

**Universidade de Brasília – UnB
Instituto de Química – IQ
Curso de Bacharelado em Química Tecnológica**

**ESTADO DA ARTE DE COMPLEXOS METALOPORFIRÍNICOS
APLICADOS COMO CATALISADORES EM QUÍMICA FINA**

**Autora: Juliana Rodrigues Soares Corcino
Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo**

**Brasília, DF
2021**

Juliana Rodrigues Soares Corcino

Estado da Arte de Complexos Metaloporfirínicos Aplicados Como Catalisadores em Química Fina

Trabalho de conclusão de curso submetido ao curso de graduação em química tecnológica da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo

BRASÍLIA, DF

2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo pelo conhecimento, disposição, carinho, paciência e apoio na realização deste trabalho; a todos os professores que contribuíram, cada um de forma singular, na base do meu conhecimento, obrigado pela inspiração, atenção e orientação durante essa jornada.

À direção e funcionários que compõem a Universidade, pelo acolhimento e oportunidade de concluir este curso.

Aos queridos amigos da academia: Daniele, Evelyn, Paula, Rafael, Sthefany, Wender e tantos outros amigos por partilharem diversos momentos neste ambiente. Agradeço ao André, Hevelin e Giully, pelas conversas construtivas, pelos conselhos e tempo oferecidos ao longo dos anos, que direta ou indiretamente me incentivaram a continuar.

À minha família, em especial: meus avós, João (*in memoriam*) e Geralda, e padrinhos, Valéria e Valci, pelo que cada um destes contribuiu para minha formação, seja educacional, moral e/ou social, obrigado por serem meu porto seguro.

À minha mãe, Valdirene, pela dedicação, encorajamento e sobretudo amor durante todas as etapas da minha vida.

A Deus que me deu perseverança, sabedoria e saúde para chegar até aqui.

“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes”

Isaac Newton

RESUMO

Atualmente, a química fina é um dos setores mais relevantes da indústria química e o alto valor agregado de seus produtos tem um impacto econômico expressivo em nossa sociedade. Não obstante, cada quilograma de produto produzido pela química fina gera entre 5 e 50 quilogramas de resíduos devido, principalmente, à utilização de catalisadores homogêneos, reagentes estequiométricos e condições de reação adversas. Desse modo, o investimento da indústria moderna em pesquisa e desenvolvimento de processos sustentáveis surge tanto por fatores econômicos quanto ambientais. Neste contexto, complexos metálicos possuem um papel de destaque como catalisadores devido à grande quantidade de metais e ligantes que podem ser utilizados. Dentre eles, complexos metaloporfirínicos têm apresentado propriedades catalíticas singulares em reações de oxidação, mas sua aplicação é limitada devido aos problemas intrínsecos da catálise homogênea. Por isso, o desenvolvimento de complexos metaloporfirínicos heterogeneizados pode ser uma alternativa atraente para a aplicação destes materiais, pois permite seu reuso em mais ciclos catalíticos e melhora sua projeção no processo industrial. Neste trabalho, será verificado o estado da arte de complexos metaloporfirínicos aplicados na química fina, em especial nas reações de oxidação.

Palavras-chave: metaloporfirina; catálise; álcool benzílico; oxidação; química fina.

ABSTRACT

Currently, fine chemistry is one of the most relevant sectors in chemical industry and the high added value of its products has a significant economic impact on our society. However, each kilogram of product produced by fine chemistry processes generates between 5 and 50 kilograms of waste, mainly due to homogeneous catalysts, stoichiometric reagents and adverse reaction conditions. Thus, the modern industry investment in research and development of sustainable processes results from both economic and environmental factors. In this context, metal complexes have a prominent role as catalysts due to the large diversity of metals and ligands that can be used. Among them, metalloporphyrin complexes have shown singular catalytic properties in oxidation reactions, but their application is limited because of homogeneous catalysis intrinsic problems. Therefore, the development of heterogenized metalloporphyrin complexes can be an attractive alternative for the application of these materials, allowing its reuse in more catalytic cycles and improving its projection in industrial processes. In this work, the state of the art of metalloporphyrinic complexes in fine chemistry will be reviewed, especially in oxidation reactions.

Keywords: metalloporphyrin; catalysis; benzyl alcohol; oxidation; fine chemistry.

LISTA DE ABREVIATURAS

ABIFINA	Associação Brasileira das Indústrias de Química Fina, Biotecnologia e suas Especialidades.
ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química.
DDQ	Diclorodicianoquinona.
DMF	Dimetilformamida.
PhIO	Iodosilbenzeno.
TFA	Ácido trifluoroacético.
TOF	<i>Turnover Frequency.</i>
TON	<i>Turnover Number.</i>
WOC	<i>Water Oxidation Catalysis.</i>

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura base da porfirina livre.	12
Figura 2 - Espectro de absorção da porfirina.....	12
Figura 3 - Estrutura base da metaloporfirina meso-substituída. ⁵	13
Figura 4 - Posições β -pirrólicas (2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18) e meso (5, 10, 15, 20). ⁴ .13	
Figura 5 - Porphirinas de 1 ^a e 2 ^a geração: (a) 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (H ₂ TPP) e (b) 5,15-bis(4-aminofenil)-10,20-difenilporfirina (H ₂ DAPDPP). ⁷	15
Figura 6 - Porphirina de 3 ^a geração: 5,10,15,20-tetrafenil-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirina (H ₂ Br ₈ TPP). ⁷	15
Figura 7 - Porphirina de 4 ^a geração: metaloporfirina dendrímica. ⁷	15
Figura 8 - Clorina, porfirina meso-substituída com hidrogenação na periferia do sistema macrocíclico. ¹²	16
Figura 9 - Síntese da 5,10,15,20-tetrafenilporfirina, pelo método Adler ¹⁶	16
Figura 10 - Síntese em duas etapas de porfirinas meso-substituídas. ¹⁴	17
Figura 11 - Fluxograma da síntese da H ₂ TPP descrito em Costa e colaboradores. ⁵ 18	
Figura 12 - Fluxograma geral da síntese dos complexos metaloporfirínicos descrito em Costa e colaboradores. ⁵	19
Figura 13 - Representação da reação catalisada e não catalisada. ²²	20
Figura 14 - Estrutura da meso-tetrafenilporfirinaferro(III), [Fe(TPP)]Cl. ³¹	22
Figura 15 - Busca de artigos na base <i>Web of Science</i> por país com o termo " <i>fine chemistry</i> "	26
Figura 16 - Ciclo catalítico longo do citocromo P450, na oxidação de olefinas. ⁴⁶	28
Figura 17 – Reação de oxidação do álcool benzílico a benzaldeído.	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Rendimentos de porfirinas com ou sem íons metálicos. ¹⁹	18
Tabela 2 - Características gerais dos catalisadores heterogêneos ²⁸	21
Tabela 3 - Produtos finos obtidos por catalisadores homogêneos. ²⁶	22
Tabela 4 - Oxidação de hidrocarbonetos por Groves e colaboradores ³⁰ utilizando [Fe(TPP)]Cl como catalisador.	23
Tabela 5 - Principais vantagens das técnicas de heterogeneização ³⁹	25
Tabela 6 - Agentes oxidantes, em negrito os oxidantes sustentáveis. ⁴⁶	27

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	IV
ABSTRACT	V
LISTA DE ABREVIATURAS	VI
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	VIII
1. INTRODUÇÃO	11
2. ESTADO DA ARTE	12
2.1 METALOPORFIRINAS	12
2.1.1 <i>Técnicas de Síntese</i>	16
2.2 CATÁLISE.....	19
2.2.1 <i>Aplicações de Metaloporfirinas em Catálise Homogênea</i>	21
2.2.2 <i>Heterogeneização de Metaloporfirinas</i>	24
2.3 POTENCIAL APLICAÇÃO NA ÁREA DE QUÍMICA	25
2.3.1 QUÍMICA FINA	25
2.3.1.2 <i>Reações de Oxidação</i>	26
2.3.1.2.1 <i>Oxidação do Álcool Benzílico em Benzaldeído</i>	28
2.4 PROJETO DE PESQUISA.....	29
4. ANEXOS	35

1. INTRODUÇÃO

A indústria química abrange desde a produção de gasolina até a fabricação de fármacos, contribuindo para a manutenção da vida moderna. Ela é uma indústria de transformação na qual as atividades desempenhadas envolvem a conversão de matéria-prima em produtos secundários e terciários. O processo químico é o conjunto de operações envolvidas nessa transformação e pode ser contínuo ou em batelada, considerando esse parâmetro os produtos da indústria química são classificados em quatro grupos: (i) *commodities*; (ii) *pseudocommodities*; (iii) produtos de química fina; e (iv) especialidades químicas.¹ Segundo dados publicados pela Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUM),² em 2019 a indústria química brasileira ocupou o sexto lugar no faturamento líquido da indústria química mundial com um faturamento líquido de cerca de US\$ 100 bilhões.

Mais de 80% dos produtos químicos industriais passam, em pelo menos uma etapa de sua fabricação, por um processo catalítico.³ A demanda por catalisadores eficientes e versáteis é cada vez mais recorrente na indústria, mas a busca por catalisadores seletivos para oxidação de substratos orgânicos ainda é um desafio. O uso de metaloporfirinas como catalisadores homogêneos na oxidação seletiva de substratos orgânicos já é relatado desde o final do século XX, entretanto, sua atividade catalítica é prejudicada pela degradação oxidativa e formação de dímeros inativos.^{4,5} A imobilização da metaloporfirina em suportes sólidos a fim de aumentar sua performance catalítica é uma alternativa atraente para superar esta desvantagem, visto que catalisadores heterogêneos são mais resistentes.

Este trabalho tem o objetivo de apresentar o estado da arte de complexos metaloporfirínicos aplicados como catalisadores na química fina, em especial nas reações de oxidação.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 Metaloporfirinas

Porfirina é uma classe de moléculas orgânicas formada por um macrociclo tetrapirrólico. Sua estrutura foi sugerida em 1879 por Küster e consiste em quatro anéis pirrólicos ligados por pontes metínicas responsáveis pela conjugação do sistema (Figura 1). Essa característica confere baixa diferença de energia dos estados da molécula, tornando-a capaz de absorver luz na região do visível. De fato, o termo “porfirina”, oriundo do grego *porphura*, significa púrpura.⁵⁻⁷

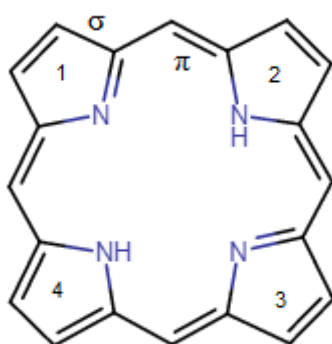


Figura 1 - Estrutura base da porfirina livre.

O anel pirrólico é constituído por 22 elétrons π , sendo que 18 deles promovem transições $\pi \rightarrow \pi^*$ responsáveis por gerar uma banda característica de absorção muito intensa na faixa de 380 a 450 nm, denominada Soret.^{4,8} Outras quatro bandas de menor intensidade, denominadas I, II, III e IV, aparecem na região de 500 a 700 nm (Figura 2).⁷

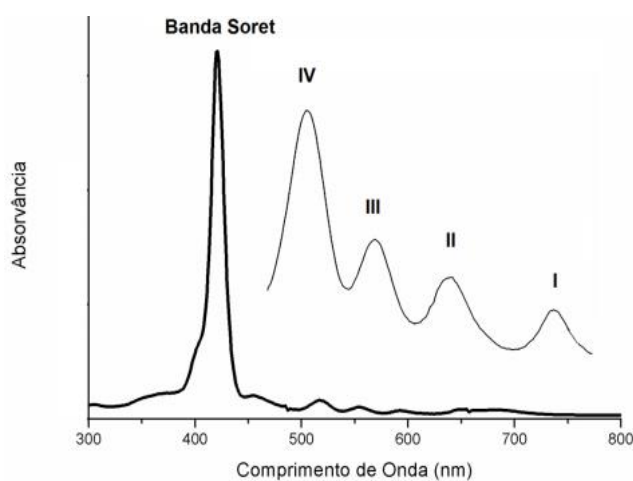


Figura 2 - Espectro de absorção da porfirina.

As metaloporfirinas apresentam um íon metálico acomodado no centro do anel (Figura 3) e pode apresentar grupos periféricos (R). A formação de ligações coordenadas com cátions metálicos ocorre graças à presença dos nitrogênios no centro do anel, cada um contendo um par de elétrons não ligantes, que se comportam como base de Lewis.

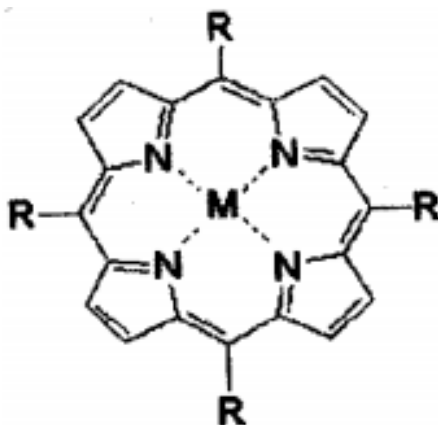


Figura 3 - Estrutura base da metaloporfirina meso-substituída.⁵

A transferência de carga entre os grupos periféricos (R) e o íon metálico altera o grau de conjugação do sistema e assim desloca a banda de Soret em metaloporfirinas, além de modificar a estabilidade térmica da molécula.⁵

A nomenclatura das metaloporfirinas é baseada na posição dos grupos R no anel porfirínico (Figura 4). As posições 5, 10, 15 e 20 são denominadas de meso, enquanto as posições 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18 são classificadas como β -pirrólicas. Por exemplo, no cloreto de 5,10,15,20-tetrafenilporfirinaferro(III), [Fe(TPP)]Cl, temos uma porfirina meso-substituída por grupos fenil.

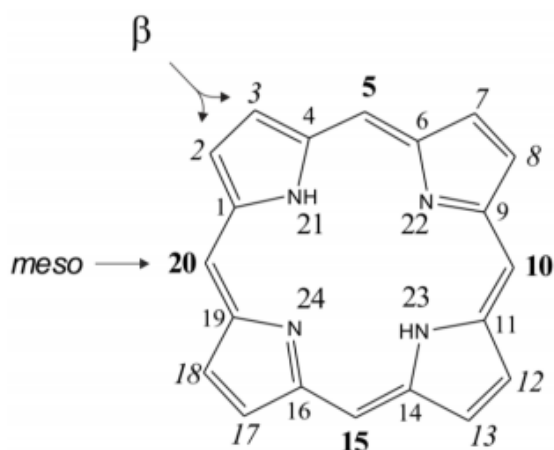


Figura 4 - Posições β -pirrólicas (2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18) e meso (5, 10, 15, 20).⁴

Ao longo dos anos, estudos envolvendo as porfirinas foram altamente explorados, graças ao desenvolvimento da química bioinorgânica. Esta área interdisciplinar da química, responsável por estudar as funções e características de complexos em seres vivos, incentivou a síntese de metaloporfirinas a partir de modelos biomiméticos dos citocromos P-450, compostos responsáveis por catalisar reações de oxidação seletiva em hidrocarbonetos.⁵ O termo “biomimética” deriva da palavra grega *biomimesis* e consiste em desenvolver materiais inspirados, derivados ou adaptados da natureza,⁹ devido a seu grande potencial tecnológico.

A aplicação de metaloporfirinas é versátil e extensa:¹⁰ (i) em eletrônica encontra aplicação como sistemas fotossintéticos artificiais, células solares e condutores/semicondutores; (ii) na biomedicina são utilizados como radiomarcadores para detecção de células cancerígenas; e (iii) em catálise como materiais bioinspirados em porfirinas de ferro e de derivados da vitamina B₁₂.

Conforme as pesquisas em compostos bioinorgânicos avançavam, cientistas elucidam como a natureza e posição dos grupos periféricos (Figura 4) influenciam a reatividade das metaloporfirinas. Atualmente, sabe-se que grupos volumosos e retiradores de densidade eletrônica aumentam, além da reatividade, a seletividade e a estabilidade destes compostos.^{11,12} Dolphin e colaboradores¹³ classificam as metaloporfirinas em primeira, segunda, terceira e quarta geração. As porfirinas de primeira geração caracterizam-se por apresentarem apenas grupos alquila ou arila nas posições meso do macrociclo porfirínico (Figura 5a). Porfirinas de segunda geração são formadas por uma classe de compostos que apresentam diferentes substituintes (alquila, halogênio, -NH₂, -NO₂, entre outros) nas posições orto, meta ou para dos grupos meso-arilas (Figura 5b).⁴ Substituintes retiradores de densidade eletrônica nas posições β -pirrólicas do macrociclo configuram porfirinas de terceira geração (Figura 6) e porfirinas de quarta geração (Figura 7) são classificadas pelo acoplamento de estruturas dendríticas no macrociclo.⁴

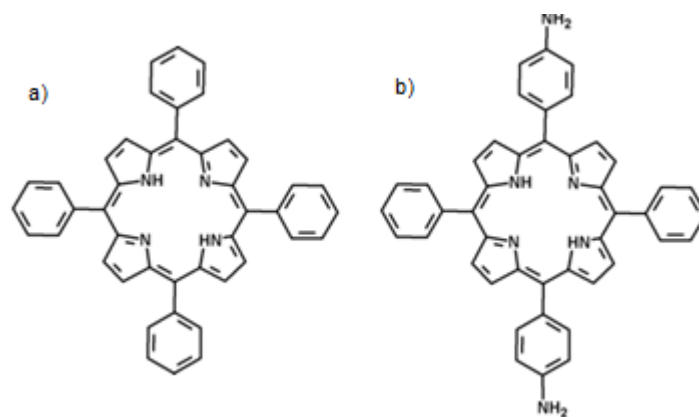


Figura 5 - Porphirinas de 1ª e 2ª geração: (a) 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (H_2TPP) e (b) 5,15-bis(4-aminofenil)-10,20-difenilporfirina ($H_2DAPDPP$).⁷

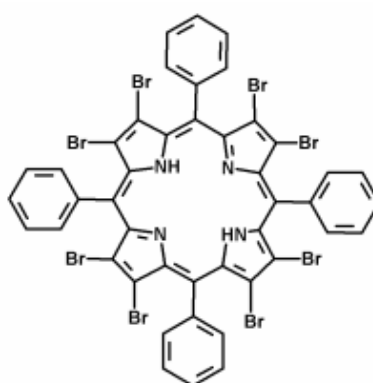


Figura 6 - Porphirina de 3ª geração: 5,10,15,20-tetrafenil-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporphirina (H_2Br_8TPP).⁷

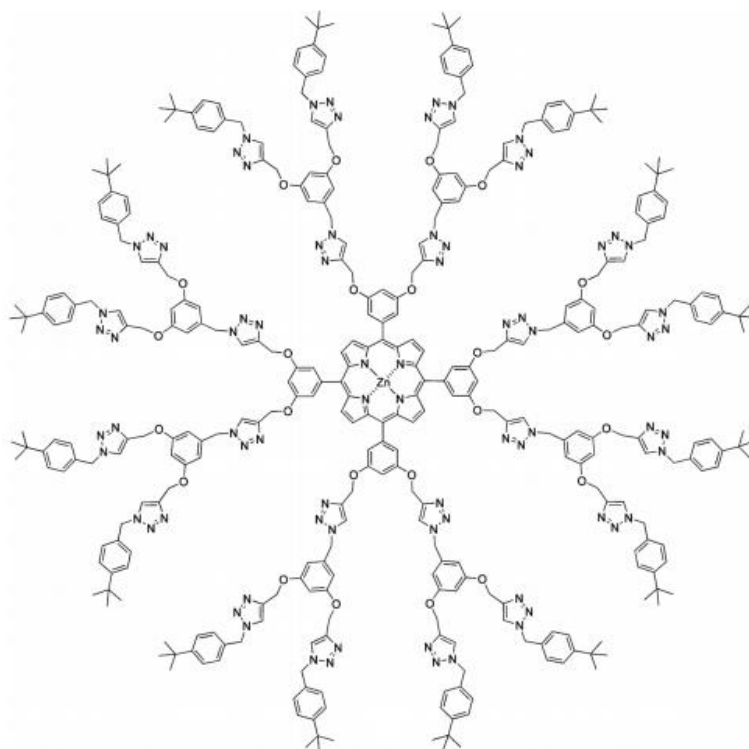


Figura 7 - Porphirina de 4ª geração: metalporfirina dendrímica.⁷

2.1.1 Técnicas de Síntese

Porfirinas de primeira geração do tipo meso-substituídas foram inicialmente sintetizadas na metade do século XX.^{5,14-16} Resumidamente, a reação, de uma etapa, consiste na condensação de quantidades equimolares de pirrol e aldeído aromático. O método de Rothmund^{14,15} ocorre em piridina/metanol a 220 °C e sob condições anaeróbicas por 48 h, gerando a clorina (Figura 8). A oxidação de clorinas em porfirinas utilizando diclorodicianoquinona (DDQ) ou p-cloranil era um processo inviável por ser demorado e caro.

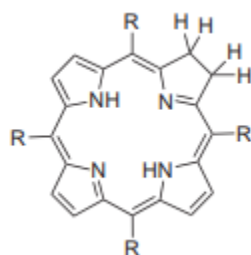


Figura 8 - Clorina, porfirina meso-substituída com hidrogenação na periferia do sistema macrocíclico.¹²

O método de Adler^{5,14-16} ocorre em meio ácido e ambiente aeróbico sob refluxo por 30 min, seguido de precipitação. Por exemplo, para a síntese da 5,10,15,20-tetrafenilporfirina, temos a mistura de pirrol e benzaldeído em ácido propanóico com aquecimento até a temperatura de refluxo do ácido propanóico (141°C), seguido da purificação através do resfriamento (Figura 9). Em pequena escala, esse procedimento é muito utilizado, pois ocorre em condições brandas e é versátil devido à grande seleção de benzaldeídos que podem ser convertidos às suas correspondentes porfirinas.

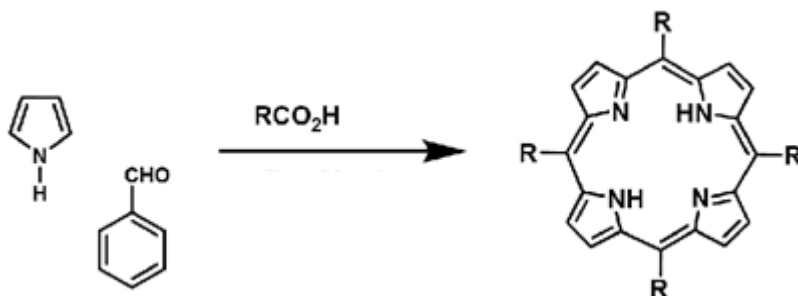


Figura 9 - Síntese da 5,10,15,20-tetrafenilporfirina, pelo método Adler¹⁶.

Os estudos pioneiros de Rothmund e Adler não são aplicáveis para obtenção de porfirinas o, m, ou p-substituídas com grupos volumosos,

consequentemente outras rotas sintéticas foram necessárias.

Nos estudos de Coimbra^{17,18} verificou-se que a porfirina é cristalizada diretamente no meio reacional utilizando-se nitrobenzeno como solvente e ar como agente oxidante. Desse modo, a produção de porfirinas puras foi estendida e, consequentemente, a síntese de meso-porfirinas em duas etapas foram propostas através da condensação-ciclização do pirrol e aldeído, seguido de oxidação (Figura 10).

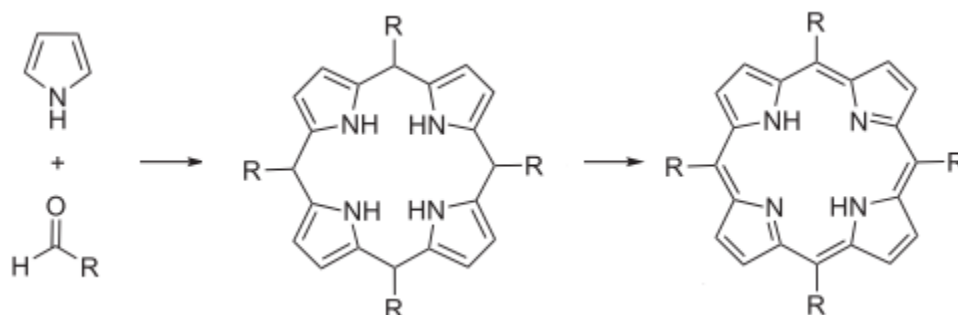


Figura 10 - Síntese em duas etapas de porfirinas meso-substituídas.¹⁴

O trabalho de Lindsey¹⁵ para a síntese de meso-porfirinas em duas etapas é um dos mais importantes, graças às condições reacionais brandas e a versatilidade de porfirinas obtidas. A reação de formação do porfirinogênio ocorre com concentrações diluídas de aldeído e pirrol em CHCl_3 ou CH_2Cl_2 , sob atmosfera inerte e é catalisada por ácido trifluoroacético (TFA). A segunda etapa, de oxidação do porfirinogênio em porfirina, é promovida por DDQ ou p-cloranil.

Quanto à síntese de metaloporfirinas, Kumar e colaboradores¹⁹ relataram um método eficiente com diferentes metais. O procedimento consiste em dissolver o benzaldeído em dimetilformamida (DMF), adicionar HCl e gotear pirrol por 1 h sob agitação e atmosfera de argônio. Em seguida, adiciona-se o sal metálico (MCl_2) e a solução é deixada sob refluxo por 8 h. O produto bruto é lavado com água ácida e seco, para então ser dissolvido em clorofórmio e purificado por cromatografia sobre sílica gel usando clorofórmio como eluente. Os rendimentos obtidos são apresentados na Tabela 1, onde os aldeídos utilizados (1-13), assim como a reação de síntese, estão na Figura A1 no Anexo deste trabalho.

Tabela 1 - Rendimentos de porfirinas com ou sem íons metálicos.¹⁹

Aldeído	2H	VO ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
1	32	44	38	28	28	44	38
2	38	40	32	28	28	46	42
3	18	22	5	5	14	22	20
4	24	33	27	24	25	34	30
5	25	32	18	15	20	38	25
6	15	20	15	10	15	20	17
7	20	21	12	12	17	24	22
8	25	37	18	18	20	29	25
9	18	27	17	17	19	19	17
10	11	11	11	12	10	14	12
11	36	44	32	32	35	44	39
12	32	40	22	28	30	44	22
13	1,8	2,5	2	—	2	2,5	2,5

Na metalação da porfirina livre pelo método de Longo, através do sal do metal em refluxo, os solventes mais utilizados são clorofórmio, metanol e DMF.^{5,19,20} Por exemplo, Costa e colaboradores⁵ reportaram a síntese de complexos metaloporfirínicos de ferro, cobalto e manganês a partir da meso-tetrafenilporfirina (H₂TPP) utilizando o método de Adler-Longo (Figuras 11 e 12).

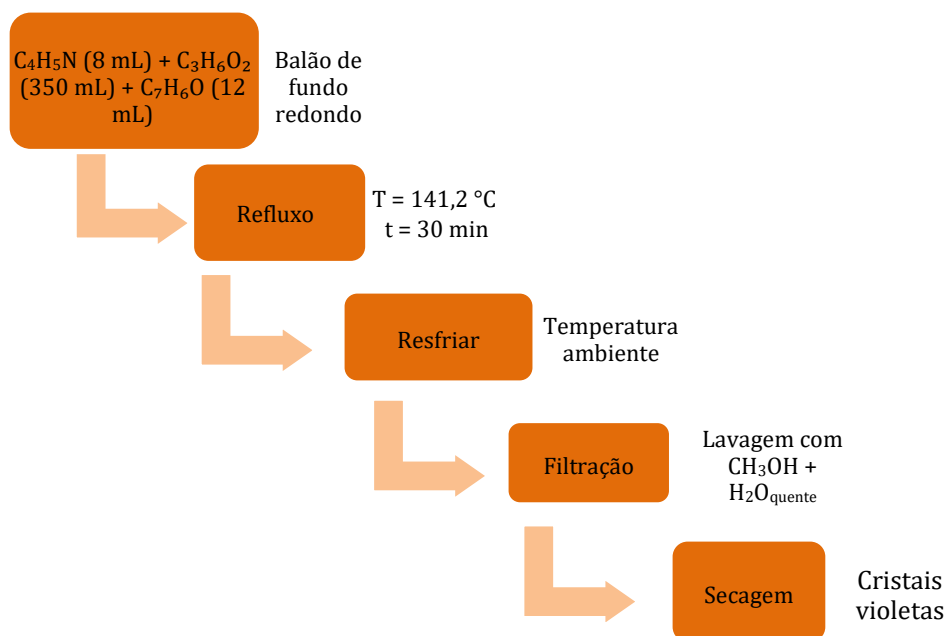


Figura 11 - Fluxograma da síntese da H₂TPP descrito em Costa e colaboradores.⁵

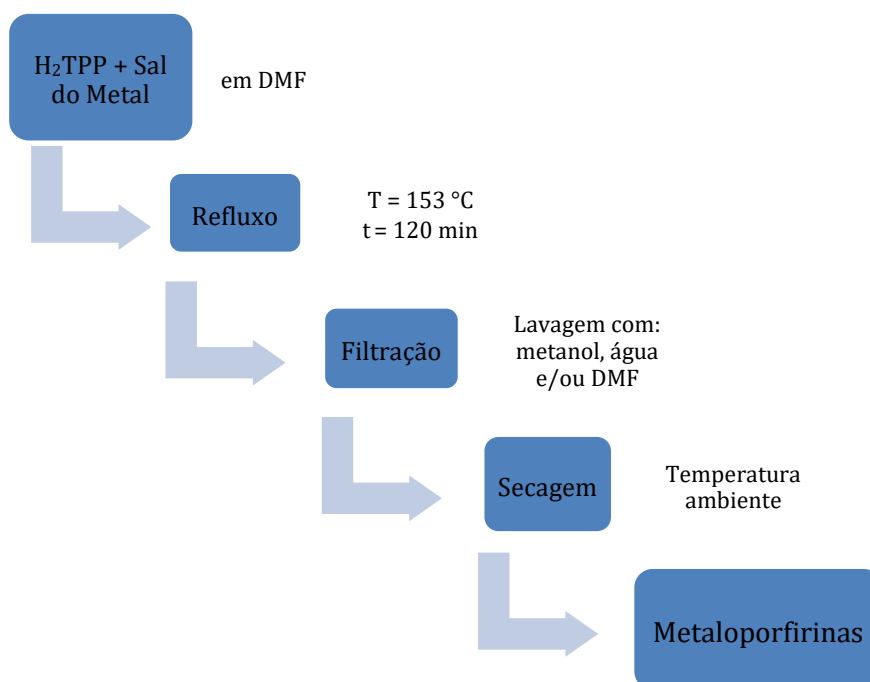


Figura 12 - Fluxograma geral da síntese dos complexos metaloporfirínicos descrito em Costa e colaboradores.⁵

2.2 Catálise

A velocidade ou taxa de reação é uma grandeza extensiva que depende da concentração, pressão, temperatura e dos reagentes e produtos da reação. A definição de velocidade é dada em termos da variação de concentração de uma dada espécie no tempo, ou seja, a velocidade em que ou os reagentes são consumidos ou que os produtos são formados. Para que uma reação ocorra é necessário que as moléculas das substâncias envolvidas tenham uma orientação adequada e energia mínima (energia de ativação), para romper as ligações químicas já existentes. Se essa energia for baixa, um número maior de colisões (choques efetivos) é observado e, conseqüentemente, a velocidade de formação do produto é maior.

Convencionalmente definimos catalisador como um composto químico capaz de acelerar a reação ao diminuir a energia de ativação (E_a) da mesma (Figura 13), fornecendo um mecanismo alternativo que evita a etapa lenta.²² Catalisadores não influenciam o equilíbrio químico da reação e, portanto, só podem acelerar as reações que são termodinamicamente possíveis ($\Delta G < 0$). Idealmente, um catalisador deveria ser utilizado indefinidamente, entretanto espécies geradas no meio reacional podem limitar sua performance catalítica.²³

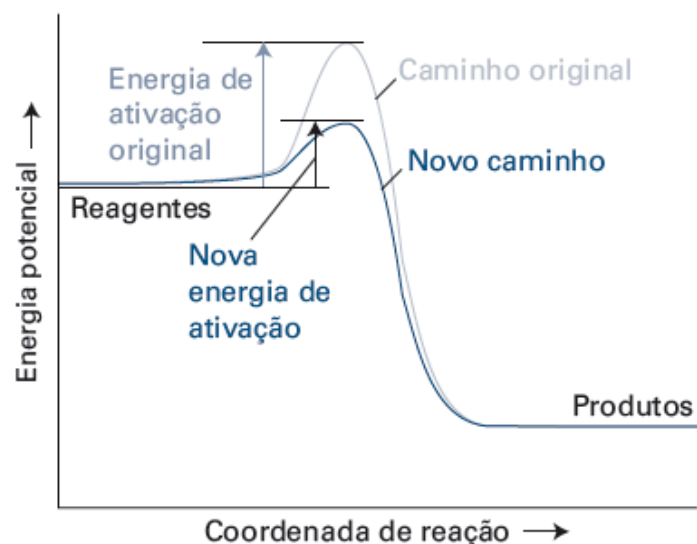


Figura 13 - Representação da reação catalisada e não catalisada.²²

Classicamente catalisadores são divididos em: catalisadores homogêneos e heterogêneos, conforme a fase destes com a mistura reacional. Um catalisador homogêneo está na mesma fase, enquanto que um catalisador heterogêneo está numa fase diferente. Atualmente, existe outra possibilidade de classificá-los no que diz respeito ao estado de agregação, de acordo com esta categorização os catalisadores podem ser divididos em: catalisadores homogêneos, heterogêneos e híbridos²⁴. Biocatalisadores e catalisadores homogêneos heterogeneizados fazem parte dos catalisadores híbridos.

Embora as definições sejam diferentes, os termos *turnover frequency* (TOF) e *turnover number* (TON) são ocasionalmente utilizados para descrever e comparar o desempenho de catalisadores. Em linhas gerais, o TOF fornece o número de moléculas reagentes convertidas por segundo sob uma dada temperatura e pressão, já o TON estipula o número de ciclos catalíticos para os quais o catalisador é bem-sucedido. A principal característica considerada na hora de escolher um catalisador, além do rendimento catalítico, é a vida útil do mesmo, pois isto implicará em acréscimo de custos no processo catalítico. No desenvolvimento de catalisadores para aplicações industriais, a ordem de prioridade considerada é: seletividade > estabilidade > atividade.²⁵

Catalisadores desempenham papéis importantes na indústria química e a busca por catalisadores seletivos em condições brandas é uma das maiores prioridades do segmento atualmente. Em termos de quantidade e valor comercial, a contribuição de processos catalíticos homogêneos na indústria

química é significativamente menor do que a de catalisadores heterogêneos.²⁶ Os dados de desempenho da catálise mundial apontam que 72% de processos catalíticos mundiais ocorre mediante o uso de catalisadores heterogêneos.²⁷ A Tabela 2 exibe as principais características dos catalisadores heterogêneos.

Tabela 2 - Características gerais dos catalisadores heterogêneos²⁸.

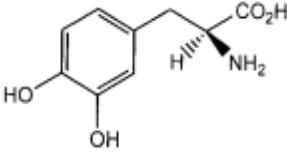
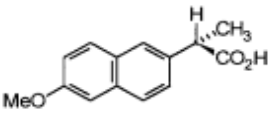
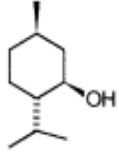
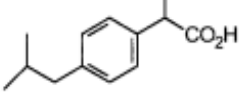
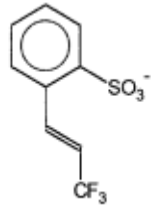
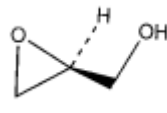
Vantagens	Limitações
Recuperação	Reprodutibilidade
Não há interferência do solvente	Envenenamento catalítico por enxofre
Termicamente estáveis	Difusão macroscópica é relevante na eficiência

2.2.1 Aplicações de Metaloporfirinas em Catálise Homogênea

Além do papel energético desempenhado pelos compostos obtidos no refino do petróleo bruto, este é matéria-prima para diversos segmentos químicos industriais. Os processos fundamentais envolvidos no refino de petróleo são baseados em catalisadores heterogêneos, como: metais, óxidos metálicos, haletos metálicos, zeólitas e argilas.^{3,26} Compostos aromáticos derivados do petróleo dão origem a uma série de produtos químicos finos, intermediários e farmacêuticos de pequeno volume, mas de alto valor agregado. Alguns desses produtos estão listados na Tabela 3 e, para estes, catalisadores homogêneos seletivos exibem melhor performance catalítica.

A oxidação de hidrocarbonetos por oxigênio molecular ou peróxidos é uma das maiores aplicações da catálise homogênea e as reações de oxidação catalisadas por metal podem apresentar um mecanismo do tipo homolítico ou heterolítico.²⁹ O sistema heterolítico descreve melhor as oxidações catalisadas por complexos de metais de transição, ou seja, há formação de íons e temos o substrato orgânico e o agente oxidante ativados pelo centro metálico. Ácidos e bases de baixo peso molecular e complexos de metais de transição são os catalisadores homogêneos mais comuns da química fina³ e as metaloporfirinas apresentam quimiosseletividade, regioseletividade e estereosseletividade superiores a estes catalisadores clássicos.

Tabela 3 - Produtos finos obtidos por catalisadores homogêneos.²⁶

Estrutura	Nome/uso	Processo
	L – Levodopa/doença de Parkinson	Hidrogenação assimétrica
	Naproxeno/anti-inflamatório	Hidroformilação assimétrica
	L – Menthol/aromatizante	Isomerização assimétrica
	Ibuprofeno/analgésico	Carbonilação
	Um intermediário para Prosulfuron/herbicida	Acoplamento C-C (reação de Heck)
	R-Glicidol/um dos componentes de uma droga para o coração	Epoxidação assimétrica

A aplicação de metaloporfirinas de primeira geração em catálise homogênea para reações de oxidação de hidrocarbonetos foi relatada pela primeira vez em 1979 por Groves e colaboradores.³⁰ Neste trabalho, eles utilizaram o cloreto de meso-tetrafenilporfirinaferro(III) (Figura 14) para reações de diversos substratos com o oxidante iodosilbenzeno (PhIO), *vide* Tabela 4.

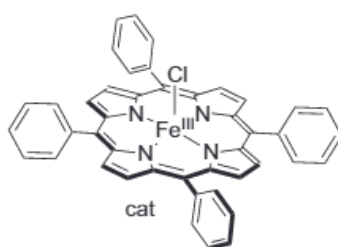
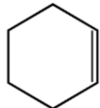
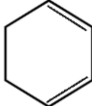
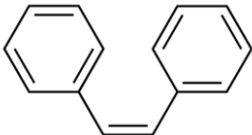
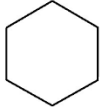
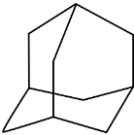


Figura 14 - Estrutura da meso-tetrafenilporfirinaferro(III), [Fe(TPP)]Cl.³¹

Tabela 4 - Oxidação de hidrocarbonetos por Groves e colaboradores³⁰ utilizando [Fe(TPP)]Cl como catalisador.

Substrato	Rendimento (%)
	55
	74
	82
	8
	12

Estudos posteriores^{5,32-35} verificaram que a atividade catalítica de metaloporfirinas sob condições homogêneas é frequentemente limitada pela: (i) auto-oxidação, várias bandas C-H presentes nos anéis de benzeno e pirrol da metaloporfirina são facilmente oxidados, mas grupos substituintes podem contornar o problema e porfirinas de 2^a geração, apresentam um desempenho catalítico superior aos da 1^a geração;³²⁻³⁴ e (ii) solubilidade, a baixa solubilidade dos materiais e o solvente influenciam na performance catalítica, por exemplo, interações moleculares em solução podem levar à formação de dímeros inativos.⁵

Atualmente, metaloporfirinas não estão associadas somente à oxidação de compostos orgânicos, uma aplicação promissora de metaloporfirinas em catálise homogênea consiste na oxidação catalítica da água (WOC, do inglês *water oxidation catalysis*). Esse processo gera o “hidrogênio solar”, *i.e.*, obtenção de hidrogênio molecular da umidade do ar para armazenamento de energia. Nakazono e colaboradores³⁶ relataram o uso de metaloporfirinas de cobalto meso-substituídas para tal reação.

2.2.2 Heterogeneização de Metaloporfirinas

A catálise com metaloporfirinas é promissora, pois tecnologias biomiméticas requerem concentrações extremamente baixas de catalisador, além de não necessitarem de aditivos, ocorrerem sob condições brandas e serem altamente seletivas.³² Entretanto a aplicação homogênea em larga escala é limitada por razões como estabilidade do material e separação deste do meio reacional. A imobilização de metaloporfirinas em suportes sólidos é uma abordagem que garante não apenas a recuperação deste material, mas também aumenta sua resistência material, evitando outras desvantagens como a auto-oxidação, por exemplo.

Desde 1960 muitas estratégias de heterogeneização de catalisadores homogêneos foram relatadas, sendo importante considerar as seguintes características para o suporte:³⁷

1. A área superficial deve ser suficientemente grande;
2. A superfície ativa deve ser estável nas temperaturas de pré-tratamento e da reação pretendida;
3. A estrutura e composição química da superfície ativa devem atender às propriedades de transporte desejadas;
4. O transporte de moléculas reagentes para a superfície ativa e a dessorção de produtos da superfície devem ser suficientemente rápidos;
5. A força mecânica do suporte não pode impedir o transporte de energia térmica para as partículas do catalisador;
6. Para aplicações técnicas, a resistência mecânica das partículas do catalisador também é importante.

As sílicas, zeólitas, argilas, vidros porosos, carvão ativado, resinas de troca iônica, materiais mesoporosos são os suportes mais utilizados.^{24,38} A Tabela 5 exhibe alguns exemplos de técnicas utilizadas para heterogeneização e suas principais vantagens. A fixação dos grupos ativos sobre um suporte pré-formado pode levar a uma perda parcial da performance catalítica devido à diminuição da mobilidade.

Tabela 5 - Principais vantagens das técnicas de heterogeneização³⁹.

Técnica	Vantagens
Ligação Covalente	Versatilidade e ligação forte
Ligação Coordenada	Modula a atividade do sítio
Ligação Iônica	Simplicidade e interação forte
Encapsulamento	Seletividade
Intercalação	Controle

Outro método que vem se destacando na heterogeneização de complexos metaloporfirínicos é a síntese assistida, que consiste na preparação do suporte na presença do complexo, que direciona o tamanho e a forma dos poros, incorporando o complexo em seu interior. Entretanto, os complexos precisam ser estáveis durante todas as fases da síntese do suporte (pH, temperatura, pressão, etc.).

Apesar dos grandes esforços feitos nesta área, deve-se notar que muitas reações catalíticas usando catalisadores de metais de transição suportados em sólidos frequentemente exige quantidades maiores de catalisador, devido à desativação das espécies ativas e da lixiviação do metal.^{24,38} Para que a versão imobilizada do catalisador homogêneo tenha sucesso em um processo químico industrial, ela não deve impactar negativamente a economia do processo em vista de seu custo, atividade, seletividade e vida útil.

2.3 Potencial Aplicação na Área de Química

2.3.1 Química Fina

A química é, em sua essência, uma ciência experimental baseada na transformação da matéria. Desde o homem primitivo, com a descoberta do fogo, até os dias de hoje, com a elaboração de novos fármacos, a química nos auxilia na manutenção da vida.^{41,42} Como fruto destes avanços surge a Química Fina, uma nova categoria de substâncias químicas industrialmente produzidas.

A distribuição dos setores da indústria química já foi motivo de muitas divergências e atualmente a ABIQUIM define a química fina como uma atividade industrial voltada para a produção de substâncias químicas mais complexas, em menor escala, vinculadas a tecnologia e, portanto, com alto valor agregado.

A Associação Brasileira das Indústrias de Química Fina, Biotecnologia e

suas Especialidades (ABIFINA), responsável por representar os diversos segmentos da química fina, cita: medicamentos de uso humano e animal, catalisadores, corantes e pigmentos, aditivos, aromas e fragrâncias, defensivos agrícolas, vacinas de uso humano e animal como segmentos do complexo industrial da química fina no Brasil.⁴³

É possível aferir o investimento em pesquisa no ramo da química fina por país, usando a base *Web of Science*, através do número de artigos publicados com o termo "*fine chemistry*" (química fina). O Brasil ocupa a 17ª posição, como mostra a Figura 15.

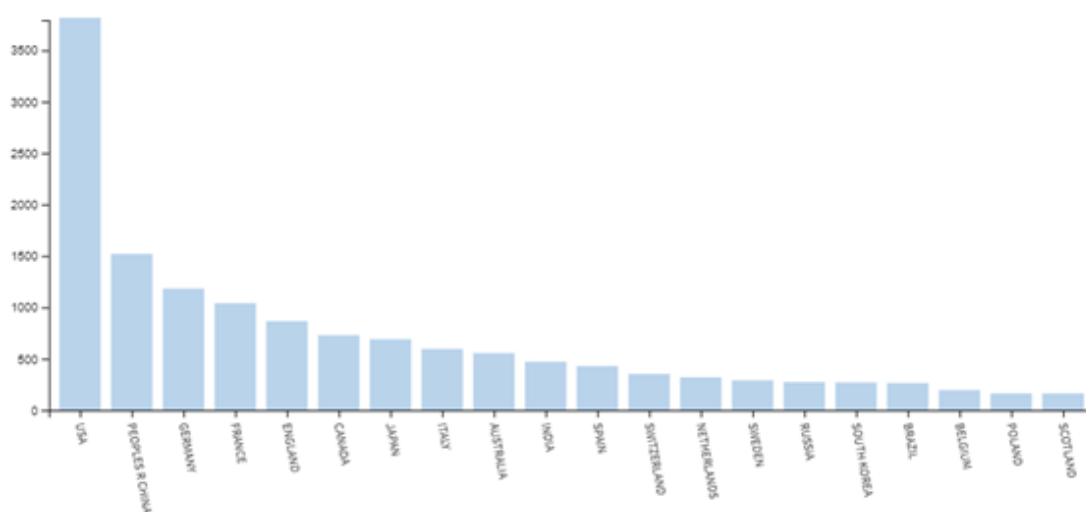


Figura 15 - Busca de artigos na base *Web of Science* por país com o termo "*fine chemistry*".

Estima-se que cerca de 25% dos produtos químicos orgânicos precursores da matéria-prima no setor seja produzido através da oxidação catalítica de hidrocarbonetos.³¹ Visto que a química fina gera cerca de 5 a 50 kg de resíduos por kg de produto produzido, devido, dentre outros fatores, à utilização de catalisadores homogêneos, a investigação de rotas alternativas para processos químicos estabelecidos é essencial.^{5,44}

2.3.1.2 Reações de Oxidação

Uma classe muito grande de reações ocorre por transferência de elétrons de uma espécie para outra, sendo estas reações muito importantes na área de química. O ganho de elétrons é chamado de redução e sua perda denominada oxidação, de modo que o processo conjunto é chamado de oxirredução.⁴⁵

As categorias, segundo o tipo de mecanismo envolvido, na oxidação catalítica são: auto-oxidação em cadeia, oxidação de substratos coordenados e transferência catalítica de oxigênio.⁴⁶ O oxigênio molecular é o oxidante de maior interesse comercial, entretanto, em reações em fase líquida têm seletividade afetada devido ao mecanismo de auto-oxidação. A busca por agentes oxidantes sustentáveis, *i.e.*, que não gerem produtos que agridam o meio ambiente é uma preocupação recorrente nos processos de oxidação catalítica em escala industrial. Neste contexto, hidroperóxidos, peroxiácidos, NaClO, N₂O, PhIO e seus derivados são empregados como agentes oxidantes. A Tabela 6 apresenta a produtividade de diferentes agentes oxidantes utilizados, sendo a água oxigenada o preferível.

Tabela 6 - Agentes oxidantes, em negrito os oxidantes sustentáveis.⁴⁶

Oxidante	% de oxigênio ativo ^a	Subproduto
H₂O₂	47,0	H₂O
N₂O	36,4	N₂
O₃	33,3	O₂
t-BuO₂H	17,8	t-BuOH
CH₃CO₃H	21,0	CH₃CO₂H
NaClO	21,6	NaCl
NaBrO	13,4	NaBr
KHSO ₅	10,5	NaBr
NaIO ₄	7,5	KHSO ₄
PhIO	7,3	PhI

^aCalculado através da razão entre o peso máximo de oxigênio que pode ser transferido para o substrato e o peso molecular do oxidante.

Uma vez que enzimas do citocromo P450 foram capazes de ativar agentes oxidantes em reações de oxirredução evitando o mecanismo radicalar, metaloporfirinas de ferro, manganês, cromo e rutênio foram desenvolvidas à base deste composto bioinorgânico para converter alcenos, alcanos e hidrocarbonetos aromáticos em produtos da química fina de forma controlada e seletiva.¹⁰

O ciclo catalítico do citocromo P450 é constituído por duas etapas fundamentais:³⁰ (i) transferência do oxigênio do oxidante para o catalisador,

formando uma espécie oxo-metálica ativa ($\text{Fe}=\text{O}$); (ii) transferência do oxigênio ativado da espécie oxo-metálica para o substrato.

A Figura 16 exibe o ciclo catalítico longo do citocromo P450 na oxidação de olefinas. A ligação do substrato orgânico com a enzima (Figura 16b) ocorre por substituição da molécula de água em um sítio hidrofóbico. Em seguida, ocorre a redução por um elétron gerando Fe(II) (Figura 16c) que permite a ligação do O_2 formando um complexo citocromo P-450-dioxigênio (Figura 16d). Após uma segunda redução por um elétron (Figura 16e), a ligação O-O é enfraquecida e forma-se uma molécula de água. O resultado é um complexo reativo (Figura 16f) que transfere o oxigênio para o substrato levando ao produto (Figura 16g) e regenerando a espécie Fe(III) (Figura 16a).

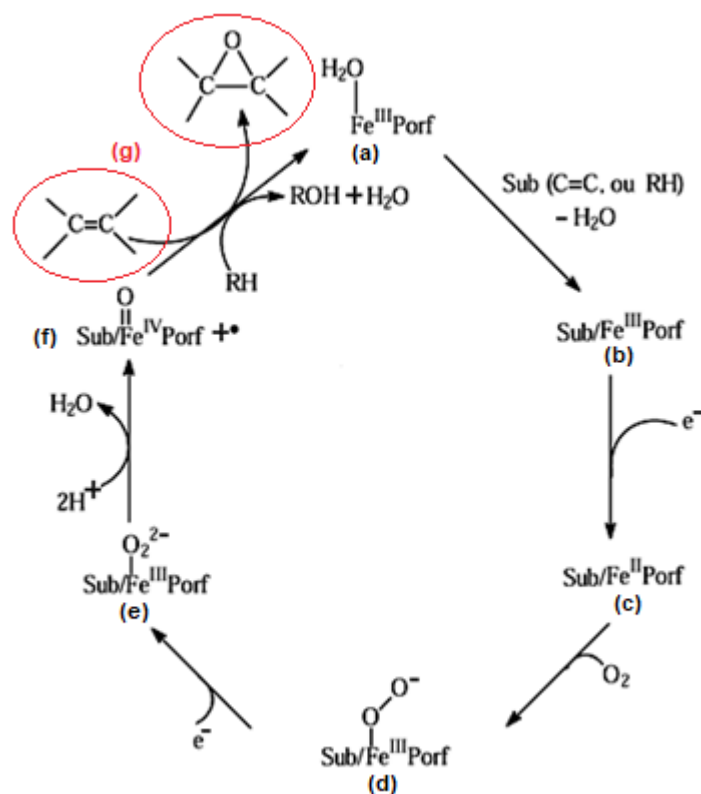


Figura 16 - Ciclo catalítico longo do citocromo P450, na oxidação de olefinas.⁴⁶

2.3.1.2.1 Oxidação do Álcool Benzílico em Benzaldeído

Na presença de um catalisador metálico suportado, a oxidação em fase líquida de álcoois pode ser uma reação muito atrativa para a preparação de intermediários e produtos da química fina devido à alta seletividade e às

condições brandas.³⁶

O álcool benzílico possui aplicação desde o segmento alimentar até o farmacêutico já que é precursor do benzaldeído (Figura 17). Em termos de quantidade, o benzaldeído é a segunda molécula aromática mais importante (depois da vanilina), sendo usada em cosméticos e alimentos pelo aroma característico.⁴⁹ Industrialmente, o benzaldeído é produzido pela hidrólise alcalina (ou ácida) seguida de cloração e oxidação parcial do tolueno.⁵⁰

Como a produção de benzaldeído em fase gasosa é pouco viável devido a formação de óxidos de carbono, a aplicação de metaloporfirinas suportadas para oxidação catalítica heterogênea do álcool benzílico é uma abordagem promissora de investigação, já que normalmente as reações com este material ocorrem sob condições de pressão/temperatura branda e com doadores de oxigênio menos agressivos ao ambiente.^{10,32,49}

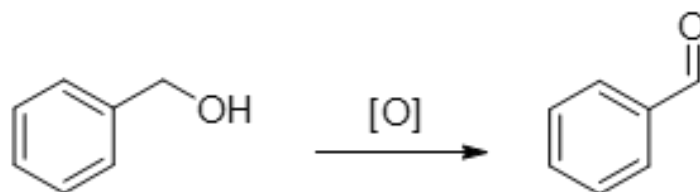


Figura 17 – Reação de oxidação do álcool benzílico a benzaldeído.

2.4 Projeto de Pesquisa

Devido à pandemia do novo coronavírus e às restrições geradas em sua decorrência na Universidade de Brasília, o presente trabalho ficou limitado ao estado da arte dos complexos metaloporfirínicos, incluindo suas principais técnicas de síntese, os avanços tecnológicos destes complexos na química fina, em especial em reações de oxidação, e de seus processos de heterogeneização. As etapas experimentais que teriam sido realizadas incluiriam a preparação de catalisadores heterogêneos a partir de complexos metaloporfirínicos e suportes com alta área superficial. Os materiais preparados seriam então caracterizados com as seguintes técnicas: difração de raios X (DRX); espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR); análise elementar por fluorescência de raios X (FRX/EDX) e análises térmicas (TG/DTG). Além disso, pretendia-se aplicar os materiais preparados na reação de oxidação do álcool benzílico com H₂O₂.

3. REFERÊNCIAS

1. CREMASCO, Marco Aurélio. **Vale a pena estudar Engenharia Química**. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2015. 206 p.
2. ABIQUIM O Desempenho da Indústria Química Brasileira http://www.brainmarket.com.br/wp-content/uploads/2021/01/Af_Livreto-Enaiq2020_Abiquim_.pdf (Acesso em 08/02/2021).
3. Bernardo-Gusmão, K.; Pergher, S. B. C.; dos Santos, E. N. ; *Quim. Nova* **2017**, *40*, 650.
4. PINTO, Victor Hugo e Araujo. Mn(III)-porfirinas como catalisadores biomiméticos: Estabilidade térmica e imobilização em vermiculita e sílica gel funcionalizada para hidroxilação de alcanos. 2013. 230 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.
5. COSTA, Andréia Alves. Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores metaloporfirínicos suportados em MCM-41. 60 f. 2006. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade de Brasília, Brasília, 2006.
6. RABINOWITCH, E.. Spectra of Porphyrins and Chlorophyll. **Reviews Of Modern Physics**, [S.L.], v. 16, n. 3-4, p. 226-235, 1 jul. 1944. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/revmodphys.16.226>.
7. SILVA, Vinícius Santos da. **Porfirinas de manganês não-simétricas**: síntese, caracterização e emprego em catálise oxidativa. 2013. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.
8. TOMA, Henrique Eisi. **Química bioinorgânica e ambiental**: volume 5 de coleção de química conceitual. São Paulo: Blucher, 2015. 270 p.
9. Filho, A. C. R.; Xavier, A. C. F.; Barros, A. De; Jr, A. R.; Miyazaki, C. M.; Passador, F. R.; Simões, F. R.; Trivinho-Strixino, F.; Takeda, H. H.; Santos, J. S.; Paterno, L. G.; Caseli, L.; Pessan, L. A.; Soler, M. A. G.; Sikora, M. D. S.; Moraes, M. L. De; Ferreira, M.; Oliveira, R. F. De; Marchiori, R. *Coleção Nanociência e Nanotecnologia: Princípios e Aplicações Volume 1: Nanoestruturados*; 1 ed.; Elsevier: Rio de Janeiro, 2015; Vol. 1.
10. Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. *Handbook of Porphyrin Science (Volumes 6 – 10)*; Handbook of Porphyrin Science; World Scientific Publishing Company, 2010; Vol. 10.

11. MEUNIER, Bernard. Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 92, n. 6, p. 1411-1456, set. 1992. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr00014a008>.
12. Andrés, G.; Ortiz, C.; Ic, G. R. Q.; Moreira, A.; Pg, M. ; *Soc. Bras. Química* **2011**.
13. DOLPHIN, David; TRAYLOR, Teddy G.; XIE, Lily Y.. Polyhaloporphyrins: unusual ligands for metals and metal-catalyzed oxidations. **Accounts Of Chemical Research**, [S.L.], v. 30, n. 6, p. 251-259, 1 jun. 1997. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ar960126u>.
14. PINTO, Sara M. A.; HENRIQUES, César A.; TOMÉ, Vanessa A.; VINAGREIRO, Carolina S.; CALVETE, Mário J. F.; DĄBROWSKI, Janusz M.; PIÑEIRO, Marta; ARNAUT, Luis G.; PEREIRA, Mariette M.. Synthesis of meso-substituted porphyrins using sustainable chemical processes. **Journal Of Porphyrins And Phthalocyanines**, [S.L.], v. 20, n. 0104, p. 45-60, jan. 2016. World Scientific Pub Co Pte Lt. <http://dx.doi.org/10.1142/s1088424616300020>.
15. LINDSEY, Jonathan S.; MACCRUM, Kristy A.; TYHONAS, John S.; CHUANG, Yao Yuan. Investigation of a Synthesis of meso-Porphyrins Employing High Concentration Conditions and an Electron Transport Chain for Aerobic Oxidation. **The Journal Of Organic Chemistry**, [S.L.], v. 59, n. 3, p. 579-587, fev. 1994. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jo00082a014>.
16. GIOVANNETTI, Rita. The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins. **Macro To Nano Spectroscopy**, [S.L.], p. 87-106, 29 jun. 2012. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/38797>.
17. GONSALVES, A. M. D'A Rocha; VAREJÃO, Jorge M. T. B.; PEREIRA, Mariette M.. Some new aspects related to the synthesis of meso-substituted porphyrins. **Journal Of Heterocyclic Chemistry**, [S.L.], v. 28, n. 3, p. 635-640, abr. 1991. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jhet.5570280317>.
18. OHNSTONE, Robert A. W.; NUNES, M. Luisa P. G.; PEREIRA, Mariette M.; GONSALVES, Antonio M. D'A. Rocha; SERRA, Arménio C.. Improved Syntheses of 5,10,15,20-Tetrakisaryl- and Tetrakisalkylporphyrins. **Heterocycles**, [S.L.], v. 43, n. 7, p. 1423, 1996. Japan

- Institute of Heterocyclic Chemistry. <http://dx.doi.org/10.3987/com-96-7436>.
19. KUMAR, Anil; MAJI, Suman; DUBEY, Prashant; ABHILASH, G.J.; PANDEY, Sohini; SARKAR, Sabyasachi. One-pot general synthesis of metalloporphyrins. **Tetrahedron Letters**, [S.L.], v. 48, n. 41, p. 7287-7290, out. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.08.046>
 20. STIVAL, João Felipe. **Preparação de sólidos por meio da imobilização de porfirinas e metaloporfirinas em nanotubos de titanato para o estudo da atividade catalítica e fotocatalítica**. 2017. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.
 21. ACUNHA, Thiago Vargas. **Caracterização e avaliação da atividade fotodinâmica de tetra-meso-[(piridil)porfirina]platina(II) frente à microorganismos**. 2017. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Santa Maria, 2017.
 22. ATKINS, Peter; PAULA, Julio de. **Físico-química - Fundamentos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2017. 532 p. 23.
 23. BUFFON, Regina. Catálise por compostos de coordenação. **Revista Chemkeys**, [S.L.], n. 10, p. 1-42, 17 set. 2018. Universidade Estadual de Campinas. <http://dx.doi.org/10.20396/chemkeys.v0i10.9650>.
 24. KIRSCHNING, Andreas. **Immobilized Catalysts: solid phases, immobilization and applications**. Basel: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004. 337 p.
 25. Avci, A. K.; önsan, Z. I. *Catalysts*; 2018; Vol. 2–5.
 26. BHADURI, Sumit; MUKESH, Doble. **Homogeneous Catalysis: mechanisms and industrial applications**. 2. ed. New York: Wiley, 2014. 276 p
 27. *Catalyst Market Size*
<https://www.marketresearchfuture.com/reports/industrial-catalysts-market-5064>
(Acesso em 08/02/2021).
 28. SILVA, Janiciara Botelho; RODRIGUES, José Augusto Jorge; NONO, Maria do Carmo de Andrade. **Caracterização de materiais catalíticos**. 2008. 71 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Tecnologia Espaciais, Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2008.
 29. MORTREUX, A.; PETIT, F.. **Industrial Applications of Homogeneous**

Catalysis: (catalysis by metal complexes, 10). [S.L]: D. Reidel Publishing Company, 1987. 360 p.

30. GROVES, John T.; NEMO, Thomas E.; MYERS, Richard S.. Hydroxylation and epoxidation catalyzed by iron-porphine complexes. Oxygen transfer from iodosylbenzene. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 101, n. 4, p. 1032-1033, fev. 1979. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja00498a040>.

31. COSTAS, Miquel. Selective C–H oxidation catalyzed by metalloporphyrins. **Coordination Chemistry Reviews**, [S.L.], v. 255, n. 23-24, p. 2912-2932, dez. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2011.06.026>.

32. LIU, Qiang; GUO, Can Cheng. ChemInform Abstract: theoretical studies and industrial applications of oxidative activation of inert c-h bond by metalloporphyrin-based biomimetic catalysis. **Cheminform**, [S.L.], v. 44, n. 21, p. 2036-2053, 2 maio 2013. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/chin.201321268>.

33. NAKAGAKI, Shirley; CASTRO, Kelly; NEVES, Maria da Graça; FAUSTINO, Maria do Amparo; IAMAMOTO, Yassuko. The Research on Porphyrins and Analogues in Brazil: a small review covering catalytic and other applications since the beginning at universidade de são paulo in ribeirão preto until the joint venture between brazilian researchers and colleagues from universidade de aveiro, portugal. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [S.L.], v. 30, n. 12, p. 2501-2535, 2019. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20190153>.

34. IAMAMOTO, Yassuko; SERRA, Osvaldo Antonion; IDEMORI, Ynara Marina. Iron(III) porphyrins atropisomers as catalysts for cyclohexane hydroxylations. A biomimetical system. **Journal Of Inorganic Biochemistry**, [S.L.], v. 54, n. 1, p. 55-66, abr. 1994. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0162-0134\(94\)85124-7](http://dx.doi.org/10.1016/0162-0134(94)85124-7).

35. GUIMARÃES, Christian Alexander. **Rutenioporfirinas:** síntese e aplicação como catalisadores de reações de oxidação de ciclo-hexano, adamantano e z-cicloocteno. 2006. 126 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

36. NAKAZONO, Takashi; PARENT, Alexander Rene; SAKAI, Ken. Cobalt

porphyrins as homogeneous catalysts for water oxidation. **Chemical Communications**, [S.L.], v. 49, n. 56, p. 6325, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3cc43031f>.

37. SHELDON, Roger Arthur; VAN BEKKUM, Herman. **Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis**. Weinheim: Wiley, 2000. 611 p.

38. SCHMAL, Martin. **Cinética E Reatores - Aplicação na Engenharia: química- teoria e exercícios**. 2. ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2013. 572 p.

39. FARIA, André Luiz de. **Síntese, caracterização e atividade catalítica de novos catalisadores metaloporfirínicos suportados**. 2004. 152 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2004.

40. BENAGLIA, M. **Catalyst Immobilization**. Wiley, 2000.477 p.

41. WONGTSCHOWSKI, Pedro. **Indústria Química: riscos e oportunidades**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2002. 320 p.

42. COMASSETO, João Valdir; SANTOS, Alcindo Aparecido dos. Química fina: sua origem e importância. **Revista Usp**, [S.L.], n. 76, p. 68-77, 1 fev. 2008. Universidade de Sao Paulo, Agencia USP de Gestao da Informacao Academica (AGUIA). <http://dx.doi.org/10.11606/issn.2316-9036.v0i76p68-77>.

43. Monteiro, A. Quem está na Química Fina http://www.abifina.org.br/revista_facto_materia.php?id=320 (Acesso em 24/02/2021).

44. SHELDON, Roger A.. The E Factor: fifteen years on. **Green Chemistry**, [S.L.], v. 9, n. 12, p. 1273, 2007. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b713736m>.

45. HALL, William T.. Oxidation-reduction reactions. **Journal Of Chemical Education**, [S.L.], v. 6, n. 3, p. 479, mar. 1929. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ed006p479>.

46. CARVALHO, Wagner Alves. **Oxidação seletiva de hidrocarbonetos saturados catalisada por metais de transição incorporados em peneiras moleculares do tipo MCM-41**. 1997. 102f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP.

47. GUIMARÃES, Christian Alexander; MORAES, Margarida de. Efeito do tipo e tempo de agitação na atividade catalítica de rutenioporfirina. **Eclética**

Química, [S.L.], v. 27, n. , p. 367-381, 2002. FapUNIFESP (SciELO).
<http://dx.doi.org/10.1590/s0100-46702002000200030>.

48. SALES, Rita Norte. **Aplicabilidade de nanoestruturas híbridas de titanatos em reações catalíticas de elevado interesse industrial**. 2019. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2019.

49. LEITE, Talita Odriane Custodio. Benzaldehyde (CAS 100-52-7). **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 12, n. 1, p. 183-195, 2020. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20200015>.

4. ANEXOS

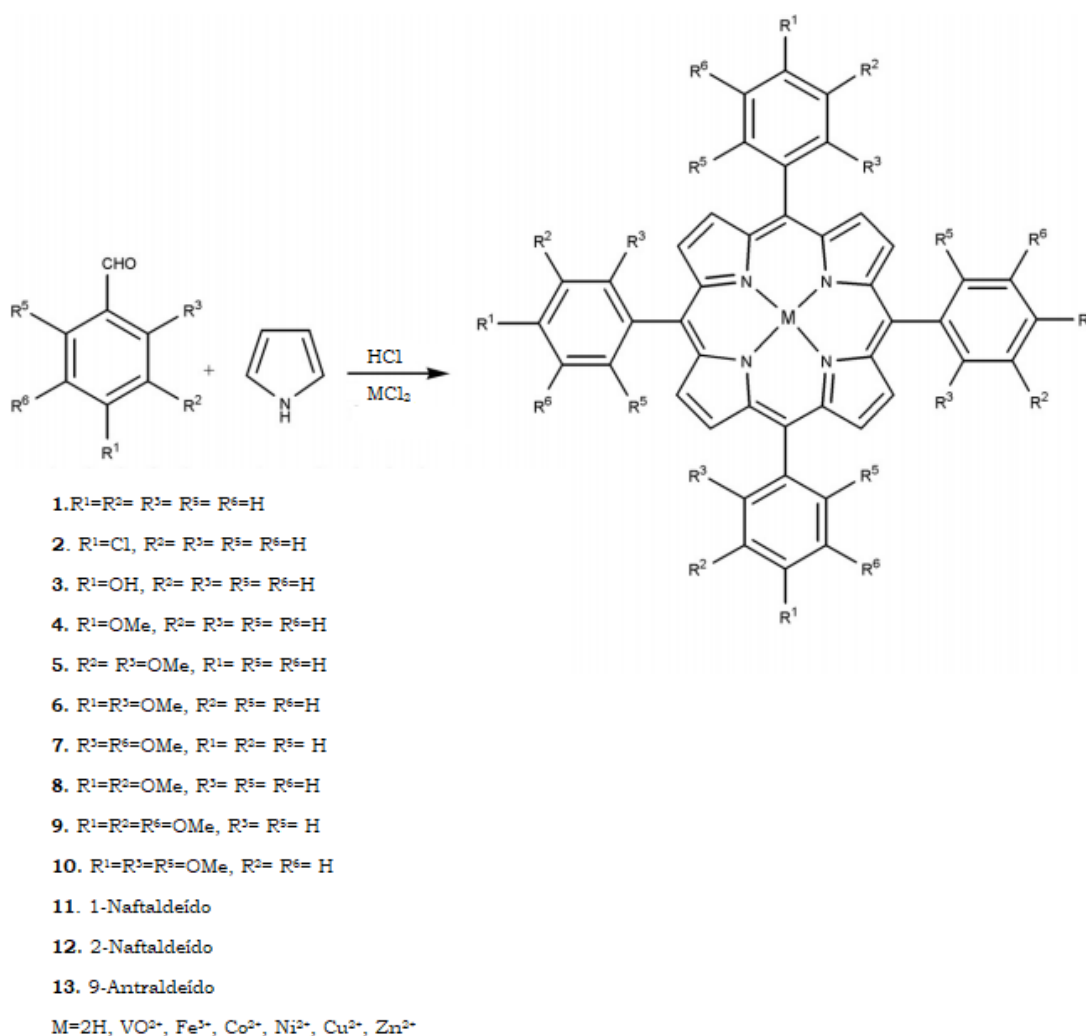


Figura A1 - Síntese de metaloporfirinas pelo método de Kumar e colaboradores¹⁹ incluindo os aldeídos utilizados (1-13) na Tabela 1.