistiu em usar como precursor de ferro o cloreto de ferro (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). O acetato de sódio (AcNa), foi usado visando proporcionar um meio reacional mais alcalino, além de juntamente com o etileno glicol promover a redução parcial do Fe^{3+} para Fe^{2+} [46, 53]. O surfactante P123 (copolímero tribloco) serviu para prevenir a aglomeração das partículas de magnetita e conseqüentemente, a formar partículas monodispersas [46]. Neste sentido, os ânions acetatos também auxiliaram a prevenir a aglomeração da magnetita, uma vez que, propiciaram uma estabilização eletrostática das partículas [53].

Por meio das micrografias de varredura eletrônica (MEV) e eletrônica de transmissão (MET) da Fe_3O_4 (Figura 17), verificaram-se partículas com homogêneas e com morfologia esférica. Além disso, as imagens de MEV indicam que as partículas de Fe_3O_4 possuem diâmetro de aproximadamente 100 nm, esses resultados corroboram com os dados reportados por Zhang *et al.* [46].

Vale ressaltar também que no método solvotérmico por micro-ondas a velocidade de nucleação é mais rápida comparada com a velocidade de nucleação do método solvotérmico convencional (aquecimento por meio de mufla), fato que favorece a obtenção de partículas de menor diâmetro (50-100 nm) e mais uniformes, em comparação com o convencional método solvotérmico (200-800 nm) [29].

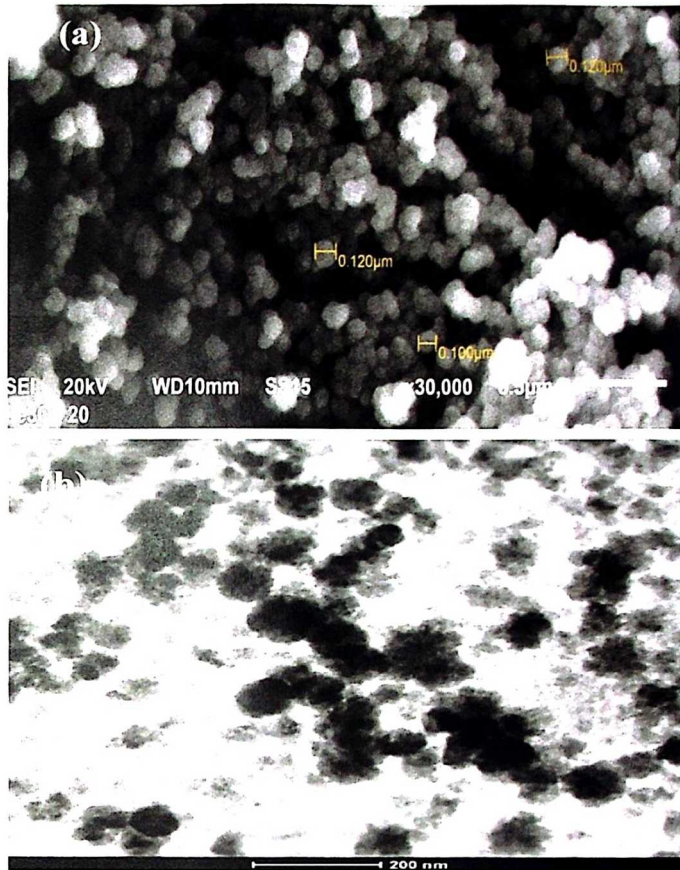


Figura 17. (a) Micrografia de varredura eletrônica da Fe_3O_4 ; (b) Micrografia eletrônica de Transmissão.

4.2. Difractometria de raios – X dos materiais: Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MeP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MeP}$

Por meio da análise dos difratogramas de DRX (Figura 18) da magnetita (Fe_3O_4), percebe-se uma série de picos bem definidos para a fase de magnetita ($2\theta = 31^\circ, 35,4^\circ, 43^\circ, 53^\circ, 57^\circ, 63^\circ$ e 74°), tais picos estão de acordo com o esperado para o padrão de magnetita (JCPDS 19-0629), e são atribuídos à estrutura cúbica de epinélio invertido com o grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ ($\text{Oh}7$, $n^\circ 227$). Observou-se por meio da equação de Scherrer que o valor de diâmetro médio do cristalito um valor aproximado de ~ 19 nm.

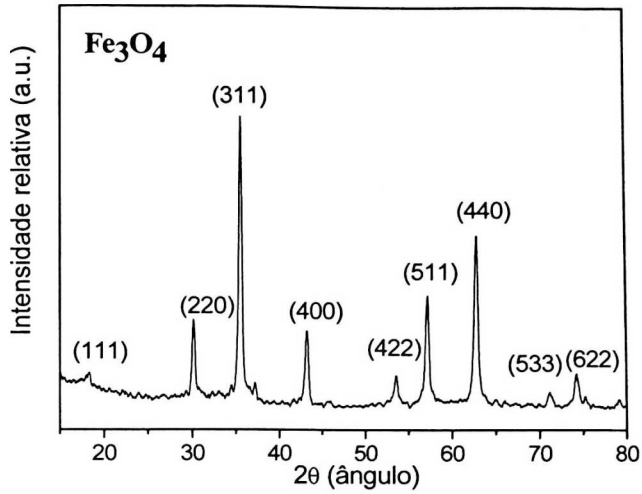


Figura 18. Difratograma da magnetita com ângulos de incidência 2θ entre 20° e 80° .

Por meio da Figura 19 observou-se que os difratogramas dos materiais, Fe₃O₄-MA-MeP e Fe₃O₄-MN-MeP, apresentaram que mesmos padrões de difração observados para as partículas de Fe₃O₄ (Figura 19), indicando que as partículas de Fe₃O₄ não sofreram qualquer alteração estrutural durante a síntese dos catalisadores. Verificou-se também a presença de um halo de difração na região abaixo de $2\theta = 30^\circ$, atribuído à difração do óxido de silício [9]. Nas condições de varredura da amostra (2θ entre 20° e 80°), não é possível observar um padrão de difração para a camada de sílica mesoporosa presente nos catalisadores: Fe₃O₄-MA-MeP e Fe₃O₄-MN-MeP. Portanto, conforme descrito por Deng *et al.* e Liu *et al.* [4, 5], por meio da técnica de difratometria de raios X em ângulos 2θ abaixo de 10° foi possível observar picos de difração bem definidos, característicos de materiais mesoporosos (Figura 19).

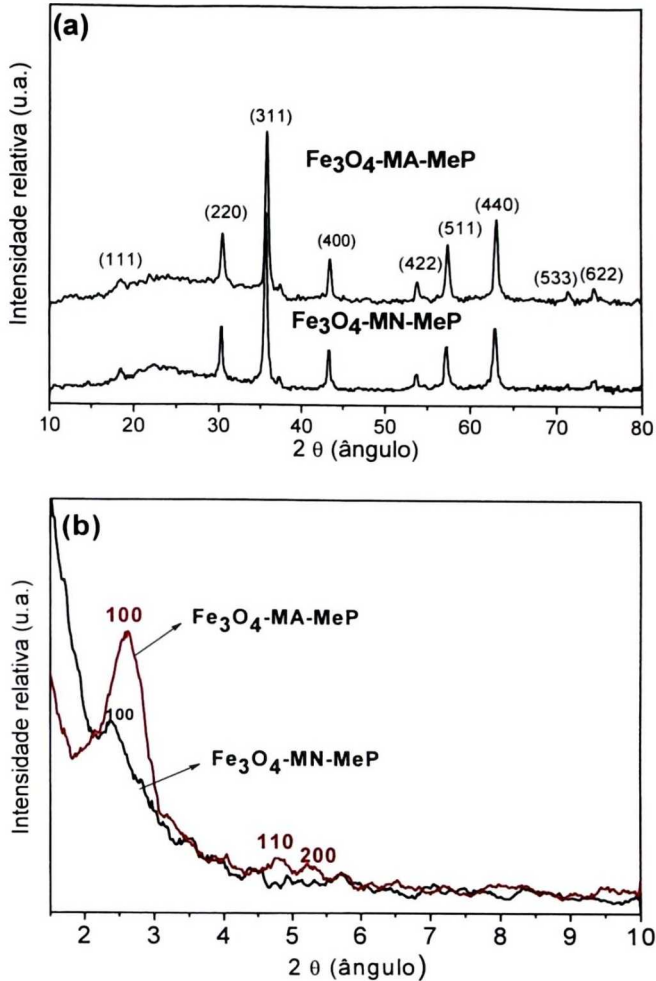


Figura 19. Difratogramas dos materiais: Fe₃O₄-MA-MeP e Fe₃O₄-MN-MeP (MeP = FeP ou MnP): (a) com ângulos de incidência 2θ entre 20° e 80°; (b) com ângulos de incidência 2θ entre 1° e 10°.

Além disso, determinou-se o parâmetro de rede a_0 (distância entre os centros dos poros) e a distância interplanar (d_{100}) dos compósitos magnéticos, por meio das equações:

$$d_{100} = \lambda / \sin 2\theta \quad a_0 = 2d_{100} / (3)^{1/2}$$

Neste sentido, a posição dos picos (Figura 19) sugere que distância entre os centros dos poros para Fe₃O₄-MA-MeP é moderadamente menor ($a_0 = 4,3$ nm; $d_{100} = 3,7$ nm, $2\theta = 2.62^\circ$) que

observado para $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MeP}$ ($a_0 = 4,8 \text{ nm}$; $d_{100} = 4,1 \text{ nm}$, $2\theta = 2,38^\circ$). Estes resultados são coerentes com os valores diâmetros de poros apresentados no tópico 4.6.

4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos materiais: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MeP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MeP}$

As Figuras 20 e 21 apresentam as imagens de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) para os catalisadores, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MeP}$ (MeP = FeP ou MnP) e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MeP}$ (MeP = FeP ou MnP), respectivamente. Observou-se uma morfologia relativamente esférica dos catalisadores (Figura 20 e 21). Além disso, para os materiais $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MeP}$ foi possível observar cavidades em sua estrutura, atribuídas à presença dos mesoporos (Figura 20).

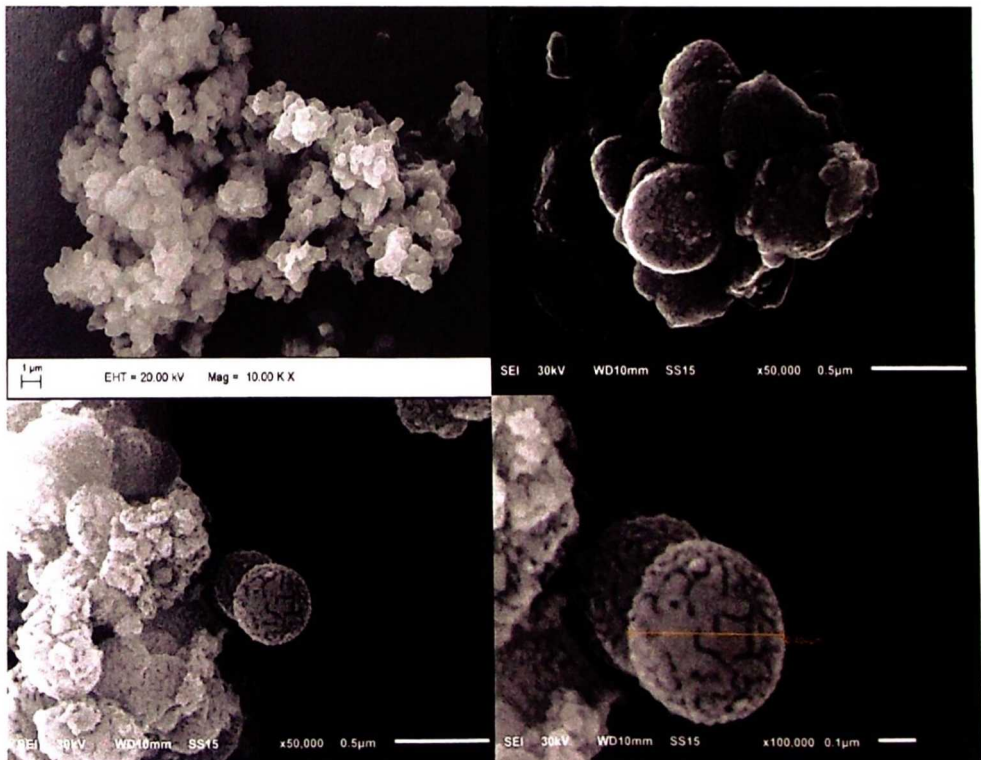


Figura 20. Imagem de MEV do material $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MeP}$

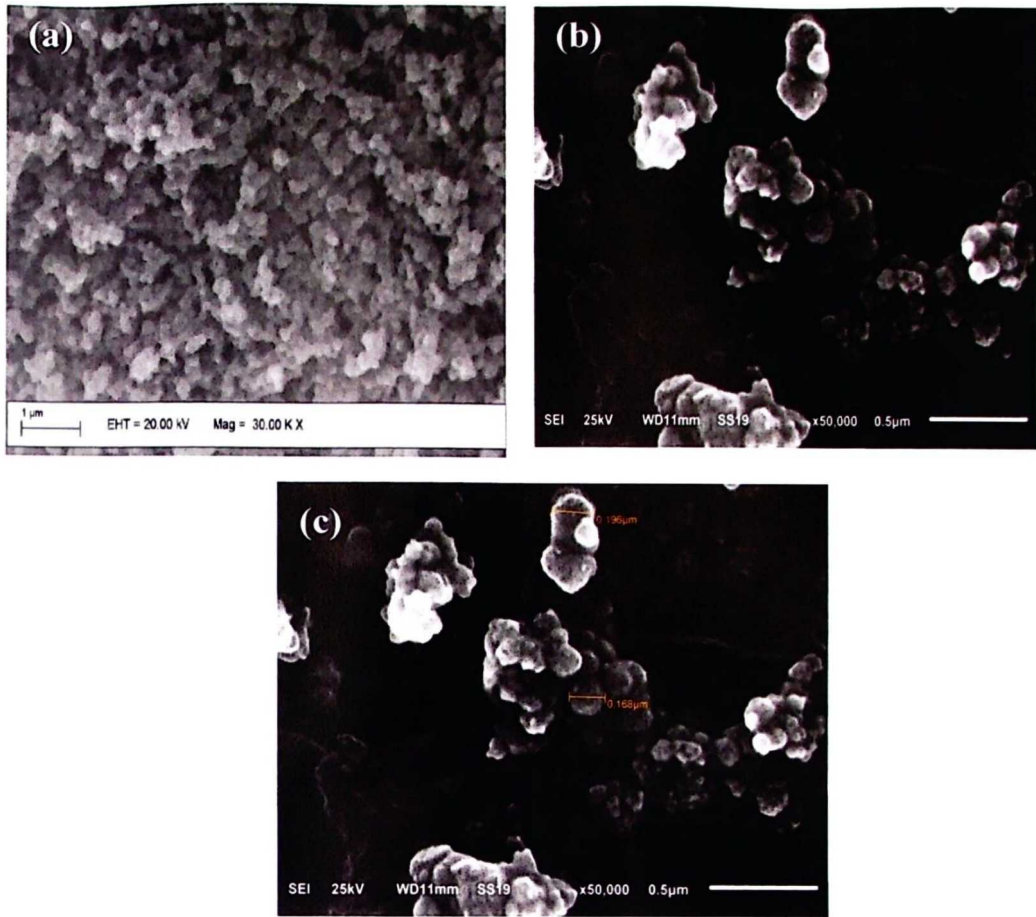


Figura 21. Imagem de MEV do material $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MeP}$.

4.4. Microscopia Transmissão Eletrônica (MET) acoplada a EDX dos materiais: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MeP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MeP}$

A análise por meio das imagens de MET dos materiais, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MeP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MeP}$ indicou também uma morfologia esférica dos materiais, além disso, observou-se que as partículas dos materiais possuem duas regiões distintas, isto é, existe um contraste nas imagens (uma região mais clara e outra mais escura, Figuras 21 e 22). Neste contexto, por meio das imagens 22b e 22c; e 23b e 23c, verificou-se que a razão Si/Fe aumenta quando o

feixe de elétrons passa pelo centro das partículas para a região mais periférica. Portanto, constatou-se que em ambos os materiais a região mais escura da imagem corresponde a núcleo magnético (Fe_3O_4), e a região mais clara a sílica mesoporosa (SiO_2) (Figuras 22 e 23). Isto posto, é preciso destacar que os resultados obtidos foram coerentes com os materiais denominados como *core@shell* [29, 30, 61].

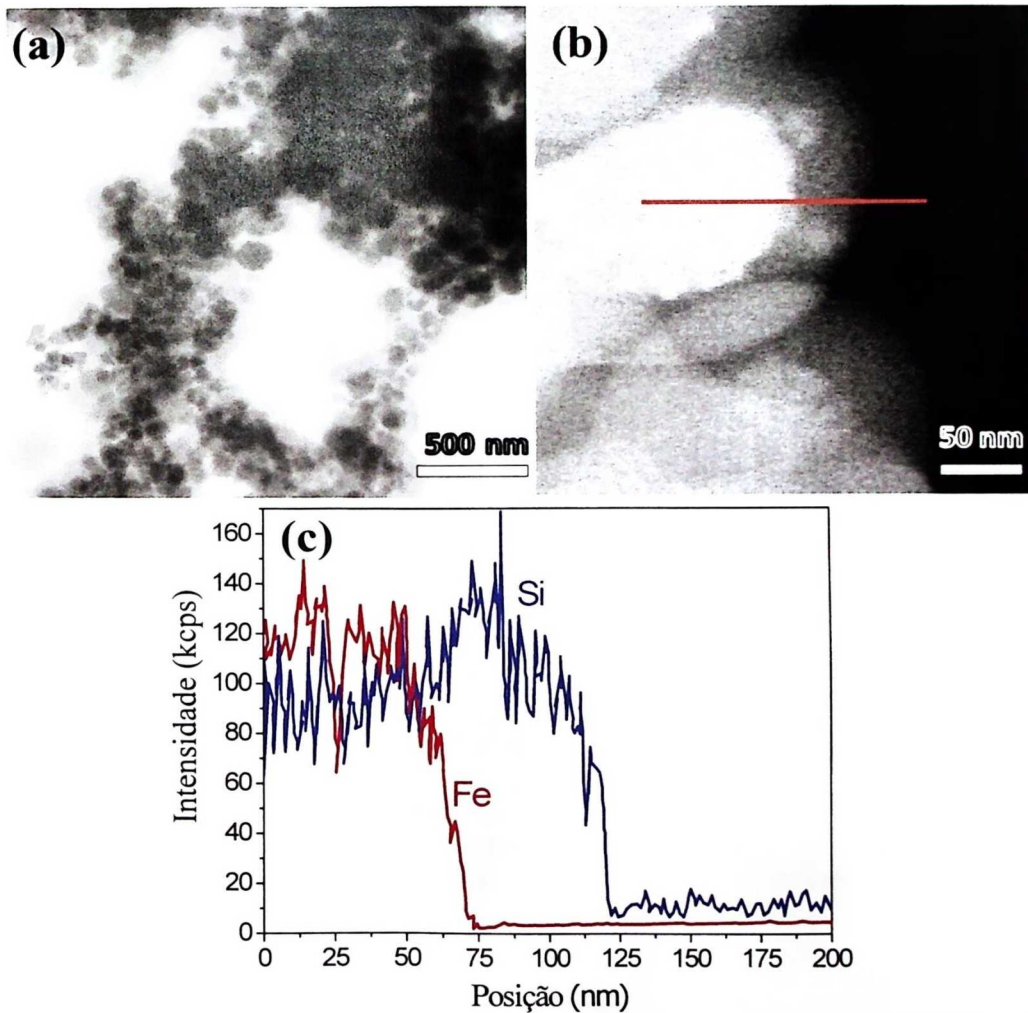


Figura 22. Análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão: (a) Imagem de MET do Fe_3O_4 -MA-MeP material; (b) Linha laranja passando do centro até a extremidade da partícula; (c) Espectro de EDX associado com MET do Fe_3O_4 -MA-MeP catalisador, registrando a intensidade do sinal de Si e Fe referente a linha laranja, isto é, determinação qualitativa da composição da amostra do centro da partícula até a extremidade.

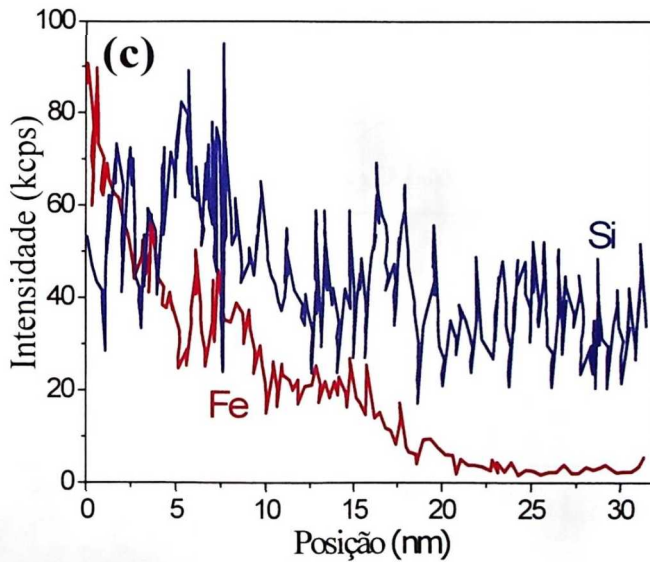
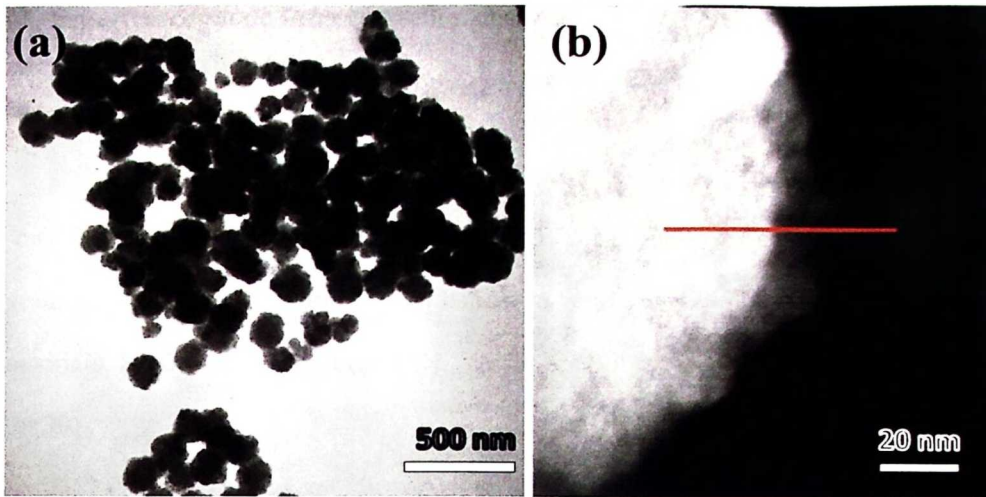


Figura 23. Análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão: (a) Imagem de MET do Fe_3O_4 -MN-MeP material; (b) Linha laranja passando do centro até a extremidade da partícula; (c) Espectro de EDX associado com MET do Fe_3O_4 -MN-MeP catalisador, registrando a intensidade do sinal de Si e Fe referente à linha laranja, isto é, determinação qualitativa da composição da amostra do centro da partícula até a extremidade.

4.5. Espectroscopia de Infravermelho dos compósitos, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN}$ após a extração do CTAB

Na Figura 24 são mostrados os espectros de FT-IR para os materiais $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN}$ antes e depois da extração do CTAB por refluxo em acetona e Soxhlet com etanol. Neste sentido, não foi observada a banda na região de $2952\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ no espectro dos materiais $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA}$ - ou $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN}$, devido às vibrações dos -CH_2 contidos no CTAB [29,30].

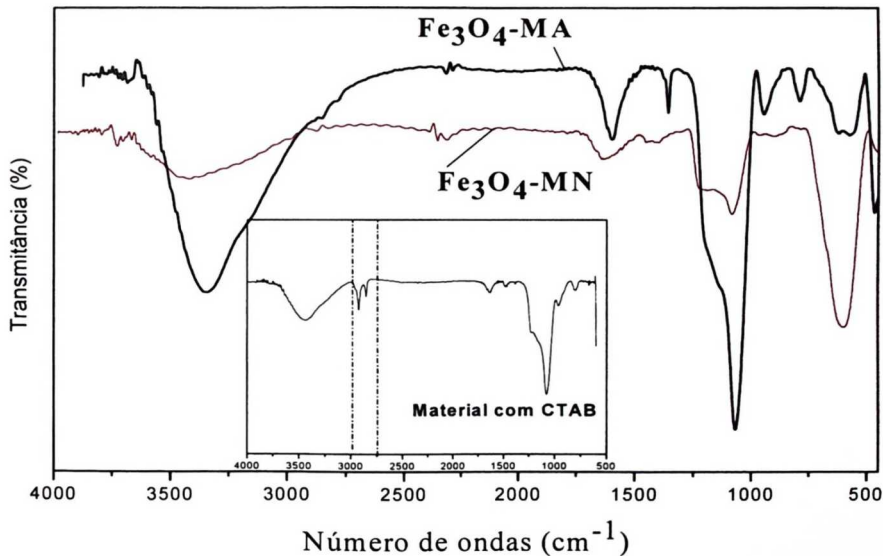


Figura 24. Espectros de FT-IR dos materiais, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN}$ após a extração do CTAB (Inserido: Espectro de FT-IR do material com CTAB).

Além disso, é possível verificar um espectro característico da sílica, isto é, uma banda intensa em 3500 cm^{-1} (deformação axial dos grupos Si-OH), as vibrações H-O-H e estiramentos H-O das moléculas de água adsorvidas também contribuem para a intensidade dessa banda [34, 62, 63]. Observa-se também uma banda em 580 cm^{-1} atribuída ao

estiramento Fe-O [62], assim como as bandas de 1100 cm^{-1} (estiramento do grupo O-Si-O), 950 cm^{-1} (vibração do grupo Si-OH) e 790 cm^{-1} (deformação do grupo SiO).

4.6. Isoterma de Adsorção-Dessorção de N_2

As propriedades texturais apresentadas na Tabela 2 dos suportes com mesoporos alinhados ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA}$) e desalinhados ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN}$) foram determinadas por meio das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (77 K) (Figura 25). De acordo com a classificação da IUPAC, as isotermas são tipo IV, características de materiais mesoporosos (isto é, com diâmetros de poro que variam de 2 a 50 nm, Figura 10), apresentam um aumento acentuado na região de 0,05-0,30 P/P0, e um grau significativo de histerese de natureza completamente reversível. Isto está relacionado com a condensação capilar entre 0,35-0,80 de P/P0 [29, 30, 64]. A histerese observada pode ser classificada como sendo do tipo A ou intermediária entre os tipos H1 e H2 (Figura 26) [29, 30]. Esse comportamento corresponde a materiais mesoporosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas de tamanho relativamente uniforme ordenadas regularmente. Correspondem também ao modelo de cilindros abertos nas duas extremidades.

Tabela 2. Propriedades texturais dos compósitos magnéticos

Material	$\text{SSA}_{\text{BET}}^a$ ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	V_{BJH}^b ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)	dv^c (nm)	Ep^d (nm)
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA}$	764	0,42	2,2	2,1
Literatura ^d	365	0,29	2,3	-
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN}$	200	0,17	3,4	1,4
Literatura ^e	245	0,22	3,2	-

^a BET área superficial específica; ^b método cumulativo BJH volume de poros de dessorção; ^c Média de diâmetro de poro; ^d Referência [29]; ^e Referência [30]; Espessura da parede de poro determinada pela subtração do parâmetro a_0 (tópico 4.2) pelo diâmetro de poros.

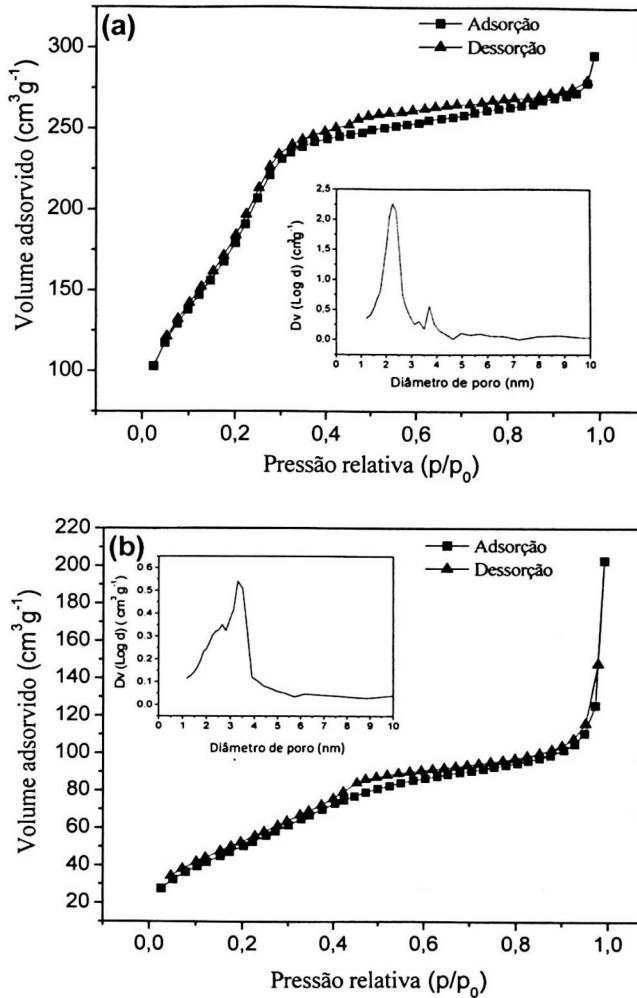


Figura 25. Isothermas de adsorção/dessorção dos catalisadores: (a) Fe₃O₄-MA e (b) Fe₃O₄-NM. (Inserido: distribuição de diâmetro de poros).

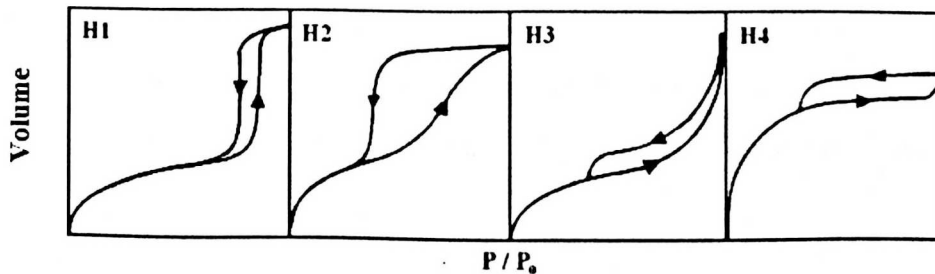


Figura 26. Tipos de histerese. Fonte: Adaptado de SING *et al.* [65].

A partir das isotermas de adsorção calculou-se a área superficial específica (SSA) dos materiais pelo método BET. Os valores de diâmetro de poro e volume de poro foram calculados por meio do método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). O catalisador Fe₃O₄-MA-MeP (Fig.9 (a)) apresentou alta área superficial (764 m² g⁻¹), com volume total de poros de 0.42 cm³ g⁻¹. Observa-se no gráfico de distribuição de diâmetro de poros (Figura 25 (a)) dois picos, um primeiro com ampla distribuição de diâmetros de poros de 2.2 nm e um segundo com pequena distribuição de diâmetro de poros de 3.7 nm.

Em comparação com materiais similares descritos [29], o material Fe₃O₄-MA mostrou praticamente os mesmos valores médios de diâmetro de poro (Tabela 2) aos reportados na literatura, contudo o valor médio de volume de poro e área superficial específica (SSA) foram diferentes dos valores relatados por Deng *et al.* [29], esses resultados são devidos ao menor diâmetro das esferas de Fe₃O₄ (~100 nm) usadas para obtenção do material Fe₃O₄-MA em relação aos diâmetros das esferas de Fe₃O₄ (~300 nm) usadas por Deng *et al.* [29] para a obtenção do core@shell mesoestruturado, isto é, a o menor diâmetro do núcleo (Fe₃O₄), propiciou um menor diâmetro tamanho dos compósitos (~400 nm, Figura 20) magnéticos mesoestruturados quando comparados com os valores da literatura (~500 nm) [29].

Em relação ao suporte com estrutura mesoporos desalinhados, Fe₃O₄-MN, observou-se diâmetros de poro maiores (3,4 nm), e menor valor de área superficial em comparação com o material com mesoporos alinhados Fe₃O₄-MA, provavelmente, devido ao menor grau de organização do material Fe₃O₄-MN, como pode ser observado por meio DRX em ângulos de 1-10° (inserido na Figura 19). Comparando os valores de área superficial e volume de poros obtidos para o material Fe₃O₄-MN com os valores reportados na literatura, pode-se observar uma moderada similaridade entre os resultados obtidos e com os descritos por Liu *et al.* [30].

4.7. Análise de Potencial Zeta (ζ)

Verificou-se que os valores de potencial ζ em $\text{pH} = 3$, para dispersões aquosas dos catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-FeP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-FeP}$ (Figura 27a) apresentaram valores mais positivos, esses resultados indicam a presença grupos amino ($-\text{NH}_2$) protonados [66, 68], no entanto, para os materiais, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA}$ (Figura 27b, nos quais a porfirina ou APTES estão ausentes, usados como controles) este fato não foi observado, portanto, estes resultados sugerem a presença de grupos APTES.

Por outro lado, os valores negativos do potencial ζ para a faixa de $\text{pH} 5 - 12$ observados na Figura 27, podem ser atribuídos à presença das espécies Si-O^- na superfície dos materiais [66]. Além disso, observou-se também que em $\text{pH} = 3$ o potencial ζ para Fe_3O_4 foi de $+24 \text{ mV}$ provavelmente devido às espécies $-(\text{OH})\text{H}^+$ na superfície da magnetita [62, 66, 67].

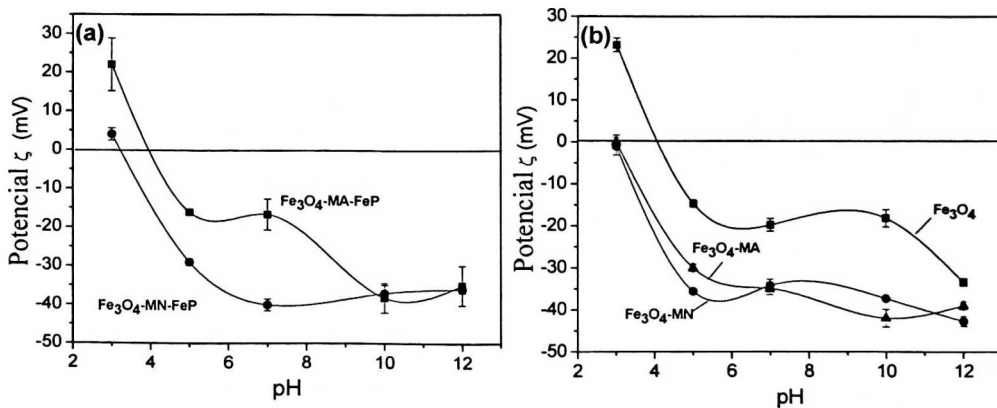


Figura 27. Perfis de potencial ζ vs. pH para os materiais: (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-FeP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-FeP}$, (b) Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA}$.

4.8 Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

As medidas de DLS mostram que há maior porcentagem de partículas com diâmetro hidrodinâmico na faixa próxima dos 140 nm para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2$ (primeiro recobrimento com sílica para formação dos mesoporos alinhados), enquanto que para os materiais $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MeP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MeP}$, observou-se uma maior porcentagem na faixa dos 730 e 470 nm, respectivamente. Esses resultados são condizentes com o esperado, isto é, o material com mesoporos alinhados apresenta um maior recobrimento com sílica, e conseqüentemente maior diâmetro de partícula. No entanto, é importante frisar que as medidas de DLS representam o diâmetro hidrodinâmico das partículas, por isso é possível que tenha uma moderada superestimativa nos valores obtidos em relação aos valores reais.

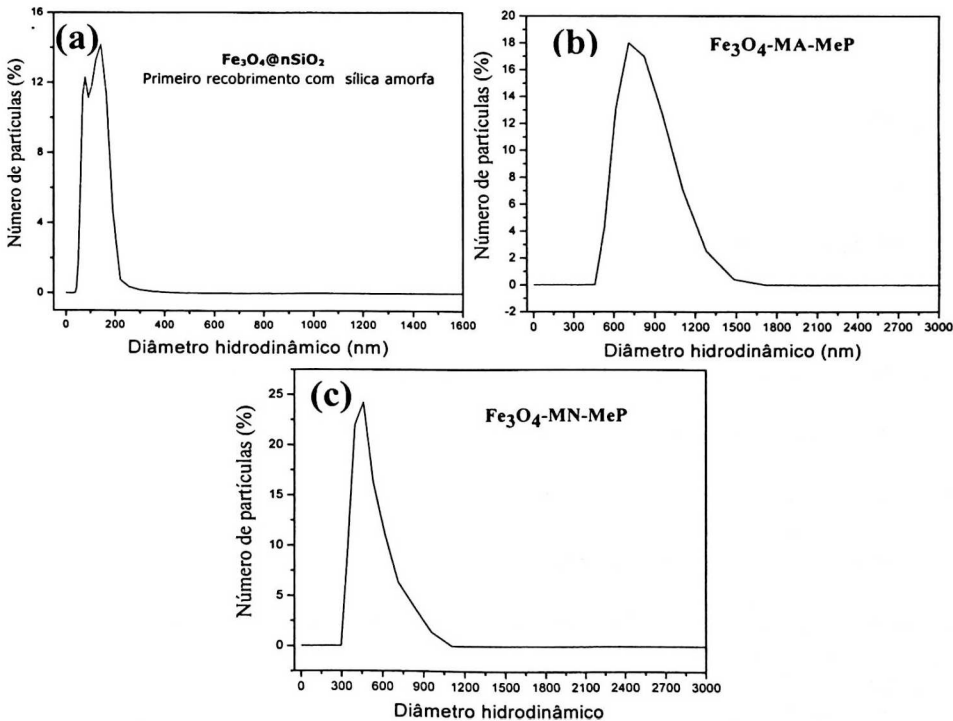


Figura 28. Distribuição de tamanhos do diâmetro hidrodinâmico dos materiais: (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2$; (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MeP}$; (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MeP}$ (MeP = FeP ou MnP).

4.9 Magnetometria de amostra vibrante (VSM) dos materiais: Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MeP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MeP}$

A Figura 29 descreve a magnetização (M) dos materiais em função do campo aplicado (H), isto é, a magnetização dos materiais quando submetidos a um campo magnético externo. Observou-se que o limite de magnetização, ou seja, a magnetização de saturação (M_s , descrita na Figura 29b) para os Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MeP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MeP}$ materiais foi da magnitude de: 38, 16, 24 eum/g, respectivamente. Os valores de magnetização de saturação reduzida para os catalisadores deve-se ao revestimento com sílica, conforme destacado por outros estudos [70, 71].

Constatou-se também por meio da curva de histerese valores de campo coercitivo (H_c , descrito na Figura 29b) para os materiais Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MeP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MeP}$ da magnitude de 102, 127 e 129 Oe (Figura 29a), respectivamente. Além disso, verificou-se também que a magnetização remanescente (M_r , descrito na Figura 29b) foi da magnitude de 0,05, 0,03 e 0,001 eum/g, respectivamente, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MeP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MeP}$ (Figura 29a). Portanto, mediante aos baixos valores de magnetização remanescente e de campo coercivo, pode-se dizer que os materiais apresentaram comportamento ferrimagnético [72]. Neste contexto, é preciso destacar também que o baixo valor de campo coercitivo é característico de materiais magnéticos denominados como moles, isto é, materiais que apresentam um ciclo de histerese o mais estreito possível (Figura 29b), além de fácil magnetização e desmagnetização, características interessantes para aplicação em catálise devido a fácil separação do catalisador do meio reacional, além da excelente redispersibilidade do material, como pode ser observado na imagem de inserida na Figura 29 (a).

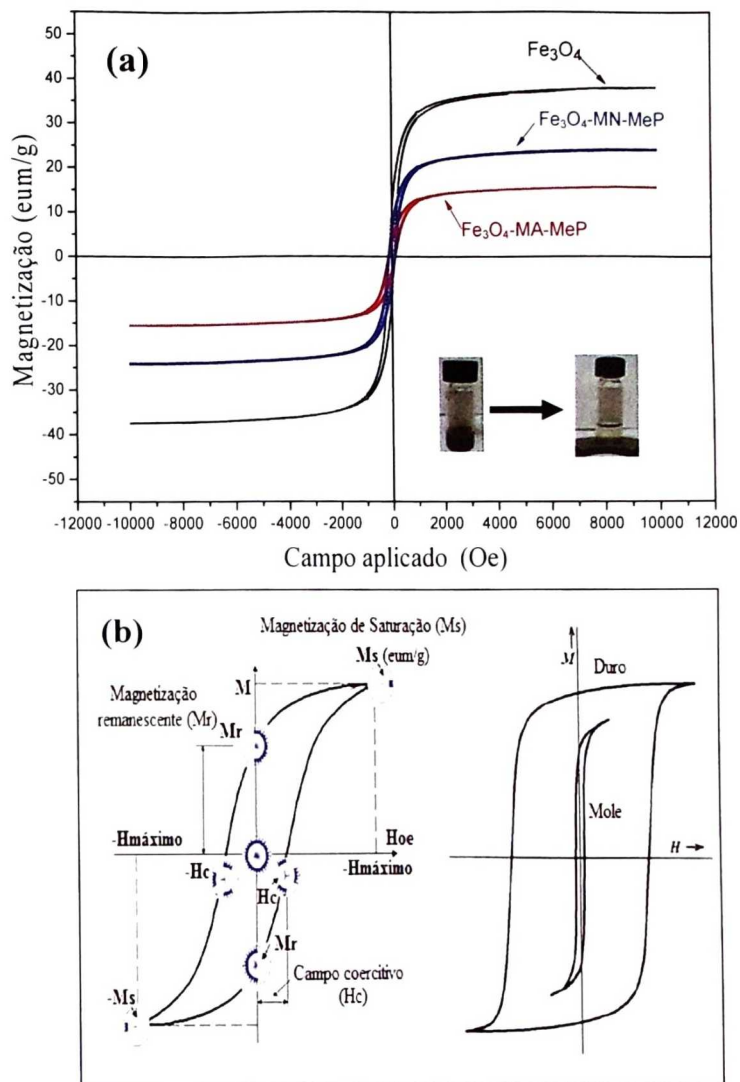


Figura 29. Curvas de magnetização: (a) Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MeP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MeP}$ (Inserido: Figura de reação catalítica conduzida em dicloroetano mostrando a separação por decantação magnética do catalisador do meio reacional em 3 min.); (b) Representação destacando as informações possíveis de serem obtidas por meio das histereses, onde M_s = corresponde a máxima orientação dos domínios dos materiais perante o campo magnético externo; M_r = corresponde a magnetização contida no material após a retirada do campo magnético externo; H_c = campo externo aplicado no sentido contrário capaz de eliminar a magnetização remanescente.

4.10 Determinação da razão de imobilização de metaloporfirinas nos compósitos magnéticos

A Tabela 3 apresenta os valores de razão de imobilização das MePs nos compósitos magnéticos, esse valores foram obtidos através de espectrometria de UV-Vis. Constatou-se que as concentrações de MePs nas matrizes magnéticas variaram de 10^{-5} e 10^{-6} mol por grama de suporte. Verificou-se também que os catalisadores contendo as MePs imobilizadas por meio de ligação covalente ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-FeP}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-FeP}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MnP}$, o $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MnP}$, Tabela 3) apresentaram razões de imobilização (“loading”) inferiores em comparação com os materiais contendo MePs

Tabela 3. Razão de imobilização das MePs nos compósitos magnéticos determinados por meio de espectrometria de UV-Vis*

Catalisador	Razão de imobilização (mol g ⁻¹)
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-FeP}$	8.0×10^{-6}
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-FeP}$	4.7×10^{-6}
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SM-FeP}$	1.8×10^{-5}
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MnP}$	5.9×10^{-6}
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MnP}$	5.4×10^{-6}
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SM-MnP}$	2.1×10^{-5}
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-(MnTMPyP)}$	3.0×10^{-5}
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-(MnTMPyP)}$	3.4×10^{-5}

*Absortividade molar (ϵ): FeP em etanol – $\epsilon = 8.20 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a $\lambda = 413 \text{ nm}$; MnP em diclorometano – $\epsilon = 9.38 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a $\lambda = 460 \text{ nm}$; e (MnTMPyP) em acetonitrila – $\epsilon = 9.30 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a $\lambda = 462 \text{ nm}$.

imobilizadas apenas na superfície do compósito, ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SM-FeP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SM-MnP}$, materiais de controle, Tabela 3) ou em relação aos materiais em que as MePs foram imobilizadas por interação eletrostática ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-(MnTMPyP)}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-(MnTMPyP)}$),

Tabela 3). Isto ocorre porque a imobilização covalente dentro de poros envolve um processo de co-condensação, onde o monômero precursor (MeP-APTES) foi adicionado durante a formação da camada de sílica mesoporosa, isto é, a reação de imobilização das MePs ocorreu na presença de água. Portanto, devido à maior extensão da hidrólise dos grupos etoxi do monômero precursor (MeP-APTES) antes da condensação na sílica mesoporosa, uma quantidade menor de MePs foram imobilizadas nestes materiais. Por outro lado, a imobilização covalente na superfície foi realizada por um processo de pós-síntese conforme descrito por Liu *et al.* [32], isto é, a reação foi conduzida na ausência de água, o que resulta em valores de razão de imobilização mais elevados, devido ao menor grau de hidrólise. Em relação à imobilização das MePs catiônicas por meio de interações eletrostáticas, isto é, as cargas positivas sobre as MePs catiônicas (MnTMPyP) interagem fortemente com os grupos Si-OH da sílica mesoporosa, conduzindo assim a um maior grau de imobilização para (MnTMPyP) [34].

4.11 Resultados catalíticos

4.11.1 Desempenho catalítico dos compósitos: Fe₃O₄-MA-MnP, Fe₃O₄-MN-MnP, Fe₃O₄-MA-FeP, Fe₃O₄-MN-FeP na oxidação do (Z)-ciclo-octeno

O (Z)-ciclo-octeno é um substrato de fácil oxidação, as reações catalíticas desse substrato com metaloporfirinas (MePs) e doadores de oxigênio, por exemplo, iodosilbenzeno (PhIO) produzem como único produto, o ciclooctenoxido. Devido a essas características, o (Z)-ciclo-octeno é amplamente aplicado como substrato diagnóstico para a avaliação da disponibilidade dos sítios catalíticos de novos catalisadores [24, 34, 73 -75]. Neste sentido, por meio da avaliação do tempo necessário para a reação de catálise alcançar a estabilidade é possível inferir sobre a disponibilidade dos sítios ativos ao substrato e ao oxidante, tais

informações são extremamente relevantes para catalisadores baseados em MePs imobilizadas em matrizes sólidas [24, 34]. Neste contexto, a atividade catalítica dos compósitos magnéticos contendo MePs imobilizadas dentro dos mesoporos foi estudada por meio das reações de epoxidação do (Z)-ciclo-octeno, usando como doador de oxigênio o PhIO (Tabela 4 e Figura 30). Vale ressaltar que o PhIO foi escolhido como oxidante, pois contém apenas um átomo de oxigênio levando à formação direta das espécies ativas: $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{Por}^{**}$ para a FeP e $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{Por}$ para a MnP, responsáveis pela oxidação.

Tabela 4. Estudo catalítico de epoxidação do (Z)-ciclo-octeno*

Reação	Catalisador	C_{oxido} (%)	Número total de turnover
1	FeP	100 ^a	-
2	Fe_3O_4 -MA-FeP	90 ^b	730
3	Fe_3O_4 -MN-FeP	98	802
4	Fe_3O_4 -SM-FeP	97	508
5	MnP	100 ^a	-
6	Fe_3O_4 -MA-MnP	70	668
7	Fe_3O_4 -MN-MnP	94	827
8	Fe_3O_4 -SM-MnP	86	650
9	(MnTMPyP) ^c	83	-
10	Fe_3O_4 -MA-(MnTMPyP) ^c	69	517
11	Fe_3O_4 -MN-(MnTMPyP) ^c	86	515
12	Fe_3O_4 -MA (controle) ^d	20	-
13	Fe_3O_4 -MN (controle) ^d	20	-
14	PhIO, solvente e substrato	7	-
15	$\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@\text{MCM-41-MnP}^e$	77	421
16	$\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@\text{MCM-41(E)-MnP}^e$	93	590

*Condições experimentais: razão molar, MeP/PhIO, 1:100, 200 μL (Z)-ciclo-octeno, 800 μL DCE, and 5 μL bromobenzeno, agitação mecânica, em atmosfera ambiente. ^aTempo de estabilização da reação: 10-15 min [24]. ^bOs rendimentos foram calculados considerando o PhIO de partida. ^cCondições experimentais: razão molar, MeP/PhIO, 1:100, 200 μL (Z)-ciclo-octeno, 400 μL DCM, 400 μL ACN e 5 μL bromobenzeno, agitação mecânica, em atmosfera ambiente, 60 min de reação. [d] Reações de controle, suporte sem MePs, com PhIO e (Z)-ciclo-octeno. ^eValor obtido da literatura [36].

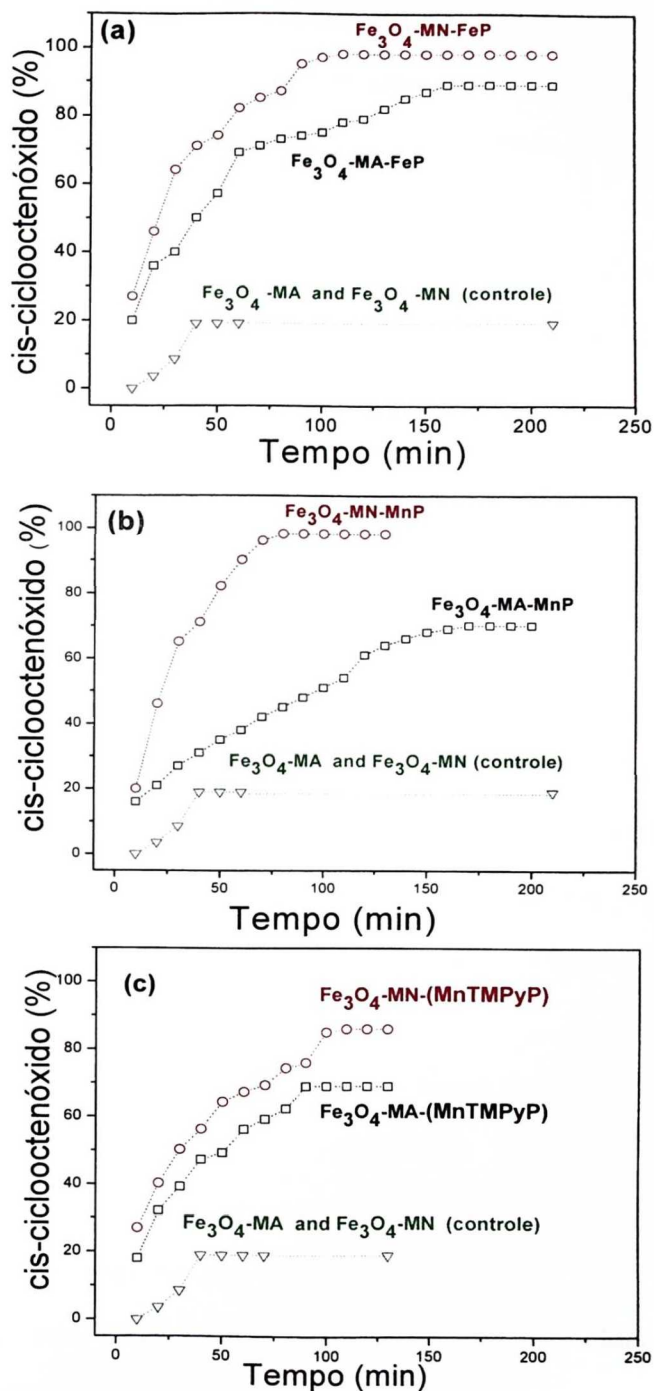


Figura 30. Tempo de estabilização das reações de epoxidação do (z)-ciclo-octeno com os catalisadores: (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-FeP}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-FeP}$, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MnP}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MnP}$, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-(MnTMPyP)}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-(MnTMPyP)}$.

Em geral os catalisadores, Fe₃O₄-MA-MnP, Fe₃O₄-MN-MnP, Fe₃O₄-MA-FeP, Fe₃O₄-MN-FeP, apresentaram uma boa eficiência com altos turnovers nas reações de epoxidação do (Z)-ciclo-octeno (Tabela 4, reações: 2, 3, 6, 7, 10 e 11.), quando comparadas com as reações em meio homogêneo (Tabela 4, reações 1, 5 e 9).

Por outro lado, pode-se destacar também que quanto maior o diâmetro dos mesoporos maior é o rendimento das reações de epoxidação do (Z)-ciclo-octeno. Este argumento é claramente evidenciado, quando comparamos os diâmetros de poros dos materiais com mesoporos alinhados (Fe₃O₄-MA) em relação aos materiais com mesoporos desalinhados (Fe₃O₄-MN), os quais tem média de mesoporos de 2,2 e 3,4 nm, respectivamente (Tabela 2), ou seja, o rendimento das reações de epoxidação foram maiores para os catalisadores: Fe₃O₄-MN-FeP, Fe₃O₄-MN-MnP e Fe₃O₄-MN-(MnTMPyP) (Tabela 4, reações 3, 98 %; 7, 94 % e 11, 86% respectivamente) em relação aos Fe₃O₄-MA-FeP, Fe₃O₄-MA-MnP e Fe₃O₄-MA-(MnTMPyP) (Tabela 4, reações 2, 90 %; 6, 70 % e 10, 69 % respectivamente). Podemos constatar também que embora o maior diâmetro de poro do material, Fe₃O₄-MN, propicie uma área superficial menor (Tabela 2), o maior diâmetro de poro favoreceu o processo de reação de oxidação devido à maior acessibilidade do substrato e do oxidante aos sítios ativos desses catalisadores.

Por meio da Figura 30 observou-se que o tempo de estabilização das reações de epoxidação do (Z)-ciclo-octeno com os catalisadores: Fe₃O₄-MN-FeP, Fe₃O₄-MA-FeP, Fe₃O₄-SM-FeP, Fe₃O₄-MN-MnP, Fe₃O₄-MA-MnP e Fe₃O₄-SM-MnP, variou de 100 a 160 min. Como esperado esses valores são maiores se comparados às reações em meio homogêneo (10–15 min, Tabela 4, reações 1 e 5). De acordo com Lindsay-Smith [75] esse maior tempo de estabilização em meio heterogêneo está associado ao acesso mais restrito do substrato aos sítios ativos na matriz de sílica, havendo uma maior dificuldade de acesso das

moléculas do substrato e do oxidante aos sítios ativos, uma vez que as MePs estão imobilizadas nos mesoporos de sílica.

Em relação aos catalisadores com as MePs imobilizadas por meio de interação eletrostática, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-(MnTMPyP)}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-(MnTMPyP)}$, os tempos de estabilização das reações de epoxidação do (Z)-ciclo-octeno foram de 90 min e 110 min, respectivamente, os quais também são relativamente maiores quando comparados com os tempos de estabilização em meio homogêneo (60 min, Tabela 4, reação 9).

4.11.2 Estudo do potencial de reuso dos catalisadores: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MnP}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MnP}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-FeP}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-FeP}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-(MnTMPyP)}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-(MnTMPyP)}$ na oxidação do (Z)-ciclo-octeno

Visando avaliar o potencial de reuso dos catalisadores e também o efeito dos mesoporos na estabilidade dos materiais durante as reações de reciclagem, comparou-se o desempenho catalítico dos materiais com as MePs imobilizadas dentro dos mesoporos de sílica, ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MnP}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MnP}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-FeP}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-FeP}$), bem como os de controle, dentre os quais, com MePs imobilizadas na superfície dos mesoporos ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SM-MnP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SM-FeP}$). Em relação aos catalisadores com MePs imobilizadas por meio de interação eletrostática, obtidos por um processo de pós-síntese ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-(MnTMPyP)}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-(MnTMPyP)}$), esse tipo de controle não faz sentido, uma vez que as MnTMPyPs podem estar imobilizadas dentro e fora dos mesoporos de sílica. Contudo, podemos observar por meio da micrografia de varredura eletrônica (Figura 20) que a superfície de sílica que recobre as esferas de magnetita, é descontínua, isto é, possui diversas cavidades (mesoporos) o que sugere um microambiente favorável para a imobilização da MnTMPyP dentro dos mesoporos do compósito. Em linhas gerais, observou-se que os catalisadores apresentaram um potencial de reuso de até nove vezes (Figura 31).

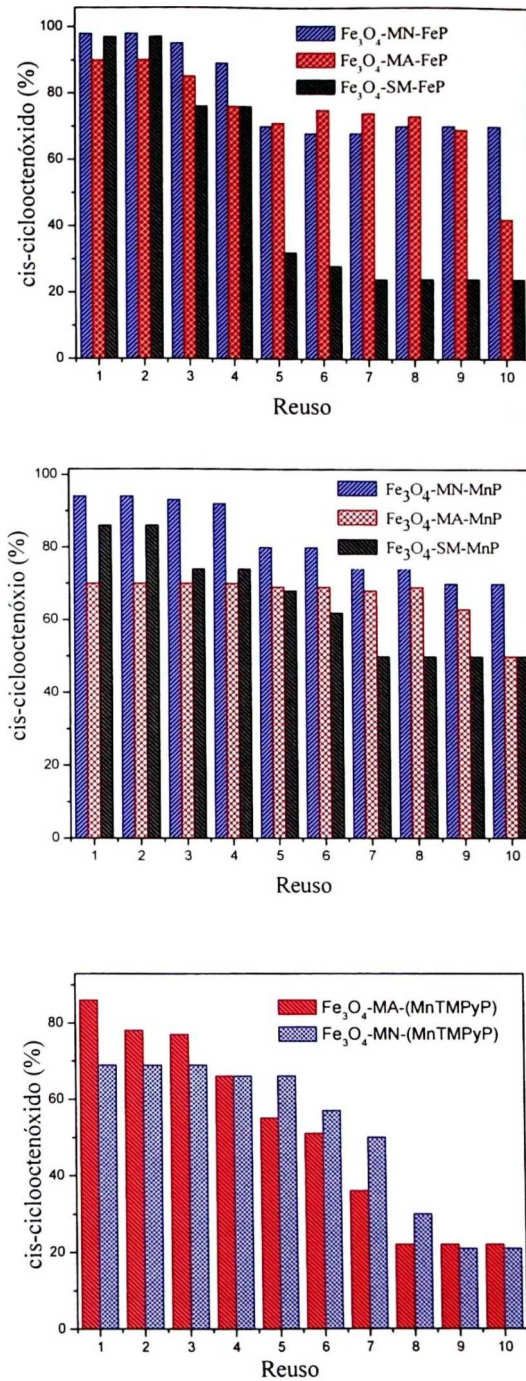


Figura 31. Reuso dos catalisadores em reações de oxidação do (Z)-ciclo-octeno com PhIO para os compostos magnéticos contendo (a) FeP, (b) MnP, and (c) MnTMPyP etaloporfirinas.

Além disso, os resultados das reações de reuso (Figura 31) e o número total de *turnover* dos catalisadores (Tabela 4) sugerem que a mesoestrutura de sílica proporciona uma proteção para as MePs, isto é, os materiais que possuem as MePs imobilizadas dentro dos mesoporos de sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-FeP}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MnP}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-FeP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MnP}$) apresentaram um excelente potencial de reuso, variando TON de 668-827 (Tabela 4, reações 2, 3, 6 e 7;). No entanto, os materiais de controle, contendo as MePs imobilizadas na superfície dos mesoporos ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SM-FeP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SM-MnP}$) apresentaram menor potencial para reuso variando TON de 508-650 (Tabela 4, reações 4 e 8; Figura 31a-b.). Os rendimentos catalíticos dos materiais de controle, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SM-FeP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SM-MnP}$, diminuíram expressivamente durante as reações de reuso, conseqüentemente, apresentaram menores valores de TON. O fato de que, quando os sítios ativos estão na superfície estão menos protegidos, havendo uma maior exposição do catalisador ao meio reacional. Por outro lado, quando as MePs estão imobilizadas no interior da mesoestrutura de sílica, como é o caso dos catalisadores: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-FeP}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-FeP}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MnP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MnP}$, os mesoporos de sílica conferem às MePs uma maior estabilidade e conseqüentemente um maior potencial de reuso (Figura 31, Tabela 4, reações 2, 3, 6, e 7). Portanto, estes catalisadores apresentam um excelente potencial de reuso. Vale destacar também que por meio da Figura 31a-c é possível observar uma clara diferença no potencial de reuso entre os catalisadores com MePs imobilizadas através de ligação covalente, que são mais estáveis que os catalisadores obtidos por meio de interação eletrostática. Este fato, provavelmente é conseqüência da natureza da interação MnTMPyP-suporte. Os resultados obtidos corroboram com os resultados reportados na literatura [14], isto é, um bom potencial de reuso para MnTMPyP imobilizada na superfície de um core@shell magnético, em até seis ciclos.

Além disso, é preciso frisar que embora recentemente nosso grupo tenha observado bons resultados em reações de epoxidação com os materiais: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{nSiO}_2@\text{MCM-41-MnP}$

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{nSiO}_2@\text{MCM-41(E)-MnP}$ [36] (Tabela 4, reações 15 e 16), o valor total de turnover reportado (590, Tabela 3, reação 16) foi menor que o obtido no presente estudo para os catalisadores, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MnP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MnP}$ (668 e 827, Tabela 3 reações 6 e 7, respectivamente). Estes resultados reforçam o bom potencial de reuso dos compósitos estudados no presente trabalho.

Por último, é preciso esclarecer que de acordo com Ucoski *et al.* [34] os resultados dos controles (catálise realizada com o compósito magnético na ausência de MeP, 20 % ciclooctenóxido, (Figura 30), provavelmente é devido a mecanismo de auto-oxidação de radicais livres na presença de oxigênio molecular, PhIO, suporte e solvente.

4.11.3 Estudo da seletividade dos catalisadores: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MnP}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MnP}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-FeP}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-FeP}$ na oxidação do ciclo-hexano

O mecanismo aceito para a oxidação de alcanos nos sistemas modelo do P450 é o da recombinação de oxigênio [74]. Para estes estudos utiliza-se o PhIO como doador de oxigênio e neste caso a metaloporfirina em meio de solvente forma os intermediários ativos $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^+$ e $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$ que na presença do hidrocarboneto como substrato abstrai hidrogênio em um processo de recombinação de oxigênio formando uma gaiola de solvente “Cage” (Figura 32). Neste modelo os grupos hidroxilas são transferidos para o radical formando o produto hidroxilado, como ocorre no P450, podendo ser considerado biomimético. Pode ocorrer colapso da gaiola do solvente e formar também cetonas, como ocorre em maior proporção com as MnPs.

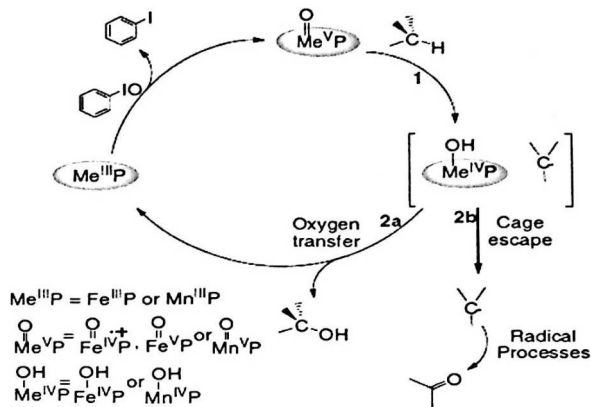


Figura 32. Mecanismo de oxidação do ciclo-hexano por metaloporfirinas usando PhIO [24]

Nesse sentido, as reações de oxidação do ciclo-hexano com $\text{Fe}^{\text{III}}\text{P}$ em solução foram seletivas, (Tabela 5, reações 9 e 10) comparadas com reações com $\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}$ (Tabela 5, reações 1 e 2). A menor seletividade da $\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}$ em solução, é devido ao maior escape de radicais do cage [75].

Observou-se para as reações de oxidação do ciclo-hexano em dicloroetano (DCE) com os compósitos: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MnP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MnP}$ (Tabela 5, reações 3 e 5) uma alta seletividade para o ciclo-hexanol se comparados à reação correspondente em meio homogêneo (Tabela 5, reação 1). Este resultado é atribuído aos mesoporos, os quais favorecem a formação de microambientes, em que o efeito do confinamento favorece a restrição na orientação da MnP, que provavelmente favorece a formação do cage (Figura 32) e o processo de recombinação de oxigênio. É interessante destacar que a seletividade do material controle, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SM-MnP}$ (MeP somente na superfície do suporte), diminuiu em DCE (Tabela 5, reação 7), isto é, a seletividade da reação foi similar à seletividade observada em meio homogêneo (Tabela 5, reação 1), ficando evidente o papel dos mesoporos no processo de oxidação biomimética.

Visando melhorar a solubilidade do PhIO [24, 34], a mistura DCE/ACN foi usada nas reações de catálise. Verificou-se um aumento nos rendimentos dos produtos da oxidação do ciclo-hexano, com os catalisadores, Fe₃O₄-MA-MnP e Fe₃O₄-MN-MnP (Tabela 5, reações 4 e 6), porém a seletividade das reações diminuiu, esse efeito pode ser explicado devido ao fato da ACN apresentar maior polaridade e menor viscosidade ($\epsilon = 37.5$, $\eta = 0.369$ mPa s, onde ϵ significa permitividade e η a viscosidade) que DCE ($\epsilon = 10.4$, $\eta = 0.799$ mPa s), sendo assim, a presença da ACN provavelmente favorece o colapso do *cage* e o escape de espécies radicalares [75].

Além disso, o desempenho catalítico do compósito, Fe₃O₄-MN-MnP (36 % e 9 %, de ciclo-hexanol e ciclo-hexanona, respectivamente, Tabela 5, reação 6) foi similar aos resultados reportados em outros estudos do grupo [24] com MnP imobilizada dentro dos mesoporos de sílica (HMS-MnP C₁₂ = 37 % de ciclo-hexanol e 8 % de ciclo-hexanona). Portanto, observou-se um melhor desempenho catalítico dos materiais com mesoporos desalinhados, Fe₃O₄-MN-MnP, que possuem maior diâmetro de poro (Tabela 2) em relação aos materiais com mesoporos alinhados, Fe₃O₄-MA-MnP (17 % e 3 %, de ciclo-hexanol e ciclo-hexanona, respectivamente, Tabela 5, reação 4). Apesar do menor rendimento apresentado, Fe₃O₄-MA-MnP foi mais seletivo para o ciclo-hexanol. Neste sentido, o microambiente mais confinado nos catalisadores com mesoporos alinhados Fe₃O₄-MA-MnP favorece a seletividade.

Tabela 5. Oxidação do ciclo-hexano catalisada por FeP and MnP em meio homogêneo e heterogêneo usando como oxidante o PhIO (24 horas de reação)

Reação	Catalisador	Solvente	%C _{ol}	%C _{ona}	C _{ol} /C _{ona} ^c
1	MnP	DCE	34 ^a	16	2.1
2	MnP	DCE:ACN	40(30) ^b	24(13)	1.6(2.3)
3	Fe ₃ O ₄ -MA-MnP	DCE	14	-	14
4	Fe ₃ O ₄ -MA-MnP	DCE:ACN (1:1)	20 (17)	7(3)	2.8 (5.6)
5	Fe ₃ O ₄ -MN-MnP	DCE	9.5	-	9.5
6	Fe ₃ O ₄ -MN-MnP	DCE:ACN (1:1)	30(36)	9 (9)	3.3(4)
7	Fe ₃ O ₄ -SM-MnP	DCE	18	9	2.0
8	Fe ₃ O ₄ -SM-MnP	DCE:ACN (1:1)	20(20)	12(10)	1.6(2)
9	FeP ^b	DCE	39	4	9.7
10	FeP ^b	DCE:ACN (1:1)	41(46)	6(5)	6.8(9.2)
11	Fe ₃ O ₄ -MN-FeP	DCE	11	-	11
12	Fe ₃ O ₄ -MN-FeP	DCE:ACN (1:1)	21(29)	1.0(6)	21(4.8)
13	Fe ₃ O ₄ -MA-FeP	DCE	10	-	10
14	Fe ₃ O ₄ -MA-FeP	DCE:ACN (1:1)	24(17)	-	24(17)
15	Fe ₃ O ₄ -SM-FeP	DCE	27	-	27
16	Fe ₃ O ₄ -SM-FeP	DCE:ACN (1:1)	35(36)	6(8)	5.8(4.5)
Catálise controle na ausência de MePs					
17	Fe ₃ O ₄ -MA	DCE	-	-	-
18	Fe ₃ O ₄ -MN	DCE	-	-	-
19	Fe ₃ O ₄ -MA	DCE:ACN (1:1)	-	-	-
20	Fe ₃ O ₄ -MN	DCE:ACN (1:1)	-	-	-

^aResultados fora dos parênteses foram obtidos usando: catalisador/oxidante/substrato na razão molar = 1 : 10 : 6000 (MeP = 3.0×10^{-7} mol, PhIO = 3.0×10^{-6} mol e ciclo-hexano = 1.5×10^{-3} mol); ^bResultados dentro dos parênteses foram obtidos usando: catalisador/ oxidante/substrato, na razão molar = 1:40:6000 (MeP = $2,5 \times 10^{-7}$ mol, PhIO = $1,0 \times 10^{-5}$ mol, ciclo-hexano = 1.5×10^{-3} mol); ^c Col = ciclo-hexanol and Cona = ciclo-hexanona, rendimentos foram calculados considerando o PhIO adicionado.

Comparando as seletividades dos catalisadores contendo FeP, Fe₃O₄-MA-FeP e Fe₃O₄-MN-FeP, observou-se uma boa seletividade com todos os sistemas contendo a FeP (Tabela 5, reações: 11-14). Este resultado é consistente com a literatura, uma vez que FeP é conhecida como um excelente sistema biomimético [74, 75]. Os resultados com o material de controle: Fe₃O₄-SM-FeP (FeP imobilizada na superfície), também foram seletivos (Tabela 5, reações: 15-16), da mesma forma que os resultados das reações em meio homogêneo (Tabela 5, reações 9 e 10). Analisando os resultados catalíticos obtidos com Fe₃O₄-MA-FeP observa-se o efeito dos mesoporos alinhados, pela seletividade mais alta, mesmo com os solventes DCE/ACN (Tabela 5, reação 14), se comparado com Fe₃O₄-SM-FeP (FeP imobilizada na superfície), com resultados um pouco menos seletivos (Tabela 5, reação 16).

Além disso, assim como foi observado para as catálises em meio heterogêneo com MnP, também verificou-se para a FeP em meio heterogêneo um aumento na eficiência da catálise com a mistura de DCE/ACN (Tabela 5, reações 12, 14 e 16).

É preciso frisar também que os resultados apresentados na Tabela 5 indicam que para as reações de catálise em meio homogêneo ou heterogêneo a variação da razão MeP/PhIO de 1:10 para 1:40 entre parêntesis, não propiciou redução da eficiência do desempenho catalítico dos materiais, e conseqüentemente, podemos constatar que essas razões são satisfatórias para estudo da seletividade da catálise em reações de oxidação do ciclo-hexano.

Em relação aos materiais com, Fe₃O₄-MA-(MnTMPyP) e Fe₃O₄-MN-(MnTMPyP) contendo a metaloporfirina catiônica (MnTMPyP) imobilizada por meio de interação eletrostática, através de um processo de pós-síntese, contatou-se um excelente desempenho dos compósitos nas reações de oxidação do ciclo-hexano (Tabela 6, reações 2-6) em relação à reação em meio homogêneo (Tabela 6, reação 1). Além disso, observou-se um bom desempenho catalítico (13 % de ciclo-hexanol) do catalisador Fe₃O₄-MA-(MnTMPyP), (Tabela 6, reação 6) comparado aos resultados descritos na literatura [34] de 2% de ciclo-

hexanol em 1 h de reação para sistemas do tipo core@shell convencional (núcleo magnético recoberto com sílica amorfa).

Tabela 6. Oxidação do ciclo-hexano catalisada por MnTMPyP em meio homogêneo e heterogêneo usando PhIO como doador de oxigênio

Reação	Catalisador	Razão MeP:PhIO: substrato	Solvente	C _{ol} (%)	C _{ona} (%)	Razão ^b C _{ol} /C _{ona}
1	MnTMPyP	1:40:6000 ^c	DCE:ACN (1:1)	9(14) ^a	5(10)	1.8(1.4)
2	Fe ₃ O ₄ -MA-(MnTMPyP)	1:40:6000 ^c	DCE:ACN (1:1)	18(26)	1.0(2.0)	18(13)
3	Fe ₃ O ₄ -MN-(MnTMPyP)	1:40:6000 ^c	DCE:ACN (1:1)	27(40)	4.5(7.0)	6(5.7)
4	Fe ₃ O ₄ -MA-(MnTMPyP)	1:40:6000 ^c	DCE	15(26)	1.0(8.0)	15(3.0)
5	Fe ₃ O ₄ -MN-(MnTMPyP)	1:40:6000 ^c	DCE	18(36)	8.0(9.0)	2.2(4.0)
6	Fe ₃ O ₄ -MA-(MnTMPyP)	1:50:5000 ^d	DCM:ACN (1:1)	13(24)	6.5(9.0)	2(2.6)
	Catálise de controle ausência de MePs		Solvente			
7	Fe ₃ O ₄ -MA	DCE:ACN (1:1)		-	-	-
8	Fe ₃ O ₄ -MN	DCE: ACN (1:1)		-	-	-

^aResultados em parênteses foram obtidos depois de 24 horas de reação, resultados fora dos parênteses foram obtidos depois de 1 hora de reação.; ^bC_{ol} = ciclo-hexanol and C_{ona} = ciclo-hexanona, rendimentos foram baseados no PhIO de partida; ^ccondições: MnTMPyP = 2,5 × 10⁻⁷ mol, PhIO = 1,0 × 10⁻⁵ mol, ciclo-hexano = 1,5 × 10⁻³ mol temperatura ambiente (25 °C); ^dcondições: MnTMPyP = 3,0 × 10⁻⁷ mol, PhIO = 1,5 × 10⁻⁵ mol e ciclo-hexano = 1,5 × 10⁻³ mol, temperatura ambiente (25 °C).

Neste contexto, vale destacar que os resultados catalíticos com metaloporfirina catiônica, MnTMPyP, são promissores pois essa MeP é menos cara em comparação com as metaloporfirinas fluoradas, além do fácil procedimento de imobilização nos compósitos

magnéticos [34]. Outra vantagem a ser destacada são as reações catalíticas em solventes orgânicos como em DCE (Tabela 5 entradas, 4 e 5). Estes resultados mostraram que a imobilização da MnTMPyP minimiza os problemas da baixa solubilidade das metaloporfirinas catiônicas em solventes orgânicos [34], expandindo assim a possibilidade de utilização destes sistemas em estudos de metabolismo de fármacos [76]. Além disso, no contexto de estudos de catálise ambientalmente adequados, os catalisadores mostraram potencial para serem usados também com solventes não halogenados, ou seja, os catalisadores mantiveram uma seletividade relativamente boa ao ciclo-hexanol na oxidação de ciclo-hexano (Tabela 7, reações, 1-6), quando uma mistura de tolueno:etanol (1:1) foi utilizada como solvente da catálise.

Tabela 7. Oxidação do ciclo-hexano catalisada por FeP e MnP em meio heterogêneo usando PhIO como doador de oxigênio com a mistura, tolueno:etanol (1:1) como solvente da reação

Reação	Catalisador	%C _{ol}	%C _{ona}	C _{ol} /C _{ona} ^b
1	Fe ₃ O ₄ -MA-MnP ^c	8.0 (13) ^a	1.0(3.0)	8.0(4.0)
2	Fe ₃ O ₄ -MN-MnP ^c	15(16)	1.0(6.0)	15(2.5)
3	Fe ₃ O ₄ -MN-FeP ^c	8.0(12)	1.0(2.0)	8.0(6.0)
4	Fe ₃ O ₄ -MA-FeP ^c	20(25)	1.0(7.0)	20(3.5)
5	Fe ₃ O ₄ -MA-(MnTMPyP) ^d	8.0 (14.0)	1.0(3.0)	8.0(4.6)
6	Fe ₃ O ₄ -MN-(MnTMPyP) ^d	7.0(17.0)	1.0(5.0)	7.0(3.4)
Catálise de controle (ausência de MePs)				
7	Fe ₃ O ₄ -MA	-	-	-
8	Fe ₃ O ₄ -MN	-	-	-

^aResultados em parênteses foram obtidos depois de 24 horas de reação, resultados fora dos parênteses foram obtidos depois de 1 hora de reação. ^bC_{ol} = ciclo-hexanol e C_{ona} = ciclo-hexanona, rendimentos foram baseados no PhIO de partida; ^cCondições catalíticas = 1:40:6000 (MeP = 2,5 × 10⁻⁷ mol, PhIO = 1,0 × 10⁻⁵ mol, ciclo-hexano = 1.5 × 10⁻³ mol); ^dCondições de catálise: (MnTMPyP) = 1:50:5000, respectivamente, 3,0 × 10⁻⁷ mol, PhIO = 1.5 × 10⁻⁵ mol e ciclo-hexano = 1.5 × 10⁻³ mol, as reações foram realizadas a temperatura ambiente (25 °C).

Por último, é preciso destacar que as reações de controle usando os compósitos magnéticos na ausência das MePs (Tabela 4, entradas 12-13; Tabela 5, entradas 17 e 18; Tabela 6, entradas 7 e 8) não apresentaram quantidades detectáveis de produtos de oxidação do ciclo-hexano, de modo que a atividade catalítica dos compostos preparados é de fato devido à presença das MePs imobilizadas nestes sistemas. Também foram analisados os sobrenadantes de todas as reações de catálise heterogênea por espectroscopia UV-Vis, onde não foram detectadas bandas características das MePs. Portanto, isto sugere que as MePs não lixiviaram dos suportes em quantidades detectáveis durante as reações de catálise, fato que corrobora com os resultados reportados na literatura [24, 34, 36].

5. CONCLUSÕES

As sínteses dos materiais $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MeP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MeP}$, com mesoporos alinhados e desalinhados respectivamente, foram realizadas com sucesso. Neste sentido, as análises de DRX e isoterma de adsorção-dessorção de N_2 para os materiais evidenciaram padrão característico de estrutura mesoporosa. As imagens de MEV sugerem uma morfologia esférica e uniforme dos catalisadores. Por meio das imagens de MET/EDS foi possível confirmar uma estrutura característica de materiais do tipo core@shell. As propriedades magnéticas possibilitaram fácil separação do meio reacional quando submetidos a um campo magnético, por outro lado na ausência de campo magnético os materiais apresentaram excelente redispersibilidade.

Em relação às propriedades dos catalisadores nas reações de epoxidação do (Z)-ciclo-octeno observou-se um excelente desempenho catalítico dos materiais com mesoporos de maior diâmetro, isto é, catalisadores com mesoporos desalinhados ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MeP}$). Além disso, observou-se que os catalisadores mesoporosos magnéticos alinhados e desalinhados são recicláveis uma vez que podem ser reusados em até nove vezes.

Os catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MA-MeP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MN-MeP}$ apresentaram excelente seletividade para produção de ciclo-hexanol comparado com os resultados de catálise meio homogêneo, principalmente no caso das MnPs. Estes resultados indicam que mesoporos de sílica ordenados ou desordenados não influenciaram na seletividade dos catalisadores. Além disso, constatou-se que o efeito de confinamento das MePs dentro dos mesoporos de sílica (alinhados ou desalinhados) favorece uma restrição na orientação das MePs e conseqüentemente melhora a seletividade na reações de oxidação do ciclo-hexano. Neste contexto, estes resultados reforçam o argumento que embora a propriedade magnética dos compósitos seja relevante, como é amplamente destacado na literatura, o microambiente onde as MePs estão imobilizadas precisa ser considerado quando se almeja melhorar a seletividade

e desempenho das MePs, principalmente no caso das MnPs, as quais são em geral menos seletivas que as FePs.

Por meio da seletividade observada nas reações de hidroxilação do ciclo-hexano e dos excelentes resultados das reações de epoxidação do (Z)-ciclo-octeno podemos inferir que as espécies oxidantes de alta valência $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^{\text{n}+}$ ou $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$ são os intermediários envolvidos nas reações catalíticas, portanto, estes resultados confirmam o comportamento biomimético dos catalisadores. Neste sentido, como futuro trabalho, os catalisadores obtidos apresentam potencial de aplicação nos estudos de metabolismo de fármacos e também nos processos de oxidação aeróbica.

6. REFERÊNCIAS

- [1] MEUNIER, B.; DE VISSER, S. P.; SHAIK, S. Mechanism of oxidation reactions catalyzed by cytochrome P450 enzymes. **Chem. Rev.**, v.104, p. 3947-3980, 2004.
- [2] De MONTELLANO, P.R.O. **Cytochrome P450: structure, mechanism, and biochemistry**. New York: Kluwer Academic/Plenum, 2005.
- [3] BERNHARDT, R.; URLACHER, V.B. Cytochromes P450 as promising catalysts for biotechnological application: chances and limitations. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 98, p. 6185-6203, 2014.
- [4] De MONTELLANO, P.R.O. Hydrocarbon Hydroxylation by Cytochrome P450 Enzymes. **Chem. Rev.**, v. 110, p. 932-948, 2010.
- [5] RITTLE, J.; GREEN, M. T. Cytochrome P450 Compound I: Capture, Characterization, and C-H Bond Activation Kinetics. **Science**, v. 330, p. 933-937, 2010.
- [6] GROVES, J. T. High-valent iron in chemical and biological oxidations. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 100, p. 434-447, 2006.
- [7] GROVES, J.T.; MCCLUSKY, G. A. Aliphatic hydroxylation via oxygen rebound by iron-porphine complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 98, p. 859, 1976.
- [8] MANSUY, D. Activation of Alkanes - the Biomimetic Approach. **Coord. Chem. Rev.**, v. 125, p. 129-141, 1993.
- [9] GROVES, J. T., Artificial enzymes - The importance of being selective. **Nature**, v. 389, p. 329-330, 1997.
- [10] NEWCOMB, M.; CHANDRASENA, R. E. P. Highly reactive electrophilic oxidants in cytochrome P450 catalysis. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 338, p. 394-403, 2005.
- [11] GROVES, J.T.; NEMO, T.E.; MYERS, R.S. Hydroxylation and epoxidation catalyzed by iron-porphine complexes. Oxygen transfer from iodosylbenzene. **J. Am. Chem. Soc.**, v.101, p. 1032-1033, 1979.
- [12] GROVES, J.T.; KRUPER JR, W.J. Preparation and characterization of an oxoporphinatochromium (V) complex. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 101, p. 7613-7615, 1979.
- [13] GROVES, J. T.; HAUSHALTER, R. C.; NAKAMURA, M.; NEMO, T. E.; EVANS, B. J. High-Valent Iron-Porphyrin Complexes Related to Peroxidase and Cytochrome-P-450. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 103, p. 2884-2886, 1981.
- [14] LIU, W., "*Manganese catalyzed selective C(sp³)-H bonds halogenations.*" Tese de Doutorado, Universidade de Princeton, 2014.

- [15] GROVES, J. T.; KRUPER, W. J.; HAUSHALTER, R. C. Hydrocarbon Oxidations with Oxometalloporphinates - Isolation and Reactions of a (Porphinato)Manganese(V) Complex. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 102, p. 6375-6377, 1980.
- [16] GROVES, J. T.; LEE, J. B.; MARLA, S. S. Detection and characterization of an oxomanganese(V) porphyrin complex by rapid-mixing stopped-flow spectrophotometry. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 119, p. 6269-6273, 1997.
- [17] CALVETE, M.J.F.; SILVA, M.; PEREIRA, M.M.; BURROWS, H.D. Inorganic helping organic: recent advances in catalytic heterogeneous oxidations by immobilized tetrapyrrolic macrocycles in micro and mesoporous supports. **RSC Adv.**, v. 3, 22774, 2013.
- [18] ALOTHMAN, Z.A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials**, v. 5, p. 2874-2902, 2012.
- [19] CHOI, D. G.; YANG, S. M. Effect of two-step sol-gel reaction on the mesoporous silica structure. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 261, p. 127-132, 2003.
- [20] BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. T.; CHU, C. T.-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 114, 10834, 1992.
- [21] LÔVO, L.P.B.; SKROBOT, F. C.; AZZELLINI, G. C.; ROSA, I.L. V. Cationic Metalloporphyrins Immobilized in Faujasite Zeolites as a Cytochrome P-450 Mimic. **Mod. Res. Catal.**, v. 2, p. 47-55, 2013.
- [22] LÔVO, L.P.B., Tese de Doutorado, “*Manganêsporfirinas encapsuladas em zeólitas como catalisadores: oxidação de hidrocarbonetos e metabolismo de fármaco*”. Universidade de São Paulo, 2009.
- [23] TAGUCHI, A.; SCHÜTH, F. Ordered mesoporous materials in catalysis (Review). **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 77, p. 1-45, 2005.
- [24] 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, **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 168, p. 37-45, 2013.
- [25] HUANG, G.; MO, L. -Q.; CAI, J.-L.; CAO, X.; PENG, Y.; GUO, Y.-A.; WEI, S.-J. Environmentally friendly and efficient catalysis of cyclohexane oxidation by iron meso-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin immobilized on zinc oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.162, p. 364-371, 2015.
- [26] GUO, C.-C.; LIU, Q.; LIU, Y.; CHU, M.-F.; LIN, W.-Y. First industrial-scale biomimetic oxidation of hydrocarbon with air over metalloporphyrins as cytochrome P-450 monooxygenase model and its mechanistic studies. **J. Porphyrins Phthalocyanines**, v.13, p. 1250-1254, 2009.

- [27] DENG, Y.; CAI, Y.; SUN, Z.; ZHAO, D. Magnetically responsive ordered mesoporous materials: A burgeoning family of functional composite nanomaterials. **Chem. Phys. Lett.**, v. 510, p. 1–13, 2011.
- [28] LIU, J.; QIAO, S.Z.; HU, Q.H.; LU, G.Q.M. Magnetic Nanocomposites with Mesoporous Structures: Synthesis and Applications. **Small**, v. 7, p. 425–443, 2011.
- [29] DENG, Y.; QI, D.; DENG, C.; ZHANG, X.; ZHAO, D. Superparamagnetic High-Magnetization Microspheres with an Fe₃O₄@SiO₂ Core and Perpendicularly Aligned Mesoporous SiO₂ Shell for Removal of Microcystins. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 130, p. 28–29, 2008
- [30] LIU, H.; JI, S.; YANG, H.; ZANG, H.; TANG, M. Ultrasonic-assisted ultra-rapid synthesis of monodisperse meso-SiO₂@Fe₃O₄ microspheres with enhanced mesoporous structure. **Ultrason. Sonochem.**, v. 21, p. 505–512, 2014.
- [31] LIU, C.-X.; LIU, Q.; GUO, C.-C.; TAN, Z. Preparation and characterization of novel magnetic nanocomposite-bonded metalloporphyrins as biomimetic nanocatalysts. **J. Porphyrins Phthalocyanines**, v.14, p. 825–831, 2010.
- [32] LIU, C.-X.; LIU, Q.; GUO, C.-C. Synthesis and catalytic abilities of silica-coated Fe₃O₄ nanoparticle bonded metalloporphyrins with different saturation magnetization. **Catal Lett.**, v. 138, p. 96–103, 2010.
- [33] FU, B.; YU, H.-C.; HUANG, J.-W.; ZHAO, P.; LIU, J.; JI, L.-N. Mn(III) porphyrins immobilized on magnetic polymer nanospheres as biomimetic catalysts hydroxylating cyclohexane with molecular oxygen. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 298, p. 74-80, 2009.
- [34] UCOSKI, G. M.; NUNES, F. S.; SILVA, D. G.; IDEMORI, Y. M.; NAKAGAKI, S. Metalloporphyrins immobilized on silica-coated Fe₃O₄ nanoparticles: Magnetically recoverable catalysts for the oxidation of organic substrates. **Applied Catalysis A: General**, v. 459, p. 121–130, 2013.
- [35] SANTOS, J. S. dos.; FARIA, A. L.; AMORIN, P. M. S.; LUNA, F. M. L.; CAIADO, K.L.; SILVA, D. O. C.; SARTORATTO, P.P.C.; ASSIS, M. Das D. Iron(III) porphyrin covalently supported onto magnetic amino-functionalized nanospheres as catalyst for hydrocarbon and herbicide oxidations. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 23, p. 1-10, 2012.
- [36] ZANARDI, F.B.; BARBOSA, I. A.; SOUSA FILHO, P.C DE.; ZANATTA.; L.D.; SILVA, D. L DA.; SERRA, O. A.; YAMAMOTO, Y. Manganese porphyrin functionalized on Fe₃O₄@nSiO₂@MCM-41 magnetic composite: Structural characterization and catalytic activity as cytochrome P450 model. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 219, p. 161–171, 2016.
- [37] SAHOO, B.; SAHU, S. K.; NAYAK, S.; DHARA, D.; PRAMANIK, P. Fabrication of magnetic mesoporous manganese ferrite nanocomposites as efficient catalyst for degradation of dye pollutants. **Catal. Sci. Technol.**, v. 2, p. 1367–1374, 2012.

- [38] CHENG, W.; JIANG, Y.; LI, X.; LI, Y.; XU, X.; LIN, K.; WANG, Y. Fabrication and application of magnetic nanoreactor with multiple ultrasmall cores and mesoporous shell in Fenton-like oxidation. **Microporous and Mesoporous Mater.**, v. 219, p. 10-18, 2016.
- [39] CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides : structure, properties, reactions, occurrences, and uses**, 2nd completely rev. and extended ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [40] SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M., **Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization**, 2nd completely rev. and extended ed., Wiley-VCH, Weinheim ; New York, 2000.
- [41] BARROS, W. R. P. Tese de Doutorado, “*Degradação eletroquímica dos corantes alimentícios amarantho e tartrazina utilizando H₂O₂ eletrogerado in situ em eletrodo de difusão gasosa (EDG) modificado com fialocianina de cobalto (II) e cobre (II)*”. Universidade de São Paulo, 2014.
- [42] RAGHAVAN, V., **Materials Science and Engineering: A First Course, Prentice-Hall of India Private Limited**, New Delhi, 5^a Ed., p. 61, 2006.
- [43] SCHAFFER, J. P.; SAXENA, A.; ANTOLOVICH, S. D.; SANDERS, T. H.; WARNER, S. B., **The Science and Design of Engineering Materials**, McGraw-Hill, 2^aEd., 1999.
- [44] CALLISTER, W. D. JR., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro, R.J.: LTC Editora, 5^a Edição, 2002.
- [45] PHILIPSE, A.P.; VANBRUGGEN, M.P.B.; PATHMAMANO HARAN, C. Magnetic silica dispersions: Preparation and stability of surface-modified silica particles with a magnetic core. **Langmuir**, v. 10, p. 92–99, 1994.
- [46] ZHANG, H.; ZHONG, X.; XU, J-J.; CHEN, H-Y. Fe₃O₄/Polypyrrole/Au Nanocomposites with Core/Shell/Shell Structure: Synthesis, Characterization, and Their Electrochemical Properties. **Langmuir**, v. 24, p. 13748-13752, 2008.
- [47] FU, M.; XIE, Y.; ZHONG, X. One-step magnet-induced solvent thermal synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles. **IJRRAS**, v. 15, p. 154-157, 2013.
- [48] LAURENT, S.; FORGE, D.; PORT, M.; ROCHA, A.; ROBIC, C.; ELST, L. V.; MULLER, R. N. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. **Chem. Rev.**, v. 108, p. 2064, 2008.
- [49] DENG, H.; LI, X.; PENG, Q.; WANG, X.; CHEN, J.; LI, Y. Monodisperse Magnetic Single-Crystal Ferrite Microspheres. **Angew. Chem.**, v. 44, p. 2782–2785, 2005.
- [50] MADRID, S.I.U.; PAL, U.; JESÚS, F.S-DE. Controlling size and magnetic properties of Fe₃O₄ clusters in solvothermal process. **Advances in Nano Research**, v.4, p. 187-198, 2014.

- [51] ZHU, M.; DIAO, G. Synthesis of porous Fe₃O₄ nanospheres and its application for the catalytic degradation of xylenol orange. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, p. 18923–18934, 2011.
- [52] LI, G.; PENG, W.; LI, X.; FA, X.; LI, X.; ZHANG, G.; ZHANG, F. Pressure and solvent induced low-temperature synthesis of monodisperse superparamagnetic nanocrystals: the case of Fe₃O₄ in alkanols. **Appl. Surf. Sci.**, v. 254, p. 4970, 2008.
- [53] DENG, Y.H.; WANG, C.C.; HU, J.H.; YANG, W.L.; FU, S.K., Investigation of Formation of Silica-Coated Magnetite Nanoparticles via Sol-Gel Approach. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 262, p. 87–93, 2005.
- [54] MOREL, A.-L.; NIKITENKO, S.I.; GIONNET, K.; WATTIAUX, A.; LAI-KEE-HIM, J.; LABRUGERE, C.; CHEVALIER, B.; DELERIS, G.; PETIBOIS, C.; BRISSON, A.; SIMONOFF, M. Sonochemical Approach to the Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂ CoreShell Nanoparticles with Tunable Properties. **ACS NANO**, v. 2, p. 847–856, 2008.
- [55] STOBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 26, p. 62–69, 1968.
- [56] IM, S. H.; HERRICKS, T.; LEE, Y. T.; XIA, Y. Synthesis and characterization of monodisperse silica colloids loaded with superparamagnetic iron oxide nanoparticles **Chem. Phys. Lett**, v. 40, p. 1-3, 2005.
- [57] MARTINE, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JÚNIOR, M.J. O efeito do ultra-som em reações químicas. **Quím. Nova**, v. 2, p. 23, 2000.
- [58] BARBOZA, J. C. S.; SERRA, A. A. Ultra-som (i): influência do ultra-som na química. **Quím. Nova**, v. 15, p. 302, 1992.
- [59] ARMAREGO, W. L. F.; PERRIN, D. D., **Purification of Laboratory Chemicals**, 4^a Ed. Editora Butterworth Heinemann, p. 192.
- [60] LI, Z.; XIA, C.G.; ZHANG, X.M. Preparation and catalysis of DMY and MCM41 encapsulated cationic Mn(III)-porphyrin complex. **J. Mol. Catal. A**, 2002, v. 185, p. 47.
- [61] BRUCE, I. J.; TAYLOR, J.; TODD, M.; DAVIES, M. J.; BORIONI, E.; SANGREGORIO, C.; SEN, T. Synthesis, Characterisation and Application of Silica-Magnetite Nanocomposites. **J. Magn. Magn. Mater.**, 2004, v. 284, 145–160.
- [62] RAHMAN, Z.U.; DONG, Y.L.; SUA, L.; MAA, Y.M.; ZHANG, H.J.; CHEN, X.G. Mesostuctured multifunctional magnetic nanocomposites for potential applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p.382–390, 2013.
- [63] CHANG, C.F.; WU, Y.L.; HOU, S.S. Preparation and characterization of superparamagnetic nanocomposites of aluminosilicate/silica/magnetite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 336, p.159-166, 2009.
- [64] CAO, J-L.; YAN, Z-L.; WANG, Y.; SUN, G.; WANG, X-D.; BALA, H.; ZANG, Z-Y. CTAB-assisted synthesis of mesoporous CoFe₂O₄ with high carbon monoxide oxidation activity. **Materials Letters**, v. 106, p. 322–325, 2013.

- [65] SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Appl. Chem.**, v. 57, p. 603-619, 1985.
- [66] ALMEIDA, M. P. S.; CAIADO, K. L.; SARTORATTO, P. P. C.; CINTRA E SILVA, D. O.; PEREIRA, A. R.; MORAIS, P. C. Preparation and size-modulation of silica-coated maghemite nanoparticles. **J. Alloys Compd**, v. 500, p.149, 2010.
- [67] MORAIS, P.C.; SILVA, S.W.; SOLER, M.A.G.; BUSKE, N. Raman spectroscopy in magnetic fluids. **Biomol. Eng.**, v. 17, p. 41-49, 2001.
- [68] WUA, Z.; XIANG, H.; KIMA, T.; CHUND, M-S.; LEE, K. Surface properties of submicrometer silica spheres modified with aminopropyltriethoxysilane and phenyltriethoxysilane. **J. of Colloid and Interface Science**, v. 304, p. 399-402, 2006.
- [69] COSTA, T.C de C. Tese de Doutorado, “*Síntese de Nanopartículas de magnetita via decomposição térmica em meio não-aquoso*”. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.
- [70] CHENG, W.; JIANG, Y.; LI, X.; LI, Y.; XU, X.; LIN, K.; WANG, Y., Fabrication and application of magnetic nanoreactor with multiple ultrasmall cores and mesoporous shell in Fenton-like oxidation. **Microporous and Mesoporous Mat.**, v. 219, p. 10-18, 2016.
- [71] LIN, Z.C.; CHENG, W.J.; LI, Y.Y.; LIU, Z.R.; CHEN, X.P.; HUANG, C.J. “A Novel Superparamagnetic Surface Molecularly Imprinted Nanoparticle Adopting Dummy Template: An Efficient Solid-Phase Extraction Adsorbent for Bisphenol A. **Anal. Chim. Acta**, v. 720, P 71-76, 2012.
- [72] FU, M.; XIE, Y.; ZHONG, X., ONE-STEP MAGNET-INDUCED SOLVENT THERMAL SYNTHESIS OF SUPERPARAMAGNETIC MAGNETITE NANOPARTICLES. **IJRRAS**, v. 2, p. 15, 2013.
- [73] FARIA, A.L De.; AIROLDI, C.; DORO, F.G.; FONSECA, M.G.; ASSIS, M. Das D. Anchored ironporphyrins-The role of talc-aminofuncionalized phyllosilicates in the catalysis of oxidation of alkanes and alkanes. **Applied Catalysis A: General**, v. 268, p. 217-226, 2004.
- [74] IAMAMOTO, Y.; ASSIS, M. Das D.; CIUFFI, K.J.; PRADO, C.M.C.; PRELLWITZ, B.Z.; MORAES, M.; NASCIMENTO, O. R.; SACCO, H. C. Manganese (III) porphyrins: catalytic activity and intermediate studies in homogeneous systems. **J. Braz.Chem.Soc.** v. 6, 251-256, 1995.
- [75] 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, p. 23-30, 2006.
- [76] SIMÕES, M.M.Q.; NEVES, C.M.B.; PIRES, S.M.G.; NEVES, M.G.P.M.S.; CAVALEIRO, J.A.S. **Pure Appl. Chem.** v. 85, p. 1671-1681, 2013.

7. ARTIGOS PUBLICADOS NO PERÍODO

Accepted Manuscript

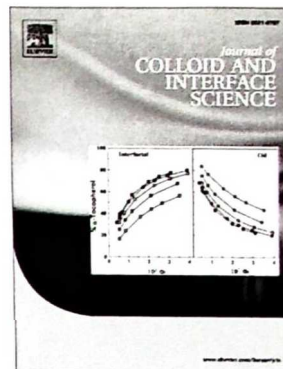
Metalloporphyrins immobilized in $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ mesoporous submicrospheres: reusable biomimetic catalysts for hydrocarbon oxidation

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

PII: S0021-9797(16)30056-X
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.059>
Reference: YJCIS 21042

To appear in: *Journal of Colloid and Interface Science*

Received Date: 16 December 2015
Revised Date: 23 January 2016
Accepted Date: 26 January 2016



Please cite this article as: I.A. Barbosa, P.C. de Sousa Filho, D.L. da Silva, F.B. Zanardi, L.D. Zanatta, A.J.A. de Oliveira, O.A. Serra, Y. Iamamoto, Metalloporphyrins immobilized in $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ mesoporous submicrospheres: reusable biomimetic catalysts for hydrocarbon oxidation, *Journal of Colloid and Interface Science* (2016), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.059>

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.



Contents lists available at ScienceDirect

Microporous and Mesoporous Materials

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

Manganese porphyrin functionalized on Fe₃O₄@nSiO₂@MCM-41 magnetic composite: Structural characterization and catalytic activity as cytochrome P450 model



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

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 May 2015

Received in revised form

8 July 2015

Accepted 31 July 2015

Available online 13 August 2015

Keywords:

Biomimetic catalysis

Metalloporphyrin

Heterogeneous catalysis

Magnetic composite

ABSTRACT

This study reports on the preparation of heterogeneous catalysts with two different pore sizes, the Fe₃O₄@nSiO₂@MCM-41-MnP and Fe₃O₄@nSiO₂@MCM-41(E)-MnP catalysts. Such systems ally the catalytic properties of metalloporphyrins (MeP) with the magnetic properties of magnetite nanoparticles (Fe₃O₄) in a mesoporous MCM-41 silica matrix. The synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles was followed by the surface coating with a thin silica layer (Fe₃O₄@nSiO₂). Then, an MCM-41-type ordered mesoporous silica structure was grown over the initial particles in the presence of CTAB as surfactant and TEOS as the silica precursor, to yield the Fe₃O₄@nSiO₂@MCM-41 solid. In this step, mesitylene can also be incorporated as a structure expanding agent for the production of larger pores, thus yielding the Fe₃O₄@nSiO₂@MCM-41(E) solids. The resulting composites were further functionalized with aminopropyl groups by the silylating agent APTES. This enabled the covalent immobilization of manganese(III)-5,10,15,20-*terakis*(pentafluorophenyl)porphyrin (Mn(TPF₅PP)) onto the composites via a aromatic nucleophilic substitution reaction, to afford the Fe₃O₄@nSiO₂@MCM-41-MnP and Fe₃O₄@nSiO₂@MCM-41(E)-MnP catalysts. Characterization of the catalysts by XRD, UV–Vis, DR UV–vis, FTIR, SEM, TEM, VSM and N₂ adsorption/desorption isotherms, aided understanding the catalyst structure and morphology. The catalytic activity of the catalysts in hydrocarbon oxidation ((Z)-cyclooctene and cyclohexane) was evaluated; iodosylbenzene (PhIO) was used as the oxygen donor agent. The catalytic tests demonstrated higher yields of epoxide for Fe₃O₄@nSiO₂@MCM-41(E)-MnP than Fe₃O₄@nSiO₂@MCM-41-MnP catalyst, which can be attributed to the larger pore sizes. Both catalysts were selective for the cyclohexanol product, thus indicating a P450-type biomimetic behavior.

© 2015 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Many catalytic processes that occur in living organisms are controlled by redox enzymes named oxidoreductases, which mainly comprise the monooxygenases and dioxygenases. Among monooxygenases, the enzymes belonging to the cytochrome P450 superfamily are noteworthy, because they exert important roles in a number of metabolic processes [1,2]. This class of enzymes bears heme units as prosthetic groups, which contain iron(III) protoporphyrin-IX (Fe^{III}P-IX) as the active center. The Fe^{III}P-IX

macrocycle displays a number of specific activities in biosystems, among which the ability to functionalize C–H bonds and to promote selective oxidations are the most important ones [3,4]. To take advantage of the catalytic potential of Fe^{III}P-IX-based systems, a number of studies have focused the preparation of several synthetic metalloporphyrins (MePs) in the second half of the twentieth century, which allowed them to mimic the reactions catalyzed by P450 enzymes in laboratory conditions [5–8]. This motivated deeper investigation into the mechanisms underlying the activity of P450 enzymes and encouraged application in different areas, such as the chemical and pharmaceutical industry.

P450 biomimetic systems can catalyze important industrial reactions such as hydroxylation of alkanes and epoxidation of olefins, regio- and stereoselective reactions such as regioselective

* Corresponding author. Fax: +55 16 3315 3782.
E-mail address: iamamoto@usp.br (Y. Iamamoto).