

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

SILVIA JULIANA MOREIRA

**A OXIDAÇÃO DIRETA DO GLICEROL COM O USO DE  
CATALISADORES MACROCÍCLICOS PORFIRÍNICOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

APUCARANA  
2013

SILVIA JULIANA MOREIRA

**A OXIDAÇÃO DIRETA DO GLICEROL COM O USO DE  
CATALISADORES MACROCÍCLICOS PORFIRÍNICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
Curso de Tecnologia em Processos Químicos  
da Universidade Tecnológica Federal do  
Paraná, *Câmpus* Apucarana, como requisito  
parcial à obtenção do título de Tecnólogo.

Orientador: Dr. Márcio Eduardo Berezuk

APUCARANA  
2013



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Diretoria do *Câmpus* Apucarana  
Pró-Reitoria de Graduação e Educação Profissional  
Graduação em Tecnologia em Processos Químicos

---



## TERMO DE APROVAÇÃO

### A OXIDAÇÃO DIRETA DO GLICEROL COM O USO DE CATALISADORES MACROCÍCLICOS PORFIRÍNICOS

por

SILVIA JULIANA MOREIRA

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentada às 17 horas do dia 05 de abril de 2013 como requisito parcial para obtenção do título de TECNÓLOGO EM PROCESSOS QUÍMICOS, Programa de Graduação em Tecnologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Apucarana. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores: Dr. Márcio Eduardo Berezuk.(orientador), Me. Fernanda Seixas e Me. Rafael Samulewski Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado desde que atendidas às recomendações mencionadas.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, em primeiro lugar, por me iluminar nessa estrada acadêmica.

Aos meus pais, pela dedicação, carinho e amor que sempre tiveram comigo. Aos meus irmãos pela força que sempre me deram. Ao meu noivo, pela paciência e compreensão nos momentos difíceis de muitas provas e trabalhos.

Ao meu orientador, Dr. Márcio Eduardo Berezuk pelo apoio, amizade, paciência e pelos conhecimentos transmitidos.

Aos meus colegas de sala, e amigos que me apoiaram e deram força perante todas as dificuldades que surgiram ao longo do curso. Em especial agradeço à Ana, pela amizade e parceria na iniciação científica.

A todos os professores, pelos ensinamentos transmitidos. Enfim, obrigada a todos os contribuintes para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Na tentativa de diminuir a dependência por recursos não renováveis, tem-se pesquisado muito sobre fontes alternativas de produção de biocombustíveis no mundo. O biodiesel é uma fonte renovável e sua produção encontra-se em acelerado crescimento no Brasil. O glicerol é um subproduto do processo de produção do biodiesel e, conseqüentemente, houve um aumento de sua oferta no mercado brasileiro ocasionando uma diminuição de seu valor comercial. Para agregar maior valor econômico à sua produção é necessário transformá-lo em outros produtos químicos. Uma das principais rotas de sua transformação ocorre por meio da oxidação química. Devido à capacidade dos complexos organometálicos porfirínicos de mimetizar a atividade catalítica do citocromo P-450, a síntese destes complexos pode apresentar uma alternativa que maximize a incorporação dos átomos dessas matérias-primas no produto final, com eficiência na reação de oxidação. Este trabalho teve como objetivo sintetizar os catalisadores Fe(TPP)Cl, CuTPP e Mn(TPP)Cl e observar o comportamento dos complexos mais ativos (Fe(III) e Mn(II)) na reação de oxidação direta do glicerol, observando as melhores condições de reação e a formação dos produtos químicos derivados do glicerol. Dentre os quais o Mn(TPP)Cl foi o catalisador mais ativo, verificando conversão total na oxidação do glicerol com o oxidante peróxido de hidrogênio e solvente clorofórmio. Como produtos formados pode-se observar o 1,3-dihidróxicetona (DHA) como produto majoritário, além de se observar a formação de acetaldeído, ácido pirúvico, e ácido acético.

**Palavras-chave:** glicerol, metalporfirinas, oxidação.

## ABSTRACT

In an attempt to reduce dependence on non-renewable resources, we have researched a lot about alternative sources of biofuel production in the world. Biodiesel is a renewable source and its production is in rapid growth in Brazil. The glycerol is a byproduct of biodiesel production process and consequently an increase of its supply on the market causing a decrease in its commercial value. To add greater economic value to its production is necessary to transform it into other chemicals. One of the main routes of its transformation occurs through chemical oxidation. Due to the ability of organometallic porphyrin complexes to mimic the catalytic activity of cytochrome P-450, the synthesis of these complexes may provide an alternative that maximizes the incorporation of the atoms of these raw materials in the final product, with efficient oxidation reaction. This study aimed to synthesize the catalysts Fe (TPP) Cl, CuTPP and Mn (TPP) Cl and observe the behavior of the most active complex (Fe (III) and Mn (II)) in the reaction of direct oxidation of glycerol, observing the best reaction conditions and the formation of chemicals derived from glycerol. Among which the Mn (TPP) Cl was the most active catalyst, checking total conversion in the oxidation of glycerol with hydrogen peroxide oxidation and solvent chloroform. As products formed can observe 1,3-dihidróxicetona (DHA) as the major product, in addition to observe the formation of acetaldehyde, pyruvic acid, and acetic acid.

**Keywords:** glycerol, metalloporphyrin, oxidation.

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	3
2	<b>OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS</b> .....	4
3	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	5
3.1	<b>Glicerol</b> .....	5
3.2	<b>Catálise</b> .....	8
3.3	<b>Porfirinas e metalporfirinas</b> .....	9
4	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	13
4.1	<b>Síntese da Meso-tetrafenilporfirina (H<sub>2</sub>TTP)</b> .....	13
4.2	<b>Síntese dos complexos Fe(TPP)Cl e Mn(TPP)Cl</b> .....	13
4.3	<b>Síntese do complexo CuTPP</b> .....	14
4.4	<b>Caracterização dos complexos formados</b> .....	14
4.5	<b>Reações de oxidação do glicerol</b> .....	14
4.6	<b>Análises das amostras em Cromatografia Gasosa</b> .....	16
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	17
5.1	<b>Caracterização dos complexos formados por espectroscopia na região do UV-Visível</b> .....	17
5.1.1	<i>Meso-tetrafenilporfirina (H<sub>2</sub>TTP)</i> .....	17
5.1.2	<i>Cloreto de ferro(III) meso-tetrafenilporfirina: Fe(TPP)Cl</i> .....	19
5.1.3	<i>Cloreto de Manganês (II) meso-tetrafenilporifina: Mn(TPP)Cl</i> .....	20
5.1.4	<i>Cobre(II) meso-tetrafenilporfirina: CuTPP</i> .....	21
5.2	<b>Caracterização dos complexos formados por espectroscopia no Infravermelho</b> .....	22
5.3	<b>Caracterização dos complexos formados por espectroscopia de absorção atômica(AAS)</b> .....	23
5.4	<b>Testes catalíticos das reações de oxidação do glicerol</b> .....	24
5.4.1	<i>Primeiros ensaios: Determinação do catalisador mais ativo</i> .....	24
5.4.2	<i>Novos Ensaios: Determinação das melhores condições de reação</i> .....	25
5.4.3	<i>Estudo da seletividade dos catalisadores de Fe(III) e Mn(II)</i> .....	27

6	<b>CONCLUSÕES</b> .....	29
7	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	30



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Rota industrial de produção de glicerina a partir do propeno (MOTA <i>et al.</i> , 2009). .5	5
Figura 2: Produção do biodiesel por catálise básica (MOTA <i>et al.</i> , 2009). .6	6
Figura 3: Principais produtos da oxidação do glicerol (ZHENG <i>et al.</i> , 2007) .7	7
Figura 4: Reação de obtenção do ligante H <sub>2</sub> TPP (COSTA, 2006).10	10
Figura 5: Estrutura bidimensional do anel porfirínico (HALMA, 2004) .11	11
Figura 6: Metalporfirina (COSTA, 2006).11	11
Figura 7: Síntese da meso-tetrafenilporfirina sob refluxo .13	13
Figura 8: Espectro de Absorção no UV/VIS de H <sub>2</sub> TPP, obtido de uma solução 1,6.10 <sup>-4</sup> M de H <sub>2</sub> TPP em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à temperatura ambiente. .18	18
Figura 9: Típico espectro de absorção no UV/VIS do H <sub>2</sub> TPP (PRUSHAN, 2005). .18	18
Figura 10: Espectro de Absorção no UV/VIS de Fe(TPP)Cl, em solução 1,4.10 <sup>-4</sup> M de Fe(TPP)Cl em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à temperatura ambiente.19	19
Figura 11: Espectro de absorção na região do UV-Vis em emulsão de óleo Nujol, da Fe(TDFSPP) imobilizado no HDL <sub>GLY</sub> (HALMA, 2004). .20	20
Figura 12: Espectro de Absorção no UV/VIS de Mn(TPP)Cl em solução 1,4.10 <sup>-4</sup> M de Fe(TPP)Cl em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à temperatura ambiente.20	20
Figura 13: Espectro de Absorção no UV/VIS de CuTPP, em solução 1,5.10 <sup>-4</sup> M de CuTPP em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à temperatura ambiente .21	21
Figura 14: Espectro de absorção no UV-Vis em que (a) CuTPP, (b) VTPP e (c) ZnTPP (HAILU <i>et al.</i> , 2009). .22	22
Figura 15: Espectro de Infravermelho comparativo entre o H <sub>2</sub> TPP, Fe(TPP)Cl, Mn(TPP)Cl e CuTPP.23	23
Figura 16: Gráfico de Pareto com planejamento fatorial 2 <sup>4-1</sup> para Turnover com uso do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . .27	27

## LISTA DE ABREVIATURAS

- H<sub>2</sub>TTP: Meso-tetrafenilporfirina;
- Fe(TPP)Cl: Cloreto de ferro(III) meso-tetrafenilporfirina;
- CuTPP: Cobre(II) meso-tetrafenilporfirina;
- Mn(TPP)Cl: Cloreto de Manganês(II) meso-tetrafenilporfirina;
- DMF: Dimetilformamida;
- CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Diclorometano;
- HDL<sub>GLY</sub>: Hidróxido duplo lamelar contendo ânions glicinato;
- MET: microscopia eletrônica de transmissão;
- DRX: Difração de raios X ;
- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Sulfato de Sódio
- FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O: Cloreto de Ferro (III) hexa-hidratado;
- MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O: Cloreto de Manganês (II) tetra-hidratado;
- CuCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O: Cloreto de Cobre (II) tetra-hidratado
- TON: Número de turnover;
- TOF: Turnover frequency;
- Å: Ångström
- DHA: 1,3-dihidroxicetona;

## 1 INTRODUÇÃO

A glicerina é um sub-produto da cadeia de produção de biodiesel e a cada 90 m<sup>3</sup> produzidos por transesterificação, cerca de 10 m<sup>3</sup> de glicerina são obtidos como subproduto. Os principais setores da indústria que utilizam a glicerina são os setores de cosméticos, fármacos, filmes de celulose, alimentos e bebidas, tabacos e resinas alquídicas (MOTA *et al.*, 2009).

Devido ao aumento da fabricação do biodiesel no Brasil com sua implantação obrigatória de 3% no diesel, houve também um aumento na quantidade de glicerina ofertada no mercado, o que implica em aproximadamente 125 mil t/ano de glicerina bidestilada de biodiesel (FAIRBANKS, 2009). Esta quantidade, de acordo com a ABIQUIM é superior ao que o país consome, em torno de 30 mil t/ano. Atualmente, o teor de biodiesel em mistura ao petrodiesel compreende 5%, o que faz aumentar mais ainda a oferta de glicerina no mercado.

Segundo Rivald *et al.*(2008) a rentabilidade de muitos processos químicos depende, em parte, da venda de seus subprodutos, pois permite a mitigação dos custos de produção e preço final do produto. Com isso há grande interesse na purificação do glicerol ou seu reaproveitamento, para viabilizar a fabricação do biodiesel, permitindo competir no mercado com os demais biocombustíveis.

Com essa enorme produção, o preço do glicerol teve grande queda no mercado brasileiro, e para agregar valores econômicos à sua produção e aproveitar o seu potencial, a glicerina precisa ser destinada à formação de novos produtos químicos.

Segundo Bianchi *et al.* (2005), uma das principais rotas de transformação do glicerol é feita através de sua oxidação química. Sendo que os produtos originados dessa oxidação são utilizados na fabricação de bronzeadores, protetores solares, tintas e vernizes, entre outros (MOTA *et al.*, 2009)

Atualmente, existem diversos estudos científicos sobre a oxidação de glicerol na catálise heterogênea. Estes demonstraram que a natureza do metal e pH do meio são fatores chaves na seletividade da oxidação para obter alcoóis primários ou secundários (CORMA *et al.*, 2007).

O uso de complexos biomiméticos macrocíclicos também demonstra grande capacidade de oxidação de hidrocarbonetos, o que pode alcançar ganhos em produtividade aos produtos desejados como também condições mais brandas de reação (BEREZUK, 2010).

## 2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

O presente trabalho teve como objetivo estudar o comportamento catalítico dos complexos macrocíclicos porfirínicos na reação de oxidação direta do glicerol, observando as melhores condições de reação e a formação dos produtos químicos derivados do glicerol.

- Sintetizar os ligantes 5,10,15,20 meso-tetrafenilporfirina ( $H_2TPP$ );
- Sintetizar os complexos catalíticos macrocíclicos com metais de Ferro (III), Cobre (II) e Manganês (II);
- Caracterizar os complexos formados por meio de espectroscopia no infravermelho (IR), espectroscopia de absorção atômica e espectroscopia na região do UV-Visível.
- Realizar as reações de oxidação do glicerol em fase líquida com os complexos e avaliar as melhores condições de reação observando o comportamento perante a variação da concentração do oxidante, do solvente, tipo de catalisador e concentração dos catalisadores.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Glicerol

O glicerol foi descoberto por Carl W. Scheele em 1779, durante a separação de uma mistura aquecida de óxido de chumbo preparada com óleo de oliva. Também é chamado de glicerina, trihidroxipropano, glicil álcool, gliceril e 1,2,3-trihidroxipropano. Sendo que o termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro e o termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo pelo menos 95% de glicerol (MOTA *et al.*, 2009).

Ele é encontrado na natureza em vegetais como soja, mamona e palma e em animais em formas combinadas, como os triglicerídeos, em todos os óleos graxos. E na sua forma pura é um líquido viscoso, incolor, inodoro e higroscópico, com sabor doce, solúvel em água e álcool e insolúvel em éter e em clorofórmio (RIVALD *et al.*, 2008).

O glicerol pode ser isolado quando os óleos são saponificados com NaOH ou KOH no processo de manufatura de sabões e desde 1949, tem sido produzido pela síntese do propeno como mostra a Figura 1 (MOTA *et al.*, 2009).

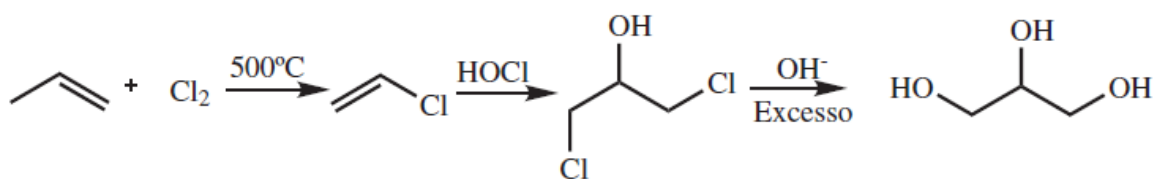


Figura 1: Rota industrial de produção de glicerina a partir do propeno (MOTA *et al.*, 2009).

Atualmente, essa rota representa 25% da capacidade de produção dos EUA e 12,5% da capacidade de produção mundial. Porém, com o aumento da produção do biodiesel, muitas unidades estão sendo desativadas devido à grande oferta de glicerol proveniente da rota de obtenção do biodiesel (MOTA *et al.*, 2009).

A principal rota de produção do biodiesel é a partir da transesterificação de óleos vegetais com etanol ou metanol, utilizando catálise básica conforme indica a Figura 2.

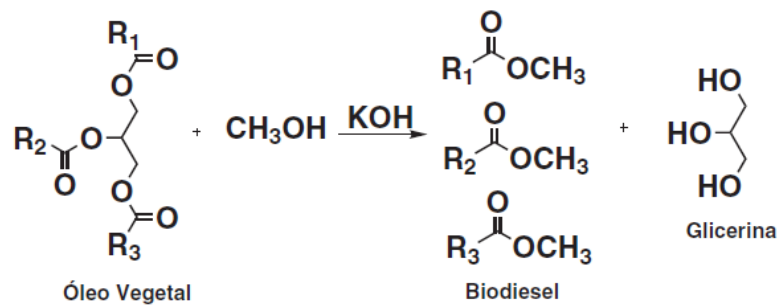


Figura 2: Produção do biodiesel por catálise básica (MOTA *et al.*, 2009).

As características químicas, físicas e nutricionais da glicerina bruta dependem do tipo de ácido graxo e do tipo de catálise empregada na fabricação do biodiesel. A procura pela glicerina purificada é bem maior que a bruta por causa de seu valor econômico, pois, para que o glicerol seja usado na indústria, ele deve ter grau de pureza igual ou superior que 95%, sendo que nas indústrias alimentícias e farmacêuticas devem atingir valores superiores (RIVALD *et al.*, 2008).

Os principais produtos obtidos pela oxidação química do glicerol são a 1,3-di-hidróxi-acetona, o gliceraldeído, o ácido glicólico, o ácido hidróxi-pirúvico, o ácido tartrônico e o ácido mesoxálico (BIANCHI *et al.*, 2005).

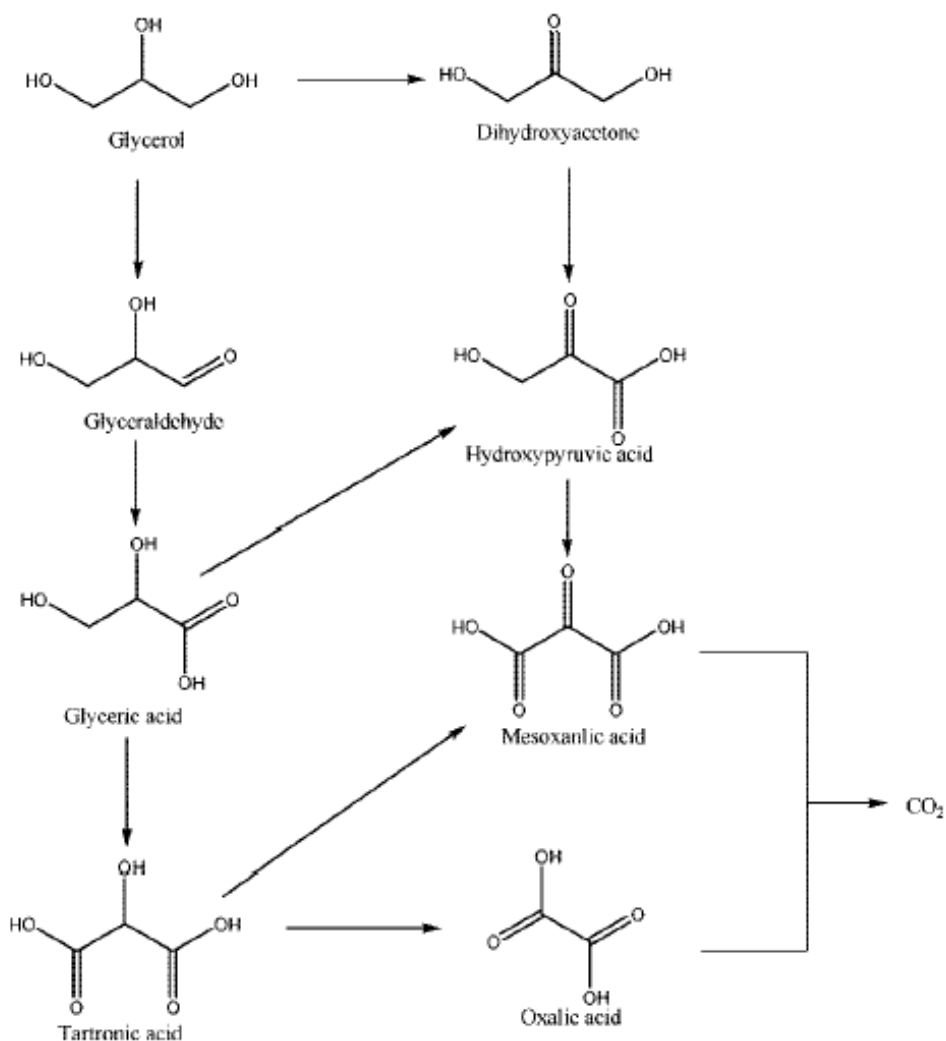


Figura 3: Principais produtos da oxidação do glicerol (ZHENG *et al.*, 2007).

O primeiro produto da cadeia oxidativa é a 1,3-di-hidróxi-acetona, um valioso composto intermediário utilizado na produção de polímeros e nas indústrias de cosméticos, especificamente na produção de protetores solares e bronzeadores. O ácido oxálico é usado em indústrias de tintas e vernizes. O gliceraldeído pode gerar o ácido glicólico, que é utilizado na produção de cosméticos de rejuvenescimento da pele (MOTA *et al.*, 2009).

Shul'pin e colaboradores (2010) apresentaram importantes resultados na oxidação da glicerina usando catalisadores homogêneos biomiméticos com manganês (IV) utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante em misturas de água com acetonitrila e adição de um co-solvente ácido. Rendimentos de até 45% foram observados para os produtos desejáveis ácidos glicérico, glicólico e hidróxi-pirúvico além de 1,3-di-hidróxi-acetona, em condições brandas de reação.

### 3.2 Catálise

A Catálise pode ser definida como o fenômeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria, o catalisador, aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo. Esse aumento na velocidade de reação se dá pelo fato de que o catalisador proporciona uma nova rota reacional que possui uma menor energia de ativação, permitindo que a reação aconteça mais rapidamente. A transformação de matérias-primas em produtos através de reações químicas é chamada de processos químicos. Essas reações em escala industrial precisam ser rápidas, o que geralmente se consegue com o uso dos catalisadores (BEREZUK 2006, *apud* FIGUEIREDO, 1989).

Segundo Berezuk (2006), os processos catalíticos podem ser realizados por catálise heterogênea ou homogênea, sendo que quando os reagentes e o catalisador estão dispersos na mesma fase, é chamada de homogênea e quando o catalisador constitui uma fase separada é heterogênea. Contudo, a catálise enzimática tem caráter intermediário entre os dois anteriores. Uma síntese ideal deve transformar os reagentes no produto final com rendimento e seletividade de 100%, recorrendo a processos seguros e ecologicamente aceitáveis (TROST, 1995)

Os catalisadores vêm sendo utilizados pelo homem há muitos séculos. Há relatos de que suas primeiras aplicações foram na produção do pão, vinho, queijo. A primeira patente de catalisadores foi publicada em 1834, a qual empregava platina na oxidação de enxofre a dióxido de enxofre. Mas, foi Berzelius quem ressaltou a importância do catalisador, e da catálise em si, nas reações químicas em 1836. Ele observou que certas substâncias poderiam induzir atividades químicas por sua simples presença no meio reacional, e este fenômeno ele denominou “catálise”.

O desenvolvimento da físico-química e o uso de catalisadores na indústria aumentaram o interesse e a importância da catálise, e, em 1901, Ostwalt definiu um catalisador como uma substância que altera a velocidade da reação e não aparece como produto final (SILVA, *et al.*, 2008 *apud* LOHSE, 1945; CIOLA, 1981)

A partir da década de 50, novas técnicas experimentais de síntese de catalisadores surgiram o que ocasionou um grande desenvolvimento da catálise industrial (BEREZUK, 2006, *apud* FIGUEIREDO, 1989). Porém é surpreendente constatar que apesar da catálise estar presente em mais de 85% de todos os processos industriais de transformação química,



somente no início dos anos 70 começaram a surgir as primeiras atividades de pesquisa em catálise no Brasil (DUPONT, 2002).

A ciência da catálise evoluiu, consideravelmente, a partir de 1970 com o desenvolvimento de técnicas analíticas como: cromatografia gasosa, técnica que separa e identifica os diferentes componentes durante uma reação; espectroscopia de emissão e absorção atômica, que quantifica os metais; microscopia eletrônica de transmissão (MET), que analisa através das imagens e determina a estrutura e morfologia dos componentes metálicos; difração de raios X (DRX), que identifica as dimensões das partículas, espectroscopia de difração de raios X, que determina o local de coordenação, etc. Essas técnicas contribuíram consideravelmente para elucidar um grande número de mecanismos reacionais (SILVA *et al.*, 2008).

A catálise provocou uma revolução na indústria, que começou em 1930 com substituição do carvão pelo petróleo. Devido as vantagens que a utilização dos processos catalíticos proporcionam, atualmente os catalisadores têm desempenhado um importante papel econômico no mercado mundial, sendo responsáveis por cerca de 85% de todos os processos industriais petroquímicos e químicos nas grandes indústrias. A nível nacional, cada vez mais, vem mostrando sua importância, não só na área petroquímica, como também na indústria do refino de petróleo e álcool (DUPONT, 2002).

As principais vantagens do uso de catalisadores em síntese química são:

- i) Tornarem viáveis reações termodinamicamente favoráveis onde o equilíbrio químico não se estabelece em tempo economicamente aceitável;
- ii) Envolve menor dispêndio de energia (menores pressões e temperaturas);
- iii) Permitem maior seletividade nos produtos obtidos;

### **3.3 Porfirinas e metalporfirinas**

As porfirinas são compostos macrocíclicos, que possuem quatro anéis pirrólicos formados em sua base estrutural por carbono, nitrogênio e hidrogênio com várias ligações  $\pi$  ao longo do ciclo. Isso proporciona diferentes estruturas de ressonância, possuindo um espaço no interior do seu centro para acomodação de um íon metálico que, quando inserido, dá origem às metaloporfirinas (SILVA e DIAS, 2010).

Segundo Halma (2004), têm-se investido intensamente na possível aplicação de compostos porfirínicos em escala industrial, tendo como base o comportamento dos mesmos em sistemas biológicos, e principalmente, nos processos de transferência de elétrons.

Rothmund e colaboradores sintetizaram a tetrafenilporfirina ( $H_2TPP$ ), há mais de seis décadas. Eles misturaram benzaldeído e pirrol em piridina que reagiram em uma bomba a  $150^\circ C$  por 24 horas. Porém os rendimentos foram muito baixos e as condições eram severas. Fizeram isso baseado na idéia de que como a porfirina é aromática, ou seja, estável, o benzaldeído e o pirrol a altas temperaturas formariam as porfirinas (COSTA, 2006 *apud* LINDSEY *et al.*, 1987).

Adler, *et al.* (1967), modificaram a reação colocando 0,8 mols de pirrol e 0,8 mols de benzaldeído para reagir sob refluxo com ácido propiônico durante 30 minutos (Figura 3). Após esse tempo, deixaram esfriar a solução à temperatura ambiente e filtraram lavando o sólido com metanol. Obtiveram cristais púrpuros com rendimentos de até 20% de porfirina.

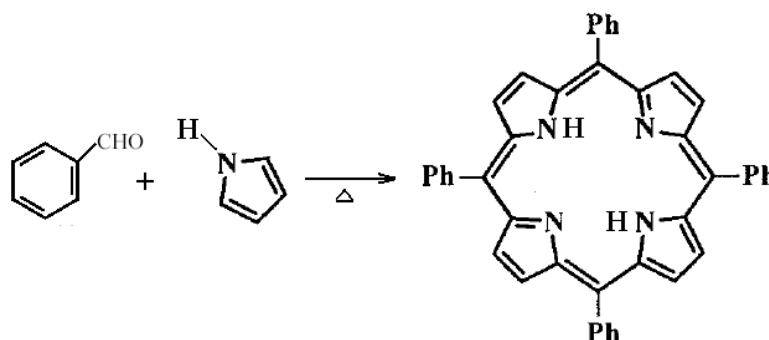


Figura 4: Reação de obtenção do ligante  $H_2TPP$  (OLSEN *et al.*, 2007).

A Figura 5 mostra a estrutura bidimensional do anel porfirínico. Com os avanços de sua síntese, ocorrido principalmente na década de 80, várias porfirinas substituídas nas posições 5, 10, 15 e 20 do anel foram obtidas. As mesmas foram sintetizadas por várias razões e utilidades, porém, observa-se na literatura que grandes esforços são dedicados à obtenção de porfirinas que estabilizem uma espécie catalítica ativa ferro-oxo de alta valência, admitida como responsável pela alta atividade observada em alguns desses sistemas (HALMA, 2004).

Dentre os sistemas biológicos estudados, um composto bioinorgânico chamou muito a atenção dos químicos: o citocromo P-450, por sua habilidade de ativar o oxigênio molecular, catalisando a oxidação seletiva de hidrocarbonetos, que levou ao estudo das metalporfirinas (COSTA, 2006).

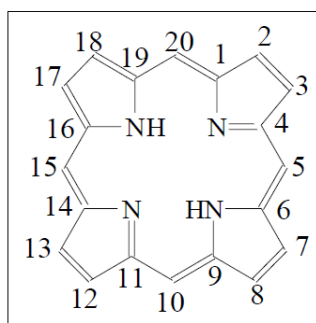


Figura 5: Estrutura bidimensional do anel porfirínico (HALMA, 2004).

As metalporfirinas são moléculas essencialmente formadas por um anel porfirínico tetradentado e por um metal coordenado no centro do sistema. São hábeis em reproduzir e mimetizar diferentes reações mediadas por enzimas, principalmente reações de oxidação e de hidroxilação. Essa similaridade é, sem dúvida, um grande incentivo para os estudos de reações catalisadas por esses complexos (COSTA, 2006).

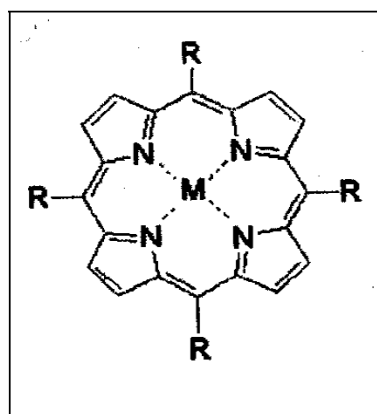


Figura 6: Metalporfirina (COSTA, 2006).

Quando a coordenação acontece, dois prótons são perdidos pelos átomos de nitrogênio do pirrol, gerando duas cargas negativas que são igualmente distribuídas em todo o anel porfirínico (COSTA, 2006 *apud* FALK, J. E., 1964).

O procedimento geral para a síntese da metalporfirina consiste em deixar o sal do metal divalente e a porfirina reagirem sob refluxo em dimetilformamida (COSTA, 2006 *apud* ADLER *et al.*, 1970).

Medidas quantitativas e evidências qualitativas mostram que as metalporfirinas mais estáveis apresentam também um alto grau de estabilidade termodinâmica. Esse fato se deve à presença do ligante tetradentado e à alta aromaticidade do anel porfirínico (COSTA, 2006).

A oxidação seletiva de compostos orgânicos ainda é um desafio para a indústria química e para as pesquisas catalíticas. A catálise tem sido alvo de grande interesse, dentre as diversas aplicações das metalporfirinas, pelo fato de poderem ser utilizadas como modelos biomiméticos de enzimas (FARZANEH, *et al.*, 2005).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Síntese da Meso-tetrafenilporfirina (H<sub>2</sub>TTP)

Segundo Adler *et al.*, (1967), para sintetizar o ligante 5, 10, 15, 20 meso-tetrafenilporfirina é necessário misturar ácido propiônico (150 mL), pirol (8 mL) e benzaldeído (12 mL) em um balão volumétrico sob refluxo (Figura 7) por volta de 30 minutos. Após o refluxo, a mistura foi resfriada em banho de gelo por alguns minutos e finalmente filtrada a vácuo, lavando com metanol e água quente. Observando a formação de cristais violetas durante o processo que foram secos à temperatura ambiente.

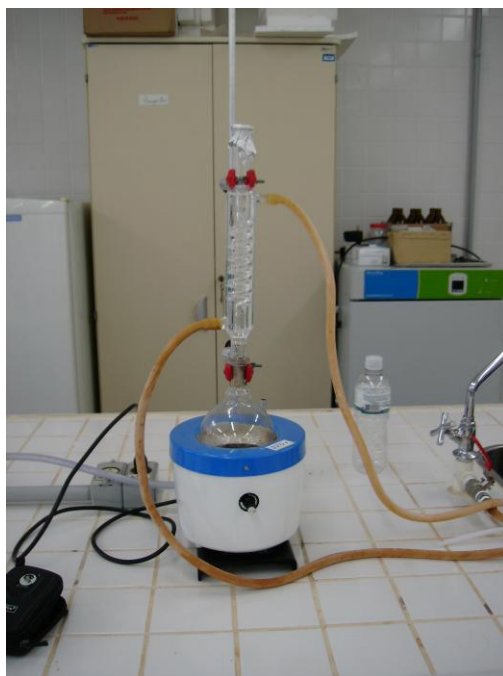


Figura 7: Síntese da meso-tetrafenilporfirina sob refluxo

### 4.2 Síntese dos complexos Fe(TPP)Cl e Mn(TPP)Cl

Para a formação dos complexos de Fe(TPP)Cl e Mn(TPP)Cl, aplicou-se uma modificação do método de Adler *et al.*, (1967) e de Lindsey *et al.*, (1987), onde inicialmente adicionou-se 0,15g de H<sub>2</sub>TPP (0,244mmol), dissolvidos em 50 ml de DMF (dimetilformamida) e 0,8g de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (2,96mmol) ou 0,14g de MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (0,71mmol)

dissolvidos em 80 ml de metanol. Misturou-se os dois líquidos e 3 gotas de trifetilamina, deixando sob refluxo por 24 horas.

Após o refluxo eliminou-se o solvente, secando a solução através de uma chapa de aquecimento, em seguida, solubilizou-se em clorofórmio e aplicou-se o processo de lavagem através do funil de decantação, adicionando-se 100 ml de água destilada. Repetindo-se o processo de lavagem três vezes. Deixando a solução secar a temperatura ambiente, obtendo-se cristais de coloração marrom escuro para o Fe(TPP)Cl e cristais verde escuro para o Mn(TPP)Cl.

### 4.3 Síntese do complexo CuTPP

Para a formação do complexo de Cu(TPP) de acordo com metodologia modificada de Adler *et al.*, (1970), misturou-se em um balão volumétrico 0,15 g de H<sub>2</sub>TPP (0,244mmol), 0,2 g de CuCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (0,97mmol) e 45 mL de DMF sob refluxo por 24 horas. Após o refluxo, a solução foi colocada em banho de gelo por aproximadamente 2 horas. Feito isso, foram adicionados 45 mL de água gelada e a mistura foi filtrada com bomba a vácuo e lavado com DMF, água e metanol. O método permitiu a formação de cristais de coloração vermelho-violeta que foram secos a temperatura ambiente.

### 4.4 Caracterização dos complexos formados

A caracterização do ligante e dos complexos foi feita por espectroscopia no infravermelho (IR), espectroscopia de absorção atômica e espectroscopia na região do UV-Visível.

### 4.5 Reações de oxidação do glicerol

Ao mimetizar a atividade catalítica do citocromo P-450, as metaloporfirinas são catalisadores seletivos com grande potencialidade na oxidação de substratos orgânicos e o peróxido de hidrogênio é um oxidante que tem sido muito utilizado nas reações de oxidação com metaloporfirinas, pois é mais barato e seu único subproduto é a água, o que o torna um produto considerado “limpo” (SILVA e DIAS, 2010).

Antes de realizar as reações de oxidação fez-se titulação do peróxido de hidrogênio (oxidante), para verificar a real concentração do mesmo no frasco. Isso se fez pelo fato de que o oxidante, com o tempo de armazenamento pode auto-oxidar e apresentar falsa concentração.

Iniciou-se as reações de oxidação seguindo a metodologia descrita por Olsen *et al.* (2007). Em que se fez uma primeira batelada de testes para verificar qual o catalisador mais ativo. As reações foram feitas a temperatura ambiente, com duração de 2 horas, tendo como solvente acetonitrila, como oxidante o peróxido de hidrogênio, testando os 3 catalisadores sintetizados e estequiometria da reação igual a 1:1000:1000 (relação catalisador : substrato : oxidante).

Em um balão de vidro de 50 mL, preparou-se 10 mL de solução, a qual foi preparada com 8,9 mL de acetonitrila, 0,6 mL de peróxido de hidrogênio, 0,5 mL de glicerol, 0,005 g de catalisador. Em todas as reações considerou-se a densidade do glicerol a 25°C e sua massa molecular.

Feito isso, a boca do balão foi vedada com papel filme e a reação ocorreu sob agitação magnética durante 2 horas. Após o término da reação, foi adicionado à mistura o dióxido de manganês, com o intuito de parar a reação do peróxido. Na sequência, a solução foi filtrada e adicionado  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para retirar a água existente na mistura reacional. Assim, uma alíquota de 2 mL da solução foi guardada em um freezer e depois analisada em um cromatógrafo gasoso com espectrômetro de massas dotado de detector FID e coluna BPX-70. Todas as reações foram feitas em duplicatas para melhores resultados. Reações sem catalisador também foram realizadas, servindo como brancos de reação.

Para realizar um melhor estudo do comportamento catalítico e determinar as melhores condições de reação fez-se uma segunda batelada de reações utilizando somente o catalisador mais eficiente segundo o resultado das análises cromatográficas da primeira batelada de testes. As reações de oxidação se deram mantendo o tempo de 2 horas de reação à temperatura ambiente, utilizando como oxidante o peróxido de hidrogênio, variando o solvente da reação em dois tipos (acetonitrila ou clorofórmio), e a estequiometria em dois níveis (1:500:1000 e 1:1000:500) de relação catalisador:substrato:oxidante, além disso, variou-se a concentração do substrato em  $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $0,35 \text{ mol.L}^{-1}$  fazendo-as em duplicatas. A parte experimental segue a mesma que a anterior.

Uma das maneiras de representar a eficiência de um catalisador é através do número de rotações (turnover number – TON) que expressa o número total de mols de produtos obtidos durante o processo por mol de catalisador utilizado (Equação 1). Outra maneira é através do TOF (turnover frequency) em que a velocidade da ação catalítica (TOF) pode ser

expressa por frequência de rotação que é definida como a quantidade de mols de produto formado por unidade de tempo dividida pela quantidade de mols do componente ativo do catalisador.

$$T = \frac{\text{mol de produtos}}{\text{mol de catalisador}} \quad (1)$$

Além de acelerar uma reação química, uma substância deve promover mais do que uma rotação (TON maior do que um) para ser considerada catalisador. Sendo assim, um catalisador eficiente apresentará um alto valor de TON (COSTA, 2011). Tendo isso em vista, no presente trabalho, foi feito o cálculo do TON e TOF para avaliação da eficiência dos catalisadores na reação de oxidação do glicerol.

Um estudo estatístico de planejamento de experimentos foi realizado para identificar as variáveis mais significativas estatisticamente para os resultados de conversão do glicerol. A metodologia aplicada é um planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$ .

#### **4.6 Análises das amostras em Cromatografia Gasosa**

Foi utilizado um cromatógrafo gasoso marca Varian CP-3800 com injetor split/splitless e detector de ionização de chama (FID). O gás de arraste foi o hélio e utilizou-se uma coluna capilar para biodiesel denominada BPX-70 (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m). Os resultados de área de cromatograma obtidos foram compilados por normalização de área.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos complexos formados por espectroscopia na região do UV-Visível

#### 5.1.1 Meso-tetrafenilporfirina (H<sub>2</sub>TTP)

O espectro de absorção eletrônico no visível de porfirinas normalmente apresenta cinco bandas características. Uma banda mais intensa (banda Soret), que de acordo com Olsen *et al.*, (2007), possui máximo de absorção na região de 400 nm, da qual a intensidade é devida a deslocalização dos 18 elétrons  $\pi$  existentes no núcleo do anel porfirínico. Isso, não difere muito de Cal (2008), que cita máximo de absorção entre 410 e 450 nm. Essa pode ser igualmente chamada de banda B(0,0). O espectro apresenta também quatro outras bandas que têm máximos de absorção na região de 500 e 650 nm e absortividade cerca de dez vezes menores que a banda Soret.

Essas bandas podem ser conhecidas como bandas Q e são na ordem decrescente de energia,  $Q_y(1,0)$ ,  $Q_y(0,0)$ ,  $Q_x(1,0)$  e  $Q_x(0,0)$ , cujas nomenclaturas foram adotadas originalmente por Platt (1956), em que B significa transição fortemente permitida e Q uma transição quase permitida. Além dessa nomenclatura, podem ser chamadas de bandas satélites ou bandas I, II, III e IV, em ordem crescente de energia. (CAL, 2008). A Figura 8 apresenta o espectro de absorção da H<sub>2</sub>TPP entre 300 e 700 nm no qual se pode observar a banda de Soret e as bandas satélites.

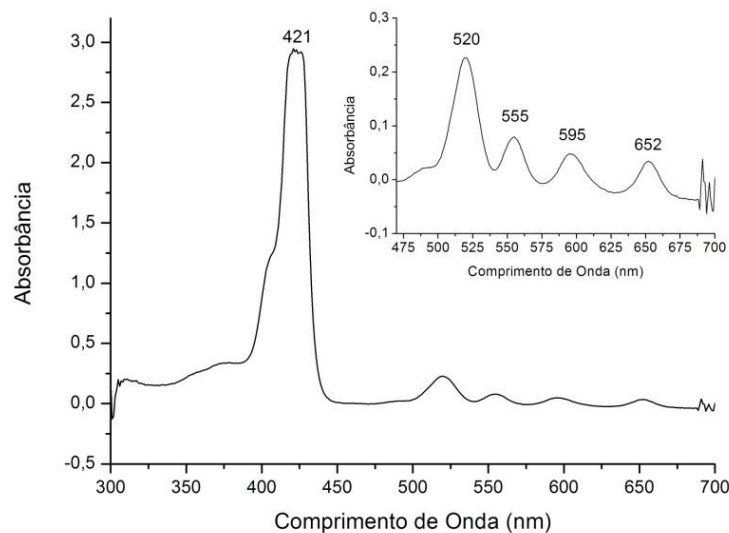


Figura 8: Espectro de Absorção no UV/VIS de  $H_2TPP$ , obtido de uma solução  $1,6 \cdot 10^{-4}$  M de  $H_2TPP$  em  $CH_2Cl_2$  à temperatura ambiente.

A Figura 9 apresenta um típico espectro de absorção no UV/VIS da porfirina, onde se pode observar a banda Soret e as bandas Q. Tendo isso em vista, pode-se dizer que obteve-se sucesso na síntese do  $H_2TPP$ , pois o espectro tem os picos de absorção característicos semelhantes ao de um típico espectro.

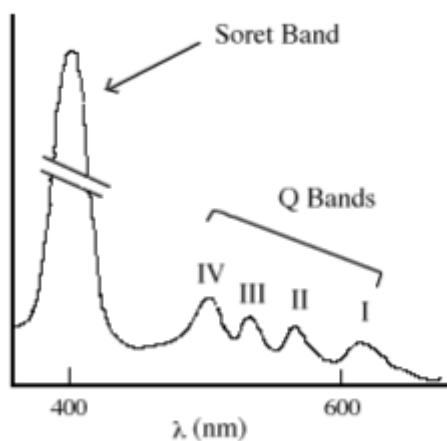


Figura 9: Típico espectro de absorção no UV/VIS do  $H_2TPP$  (PRUSHAN, 2005).

### 5.1.2 Cloreto de ferro(III) meso-tetrafenilporfirina: Fe(TPP)Cl

Quando ocorre a substituição dos dois átomos de hidrogênio no centro do anel porfirínico por um metal, o tamanho do metal pode influenciar a conformação do anel e a estabilidade do complexo, já que normalmente sua cavidade central apresenta um raio de aproximadamente 0,7 Å. Neste sentido o íon férrico com raio de 0,65 Å, é considerado de tamanho ideal para a coordenação do centro da porfirina (ALBERTI, 2009).

Esse processo de metalação geralmente não interfere muito na transição que dá origem a banda de Soret, pois os orbitais do metal e os orbitais da porfirina estão interagindo fracamente, onde os orbitais do metal se adéquam em energia e simetria para interagir com o orbital da porfirina, o que causa alterações de intensidade e localização das bandas, uma sobreposição favorável (ALBERTI, 2009; LOPES *et al.*, 2002).

Comparando os espectros eletrônicos da base livre e da porfirina metalada, pode-se observar dois fatores característicos da metalação, a diminuição do número de bandas na região da luz visível e também o alargamento da banda Soret (HALMA, 2004).

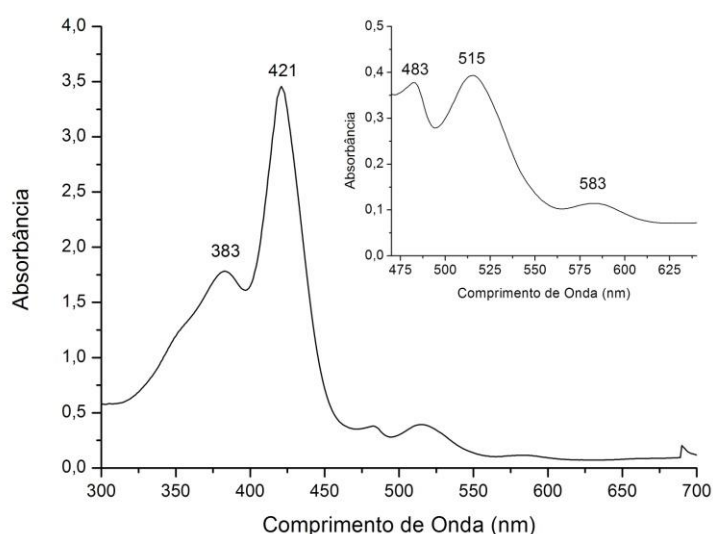


Figura 10: Espectro de Absorção no UV/VIS de Fe(TPP)Cl, em solução  $1,4 \cdot 10^{-4}$  M de Fe(TPP)Cl em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à temperatura ambiente.

Observando as Figuras 10 e 11, é possível notar semelhanças entre as curvas de absorção dos espectros. O espectro resultante da análise feita por Halma (2004), para o sólido Fe(TDFSPP)/HDL<sub>GLY</sub> (Figura 8), apresenta a banda Soret característica na região em torno de 400 nm, indicando presença da ferroporfirina no suporte.

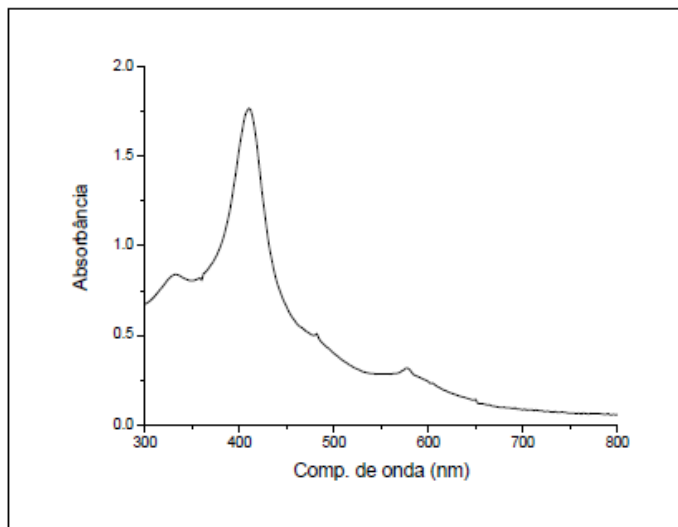


Figura 11: Espectro de absorção na região do UV-Vis em emulsão de óleo Nujol, da Fe(TDFSP) imobilizado no HDL<sub>GLY</sub> (HALMA, 2004).

### 5.1.3 Cloreto de Manganês (II) meso-tetrafenilporifina: Mn(TPP)Cl

Normalmente a metalação da porfirina não interfere muito na transição da banda de Soret, mas no complexo de Mn(II) é um excessão, como característica possui um deslocamento da banda de Soret para 478 nm, duas bandas em 375 e 402 nm que são atribuídas a uma transição eletrônica de transferência de carga ligante metal, além de que pode-se observar uma diminuição no número de bandas Q, em 527 nm, 583 nm e 618 nm caracterizando o processo de metalação como indica a Figura 12 (NAKAGAKI *et al.*, 2011 e ALBERT, 2009).

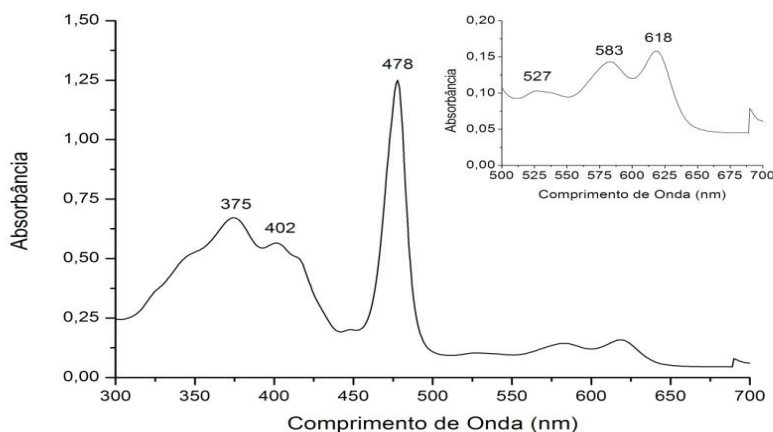


Figura 12: Espectro de Absorção no UV/VIS de Mn(TPP)Cl em solução  $1,4 \cdot 10^{-4}$  M de Mn(TPP)Cl em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à temperatura ambiente.

#### 5.1.4 Cobre(II) meso-tetrafenilporfirina: CuTPP

O acoplamento no centro do anel porfirínico com íons de cobre, pode causar uma maior distorção no anel, o que dificulta a estabilização da metaloporfirina. Os íons de cobre possuem raio de  $0,73 \text{ \AA}$  e por isso são considerados grandes, mesmo assim a produção de porfirinas de cobre vem apresentando relativa estabilidade (ALBERTI, 2009). No entanto a maioria das metalporfirinas possuem espectros de absorção eletrônica UV-vis similares, onde a substituição de um metal por outro resultará em pequenas mudanças na posição das bandas, indicando que as transições dos ligantes porfirínicos nos níveis  $\pi$  mudam pouco com a metalação (OLSEN *et al.*, 2007).

Observando o espectro obtido no presente trabalho (Figura 13) e comparando-o com o resultado obtido por Hailu *et al.* (2009), através da Figura 14 (a) (em preto), é possível notar semelhanças nas curvas de absorção dos espectros, mesmo utilizando solventes diferentes para caracterização do CuTPP. Ambos apresentam o pico da Banda Soret finos e comprimento de onda em torno de 415 nm. Tendo em vista isso, pode-se confirmar a síntese do mesmo.

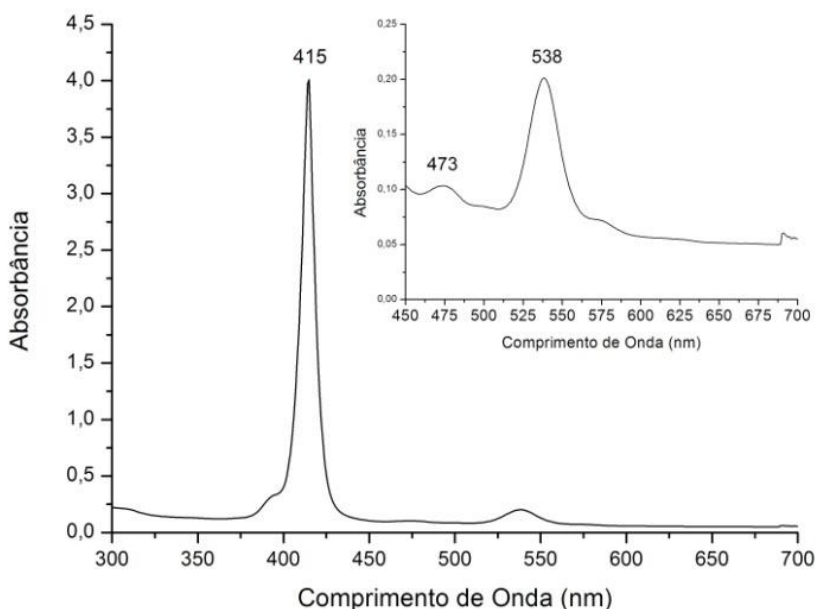


Figura 13: Espectro de Absorção no UV/VIS de CuTPP, em solução  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M de CuTPP em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à temperatura ambiente

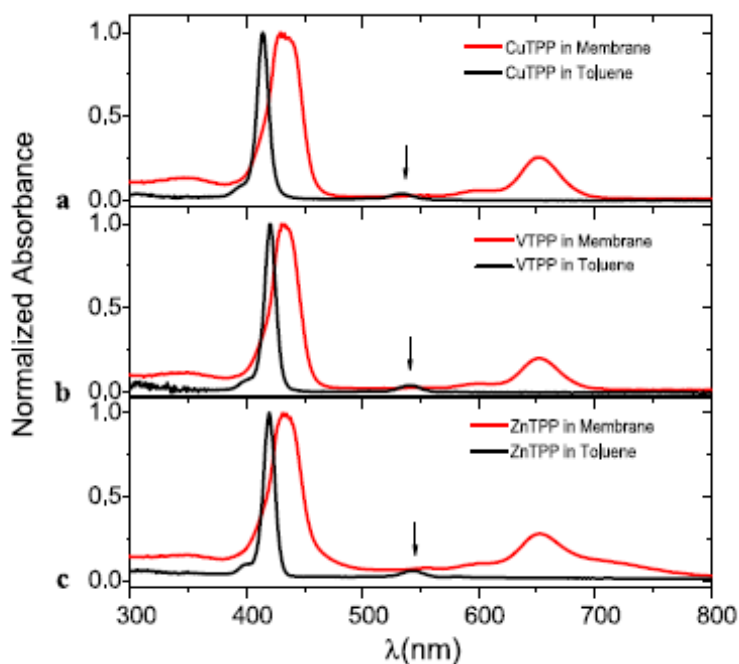


Figura 14: Espectro de absorção no UV–Vis em que (a) CuTPP, (b) VTPP e (c) ZnTPP (HAILU *et al.*, 2009).

As porfirinas de cobre são mais simétricas, o que resulta em menor número de bandas Q por volta de 500-650 nm e a banda de Soret se dá por volta de 400 nm (MILLER, 2009).

## 5.2 Caracterização dos complexos formados por espectroscopia no Infravermelho.

A espectroscopia na região do infravermelho é muito utilizada para caracterizar complexos porfirínicos. Devido sua relevância biológica, os espectros de infravermelho de complexos TPP foram extensivamente estudados (NAKAMOTO, 1997).

Observando a Figura 15, nota-se que no espectro referente ao ligante H<sub>2</sub>TPP tem uma banda em 3314 cm<sup>-1</sup>. Essa banda corresponde à vibração de estiramento N-H, que não aparece nos complexos, pois os hidrogênios ácidos são substituídos pelo íon metálico. Nos espectros dos complexos metalados observa-se a presença de um ombro em aproximadamente 3415 cm<sup>-1</sup>, que indica estiramento O-H (OLSEN *et al.*, 2007).

A banda em ~1000 cm<sup>-1</sup>, refere-se à vibração com o estiramento das ligações C=C do anel aromáticos nos complexos porfirínicos. Outra característica atribuída aos anéis pirrólicos são bandas em ~800 cm<sup>-1</sup>, devido a deformação angular C-H fora do plano e as bandas em

$\sim 1339\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1100$ ,  $\sim 792$ ,  $\sim 671$  e  $\sim 654\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao  $\beta$ -pirrórol fora do plano, as quais mudam gradativamente de intensidade e frequência nos complexos. Além disso, nas porfirinas podem-se observar bandas fracas por volta de  $1400\text{ cm}^{-1}$ , onde uma delas pode ter ocorrido devido a deformação  $=\text{N-H}$  e  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  devido a deformação angular simétrica no plano de N-H do anel pirrólico (COSTA,2006; OLSEN *et al.*, 2007; ALBERTI, 2009 THOMAS e MARTELL, 1959).

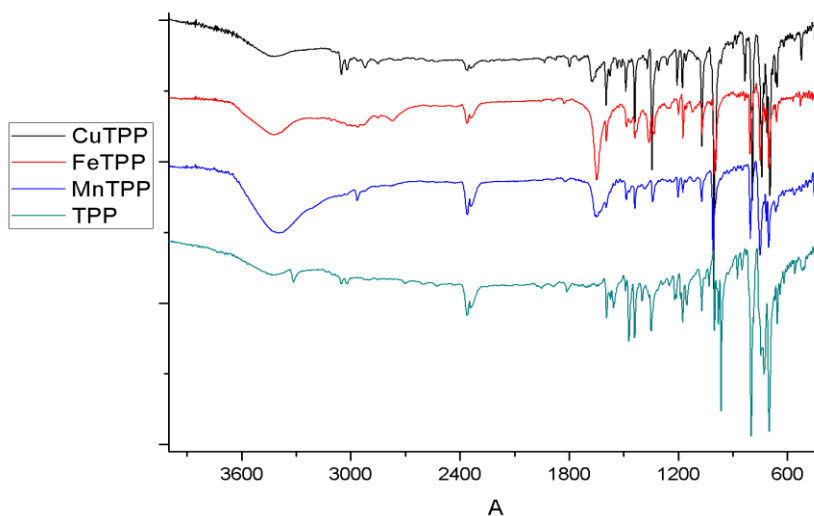


Figura 15: Espectro de Infravermelho comparativo entre o  $\text{H}_2\text{TPP}$ ,  $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$ ,  $\text{Mn}(\text{TPP})\text{Cl}$  e  $\text{CuTPP}$ .

### 5.3 Caracterização dos complexos formados por espectroscopia de absorção atômica (AAS)

Ao observar a Tabela 1, pode-se notar que os valores teóricos e experimentais das percentagens mássicas das amostras analisadas pela espectroscopia de absorção atômica, tanto para o  $\text{CuTPP}$  quanto para o  $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$ , apresentam valores próximos uns dos outros, o que corrobora com as observações obtidas das outras técnicas físico-químicas analisadas, validando a proposta de síntese dos complexos estudados. Apenas o  $\text{Mn}(\text{TPP})\text{Cl}$  não obteve resultados positivos para esta análise. Isso pode ter ocorrido pelo fato de que a amostra coletada do  $\text{Mn}(\text{TPP})\text{Cl}$  pode conter muita porfirina não reagida (o que indica uma amostra impura), ou o complexo pode ter sido formado com a presença de trifetilamina ligada ao metal. Sendo que uma hipótese não exclui a outra.

Tabela 1: Comparação entre as percentagens mássicas do teor de metal observado pela análise de espectroscopia de absorção atômica (AAS).

Amostra	% Mássica teórica	% Mássica experimental
H <sub>2</sub> TPP	0,00	0,03
CuTPP	9,40	9,79
Fe(TPP)Cl	7,93	8,01
Mn(TPP)Cl	7,81	4,37

#### 5.4 Testes catalíticos das reações de oxidação do glicerol

##### 5.4.1 Primeiros ensaios: Determinação do catalisador mais ativo

Os primeiros ensaios foram feitos a fim de determinar qual o catalisador apresenta uma maior capacidade de conversão do glicerol. Para as reações utilizou-se como solvente a acetonitrila, em um tempo de duas horas, com concentração do substrato de 0,7 M e a relação catalisador:substrato:oxidante de 1:1000:1000, observando os resultados na Tabela 1.

Tabela 2: Média de conversão do glicerol em 2 horas de reação utilizando como solvente o acetonitrila, variando os catalisadores utilizando peróxido de hidrogênio.

Catalisador	Conversão (%)	TON	TOF (1/h)
Branco	7,52	-	-
Fe(TPP)Cl	91,15	911,50	455,75
CuTPP	48,89	488,86	244,43
Mn(TPP)Cl	53,02	530,20	265,10

Através da Tabela 2, pode-se observar que o catalisador Fe(TPP)Cl foi o que apresentou melhor conversão na reação de oxidação, obtendo um alto valor de conversão do glicerol de 91,15%. Características similares podem ser verificadas com os valores de turnover que apresentou maiores valores de ciclos com a porfirina com o ferro, gerando mais de 911 ciclos catalíticos por mol de catalisador. Apesar dos catalisadores de Cu(II) e Mn(II) terem apresentado menor conversão (48,89 e 53,02%), estes valores mostram-se acima dos resultados obtidos por Liang *et al.* (2009), que ao reagir uma solução aquosa de glicerol com catalisadores de platina suportados em carvão ativo durante 6 horas à 60°C em um reator com



entrada constante de gás oxigênio, alcançaram no máximo conversões de até 50%. Bem como Kirillova *et al.* (2010) que obteve 8,5% de conversão ao utilizar o complexo tetracobre (II) juntamente com tButOOH (2 mmol) à 60°C por meia hora na oxidação do glicerol (1mmol), e Shul'pin e colaboradores (2010), que conseguiram até 40% de conversão, em uma reação com peróxido de hidrogênio com compostos organometálicos de manganês.

Embasado por estudos envolvendo a reação de oxidação do glicerol observa-se uma grande efetividade na atividade e seletividade nos sistemas catalíticos para a conversão na oxidação dos substratos orgânicos (DIMITRATOS *et al.*, 2005), onde essa conversão e estabilidade variam dependendo da natureza do catalisador e também das condições da reação (MOTA *et al.*, 2009). Em cada caso, o catalisador favorece uma entre as várias reações possíveis ao qual diferentes tipos de catalisadores metálicos, entre eles Au, Pd, Pt, Ti, V, Mn, Fe, Co, vem apresentando bons resultados (BIANCHI *et al.*, 2005).

#### 5.4.2 Novos Ensaios: Determinação das melhores condições de reação

A fim de determinar as melhores condições de reação, foram organizados novos ensaios mantendo algumas variáveis e alterando outras. As reações de oxidação se deram mantendo o tempo reacional de 2 horas à temperatura ambiente, variando o solvente da reação em dois tipos (acetonitrila ou clorofórmio, variando a estequiometria em dois níveis (1:500:1000 e 1:1000:500) de relação catalisador:substrato:oxidante e a concentração do substrato em 0,7 M e 0,35 M fazendo-as em duplicatas.

Tabela 3: Média de conversão do glicerol em 2 horas de reação utilizando a estequiometria de 1:500:1000 (excesso de oxidante).

Catalisador	Solvente	Conversão (%)	TON	TOF (1/h)
Fe(TPP)Cl	Acetonitrila	7,48	74,84	37,42
	Clorofórmio	45,96	229,80	114,90
Mn(TPP)Cl	Acetonitrila	45,76	457,63	228,82
	Clorofórmio	97,26	486,31	243,15

Tabela 4: Média de conversão do glicerol em 2 horas de reação utilizando a estequiometria de 1:1000:500 (excesso de substrato).

Catalisador	Solvente	Conversão (%)	TON	TOF (1/h)
Fe(TPP)Cl	Acetonitrila	2,77	13,83	6,91
	Clorofórmio	99,89	998,86	499,43
Mn(TPP)Cl	Acetonitrila	54,01	270,06	135,03
	Clorofórmio	100,00	1000,00	500,00

Ao observar os resultados das Tabelas 3 e 4 em termos de eficiência catalítica, nota-se que mesmo quando se variou o solvente (acetonitrila ou clorofórmio) em ambas as estequiometrias de reação, o complexo de Mn(II), foi o que proporcionou uma melhor adaptação ao sistema catalítico. Forneceu melhores resultados de conversão, obtendo valores de até 100% de conversão, um TON máximo de 1000 ciclos catalíticos por mol de catalisador e com um TOF de 500 ciclos catalíticos por mol de catalisador em uma hora em estequiometria 1:1000:500.

Também é possível observar que o solvente que proporcionou melhores resultados na conversão de oxidação do glicerol, foi o clorofórmio, em ambos catalisadores, obtendo uma conversão de 99,89% e TON de 998,86 quando se utilizou o catalisador de ferro.

Estes valores novamente mostram-se acima que o de outros trabalhos citados de referência, tais como Mc Morn *et al.* (1999), que obteve em seu trabalho com os mais diversos catalisadores (Cr, V, Co, Mn, Ti, Fe e V) conversões de até 37%, podendo também mencionar que os resultados de Mc Morn *et al.* (1999) foram obtidos com a utilização de peróxido de hidrogênio. E como mencionado anteriormente em Liang *et al.* (2009), estudos com catalisadores de platina suportados em carvão ativo conseguiu conversões de até 50%, com seis horas de reação a 60 °C, que ao comparar com os resultados obtidos neste trabalho, são necessárias 4 horas a menos em temperatura ambiente, para obter uma conversão de 50% maior que de Liang *et al.* (2009).

Considerando esta segunda etapa de reações, também foram realizados planejamentos fatoriais fracionários no intuito de verificar os resultados por critérios estatísticos, utilizando o menor número de experimentos possível. Foi estudada a fração  $2^{4-1}$  que utiliza apenas oito experimentos, e sua maior característica é a combinação de três fatores com os efeitos principais (OLSEN, 2006). Os resultados do teste de F calculados com o software Statística<sup>®</sup>, podem ser observados na Figura 16, em que:

- (1) **Catalisador:** Variação do catalisador (Mn (-) e Fe (+)).
- (2) **Estequiometria:** Variação de estequiometria de 1:1000:500 (-) ou 1:500:1000 (+).
- (3) **Substrato:** Variação da quantidade molar (0,70 M (-) ou 0,35 M (+)).
- (4) **Solvente:** Variação do solvente (acetonitrila (-) ou clorofórmio(+)).
- 1x2: Combinação entre tipo de catalisador e a variação de estequiometria
- 1x3: Combinação entre tipo de catalisador e o tipo de concentração de substrato.
- 1x4: Combinação entre de catalisador e o tipo de solvente.

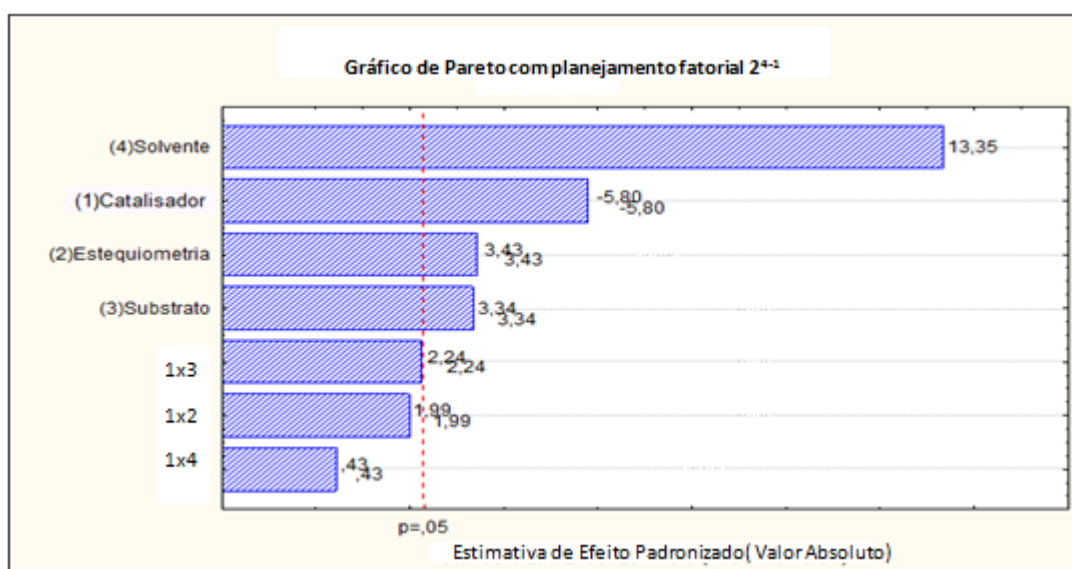


Figura 16: Gráfico de Pareto com planejamento fatorial  $2^{4-1}$  para Turnover com uso do  $H_2O_2$ .

Na figura 16, verifica-se que todas as variáveis foram significativas, nos quais, o solvente, a estequiometria e o substrato apresentam valores considerados estatisticamente positivo. Já o efeito catalisador apresenta efeito negativo (-5,80) indicando que o uso do complexo de manganês foi o responsável por maior conversão do glicerol. Desta forma, estatisticamente, reações realizadas com o uso de Mn(TPP)Cl, clorofórmio, estequiometria rica em peróxido e concentração baixa de substrato são responsáveis pelos maiores números de Turnover. As combinações mistas entre os fatores não trouxeram resultados significativos.

#### 5.4.3 Estudo da seletividade dos catalisadores de Fe(III) e Mn(II)

Os resultados da seletividade das conversões estão dispostos nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5: Seletividade (%) das reações utilizando estequiometria de 1:500:1000.

Catalisador	Solvente	DHA	Acetaldeído	Ac. Glicólico	Ac. Pirúvico	Ac. Acético	Acetol	Outros
	Acetonitrila	3,09	0,00	7,92	0,00	0,00	0,00	88,99
Fe(TPP)Cl	Clorofórmio	92,50	3,25	0,44	0,00	0,00	0,00	3,81
Mn(TPP)Cl	Acetonitrila	97,98	0,00	1,09	0,00	0,00	0,00	0,92
	Clorofórmio	71,71	11,35	0,00	0,00	0,00	0,00	16,94

Tabela 6: Seletividade (%) das reações utilizando a estequiometria de 1:1000:500.

Catalisador	Solvente	DHA	Acetaldeído	Ac. Glicólico	Ac. Pirúvico	Ac. Acético	Acetol	Outros
	Acetonitrila	9,31	3,01	41,37	7,00	0,00	0,00	39,32
Fe(TPP)Cl	Clorofórmio	47,62	50,76	0,00	0,00	0,00	0,00	1,62
Mn(TPP)Cl	Acetonitrila	98,00	0,00	0,00	0,08	0,65	0,20	1,07
	Clorofórmio	85,62	1,78	0,00	0,00	0,00	0,00	12,59

Ao examinar as Tabelas 5 e 6, nota-se melhores índices de seletividade ao 1,3-dihidróxicetona (DHA) para a estequiometria de 1:1000:500, no qual fazendo uso do complexo de manganês e utilizando acetonitrila, obteve-se até 98% de seletividade. No entanto, o complexo de ferro também obteve boa seletividade para DHA (92,50%) em estequiometria 1:500:1000 utilizando clorofórmio como solvente. Tais valores mostram-se próximos à literatura, onde Kirillova *et al.*, (2010), conseguiu uma seletividade de até 90% para o DHA utilizando o complexo tetracobre (II) com tBuOOH. Observando a formação de acetaldeído, as melhores valores de seletividade se dão com o complexo de ferro, utilizando clorofórmio, obtendo índices de 50%.

Já para o produto ácido glicólico, pode-se observar uma seletividade de até 41%, valores os quais encontram-se até acima dos relatos na literatura, onde Shul'pin e colaboradores (2010), obtiveram até 11,5% de seletividade para o ácido glicólico, em uma reação com peróxido de hidrogênio com compostos organometálicos de manganês. Também Bianchi e colaboradores (2005), alcançaram 12,2% em reação com catalisador de ouro a 50°C durante 15 minutos em reator de vidro com gás oxigênio a 3 atm. Considerando seletividade ao ácido prúvico, nota-se que em estequiometria 1:500:1000 não houve formação do mesmo. No entanto, em estequiometria 1:1000:500 o complexo de ferro obteve 7% de seletividade para o composto, utilizando acetonitrila como solvente.

## 6 CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos por meio da caracterização feita com espectroscopia de ultravioleta visível, espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia de absorção atômica, pode-se observar que a formação do ligante  $H_2TPP$  e dos complexos  $Fe(TPP)Cl$ ,  $CuTPP$  e  $Mn(TPP)Cl$  foi alcançada com sucesso. Além disso, foram realizadas reações de oxidação do glicerol e verificou-se que o catalisador o qual apresentou melhor conversão na reação, utilizando como oxidante o peróxido de hidrogênio foi o  $Mn(TPP)Cl$  obtendo um valor máximo de conversão de 100% e um número de Turnover de 1000 ciclos por mol de catalisador utilizando como solvente o clorofórmio.

A seletividade para o 1,3-dihidroxicetona (DHA) mostrou-se favorecida em todos os ensaios catalíticos, no qual o uso do complexo de manganês apresentou até 98% de seletividade com o uso de acetonitrila. Pode-se observar ainda a formação de ácido glicólico, acético, pirúvico e acetaldeído, em menores proporções.

Pelos estudos estatísticos da segunda etapa, foi observado que o solvente teve grande influência nas reações de oxidação e a concentração de substrato teve menor influência nos resultados analisados.

## 7 REFERÊNCIAS

ABIQUIM. Anuário 2005.

ADLER, A. D.; LONGO, F. R.; FINARELLI, J. D; GOLDMACHER, J.; ASSOUR, J.; KORSKOFF, L.; **A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine**, *J. Org. Chem.*, v. 32, p. 476, 1967.

ADLER, A. D.; LONGO, F. R.; KAMPAS, F.; KIM, J. **On the Preparation of Metalloporphyrins**, *J. Inorg. Nucl. Chem.* p.32, 1970

ALBERTI, G. M. U. **Síntese, Caracterização, Estudo da Imobilização em Sílica Obtida Pelo Processo Sol-Gel e investigação Catalítica de Metalforfirinas.** Dissertação (Mestrado). Curitiba, 2009.

BEREZUK, M. E. **Sínteses de Complexos Piperazínicos de Ferro III: Aplicação na Oxidação do Cicloexano**, 2006, p.4,6, Tese (Mestrado) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.

BEREZUK, M. E. **Oxidação Parcial Direta de Metano a Metanol com o uso de Complexos Piperazínicos de Fe(III)**, 2010, p. 145, Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

BIANCHI, C. L.; CANTON, P.; DIMITRATOS, N.; PORTA, F.; PRATI, L. **Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals**, *Catal. Today*, v. 102-103, p. 203-212, 2005.

CAL, L. R.; **Síntese de Bisporfirinas contendo o espaçador 2,2'-Bipiridina: Modelos na Elaboração de Sensores Luminescentes de Íons Metálicos**, p.1, Tese (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CASTELLANI, A. M. **Imobilização de compostos porfirínicos e de flatocianina em matrizes sílica-titânia obtidas pelo processo sol-gel: caracterização e aplicação como sensor de oxigênio**, p. 2, Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. **Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals**, *Chem. Rev.*, v. 107, p. 2411-2502, 2007.

COSTA, A. A. **Síntese, Caracterização e Aplicação de Catalizadores Metalporfirínicos Suportados em MCM-41**, p. 1, 5-9, 19-21, Tese (Mestrado) Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

COSTA, V. V.; **Transformações De Substratos Terpênicos Catalisadas Por Rutênio E Heteropoliácidos: Síntese De Produtos De Química Fina**, p.4, Tese (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

DIMITRATOS, N; PORTA, F; PRATI, L. **Au, Pd (mono and bimetallic) catalysts supported on graphite using the immobilization method synthesis and catalytic testing for liquid phase oxidation of glycerol**. Revista Elsevier, 2005.

DUPONT, J. A **Catálise no Brasil nos últimos 25 anos: Uma História de Sucesso.** *Química Nova*, v. 25, p. 12, 2002.

FAIRBANKS, M. **Glicerina: Crescimento do biodiesel provoca inundação no mercado de glicerina, incentivando a descobrir novas aplicações.** *Química e Derivados*, nº 487 p.3, 2009.

FALK J. E.; **Porphyrins and Metalloporphyrins. Their General, Physical and Coordination Chemistry, and Laboratory Methods.** *Elsevier Publishing Company: New York*, 1964.

FARZANEH, F.; TAGHAVI, J. ; MALAKOOTI, R. ; GHANDI, M. ; **Immobilized vitamin B12 within nanoreactors of MCM-41 as selective catalyst for oxidation of organic substrates** *J. Mol. Catal. A: chem.* p.244, 252, 2005.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogénea.** Lisboa: Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

HAILU, G.; TESSEMA G.; NGOM, B. D.; MANYALA, N.; MAAZA M.; **Nonlinear optical absorption properties of porphyrins confined in Nafion membrane,** *Applied Physics A Materials Science & Processing*, p. 687, 2009.

HALMA, M., **Síntese e caracterização de ferroporfirinas imobilizadas em hidróxidos duplos lamelares,** p. 2-3, Tese (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

KIRILLOVA , M. V.; KIRILLOV , A. M.; MANDELLI D.; CARVALHO, W. A.; POMBEIRO, A. J. L.; SHUL'PIN, G. B. **Mild homogeneous oxidation of alkanes and alcohols including glycerol with tert-butyl hydroperoxide catalyzed by a tetracopper(II) complex.** *Journal of Catalysis*, n.272, p. 15, 2010.

LIANG,D.; GAO, J.; WANG, J.; CHEN, P.; HOU, Z.; ZHENG X. **Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution over different sized Pt catalysts** *Catalysis Communications* v.10, p.1587-1589, 2009.

LINDSEY, J. S.; SCHREIMAN, I. C.; HSU, H. C.; KEARNEY, P. C.; MARGUERETTAZ, A. M. **Rothmund and Adler-Longo Reactions Revisited: Synthesis of Tetraphenylporphyrins under Equilibrium Conditions.** *J. Org. Chem.* p. 52, 827, 1987.

LOPES, M. da C. A.; BRITO, N. M.; TANAKA, S. M. C.N; TANAKA, A. A. **Síntese, Caracterização Espectrofotométrica e Propriedades Eletricatalíticas da Tetrametóxilfenil Porfirina de Ferro.** Caderno de Pesquisa. São Luís, 2002.

MCMORN, P.; ROBERTS, G.; HUTCHINGS, G. J. **Oxidation of glycerol with hydrogen peroxide using silicalite and aluminophosphate catalysts.** *Catalysis Letters* 63 (1999) 193–197.

MILLER, J. **Lab Report: Tetraphenylporphyrin (H<sub>2</sub>TPP) and Copper Tetraphenylporphyrin (CuTPP).** *Chem 114*, 2009.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. **Gliceroquímica: Novos Produtos e Processos a partir da glicerina de produção de biodiesel,** *Quim.Nova*, v. 32, nº 3, p. 639-648, 2009.

NAKAGAKI, S.; UCOSKI, G. M.; CASTRO, K. A. D. F.; CIUFFI, K. J.; RICCI, G. P.; MARQUES, J. A.; NUNES, F. S. **Use of iron and manganese porphyrins in solution and immobilized on silica obtained by the sol-gel process as catalyst in the oxidation of organic substrates.** *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 404, p. 120-128, 2011.

NAKAMOTO, K.; **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, B**, 5th edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.

OLSEN, M. H. N.; ANDRADE, L. P.; SALOMÃO, G. C.; FERNANDES, C.; HORN Jr., A.; CARDOZO-FILHO, L.; ANTUNES, O. A. C. **Oxidação seletiva de benzeno a fenol utilizando catalisadores metaloporfirínicos,** *Acta. Sci. Technol.*, v. 29, p. 43-48, 2007.

PLAT, J.R.; **Radiation Biology**, McGraw-Hill, Nova York, 1956

PRUSHAN, M.; **Absorption and Fluorescence Spectroscopy of Tetraphenylporphyrin and Metallo-Tetraphenylporphyrin**, p.5, 2005.

RIVALD, J. D.; SARROUB, B. F.; FIORILO R.; SILVA, S. S.; **Glicerol de Biodiesel: Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado na produção do biodiesel .** *Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, nº 37, p. 44, 2008.

SCHUCHARDT, U.; CARVALHO, W.; SPINACÉ, E. **Why is it interesting to study cyclohexane oxidation?** *Synlett*, p. 713-718, 1992.

SCHUCHARDT, U.; PEREIRA, R.; RUFO, M. **Iron(III) and copper(II) catalysed cyclohexane oxidation by molecular oxygen in the presence of tert-butyl hydroperoxide.** *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 135, p. 257-262, 1998.

SHUL'PIN, G. B.; KOZLOV, Y. N.; SHUL'PINA, L. S.; STRELKOVA, T. V.; MANDELLI, D. **Oxidation of reactive alcohols with hydrogen peroxide catalyzed by manganese complexes,** *Catal. Lett.*, v. 138, p. 193-204, 2010.

SILVA, E. L; DIAS, M. C; **Estudo espectrofotométrico de metalporfirinas de Ni(II) e Zn(II) com a 5,10,15,20-tetrafenilporfirina.** V Jornada de Iniciação Científica, Instituto Federal de Educação e Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, p.1, 2010.

SILVA, J. B; RODRIGUES, J. A. J; NONO, M. C. A; **Caracterização de materiais catalíticos.** Tese (Doutorado) Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2008.

THOMAS, D. W., MARTELL, A. E., "Metal Chelates of Tetraphenylporphine and of Some p-Substituted Derivatives", *J. Am. Chem. Soc.*, v. 81, n.19, 1959.

TROST, B.M. *Angew Chem. Int. ed.* 34, p. 259 1995.