



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 102012015330-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 102012015330-0

(22) Data do Depósito: 21/06/2012

(43) Data da Publicação Nacional: 05/08/2014

(51) Classificação Internacional: B01J 29/06; B01J 31/18; B01J 31/28; B01J 37/08; B01J 6/00; C07B 33/00; C07B 31/00.

(52) Classificação CPC: B01J 29/06; B01J 31/1815; B01J 31/28; B01J 37/08; B01J 6/00; C07B 33/00; C07B 31/00.

(54) Título: SÍNTESE DE SÓLIDOS BASEADOS NA IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM META-HALOISITA E USO NA CATÁLISE HETEROGÊNEA DE REAÇÕES DIVERSAS

(73) Titular: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, -. CGC/CPF: 75095679000149. Endereço: Rua João Negrão, 280 - 2º andar, Curitiba, PR, BRASIL(BR), 80020-310, Brasileira

(72) Inventor: SHIRLEY NAKAGAKI; FERNANDO WYPYCH; GUILHERME SIPPEL MACHADO.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 21/06/2012, observadas as condições legais

Expedida em: 17/02/2021

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

SÍNTESE DE SÓLIDOS BASEADOS NA IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM META-HALOISITA E USO NA CATÁLISE HETEROGÊNEA DE REAÇÕES DIVERSAS

Campo da Invenção

[001]. A presente invenção refere-se a um processo de obtenção de compostos adequados a catálise heterogênea.

[002]. Mais particularmente a invenção refere-se a um processo de produção de compostos baseados na imobilização de catalisadores homogêneos em uma matriz tratada termicamente derivada do argilomineral haloisita.

[003]. Mais especificamente ainda a invenção refere-se à produção de catalisador baseado na imobilização de metaloporfirinas aniônicas ou catiônicas, utilizando o argilomineral haloisita, de origem natural ou sintética, tratado termicamente em temperatura controlada, como suporte. Dependendo de qual metaloporfirina for imobilizada no composto obtido, pode-se aplicá-lo em diversas reações, como oxidação, degradação, redução, dentre outras.

Fundamentos da Invenção

[004]. Metaloporfirinas sintéticas são definidas como compostos macrocíclicos e utilizadas como modelos químicos sintéticos de sistemas bioinorgânicos naturais tais como citocromos, enzimas e outros inúmeros sistemas químicos encontrados em seres vivos contendo macrocíclicos porfirínicos heme, ou análogos a porfirinas, como os tetraazamacrocícos, corinas, fator 430, clorofila, etc. (D. Dolphin, T.G. Traylor, L.Y. Xie, Acc. Chem. Res. 30 (1997) 251).

[005]. Catálise homogênea é definida pelo processo que altera a energia de ativação de uma reação pela utilização de um composto homogêneo, ou seja, um catalisador que está presente na mesma fase dos reagentes, na maioria das vezes estando solúvel em uma fase líquida (D.F. Shriver, P.W. Atkins, J.P. Rourke, M.T. Weller, F.A. Armstrong Química Inorgânica, Ed. Bookman, (2008)).

[006]. Suportes inorgânicos são definidos como sólidos rígidos e muitas vezes inertes, utilizados para a imobilização de diferentes classes de espécies que apresentam atividade em catálise homogênea, como por exemplo, as metaloporfirinas (F. Bedioui, Coord. Chem. Rev. 144 (1995) 39) e que possibilitam, através deste processo denominado muitas vezes de heterogenização de catalisador, obter novos compostos sólidos e estáveis que possam atuar como catalisadores em processos heterogêneos, facilitando a sua recuperação e reuso por simples filtração depois de terminada a reação (G.S. Machado, K.A.D.F. Castro, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Mol. Catal. A: Chem. 283 (2008) 99).

[007]. Catálise heterogênea é definida como o processo que altera a energia de ativação de uma reação pela utilização de um catalisador, que é uma espécie que está presente em uma fase distinta da dos reagentes, como por exemplo, um catalisador sólido em meio a reagentes na fase gasosa ou líquida (D.F. Shriver, P.W. Atkins, J.P. Rourke, M.T. Weller, F.A. Armstrong Química Inorgânica, Ed. Bookman, (2008)).

[008]. A haloisita natural é definida como um argilomineral pertencente ao grupo da caulinita. Este grupo envolve quatro variedades polimórficas: a nacrita, a diquita, a caulinita e a Haloisita. Na Haloisita pode-se ainda observar a haloisita 0,7 nm, com fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, além da haloisita 1,0 nm, com a fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman, Minerais Constituintes das Rochas – Uma Introdução, Calouste

Gulbenkian (1981)). Na maioria das vezes os argilominerais nacrita, diquita e caulinita ocorrem na forma de cristais tabulares e a haloisita 0,7 nm ou 1,0 nm na forma de tubos ou cilindros, com as hidroxilas voltadas para o interior do tubo. Os tubos na haloisita ocorrem pelo enrolamento das lamelas tabulares da caulinita (J.E. Gardolinski, H.P.M. Filho, F. Wypych, *Quim. Nova* 26 (2003) 25). A haloisita pode ainda ser sintetizada em laboratório, pela esfoliação da caulinita natural (S. Nakagaki, G.S. Machado, M. Halma, A.A.S. Marangon, K.A.D.F. Castro, N. Mattoso, F. Wypych, *J. Catal.* 242 (2006) 110) ou síntese através de processo sol-gel (E.H. Robson, *Synthetic halloysites as hydrocarbon conversion catalysts*, US4098676 (A), 1974).

[009]. A meta-haloisita é definida como o produto da decomposição térmica da matriz original de haloisita em temperatura controlada (calcinação), gerando uma fase constituída por γ -alumina e uma grande quantidade de sílica (K. Okada, H. Kamashima, Y. Saito, S. Hayashi, A. Yasumori, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 1241), sendo que os grãos de alumina precipitados assumem uma morfologia similar à dos nanotubos de haloisita (K. Okada, T. Tomita, A. Yasumori, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2863). Nesta fase os átomos de alumínio assumem uma coordenação tetraédrica e a fórmula da haloisita, tanto na forma 0,7 nm ou como 1,0 nm, é alterada para $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (L.R.D. Silva, L.C. Garla, *Quim. Nova* 22 (1999) 169), e com o prosseguimento do processo de calcinação, a argila é finalmente decomposta em γ -alumina e sílica (H.J. Percival, J.F. Duncan, P.K. Foster, *J. Am. Ceram. Soc.* 57 (1974) 57).

Técnica relacionada

[010]. No início da pesquisa com o uso de metaloporfirinas em catálise as reações eram realizadas em sistemas homogêneos, tendo

como doadores de oxigênio agentes oxidantes tais como H_2O_2 , KHSO_5 , iodosilbenzeno, NaIO_4 , dentre outros (J.T. Groves, T.E. Nemo, R. S. Myers, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 1032; J.R.L. Smith, P.R. Sleath, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II (1982) 1009). Os resultados catalíticos analisados mostraram alguns problemas envolvendo o catalisador como, por exemplo, a dimerização através do estabelecimento de pontes μ -oxo entre os metais de dois anéis porfirínicos, assim como a auto-oxidação destrutiva do catalisador devido à aproximação dos anéis do macrocíclico, o que levava às espécies cataliticamente inativas (K.S. Suslick, P. Bhyrappa, J.H. Chou, M. E. Kosal, S. Nakagaki, D.W. Smithenry, S.R. Wilson, Acc. Chem. Res. 38 (2005) 285). Muitas tentativas foram feitas para contornar os problemas apresentados pela catálise homogênea, sendo uma das mais significativas a imobilização dos compostos porfirínicos em matrizes inorgânicas como os argilominerais (G.S. Machado, K.A.D.F. Castro, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Mol. Catal. A: Chem. 283 (2008) 99), hidróxidos duplos lamelares (T.J. Pinnavaia, E.M. Perez-Bernal, R. Ruano-Casero, C. Malama, *Porphyrin-metallic complex intercalated layered double hydroxides*, US5414080 (A), 1992) dentre outras (A.W. van der Made, J.W.H. Smeets, R.J.M. Nolte; W. Drenth, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1983) 1204). Os principais objetivos de utilizar essas matrizes são:

- mimetizar a cavidade proteica das enzimas naturais por suportes inorgânicos rígidos, altamente organizados, facilitando os processos de caracterização das metaloporfirinas imobilizadas,
- evitar aproximações indesejáveis entre as espécies catalíticas ativadas e não ativadas, que podem levar à destruição do anel porfirínico (o catalisador),
- facilitar a separação do catalisador dos produtos/reagentes utilizados na reação,

- criar possibilidades de recuperação/reutilização do catalisador após cada reação,
- produzir materiais híbridos que promovam uma seletividade específica em reações de catálise e
- possibilitar o estudo comparativo da atividade catalítica das metaloporfirinas em reações de catálise homogênea e heterogênea.

[011]. A imobilização de metaloporfirinas melhorou significativamente a sua atuação como catalisadores, entretanto, as pesquisas para busca de novos catalisadores para reações diversas continua sendo de grande interesse para a comunidade científica (Y. Inada, T. Ito; H. Nishimura, K. Sakurai, Metal porphyrin-smectite composite material, method of producing the same and function there of, JP2001162161 (A), 1999; S. Nakagaki, G.S. Machado, M. Halma, A.A.S. Marangon, K.A.D.F. Castro, N. Mattoso, F. Wypych, J. Catal. 242 (2006) 110), sobretudo se a quantidade de catalisador empregada no processo for diminuída e a eficiência catalítica for mantida.

Sumário da invenção

[012]. A requerente surpreendentemente descobriu que metaloporfirinas ou porfirinas base livre, aniônicas ou catiônicas, podem ser imobilizadas no suporte meta-haloisita, obtida pela decomposição térmica em temperatura controlada do argilomineral haloisita, de origem natural ou sintética. Além disso, descobriu que ocorre a imobilização de uma pequena quantidade de complexo porfirínico no suporte em comparação a outros sistemas já relatados em literatura (G.S. Machado, K.A.D.F. Castro, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Mol. Catal. A: Chem. 283 (2008) 99), sendo que é mantida uma excelente eficiência catalítica nas reações investigadas.

[013]. Somado a isso, também descobriu que, dependendo de quais metaloporfirinas são imobilizadas, os sólidos obtidos podem ser utilizados em reações de oxidação de substratos orgânicos, reações de degradação de poluentes orgânicos, reações de redução, dentre outras.

Descrição detalhada da invenção

[014]. A presente invenção mostra a imobilização de porfirinas base livre ou de metaloporfirinas carregadas (aniônicas ou catiônicas), sendo a estrutura geral das moléculas representadas na Figura 1, em meta-haloisita obtida pela decomposição térmica em temperatura controlada (calcinação) do argilomineral haloisita de origem natural ou sintética. A Figura 2 apresenta o esquema de obtenção da meta-haloisita, bem como uma tentativa de ilustração da imobilização de uma metaloporfirina aniônica (MPor) no suporte sintetizado. Quando a taxa de imobilização dos complexos porfirínicos em meta-haloisita é comparada com outros sistemas, como o da imobilização em haloisita natural pura em condições similares (G.S. Machado, K.A.D.F. Castro, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Mol. Catal. A: Chem. 283 (2008) 99), observa-se que ela é significativamente menor (aproximadamente 5 vezes). A queda na taxa de imobilização já era esperada, pois a estrutura da argila sofre a ação da decomposição térmica para originar a forma meta, composta principalmente por óxidos de alumínio e silício, sendo que na haloisita natural é possível encontrar cargas positivas nas bordas dos cristais tubulares de haloisita (B. Bragg, D. Fornasiero, J. Ralston, R.S. Smart, Clay Clay Miner. 42 (1994) 123), quando a estrutura é decomposta, não existe mais a possibilidade de interações eletrostáticas entre as porfirinas ou metaloporfirinas carregadas e o argilomineral com resíduos de carga positiva, sendo que existe a tendência de serem formadas ligações de hidrogênio entre os

grupamentos carregados presentes nos complexos porfirínicos ou porfirinas base livre e as hidroxilas presentes na superfície da argila calcinada. Todavia, mesmo com a diminuição da taxa de imobilização, a atividade catalítica dos compostos sintetizados tende a ser mantida, sendo uma ótima vantagem do catalisador que é descrito neste trabalho, gerando uma economia no uso dos complexos catalíticos que serão imobilizados no suporte.

[015]. Para o desenvolvimento da invenção, primeiramente a haloisita de origem natural é caracterizada por difratometria de raios X (Figura 3a), onde se observa um sólido com distância basal de 7,40 Å, próximo ao valor encontrado na literatura para este composto, de valor igual a 7,10 Å (G. Tari, I. Bobos, C. S. F. Gomes, J. M. F. Ferreira, J. Coll. Inter. Sci. 210 (1999) 360), observa-se também a ausência de Haloisita 10,0 Å, que seria caracterizada por um pico de difração abaixo de 10°. Também se pode verificar a presença de uma pequena contaminação da amostra natural por quartzo e um de seus polimorfos, a cristobalita, em 26,7° e 22°, respectivamente (H.S. Santos, P. Kiyohara, A.C.V. Coelho, P.S. Santos, Ceram. 52 (2006) 125).

[016]. O procedimento para calcinação da argila consiste na decomposição térmica do argilomineral haloisita em temperatura controlada, sendo que uma massa conhecida de haloisita natural é acondicionada em um cadinho adequado ao procedimento de calcinação e inserido em uma mufla. O tempo de tratamento térmico pode variar de poucas horas até dias, sendo mais preferível de 3 até 20 horas, sendo mais preferível ainda de 6 até 12 horas. A temperatura de calcinação pode variar na faixa de 200 até 1200 °C, sendo mais preferível entre 400 e 1000 °C, sendo mais preferível ainda entre 600 e 800 °C. Após a calcinação da argila e obtenção da meta-haloisita (Fig. 3b), pode-se

observar apenas um halo-amorfo presente na região de 20 a 30°, que é resultado da dispersão nos ângulos e distâncias de ligação entre as unidades básicas estruturais (silicatos e aluminatos) que destroem a periodicidade da estrutura e resultam em um material não cristalino (G.S. Machado, K.A.D.F. Castro, O.J. Lima, E.J. Nassar, K.J. Ciuffi, S. Nakagaki, *Colloids Surf., A* 349 (2009) 162). Esta análise indica que a matriz foi transformada em alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2).

[017]. O procedimento de imobilização consiste na mistura entre uma solução de porfirina base livre ou de metaloporfirina carregada positivamente ou negativamente na faixa de 1 a 7×10^{-3} mol L^{-1} , sendo mais preferível de 1 a 5×10^{-3} mol L^{-1} , sendo mais preferível ainda de 1 a 3×10^{-3} mol L^{-1} , e uma massa de meta-haloisita que pode variar de 10 a 250 mg, sendo mais preferível de 50 a 200 mg, sendo mais preferível ainda de 80 a 150 mg em um frasco de vidro. Além destas proporções de quantidade de matéria de composto a ser imobilizado por massa de meta-haloisita, outras proporções também levam a eficiente imobilização. Neste frasco ainda é adicionado o solvente de reação, onde a porfirina base livre ou a metaloporfirina carregada positivamente ou negativamente for solúvel, como por exemplo, metanol ou etanol, sendo estes não excludentes. O frasco de vidro é então selado e transferido para um reator de Teflon®, que por sua vez é inserido em um reator de aço inoxidável, sendo os materiais dos reatores não interferentes no processo e inertes (como o Teflon®) ou resistentes a temperatura (como o aço inox). O sistema final é colocado em estufa ou qualquer outro sistema de aquecimento com temperatura controlada e constante em temperatura superior a de ebulição do solvente por um tempo que pode variar de poucas horas até semanas, sendo preferível de um dia até uma semana, sendo mais preferível ainda de um até três dias. Depois de terminado o

tempo de reação, o sistema é resfriado até temperatura ambiente e o sobrenadante de reação separado do sólido por algum meio de separação, como a centrifugação, sendo a parte líquida acondicionada em balão volumétrico para posterior análise por espectroscopia de UV-Vis. O sólido é seco ao ar ou em estufa, obtendo-se assim a porfirina base livre ou a metaloporfirina carregada positivamente ou negativamente imobilizada na matriz de meta-haloisita.

[018]. Como exemplo não limitante da invenção foi realizada a imobilização da ferroporfirina aniônica [Fe(TDFSPP)] (sendo o metal de transição o ferro e os substituintes formados por anéis aromáticos com 6 carbonos, ligados pela posição 1 ao anel porfirínico, com átomos de flúor nas posições 2 e 6, e um grupamento sulfonato (SO_3^-) na posição 3 do anel aromático) na meta-haloisita obtida pela decomposição térmica em temperatura controlada da matriz original de haloisita natural. Na Figura 3c é apresentado o difratograma de raios X do sólido contendo a ferroporfirina imobilizada, não ocorre nenhuma modificação no perfil da análise, sugerindo uma imobilização superficial do complexo porfirínico no suporte, como já esperado (G.S. Machado, K.A.D.F. Castro, O.J. Lima, E.J. Nassar, K.J. Ciuffi, S. Nakagaki, *Colloids Surf.*, A 349 (2009) 162).

[019]. Para comprovar que a ferroporfirina realmente está imobilizada no suporte é apresentada a análise dos sólidos meta-haloisita e Fe(TDFSPP)-meta-haloisita por espectroscopia UV-Vis no estado sólido (Figuras 4a e 4b, respectivamente). Para o composto com a ferroporfirina imobilizada pode-se observar a presença da banda Soret característica da FePor em 408 nm, bem como nota-se a presença de uma banda alargada referente as bandas Q na região entre 550 e 650 nm (G.S. Machado, G.G.C. Arízaga, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Catal.* 274 (2010) 130). Na análise de UV-Vis de sólido do suporte meta-haloisita pura não são

encontradas bandas na região de interesse, comprovando que as bandas observadas no sólido contendo a ferroporfirina imobilizada são efetivamente relativas ao complexo suportado.

[020]. O sólido sintetizado apresenta a grande vantagem de possuir uma taxa de imobilização cerca de 5 vezes menor do que outros sistemas similares já relatados na literatura (G.S. Machado, K.A.D.F. Castro, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Mol. Catal. A: Chem. 283 (2008) 99), mas mantendo-se a eficiência catalítica nas reações que serão reportadas em sequência.

[021]. Como exemplo demonstrativo não limitante da invenção e sua utilização como catalisador em catálise heterogênea, o sólido foi empregado na catálise heterogênea de epoxidação do cicloocteno utilizando iodosilbenzeno como oxidante. Na reação do cicloocteno, foi obtido no primeiro uso do catalisador um rendimento de 85 % para produção do epóxido correspondente (J.T. Groves, T.E. Nemo, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 5786), tal comportamento era esperado e mostra que o catalisador está imobilizado na superfície do sólido o que tende a facilitar o acesso entre as espécies envolvidas na reação (catalisador, doador de oxigênio e substrato). Entretanto, em comparação com alguns sistemas catalíticos relatados na literatura (G.S. Machado, K.A.D.F. Castro, O.J. Lima, E.J. Nassar, K.J. Ciuffi, S. Nakagaki, Colloids Surf., A 349 (2009) 162; S. Nakagaki, G.S. Machado, M. Halma, A.A.S. Marangon, K A.D.F. Castro, N. Mattoso, F. Wypych, J. Catal. 242 (2006) 110), deve-se ressaltar novamente que a concentração de ferroporfirina no catalisador apresentado aqui é cerca de 5 vezes menor do que à concentração dos outros sistemas, e mesmo assim o resultado catalítico mantém-se apreciável. Além disso, o sólido catalisador também pode ser reutilizado, visto que pode ser filtrado, lavado, seco e reutilizado após cada reação catalítica, uma grande

vantagem se comparado ao sistema homogêneo onde o catalisador nem sempre é recuperado e quando isso é possível, dispendiosos processos de separação e purificação são necessários (R.A. Sheldon, Chem. Tech. Biotechnol. 68 (1997) 381). Na 1ª e na 2ª reutilizações observou-se que o rendimento de 85 % de produção de epóxido foi mantido inalterado, mostrando a grande estabilidade, pouca ou nenhuma desmobilização e eficiência do catalisador aqui reportado. Tal resultado é bastante promissor para viabilização de uma futura aplicação tecnológica e futuro uso comercial do catalisador na epoxidação do cicloocteno e outros alcenos e também alcanos lineares e cíclicos.

[022]. Além desse exemplo, dependendo de quais metaloporfirinas forem imobilizadas na meta-haloisita, os catalisadores poderão ser utilizados em diversas reações, como, por exemplo, de oxidação, redução de degradação de poluentes orgânicos, de corantes, dentre outras.

REIVINDICAÇÕES

1) SÍNTESE DE SÓLIDOS BASEADOS NA IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS

EM META-HALOISITA, caracterizado pelo sólido ser baseado na imobilização de uma metaloporfirina aniônica ou catiônica que contenha substituinte carregado negativamente ou positivamente, e que contenha centro metálico de um elemento de transição, em meta-haloisita obtida pela decomposição térmica (calcinação) em temperatura controlada do argilomineral haloisita natural ou sintético.

2) SÍNTESE DE SÓLIDOS BASEADOS NA IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS

EM META-HALOISITA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do argilomineral que será tratado termicamente ser de origem natural ou sintética, poder pertencer a família da caulinita, com fórmula que pode variar por exemplo entre $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ para a Haloisita com 0,7 nm de distância basal e $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para a Haloisita com 1,0 nm de distância basal, apresentando qualquer tipo de morfologia.

3) SÍNTESE DE SÓLIDOS BASEADOS NA IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS

EM META-HALOISITA, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo tratamento térmico (calcinação) do argilomineral em temperatura que pode variar de 200 até 1200 °C.

4) SÍNTESE DE SÓLIDOS BASEADOS NA IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS

EM META-HALOISITA, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo tratamento térmico (calcinação) do argilomineral na temperatura indicada anteriormente entre um tempo que pode variar de poucas horas até dias.

5) SÍNTESE DE SÓLIDOS BASEADOS NA IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM META-HALOISITA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo processo de síntese compreender a imobilização de metaloporfirina aniônica ou catiônica em meta-haloisita, obtida pela decomposição térmica (calcinação) em temperatura controlada do argilomineral haloisita natural ou sintético.

6) SÍNTESE DE SÓLIDOS BASEADOS NA IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM META-HALOISITA, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo processo de imobilização compreender a reação de uma metaloporfirina aniônica ou catiônica, e o suporte meta-haloisita, obtida pela decomposição térmica (calcinação) em temperatura controlada do argilomineral haloisita natural ou sintético, onde os dois reagentes são acondicionados em reator, na presença de um solvente onde a metaloporfirina é solúvel.

7) SÍNTESE DE SÓLIDOS BASEADOS NA IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM META-HALOISITA, de acordo com as reivindicações 5 e 6, caracterizado pelo vaso de reação contendo o sistema total de reação, metaloporfirina, meta-haloisita e solvente, ser colocado em um reator de aço ou outro material adequado e resistente a temperatura e levado para reagir em estufa, na temperatura que pode compreender desde a temperatura de ebulição do solvente usado até outras temperaturas, como por exemplo 180 °C, de modo a aumentar a pressão da reação de 1 atm até o máximo permitido pelo solvente, pelas metaloporfirinas ou pelo reator.

8) SÍNTESE DE SÓLIDOS BASEADOS NA IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM META-HALOISITA, de acordo com as reivindicações 6 e 7, caracterizado

pelo sistema total de reação possuir um tempo de reação que pode variar de poucos minutos até meses, sendo depois de terminada a reação o sistema resfriado até a temperatura ambiente pelo menos.

9) SÍNTESE DE SÓLIDOS BASEADOS NA IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM META-HALOISITA, de acordo com as reivindicações 6 e 8, caracterizado pelo sólido obtido, metaloporfirina imobilizada na meta-haloisita, ser separado do solvente de reação, preferencialmente por centrifugação ou outro método de separação solido-liquido.

10) SÍNTESE DE SÓLIDOS BASEADOS NA IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM META-HALOISITA, de acordo com as reivindicações 6 e 9, caracterizado pelo sólido separado do solvente ser seco ao ar ou sob vácuo ou em estufa na temperatura máxima de 180 °C ou por algum outro método de secagem.

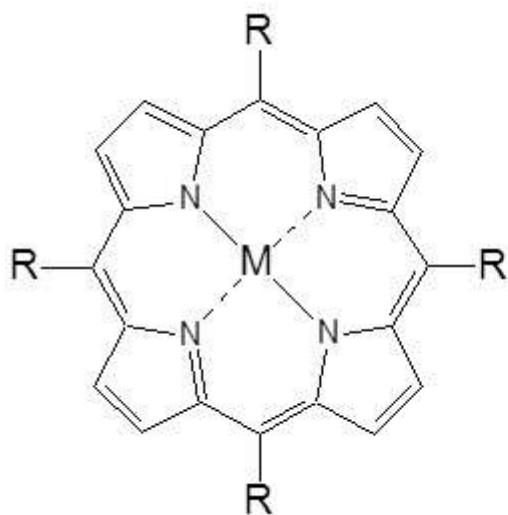
11) USO DOS SÓLIDOS BASEADOS NA IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM META-HALOISITA PRODUZIDOS PELA SÍNTESE, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser como um catalisador para processos heterogêneos de catálise que pode ser utilizado em várias reações como a oxidação de substratos orgânicos, degradação oxidativa de contaminantes ambientais e reações de redução de diferentes substratos.

12) SÍNTESE DE SÓLIDOS BASEADOS NA IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM META-HALOISITA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo sólido sintetizado apresentar uma metaloporfirina aniônica ou catiônica imobilizada em meta-haloisita, obtida pela

decomposição térmica (calcinação) em temperatura controlada do argilomineral haloisita natural ou sintético.

FIGURAS

Figura 1



M = Metal 1^a série
transição

R = Substituinte aniônico
ou catiônico

Figura 2

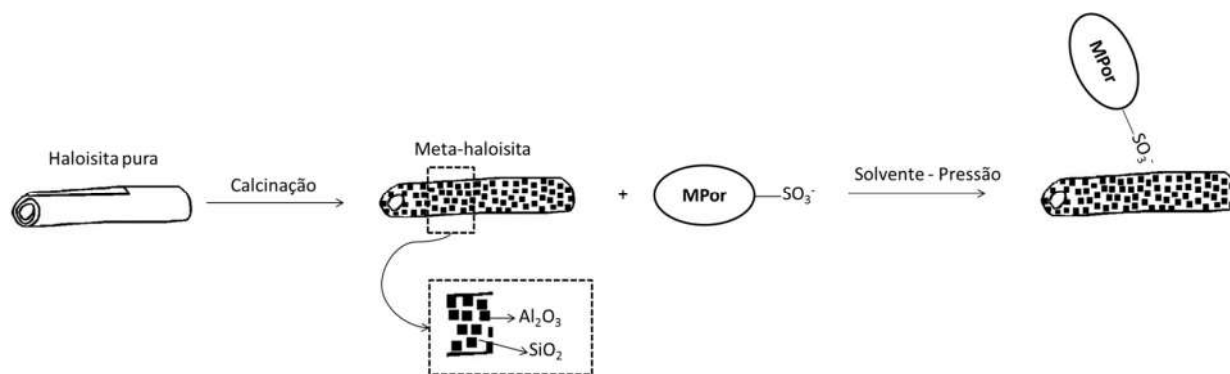


Figura 3

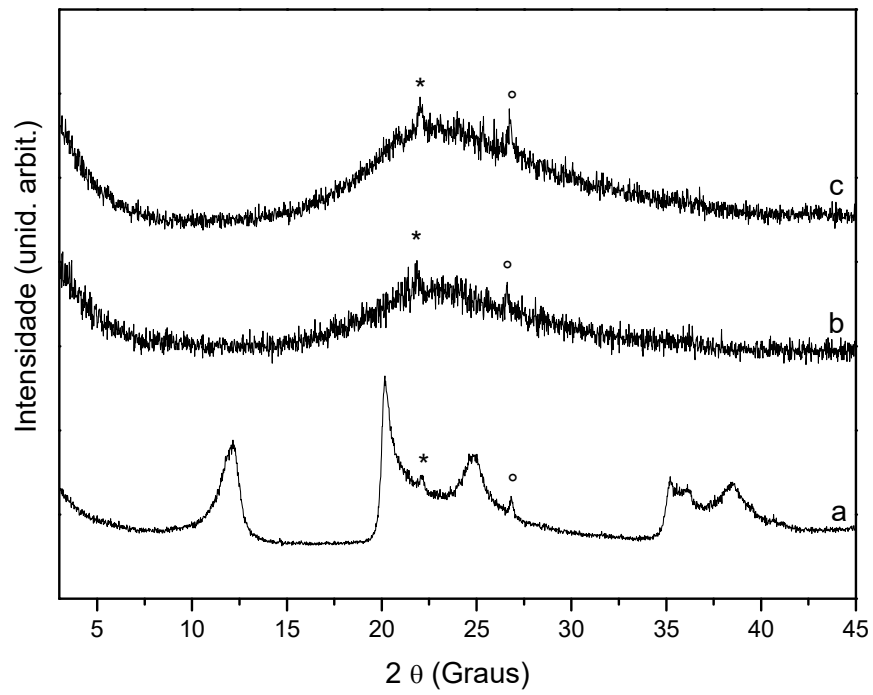


Figura 4

