



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**OXIDAÇÃO AERÓBICA DE CICLOEXANO E CICLOEXENO USANDO CARVÃO  
ATIVADO COMO CATALISADOR**

**Aluno: Liliane Schier de Lima  
Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt**

**CAMPINAS, SP**

**2006**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE  
QUÍMICA DA UNICAMP

L628o

Lima, Liliane Schier de.

Oxidação aeróbica de cicloexano e cicloexeno usando carvão ativado como catalisador / Liliane Schier de Lima. -- Campinas, SP: [s.n], 2006.

Orientador: Ulf Friedrich Schuchardt.

Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Carvão ativado. 2. Oxidação. 3. Cicloexano. 4. Cicloexeno. I. Schuchardt, Ulf Friedrich. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

**Título em inglês:** Cyclohexane and cyclohexene aerobic oxidation by using activated carbon as a catalyst

**Palavras-chaves em inglês:** Activated carbon, Oxidation, Cyclohexane, Cyclohexene

**Área de concentração:** Química Orgânica

**Titulação:** Mestre em Química na Área de Química Orgânica

**Banca examinadora:** Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt (Orientador), Luzia Koike, Adilson Roberto Gonçalves

**Data de defesa:** 24/02/2006

UNIDADE 10  
Nº CHAMADA 11 UNICAMP  
V      EX 10  
TOMBO BC: 69374  
PROC 16.125-06  
C      D X  
PREÇO 11,00  
DATA 11/07/06  
Nº CPD     

010 10 383744

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família e aos meus amigos.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Estadual de Campinas pelo suporte técnico que me proporcionou a oportunidade de aprofundar meus conhecimentos.

Agradecimento especial ao meu namorado e amigo Paulo Dinarte Tavares, cuja paciência e persistência me ajudaram no decorrer deste caminho.

Agradeço também a todos os professores da UNICAMP, pela disposição com que conduziram as disciplinas e, sobretudo pela grande contribuição que trouxeram para o meu conhecimento.

Agradeço aos professores Emerson Luis Pires da PUC-PR, professor Marcos da Rosa da UNICENTRO-PR e professor JULIO TREVAS da UNICENTRO-PR, pelo apoio dispensado nos períodos de dificuldades e principalmente pela amizade e confiança.

Agradeço ao meu orientador Dr. Ulf Schuchardt, pela dedicação, amizade, em especial por aceitar orientar o meu projeto técnico, pelo acompanhamento, revisão e acima de tudo pela disponibilidade em auxiliar – me.

Agradeço a todos os meus colegas de laboratório que, apesar da pouca convivência e da distância sempre se mostraram dispostos a auxiliarme, em especial, Fábio Silva, Pinhal, Jordan, Camila, Jean, Fábio, Alexandra, Marisa, Jorge, Ícaro, Chiquinho, Juliana, Bob e Vera. Obrigada a todos pela paciência.

A todos que, direta ou indiretamente contribuíram para a realização e divulgação deste trabalho.

## EPÍGRAFE

Pouco conhecimento faz que as criaturas se sintam orgulhosas. Muito conhecimento, que se sintam humildes. É assim que as espigas sem grãos erguem desdenhosamente a cabeça para o céu, enquanto que as cheias a baixam para a terra, sua mãe.

Leonardo da Vinci

## **CURRICULUM VITAE**

### **Liliane Schier de Lima**

#### **Dados Pessoais:**

Endereço: Rua Benjamin Constant, 896 – Ap. 902 – Centro – 85010-190 –  
Guarapuava – Paraná – Brasil

Telefone Residencial: (42) 3623-7216

Telefone Comercial: (42) 3629-1244

Telefone Móvel: (42) 9912-4255

#### **Formação:**

Mestrado em Química Orgânica – Universidade Estadual de Campinas –  
UNICAMP – 2001 – 2005.

Especialização em Gestão da Qualidade – Universidade Federal do Paraná  
– UFPR – 2001 – 2003.

Bacharel e Licenciada em Química – Universidade Estadual do Centro-  
Oeste – Unicentro – 1997 – 2000.

#### **Experiência Profissional:**

AlphaCarbo Industrial Ltda – 2005 – Atual : gerência industrial, atendimento técnico e comercial aos clientes, coordenação do laboratório de controle de qualidade e equipe de produção, química responsável.

Brascarbo Agroindustrial Ltda. – 1999 – 2005: chefe do controle de qualidade, implementação de procedimentos operativos, coordenação de equipe de laboratório, implementação e revisão de metodologias de análises, coordenação de equipe para acompanhamento e melhorias do sistema ambiental, atendimento técnico aos clientes, coordenação de

interlaboratoriais, análise e acompanhamento da qualidade e do processo, química responsável, controle de produtos químicos junto a polícia federal.

Complexo de Ensino Lobo do Paraná – 2004 – Atual: aulas de química para ensino médio e curso pré-vestibular.

Faculdades Novo Ateneu de Guarapuava – 2005 – Atual: aulas de química geral e química ambiental para o Curso de Ciências Ambientais.

**Outros cursos:**

ISO 9001:2000

Auditoria Interna

Gestão de Qualidade para Laboratórios

**Idiomas:**

Inglês fluente

Espanhol fluente

Francês básico

## RESUMO

### OXIDAÇÃO AERÓBICA DO CICLOEXANO E CICLOEXENO USANDO CARVÃO ATIVADO COMO CATALISADOR

O interesse nas reações de oxidação do cicloexano e cicloexeno tem sido foco de muitas pesquisas nos últimos anos, objetivando a busca de reações com maiores rendimentos e seletividades. A rota sintética comercialmente utilizada oxida o cicloexano a cicloexanol e cicloexanona com rendimentos muito baixos (em torno de 4 %), fomentando ainda mais a busca por rotas alternativas de oxidação. O presente trabalho estudou a oxidação direta de cicloexano e cicloexeno a 140°C e pressões de até 50 bar usando carvões ativados de origem mineral e vegetal como catalisadores. O carvão ativado, por se tratar de um material com uma alta área superficial e de característica hidrofóbica, é compatível com reações de hidrocarbonetos e, então, foi utilizado como catalisador para estas oxidações. As oxidações diretas do cicloexano, nas condições em que foram realizadas, apresentaram resultados de conversão abaixo de 1% e, em alguns casos, com resultados irreprodutíveis. Para as reações de oxidação do cicloexeno, além de algumas mudanças nas condições das reações, foram utilizados como catalisadores carvão ativado impregnados com Pd. As reações apresentaram boas conversões, que variaram de 5 a 90%. Os carvões minerais previamente tratados com ácido clorídrico conduziram a melhores resultados nas oxidações catalíticas do cicloexeno, porém um comportamento inverso foi observado para os carvões vegetais. O Pd impregnado favoreceu a formação da bifenila, alcançando 100% de seletividade para este produto quando usou-se um carvão comercial contendo 5% de Pd.

Palavras chaves: Oxidação, Carvão Ativado, Cicloexeno, Cicloexano.



## ABSTRACT

### **CYCLOHEXANE AND CYCLOHEXENE AEROBIC OXIDATION BY USING ACTIVATED CARBON AS A CATALYSTS**

The concerning about cyclohexane and cyclohexene oxidation reactions has been subject of many researches lately, in order to find yielder and more selective reactions. The more common synthetic path at the industry, oxidate the cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone with very low yield (almost 4%), what stimulates the researches looking for alternatives oxidations paths. The present work has studied the straight oxidation from the cyclohexane and cyclohexene in a temperature of 140°C and pressures until 50 bars using activated carbon, mineral and vegetal origins, as a catalyser. Due the activated carbon is a material with very high surface area and it has also hydrophobic characteristics, it is compatible with hydrocarbons reactions, and then it has been used here as catalyser to this oxidations. The straight cyclohexane oxidations, in that conditions, has showed conversion results lower than 1% and, in some cases, with non reproducible results. To the cyclohexene oxidation reactions, besides some changes in the reactions conditions, it has been used as a catalyser, activated carbon impregnated with Pd. Those reactions showed better conversions, between 5% and 90%. The mineral carbons, previously treated with chloride acid, lead to better results in the catalytic oxidation of the cyclohexene, although an inverse behavior has been observed to the vegetal carbons. The Pd impregnation has helped the biphenyl production, reaching 100% selectivity to this product when using a carbon containing 5% of Pd.

Key words: oxidation, activated carbon, cyclohexane, cyclohexene.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>xiii</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>xiv</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>xv</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>ix</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>x</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 Síntese do ácido adípico e oxidação de compostos orgânicos.....	1
1.2 Carvão Ativado: origem, aplicações e caracterização.....	12
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>23</b>
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>24</b>
3.1 Carvões Ativados – Caracterização.....	24
3.2 Tratamento dos carvões com ácido.....	26
3.3 Impregnação de Paládio.....	27
3.4 Reações Catalíticas.....	28
3.4.1 Reações de Oxidação do Cicloexano.....	29
3.4.2 Reações de Oxidação do Cicloexeno.....	29
3.4.3 Esterificação da mistura reacional.....	30
3.4.4 Análise da mistura reacional após esterificação.....	31
3.5 Medida da área superficial dos carvões após o tratamento com ácido e a impregnação com paládio.....	31
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>33</b>
4.1 Reação de Oxidação do Cicloexano.....	33
4.2 Reação de Oxidação do Cicloexeno.....	37

<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>50</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>51</b>
<b>7. ANEXOS.....</b>	<b>55</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 – Condições de Reações para Oxidação Aeróbica do Cicloexano.....</b>	<b>4</b>
<b>Tabela 2 – Carvões Ativados – caracterização.....</b>	<b>25</b>
<b>Tabela 3 – Carvões Ativados – caracterização.....</b>	<b>26</b>
<b>Tabela 4 – Condições cromatográficas usadas na análise dos produtos de oxidação.....</b>	<b>31</b>
<b>Tabela 5 – Análise da área superficial dos carvões submetidos ao tratamento de lavagem e impregnação com paládio.....</b>	<b>32</b>
<b>Tabela 6 – Batelada I – conversões e seletividades.....</b>	<b>33</b>
<b>Tabela 7 – Batelada II – conversões e seletividades.....</b>	<b>34</b>
<b>Tabela 8 – Seletividades dos produtos de oxidação do cicloexeno.....</b>	<b>39</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

BET – Brunauer, Emmett e Teller

GC – Cromatografia Gasosa

GC/MS – Cromatografia Gasosa/Espectrômetro de Massas

HPA – Heteropoliácidos

Oac - Acetato

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Obtenção do ácido adípico a partir do cicloexano.....	1
Figura 2 – Processo de oxidação do cicloexano no qual se forma cicloexil- hidroperóxido como intermediário.....	3
Figura 3 – Concepção dos efeitos da porosidade do carvão ativado.....	15
Figura 4 – Formas básicas do carvão ativado: (A) peletizado, (B) pulverizado e (C) granulado.....	18
Figura 5 – Procedimento utilizado no tratamento dos carvões ativados com ácido clorídrico.....	27
Figura 6 – Procedimento utilizado na impregnação de paládio em carvão ativado.....	28
Figura 7 – Equipamento usado para as reações de oxidação estudadas.....	28
Figura 8 – Procedimento utilizado na reação de oxidação do cicloexano.....	29
Figura 9 – Procedimento utilizado na reação de oxidação do cicloexeno.....	30
Figura 10 – Influência do tratamento dos carvões na conversão total do cicloexeno.....	37
Figura 11 – Subprodutos das reações de oxidação do cicloexeno.....	42
Figura 12 – Produtos obtidos na oxidação do cicloexeno em sistemas catalíticos de platina e heteropoliácidos.....	45
Figura 13 – Reação do benzeno com O <sub>2</sub> na presença de Pd (II) tendo como produto principal a bifenila (14,3%).....	46

<b>Figura 14 – Mecanismo proposto para formação da bifenila na presença de Pd (II).....</b>	<b>47</b>
<b>Figura 15 – Grupos funcionais oxigenados presentes em carvões ativados.....</b>	<b>49</b>

## 1. INTRODUÇÃO

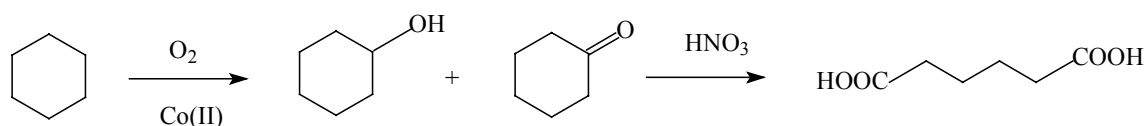
### 1.1 Síntese de ácido adípico e oxidação de compostos orgânicos

O ácido adípico é um sólido branco, cristalino e, do ponto de vista comercial, é o mais importante de todos os ácidos dicarboxílicos alifáticos, uma vez que ele é uma das matérias-primas básicas para produção de poliamidas e seu uso principal se dá na manufatura do nylon-6,6, uma poliamida formada pela reação entre o ácido adípico e 1,6-hexanodiamina. Este polímero descoberto por W. H. Carothers da Du Pont Company em meados de 1930, tem importância crescente no emprego na manufatura de fibras sintéticas.<sup>1</sup> Outras aplicações do ácido adípico incluem sistemas de poliuretanos, sínteses orgânicas, polímeros e fibras têxteis de poliamida, lubrificantes, plastificantes, adesivos, tintas e resinas, espumas flexíveis e rígidas e aplicações na indústria alimentícia.<sup>2</sup>

A rota comercial predominante para obtenção do ácido adípico é via oxidação de cicloexano em dois passos (Figura 1):<sup>1</sup>

I – oxidação do cicloexano com ar para formar uma mistura de cicloexanol e cicloexanona;

II – oxidação da mistura (cicloexanol e cicloexanona) com ácido nítrico para produzir o ácido adípico.

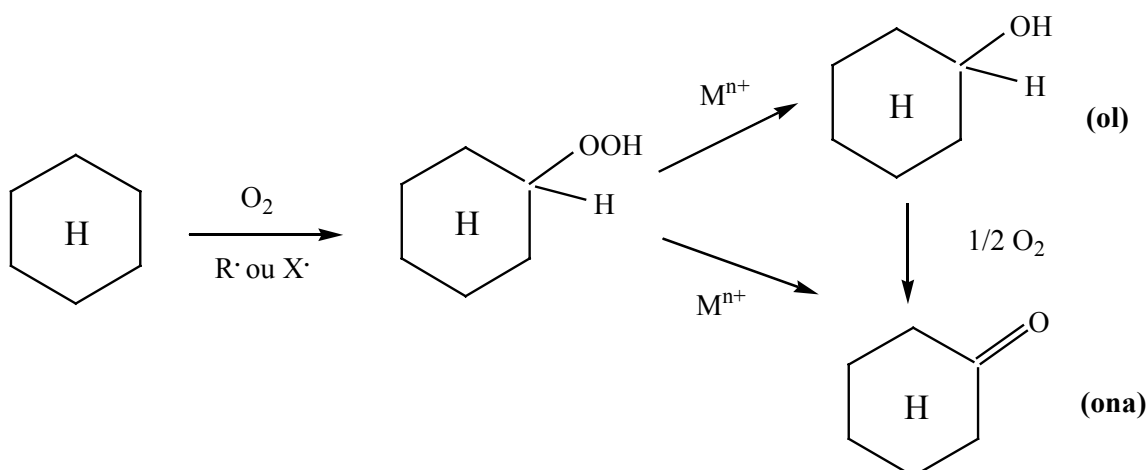


**Figura 1:** Obtenção do ácido adípico a partir do cicloexano.<sup>1</sup>



Há basicamente duas rotas predominantes na indústria para oxidação do cicloexano com ar. A primeira, patenteada pela Du Pont em meados de 1940, empregou um catalisador solúvel de cobalto sob pressão de 15 bar e temperatura de 150 °C. Em meados de 1960, compostos de boro foram introduzidos como uma alternativa a fim de melhorar a seletividade para o cicloexanol, bem como o rendimento global da mistura cicloexanol e cicloexanona.

Além dos dois processos básicos surgiu uma terceira rota da oxidação do cicloexano com ar, a qual envolve a maximização da formação do intermediário cicloexil-hidroperóxido no passo de oxidação com subsequente decomposição controlada desse intermediário, isto porque a oxidação do cicloexano consiste em uma reação radicalar inicial levando à formação de cicloexil-hidroperóxido (Figura 2), que, em seguida, é decomposto na presença de um complexo de metal de transição para cicloexanona e cicloexanol.<sup>3</sup> Apesar destas diferentes alternativas para oxidação do cicloexano, esta reação ainda é pouco eficiente, sendo que os principais problemas encontrados nesta etapa envolvem a grande quantidade de cicloexano reciclado, a grande quantidade de base para neutralizar os ácidos e as dificuldades na separação e utilização dos subprodutos obtidos na reação. Além destes problemas, a atual preocupação com o meio ambiente torna necessária a substituição dos métodos de síntese tradicionais por procedimentos ambientalmente corretos. No caso do ácido adípico, não é diferente, existem muitos esforços em substituir o método tradicional por um procedimento limpo de obtenção do produto.<sup>37</sup>



**Figura 2:** Processo de oxidação do cicloexano no qual se forma cicloexil-hidroperóxido como intermediário.

A reação tradicional de obtenção de ácido adípico gera uma grande quantidade de  $N_2O$ . Há registros de geração de  $N_2O$  na produção de ácido adípico de 0,25 kg do gás por kg de ácido adípico produzido<sup>4</sup>, um gás extremamente nocivo ao meio ambiente e cuja geração global é estimada em 26 milhões de toneladas por ano, de ambas as fontes, antropogênicas e naturais.<sup>5</sup> Neste sentido, trabalhos recentes têm sido publicados com enfoque na síntese do ácido adípico<sup>6</sup> sob condições mais desejáveis do ponto de vista ambiental.

Na Tabela 1 a seguir são mostradas as condições de reação para oxidação do cicloexano com ar, descritas em várias patentes e artigos :

TABELA 1: Condições de Reações para Oxidação Aeróbica do Cicloexano<sup>1</sup>

Processo/ Companhia	Temp, °C	Pressão, kpa.10 <sup>2</sup>	Tempo de Residência, min	Catalisador ou aditivo	Tipo de Reator	Estágios da Reação	Conversão de cicloexano, mol %	Seletividade ol/ona, mol %	Referência
<i>Convencional</i>									
BASF	145			Co	Tanque	3	6	77	7
DU PONT	160 – 180	10 – 12		Co	Coluna	20 – 25	4 – 6	77 – 80	8
INVENTA	160 – 165	10 – 12	30 – 50	Co	Tanque	4	1	89 – 91	9
STAMICARBON	150 – 160	9 – 8		Co	Tanque	6	3 – 5	76 – 78	10
VICKER ZIMMER	174	21 – 25	10	Co	Coluna	3	4 – 5	75 – 83	11
PETROCARBON DERIV.	157 – 162	9,5		Co	Coluna	16 – 18		85 – 89	12
<i>Ácido Bórico</i>									
HALCON	165 – 170	10		H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Tanque	3 – 4	3	87	13
IFP	165	12		H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>		4	12 – 13	85 – 90	14 – 16
STAMICARBON	165	9	120	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Tanque	Batelada	8 – 15	82 – 88	17
<i>High-peroxide</i>									
DU PONT									18
Oxidação	160 – 165	10		Co	Coluna	18	3		
Deperoxidação	165	6 – 8		Cr + Co					
RHONE POULENC									
Oxidação	170 - 180	18		nenhum		4	4		
Deperoxidação	150		15 – 30	V, Ru, Mo	Tanque	batelada		84	
STAMICARBON									
Oxidação	140 – 180			Nenhum					20
Deperoxidação	80		15 – 60	Cu <sub>x</sub> Cr <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	leito				

Tanaka<sup>21,22</sup> estudou a oxidação do cicloexano em um único passo, utilizando oxigênio como agente oxidante, em fase líquida e sob temperaturas que variaram entre 70 – 100 °C, obtendo rendimentos de ácido adípico em torno de 75% e conversões de cicloexano de 50 a 75 %. Outros pesquisadores como Parton<sup>23-25</sup>, Balkus<sup>26-27</sup>, Herron<sup>28</sup> e Raja e Ratnasany<sup>29-30</sup> também estudaram a oxidação do cicloexano com *t*-buti-hidroperóxido ou iodosilbenzeno sobre complexos metálicos de ftalocianina encapsulada em zeólita-Y. Thomas *et al*<sup>31-33</sup> e também Luna *et al.*<sup>34</sup> oxidaram cicloexano e *n*-hexano com ar para render ácido adípico sobre peneiras moleculares contendo fosfato de alumínio. Ratnasamy e colaboradores<sup>35</sup> estudaram a oxidação gasosa de cicloexanona, cicloexanol e cicloexano a ácido adípico usando como catalisador um cluster de cobalto e manganês, onde os rendimentos de ácido adípico obtidos são comparáveis àqueles obtidos no processo industrial corrente. Outra rota alternativa para obtenção do ácido adípico é a oxidação direta do cicloexeno, reagente que pode ser obtido pela desidrogenação do cicloexano, parcial hidrogenação do benzeno ou pela desidrohalogenação de haletos de cicloexila e então segue a conversão para cicloexanol e cicloexanona ou diretamente a ácido adípico.<sup>36</sup> A oxidação direta de cicloexeno a ácido adípico foi descrita, primeiramente por Noyori e colaboradores<sup>37</sup>, que descreveram uma reação que usa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % como agente oxidante, produzindo água como único subproduto e foi realizada na presença de um catalisador de óxido de tungstênio e um catalisador de transferência de fase. Apesar das condições ambientais favoráveis usadas neste processo, sua aplicação industrial ainda não é possível, já que a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> usada é de

4 mols por mol de ácido adípico formado, o que torna o custo da reação proibitivo. Pesquisas realizadas sem o uso deste catalisador de transferência de fase, obtendo ácido adípico com altos rendimentos e seletividade são apresentadas<sup>38</sup> pelo uso de um complexo orgânico-peroxitungstato,  $[W(O)(O_2)_2L_{(2)}]^{2-}$  (onde  $L_{(2)}$  é um ácido orgânico com grupos duplos ou multifuncionais), preparado pela adição de  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ , ácidos orgânicos, como por exemplo o ácido oxálico, e uma solução de  $H_2O_2$  30 %. Os rendimentos em ácido adípico são de 93 – 95 %.

Contudo, nenhum destes estudos tem o potencial de substituir o processo comercial corrente, devido aos baixos rendimentos de ácido adípico, uso de oxidantes caros tais como  $H_2O_2$ , *t*-butil-hidroperóxido e iodosilbenzeno, além disso, a substituição do processo depende da viabilidade econômica e tecnológica das empresas. Neste sentido, as últimas décadas têm trazido estudos de oxidação de hidrocarbonetos com catalisadores heterogêneos, que operam sob condições brandas e utilizam oxigênio como agente oxidante.<sup>39</sup> O processo torna-se mais seletivo e possui três importantes vantagens: i) facilidade para separar o catalisador da mistura de reação, ii) baixos custos de energia e iii) maior estabilidade das espécies catalíticas ora formadas. Os relatos de oxidação de hidrocarbonetos com  $O_2$  têm utilizado diversos catalisadores heterogêneos, dentre os quais óxidos ou cátions de metais e complexos incorporados em matrizes inorgânicas tais como sílica, alumina, zircônia, carvão ativado, zeólitas ou aluminofosfatos.<sup>40</sup>

Os carvões ativados, da mesma forma que as zeólitas, a sílica e a alumina, também são usados como catalisadores ou como suportes catalíticos, sendo principalmente empregados como suportes para metais e óxidos, porém em

reações de cloração, hidrodcloração e nas reações de oxidação são capazes de atuar de como catalisadores por si só.<sup>41</sup> Os carvões ativados são relativamente inexpandivos, possuem uma grande área superficial, permitindo um fácil recobrimento do metal suportado, além de apresentarem inércia química em meio ácido e básico, o que atribui ao carvão ativado um caráter atrativo ou mesmo indispensável como suporte catalítico.<sup>42</sup> O suporte pode contribuir com a atividade catalítica do metal e pode, sob determinadas condições, reagir com outros componentes do catalisador durante a reação e a atividade catalítica pode ser afetada pela interação entre a fase ativa e o suporte.<sup>43</sup> As características desejáveis para um suporte catalítico são baseadas nas seguintes propriedades:<sup>44</sup>

- inércia do suporte;
- estabilidade sob as condições da reação e regeneração;
- propriedades mecânicas adequadas;
- alta área superficial (na maioria das vezes é desejada);
- porosidade;
- natureza química.

A preparação de suportes catalíticos de carvão ativado é realizada, principalmente pela impregnação, que consiste no contato do suporte com uma solução do metal precursor. Este tipo de preparação exige um suporte com uma ampla distribuição de tamanhos de poros, a fim de facilitar o acesso da fase ativa durante a preparação do catalisador e também possibilitando altas dispersões do precursor. Além da estrutura porosa, a natureza química da superfície possui um papel fundamental que determina a capacidade de adsorção do suporte.<sup>45</sup> O

entendimento da funcionalidade das superfícies do carvão é de primordial importância para a preparação de suportes catalíticos. De fato, as interações do precursor catalítico com a superfície do carvão, na técnica de impregnação ou no procedimento de troca iônica, são baseadas nos conhecimentos detalhados dos grupos presentes na superfície dos catalisadores. Além disso, as modificações das funcionalidades do carvão durante a remoção da fase líquida contendo o metal precursor e depois durante o passo de redução, têm um importante papel no estado final de dispersão do metal suportado.<sup>46</sup>

A obtenção de um alto grau de dispersão dos catalisadores suportados é um dos maiores requerimentos dentre todas as técnicas de preparação. Pode ser facilmente pensado que as propriedades da superfície do suporte podem exercer um efeito definido na dispersão final do catalisador.<sup>47</sup> Estudos em torno da natureza química da superfície dos carvões levaram os pesquisadores a proporem modelos de suportes de carvão a fim de introduzir a relação entre a heterogeneidade da área superficial ativa e a dispersão do catalisador no suporte. De fato, pesquisas publicadas referentes à impregnação de Pt em carvão, usando ácido hexacloroplatínico como fornecedor do metal, indicaram que a presença de sítios ativos na superfície do carvão aumenta o grau de dispersão da partícula.<sup>48-49</sup>

Dandekar *et al*<sup>50</sup>, revisaram a impregnação de cobre em carvão, a fim de substituir o catalisador frequentemente usado na indústria para reações de hidrogenação, o cromito de cobre. Os suportes foram caracterizados e detectou-se o impacto da dispersão e redutibilidade do cobre devido às propriedades da superfície do carvão. O aumento da concentração de grupos de oxigênio na superfície do carvão ativado pelo tratamento com ácido nítrico antes da

impregnação do cobre foi positivo, propiciando uma dispersão mais efetiva do metal. Parton *et al.*<sup>51</sup>, usaram carvão ativado para imobilizar o complexo ferro(III) ftalocianina (FePc) e utilizaram tal catalisador suportado na oxidação de alcanos com t-butil hidroperóxido como agente oxidante, o que justificou que o carvão ativado é um suporte apropriado para este complexo devido ao seu caráter hidrofóbico, fato que propiciou uma oxidação catalítica seletiva, com maior atividade e eficiência quando comparado ao mesmo complexo imobilizado em zeólita. Albers *et al.*<sup>52</sup> investigaram catalisadores de Pd em diferentes suportes de carvão ativado, pulverizado e peletizado, derivados de madeira (*pinus*). Os suportes foram impregnados em seu estado original ou depois de um tratamento com HCl, que melhorou a atividade catalítica e a dispersão do metal.

A Norit, uma das maiores empresas de carvão ativado do mundo, produz carvões ativados usados como catalisadores ou suportes. A oxi-desidrogenação de cicloexanol foi estudada em um carvão comercial granulado Norit GAC 12×40 com diferentes tratamentos na superfície: HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e fluxo de N<sub>2</sub>O. Os principais produtos foram cicloexeno, cicloexanona, fenol e benzeno e as melhores seletividades para cicloexanona foram obtidas com amostras do catalisador tratado com peróxido de hidrogênio ou oxigênio, com altos conteúdos de grupos fenólicos. A seletividade para a cetona foi de 75 % em 30 % de conversão. O carvão tratado com N<sub>2</sub>O apresentou alta seletividade para o fenol devido, provavelmente, à participação dos grupos nitro no mecanismo de oxid-hidratação.<sup>53</sup>



Pigamo *et al.*<sup>54</sup>, usaram um carvão ativado sintetizado em laboratório como um catalisador para oxidação da cicloexanona a ácidos dicarboxílicos com ar, numa temperatura de 140 °C e pressão de 50 bar. O carvão foi submetido a vários tratamentos, entre eles a ativação com CO<sub>2</sub>, oxidação por ar a 450 °C, a fim de criar grupos funcionais contendo oxigênio, e outros com tratamento térmico com N<sub>2</sub>, com a finalidade de eliminar estes grupos. Os resultados mostraram que a atividade do catalisador foi maior nos carvões tratados com CO<sub>2</sub>, que apresentaram uma grande área superficial, e com os carvões aos quais os grupos funcionais de oxigênio foram incorporados. A oxidação da cicloexanona rendeu principalmente ácido adípico, ácidos glutárico e succínico.

Uma das principais propriedades do carvão ativado que o credencia para fins catalíticos é a presença de elétrons  $\pi$  no carvão que podem causar o enfraquecimento de ligações duplas dos reagentes, como por exemplo, na trimerização de cloreto de cianogênio a cloreto cianúrico.<sup>55</sup> O fato de o carvão possuir atividade em condições ambientes e em meio aquoso tem conduzido a consideráveis esforços na aplicação de carvão como catalisador e em muitas destas aplicações a reatividade da superfície é dada pela capacidade de troca iônica dos grupos funcionais de oxigênio que ligam íons ativos, ao invés de partículas, e pela simultânea presença de elétrons deslocalizados agindo como agentes redox.<sup>56</sup> O *Catalytic Reaction Guide* publicado pela Johnson Matthey, um dos mais importantes fornecedores de catalisadores do mundo, inclui uma lista de 69 reações orgânicas catalisados por metais nobres, sendo que nove destas reações usam carvão ativado como suporte catalítico.<sup>57</sup> Rodriguez-Reinoso *et al.*<sup>58</sup>

explicam que o número de processos industriais que usam carvão em reações catalíticas ainda é muito pequeno, e isto se deve, principalmente, à falta de entendimento sobre as características físico-químicas do carvão. Neste sentido, há alguns anos os trabalhos de pesquisa estão sendo direcionados no sentido de obter melhor entendimento de todos os aspectos físico-químicos dos carvões. Contudo, o crescimento do uso de carvão em catálise dependerá de maiores esclarecimentos sobre a química da superfície do carvão e não somente da área superficial e porosidade.<sup>57</sup>

## 1.2. Carvão Ativado: origem, aplicações e caracterização

Evidências da utilização do carvão em aplicações medicinais são encontradas há alguns milhares de anos na civilização egípcia.<sup>59</sup> Os hindus já filtravam sua água com carvão e finalmente no século XIII o carvão foi usado na purificação de soluções açucaradas. Neste mesmo século outra utilização importante para o carvão foi descoberta, a capacidade de adsorver gases.<sup>61</sup> Um carvão de ossos foi aplicado pela primeira vez em descoloração de açúcares na Inglaterra em 1811 e, a partir daí, iniciou-se o desenvolvimento de um produto para descoloração de açúcares mais eficiente e a primeira patente inglesa surgiu entre 1856-1863 com base no carvão vegetal. O carvão ativado teve sua produção iniciada em escala industrial no ano de 1909, com a produção de um carvão de madeira, ativado com vapor e dióxido de carbono em um forno apropriado.<sup>59</sup> Carvão ativado é definido como um material poroso com grande área superficial capaz de adsorver substâncias. As matérias-primas mais comuns na produção do carvão ativado são:

- Carvão betuminoso
- Ossos
- Casca de coco, babaçu e dendê
- Lignita
- Turfa
- Casca de noz
- Resíduos de petróleo

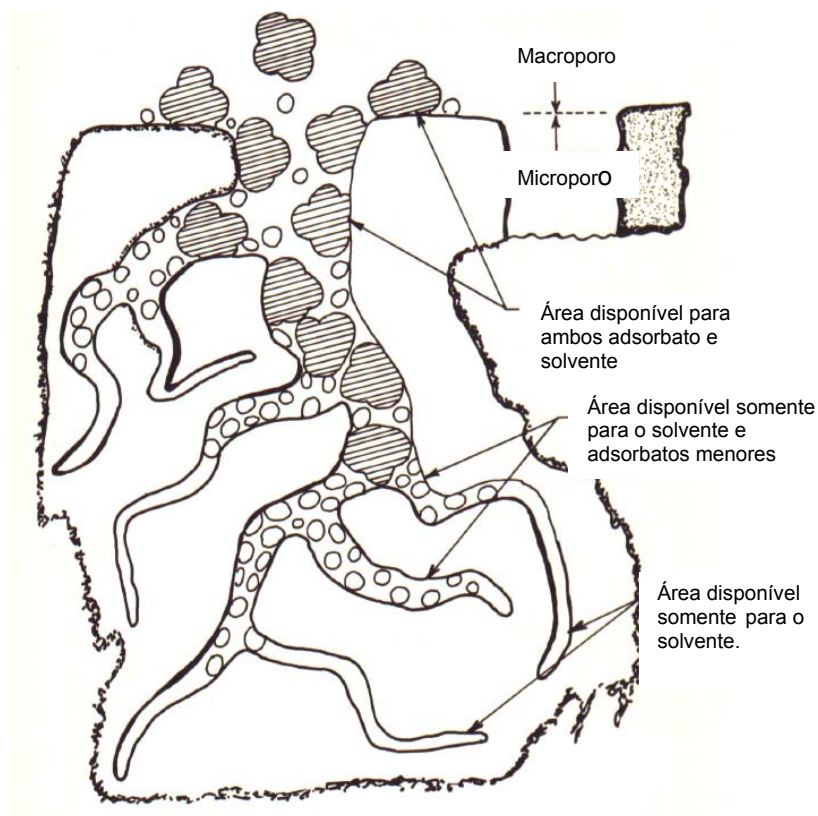
- Açúcar
- Madeira
- Caroço de azeitona
- Caroço de pêssego

A ativação do carvão pode se dar através de um tratamento do carvão com vapor ou um tratamento químico. No que diz respeito à sua composição, além do conteúdo de carbono, o carvão pode, em função de sua matéria-prima, conter até 20 % de minerais que são indicados e estão presentes no resíduo de suas cinzas. Estudos de difração de raios-X indicaram que o carvão possui uma estrutura similar à estrutura da grafite e entre essas camadas existem carbonos na forma amorfa ligados em três dimensões com outros átomos de carbono ou oxigênio. O arranjo irregular do carvão é quebrado por numerosas fissuras chamadas poros, que possuem uma forma idealmente cilíndrica. A base das propriedades adsorptivas do carvão ativado está na formação de poros muito finos, denominados microporos.

A superfície do carvão ativado, em função do método de ativação, da matéria-prima, ou de ambos, possui uma determinada quantidade de oxigênio e de hidrogênio na forma de grupos funcionais como carbonilas, carboxilas, fenóis, lactonas e quinonas entre outros, os quais determinam o seu caráter ácido ou básico. Carvões vegetais possuem tipicamente superfície alcalina, que afeta a adsorção de corantes e compostos orgânicos insaturados.<sup>60</sup> O processo de adsorção no carvão ativado é dependente, entre outras coisas, de sua área superficial, envolvendo uma interface sólido-líquido, no caso de tratamento de

soluções ou água, e sólido-gás, no caso de tratamento de gases. A adsorção se dá de duas formas: i) fisissorção - as moléculas do líquido são adsorvidas no sólido através de forças fracas de van der Waals, resultando em uma adsorção de multicamadas e ii) quimissorção - ocorre quando acontece uma reação química entre o adsorbato e o adsorvente. Carvões que são ativados por diferentes métodos podem apresentar a mesma área superficial, porém exibirão diferentes características de adsorção.<sup>55</sup>

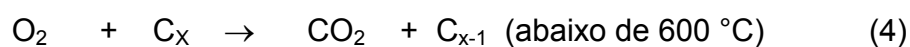
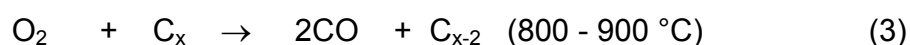
Os produtos comerciais possuem freqüentemente uma área superficial que varia de 500 - 1500 m<sup>2</sup>/g, sendo que o carvão ativado também é caracterizado pelo volume do poro, cujos diâmetros podem ser maiores que 50 nm (macroporos), entre 2 - 50 nm (mesoporos) e menores do que 2 nm (microporos).<sup>61</sup> O estudo da adsorção de substâncias particulares como a adsorção de iodo, azul de metileno, fenol, pode dar uma boa aproximação da área superficial do carvão ativado.<sup>59</sup> Há muitos fatores que afetam a adsorção em carvão ativado, entre eles, as características do adsorvente (área superficial, tamanho do poro, composição química, etc), as características físico-químicas do adsorbato, a concentração do adsorbato na solução, características como pH, temperatura da fase líquida e o tempo de residência no sistema.<sup>60</sup> Uma representação da porosidade do carvão ativado é ilustrada na Figura 3.



**Figura 3:** Concepção dos efeitos da porosidade do carvão ativado.<sup>60</sup>

A ativação do carvão envolve uma série de processos que inclui a desidratação, carbonização e queima com abertura dos poros.<sup>60</sup> A carbonização acontece pelo aquecimento do material na ausência de ar em temperatura suficientemente alta para secar e volatilizar substâncias no carvão. Esta etapa produz um carvão com uma pequena área interna. A fim de aumentar a área superficial do produto, faz-se reagir o carvão com vapor de água, ar ou dióxido de carbono em elevadas temperaturas. A reação do carvão com estas substâncias desenvolve uma estrutura porosa e conseqüentemente uma grande área

superficial.<sup>55</sup> As reações de ativação podem ser apresentadas conforme os estudos de Cookson *et al.*<sup>55</sup>:

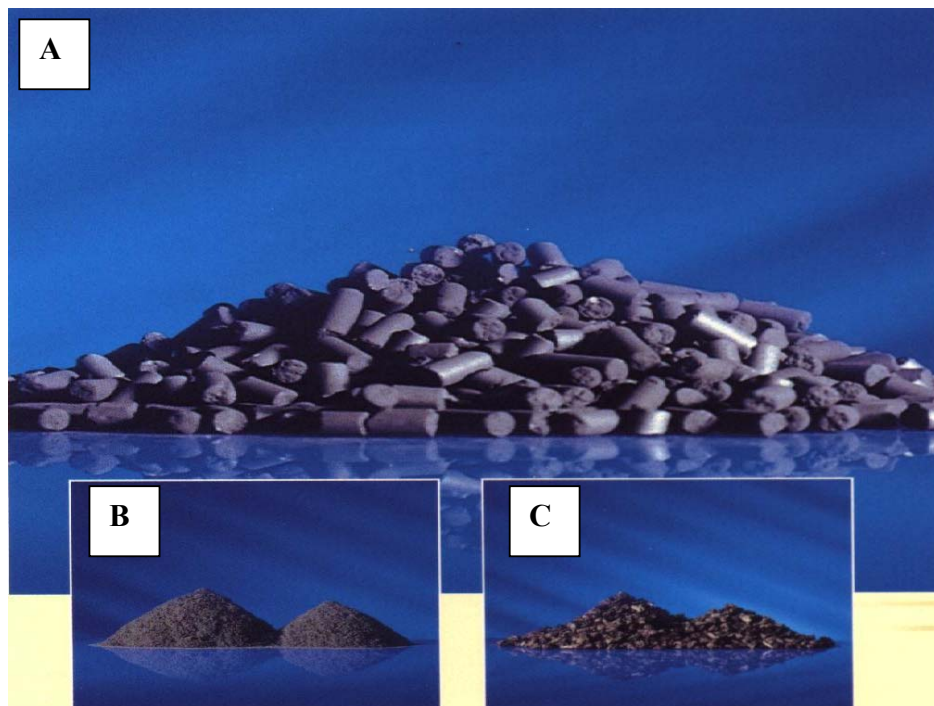


Segundo Cookson, as propriedades finais do produto dependem do gás oxidante e de sua concentração, da temperatura durante a oxidação, da extensão da reação de ativação, da quantidade e tipo de ingredientes minerais no carvão e da quantidade e a natureza dos aditivos inorgânicos durante a oxidação.<sup>55</sup>

Existem três formas básicas de carvão ativado: pulverizado, granulado e peletizado (Figura 4). Geralmente o carvão ativado pulverizado é usado como descolorante, o carvão granular para tratamento de água e o peletizado em fase gasosa e catálise. Porém, isto não é uma regra, como exemplo basta citar que no mercado brasileiro o carvão ativado pulverizado é muito utilizado para remoção de odor e gosto em estações de tratamento de água. É comum nos setores de saneamento básico a preparação de uma solução de carvão ativado pulverizado que é aplicado em dosagens que são determinadas pela qualidade da água, para remoção de compostos causadores de gosto, odor e cor na água. Grandes empresas como a Companhia de Saneamento Básico de São Paulo – SABESP, Sanasa em Campinas, Corsan no Rio Grande do Sul, utilizam este processo. Em

países desenvolvidos utilizam-se leitos de carvão granular para purificação de água, por questões econômicas e ambientais, já que este produto pode ser regenerado. Indústrias que requerem uma purificação adicional da água em seus processos utilizam um filtro de carvão ativado para remoção de cloro da água fornecida pela estação de tratamento local. Este é o caso de indústrias alimentícias, farmacêuticas, hospitalares, entre outras. Vale salientar que no Brasil o uso do carvão pulverizado é maior do que o uso de carvão granulado. Tal fato se deve aos altos investimentos iniciais quando do uso de carvão granulado que ocorre na instalação de filtros para percolação. Além disso, a quantidade de remoção de impurezas nestas aplicações é pequena e não justifica a instalação de processos sofisticados. Nos países desenvolvidos esta lógica se inverte. Como a disponibilidade de capital é mais abundante, os retornos de longo prazo são privilegiados em benefício da questão ambiental, já que a utilização de carvão pulverizado gera um passivo e em alguns casos o custo de recuperação ultrapassa os custos daqueles investimentos iniciais, em termos de fluxo de caixa final.





**Figura 4:** Formas básicas do carvão ativado: (A) peletizado, (B) pulverizado e (C) granulado.

Carvão ativado possui elementos quimicamente ligados, entre eles o hidrogênio e o oxigênio, os quais podem ser derivados da matéria-prima, permanecendo assim devido a uma carbonização imperfeita, ou podem tornar-se quimicamente ligados durante a ativação. A presença destes dois elementos na superfície do carvão ativado causa um grande efeito em suas propriedades de adsorção.

Conforme citado anteriormente, basicamente se tem o processo de ativação química e o processo dito de ativação física. No primeiro caso, a ativação química, pode ser obtida através da utilização de cloreto de zinco ou do ácido fosfórico. Ambos os casos consistem em manter o material que se deseja ativar em contato

com o agente oxidante por um período de tempo. Por sua vez, é desejável que este material esteja o mais particulado possível, pois a área de contato é fundamental e determinante para uma boa ativação. Nestes casos, ainda é comum que os materiais utilizados sejam a serragem de madeira ou a turfa e excepcionalmente utiliza-se material lenhoso moído, como é o caso do caroço de azeitona. O cloreto de zinco origina preferencialmente macroporos enquanto o ácido fosfórico induz a produção de poros de menor volume. Todavia, problemas ambientais em decorrência da utilização do cloreto de zinco têm limitado e reduzido sua utilização ao longo do tempo, ainda que o processo todo contemple um sistema de recuperação dos cristais de zinco. Já a ativação química com ácido fosfórico tem sua utilização ainda bastante difundida até nossos dias, pelas principais indústrias do ramo, principalmente porque a definição econômica do processo é função do rendimento e da recuperação deste agente oxidante, o que, conseqüentemente contribui para a eliminação de efluentes que gerem passivos ambientais.<sup>55, 59</sup>

Na ativação física, por sua vez, a matéria-prima é tratada em elevadas temperaturas tendo como agente oxidante vapor de água ou dióxido de carbono. Estes agentes são considerados oxidantes brandos. As reações envolvidas no processo físico possuem caráter endotérmico e as partículas de carvão devem ser colocadas em contato íntimo com o gás oxidante. Por outro lado, um aumento na temperatura é obtido pela combustão de gases produzidos durante a ativação:



O mecanismo de reação para ativação física com vapor de água ou dióxido de carbono é caracterizado por uma adsorção inicial destes gases com subsequente oxidação da superfície do carvão. O oxigênio ou o ar é indispensável como gás ativante. Em uma mistura com vapor ou gás inerte, pequenas quantidades de oxigênio conduzem à formação de macroporos no carvão, isto porque o oxigênio reage 100 vezes mais rápido do que o CO<sub>2</sub>.<sup>55</sup>

Como já foi citada, a condição química da superfície do carvão especialmente na presença de grandes ou pequenas quantidades de grupos carbonila ou carboxila, pode determinar as propriedades de adsorção do carvão ativado e também suas propriedades catalíticas. Carvões ativados com baixo teor de cinzas também são oferecidos no mercado para uso em indústrias específicas, como a indústria farmacêutica. Um tratamento especial é requerido para a produção deste produto. O produto passa por um processo de lavagem com ácido clorídrico ou água, e já está sendo oferecido na forma umectada principalmente para indústria alimentícia. Os carvões ativados utilizados como suportes catalíticos também exigem um tratamento de lavagem similar. Outra classe especial de carvões ativados é produzida para usos específicos através da impregnação de metais.<sup>59</sup> Por exemplo, carvões impregnados com sais de cobre ou cromo são usados para adsorção de gases tóxicos ou, conforme já citado acima para reações de oxidação<sup>62</sup>; o produto impregnado com sais de zinco é usado para remoção de amônia; o dióxido de manganês impregnado em carvão ativado ajuda na oxidação do formaldeído e do sulfeto de hidrogênio transformando-os em substâncias não perigosas.<sup>59</sup> Estes são somente alguns exemplos dentre muitas outras aplicações específicas dos carvões impregnados. A impregnação de metais nobres também é

realizada para usos específicos em catálise, como por exemplo, o carvão impregnado com paládio é usado como catalisador em reações de hidrogenação.<sup>59</sup>

Separação e purificação de gases por adsorção são importantes operações unitárias na indústria química e petroquímica. Alguns dos objetivos do uso do carvão ativado são: remoção de impurezas traços, remoção de vapores de solvente, separação do ar, remoção de CO<sub>2</sub> de gases combustíveis, recuperação de solventes, remoção de substâncias tóxicas. A remoção de impurezas, como por exemplo, orgânicos diluídos e compostos que causam odor, é conduzida através da passagem do gás contaminado em colunas de carvão. A impureza adsorvida pode ser dessorvida através do aquecimento da coluna com um fluxo de gás inerte ou vapor em contracorrente.<sup>62</sup> Outra aplicação neste sentido diz respeito ao uso do carvão como desodorizante de geladeiras e locais com forte odor, inclusive com propósitos de higiene. Em alguns filtros de cigarro sua função é diminuir a concentração da nicotina e alcatrão.<sup>59</sup>

Outra aplicação do carvão ativado em fase gasosa é a adsorção de hidrocarbonetos presentes em gases antes de passá-los por peneiras moleculares ou catalisadores. Na Primeira Guerra Mundial, o carvão ativado já foi usado em máscaras, especialmente carvões impregnados com metais como cromo e cobre, que agem como fortes oxidantes de gases como cianeto de hidrogênio. É também utilizado em instalações com fluxo de ar condicionado, como aeroportos, museus e hospitais, além de possuir um papel fundamental para o meio ambiente, na adsorção de gases emitidos por chaminés de indústrias potencialmente poluentes e de gases emitidos por escapamentos de carros. Existem filtros que adsorvem

também a gasolina que evapora quando o carro fica parado sob o sol; quando o motor é acionado a gasolina é desorvida pelo refluxo de ar.<sup>55</sup>

## 2. OBJETIVO

Tendo em vista a versatilidade dos carvões ativados como catalisadores e suportes catalíticos, além da necessidade de se encontrar rotas ambientalmente corretas para obtenção do ácido adípico, o presente trabalho teve como principal objetivo a utilização de carvões ativados de origem mineral e vegetal, em sua forma pura ou impregnados com Pd, como catalisadores na oxidação direta de cicloexano e cicloexeno com ar, usando as condições de oxidação descritas por Benson, *et al.*<sup>54</sup> Todos os carvões usados foram caracterizados por adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>. Os carvões usados neste trabalho de mestrado foram os seguintes:

- ◆ Carvão 1 – CarboActiv V-Plus, carvão vegetal produzido pela Brascarbo Agroindustrial.
- ◆ Carvão 2 – Norit GAC 12×40 Plus, carvão mineral produzido pela Norit Americas.
- ◆ Carvão 3 – Mac 4, carvão mineral produzido pela Shanxi Xinshidai.
- ◆ Carvão 4 – Norit CA1P, carvão vegetal produzido pela Norit Glasgow.
- ◆ Carvão 5 – Casca de coco, da Brascarbo Agroindustrial.
- ◆ Carvão 6 – Casca de dendê, da Brascarbo Agroindustrial.
- ◆ Carvão contendo 1% de Pd (comprado da Alfa).
- ◆ Carvão contendo 5% de Pd (comprado da Aldrich).

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Carvões ativados – caracterização

Os carvões comerciais foram ativados fisicamente com ar e vapor de água em temperaturas de 600 – 900 °C por aproximadamente 4 horas, em fornos verticais. Somente o carvão **4** foi ativado através do tratamento com ácido fosfórico alimentício por aproximadamente 4 horas. Nas reações de oxidação do cicloexano e cicloexeno, foram utilizados carvões ativados, disponíveis comercialmente. As medidas de superfície e porosidade dos carvões foram obtidas por adsorção de nitrogênio no método BET<sup>63</sup> usando um ASAP 2010 Serial # 2518. As características dos carvões estão descritas nas Tabela 2.

Os produtos comerciais impregnados com paládio, foram caracterizados sob as mesmas condições dos carvões ativados apresentados na Tabela 2. Foram realizadas medidas de superfície e porosidade dos carvões por adsorção de nitrogênio no método BET<sup>63</sup> usando um ASAP 2010 Serial # 2518. Neste caso trabalhou-se com volume de mesoporos, já que os carvões apresentados nas tabelas 1 e 2, com exceção dos carvões ativados 5 (casca de coco) e 6 (casca de dendê) que apresentaram diâmetro médio de poros menor do que 2 nm, os demais carvões apresentaram predominância de mesoporos. As características dos carvões estão descritas nas Tabela 3.

**Tabela 2** – Carvões Ativados: caracterização

<b>Características</b>	<b>Carvão 1</b>	<b>Carvão 2</b>	<b>Carvão 3</b>	<b>Carvão 4</b>	<b>Carvão 5</b>	<b>Carvão 6</b>
1. Origem	Vegetal	Mineral	Mineral	Vegetal	Vegetal	Vegetal
2. Nome Comercial	CarboActiv V-Plus	Norit GAC 12X40 Plus	Mac 4	Norit CA1P	Casca de Coco	Casca de Dende
3. Produtor	Brascarbo Agroindustrial	Norit Americas	Shanxi Xinshidai	Norit Glasgow	Brascarbo Agroindustrial	Brascarbo Agroindustrial
4. Tipo de Ativação	Física	Física	Física	Química	Física	Física
5. Área Superficial BET, m <sup>2</sup> /g	725	952	866	1301	324	716
6. Área de Microporos, m <sup>2</sup> /g	267	271	206	224	191	402
7. Volume Total de Poros, cm <sup>3</sup> /g	0,438	0,548	0,444	1,044	0,131	0,327
8. Volume de Microporos, cm <sup>3</sup> /g	0,101	0,065	0,034	0,177	0,065	0,136
9. Diâmetro Médio dos poros, nm	2,4	2,3	2,1	3,2	1,6	1,8



**Tabela 3** – Carvões Ativados: caracterização

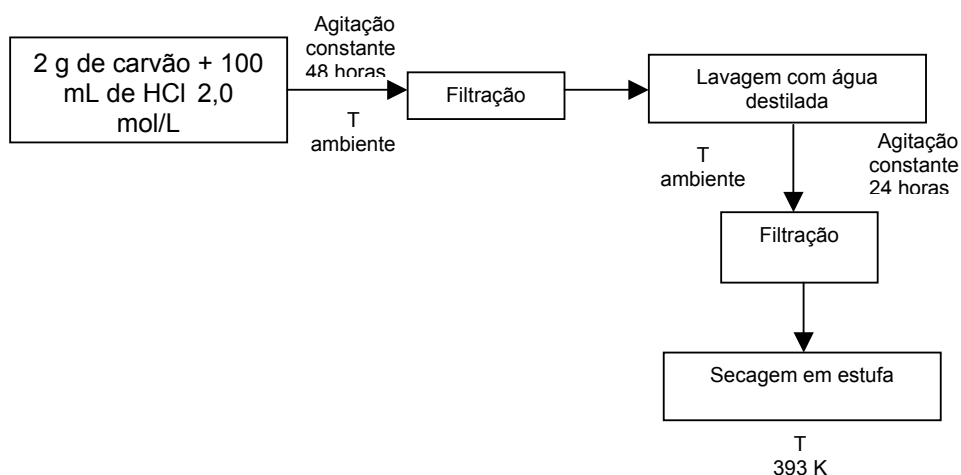
<b>Características</b>	<b>Alfa</b>	<b>Aldrich</b>
1. Concentração de Pd	1%	5%
2. Área Superficial BET, m <sup>2</sup> /g	957	885
3. Área de Mesoporos, m <sup>2</sup> /g	374	367
4. Volume Total de Poros, cm <sup>3</sup> /g	0,642	0,586
5. Volume de Mesoporos, cm <sup>3</sup> /g	0,409	0,379
6. Diâmetro Médio dos poros, nm	26,6	26,3

### 3.2 Tratamento dos carvões com ácido

Os carvões ativados foram previamente secos em estufa a 120 °C, por aproximadamente 3 horas.

As características químicas da superfície do carvão são importantes parâmetros para a atividade catalítica do produto. Elementos como Na, K, Si, Al, Zn, P, N, Fe e Ca podem estar presentes na superfície do carvão de acordo com as fontes de matéria-prima ou com os procedimentos de ativação. Estes metais certamente afetam as propriedades catalíticas do carvão e geralmente um tratamento ácido é necessário para remover os contaminantes da superfície e reduzir o conteúdo de cinzas.<sup>64</sup> Assim, uma parte dos carvões ativados foi lavada com HCl, a fim de compararmos as atividades do catalisador antes e depois do procedimento de lavagem.

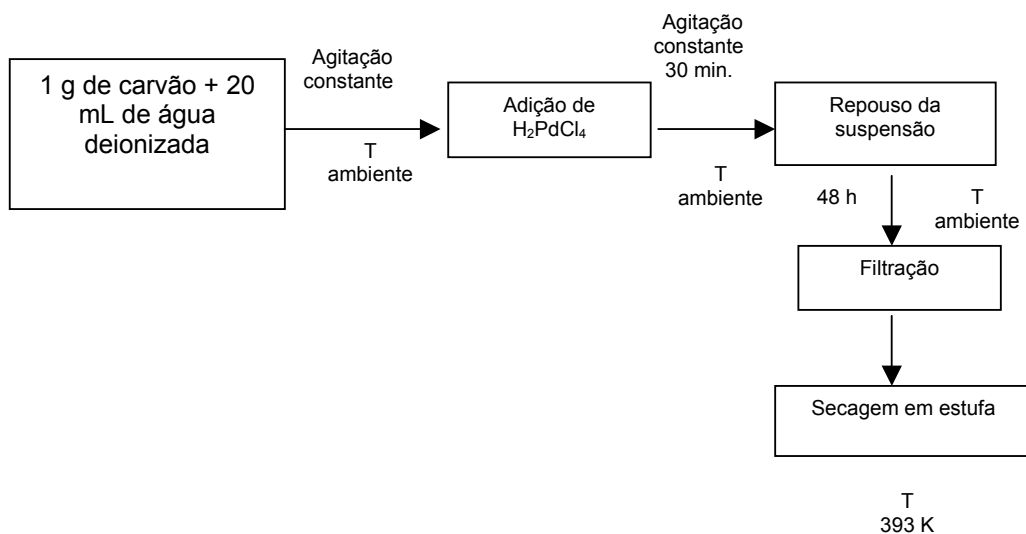
Este procedimento foi adaptado pelos grupos de Dam<sup>65</sup> e Albers<sup>52</sup>. Dois gramas de carvão ativado foram misturados a 100 mL de uma solução de ácido clorídrico 2 mol/L e a mistura foi mantida sob agitação por 48 horas. Em seguida, efetuou-se a filtração e uma nova lavagem, agora com água destilada, num período de 24 horas. O carvão foi separado e seco em estufa a 120 °C. O procedimento está ilustrado na Figura 5.



**Figura 5** – Procedimento utilizado no tratamento dos carvões ativados com HCl.

### 3.3. Impregnação de Paládio

O método de impregnação utilizado na preparação do catalisador foi adaptado do método de adsorção descrito por Heal *et al.*<sup>66</sup> Uma solução aquosa de  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  20 % foi doada pela Degussa. Em 1,0 g de carvão ativado foram adicionados 20 mL de água deionizada. Em seguida adicionou-se à suspensão sob agitação uma alíquota de  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  que corresponde ao equivalente de 0,2 g de Pd em 2,36 g de carvão ativado conforme Heal *et al.*<sup>66</sup> A agitação foi mantida por 30 minutos e deixou-se a suspensão em repouso por 40 horas à temperatura ambiente. O catalisador foi filtrado e seco em estufa a 393 K. Este procedimento foi empregado aos três carvões caracterizados neste experimento com e sem tratamento de lavagem. O objetivo da impregnação foi obter uma concentração de 4,8 % (m/m) de Pd (0). A Figura 6 ilustra o procedimento de impregnação com paládio utilizado.

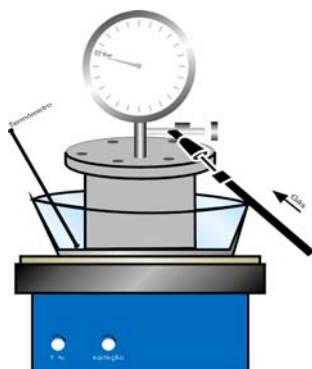


**Figura 6** – Procedimento utilizado na impregnação de paládio em carvão ativado.

Os carvões comerciais Alfa 1 % e Aldrich 5 % possuem o paládio impregnado na forma reduzida, Pd (0).

### 3.4. Reações catalíticas

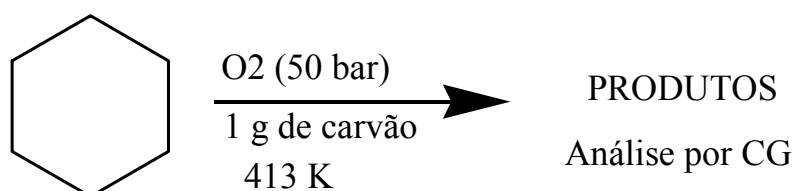
As reações foram conduzidas em reator de aço conforme Figura 7, imerso em um banho de óleo, acoplado a um cilindro de oxigênio.



**Figura 7** – Equipamento usado para as reações de oxidação estudadas.

### 3.4.1 Reação de oxidação do cicloexano

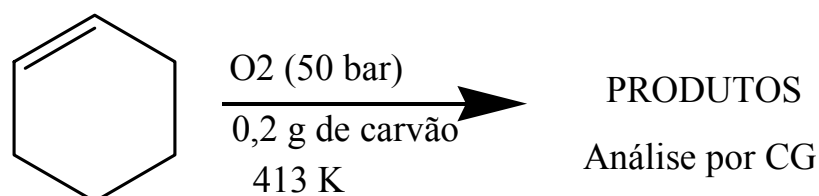
Uma suspensão de 1,0 g de carvão ativado em 50 mL de cicloexano reagiu por 24 horas à temperatura de  $140\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10$ , sob agitação constante, a uma pressão de oxigênio de 50 bar. Em seguida, a reação foi resfriada e a mistura reacional foi filtrada em papel filtro quantitativo. O carvão separado foi lavado com éter etílico. O filtrado foi armazenado em um frasco âmbar em local refrigerado. A lavagem com éter foi realizada com o objetivo de solubilizar e remover possíveis produtos que possam ter sido adsorvidos pelos carvões ativados utilizados. A Figura 8 representa o procedimento utilizado na reação de oxidação do cicloexano.



**Figura 8** – Procedimento utilizado na reação de oxidação do cicloexano.

### 3.4.2 Reação de oxidação do cicloexeno

Uma suspensão de 200 mg de carvão ativado em 5 mL de cicloexeno reagiu por 24 horas à temperatura de  $140\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10$ , sob agitação constante, a uma pressão de oxigênio de 50 bar. Em seguida, a reação foi resfriada e a mistura reacional foi filtrada em papel filtro quantitativo. O carvão separado foi lavado com éter etílico. O filtrado foi armazenado em um frasco âmbar em local refrigerado. A lavagem com éter foi realizada com o objetivo de solubilizar e remover possíveis produtos que possam ter sido adsorvidos pelos carvões ativados utilizados. A Figura 9 representa o procedimento utilizado na reação de oxidação do cicloexeno.



**Figura 9** – Procedimento utilizado na reação de oxidação do cicloexeno.

### 3.4.3 Esterificação da mistura reacional

Para possibilitar a análise de possíveis ácidos carboxílicos formados na reação, por cromatografia gasosa, a porção final da reação foi submetida a uma reação de esterificação. Uma alíquota de 3 mL foi colocada num balão de fundo redondo imerso em banho de óleo, acoplado a um condensador de refluxo, juntamente com 1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98 %) e 10 mL de  $\text{CH}_3\text{OH}$ . A mistura ficou em refluxo durante um período de 4 horas sob constante agitação, sob temperatura de 100 °C. Em seguida, realizou-se a extração da fase etérea da amostra reacional, consistindo dos seguintes passos:

- Adição de 20 mL de água destilada;
- Adição de 15 mL de éter etílico (2 vezes);
- Neutralização com bicarbonato de sódio;
- Separação da fase etérea, usando um funil de separação;
- Secagem com Sulfato de Magnésio Anidro.

As amostras foram armazenadas em frascos âmbar em local refrigerado.

### 3.4.4 Análise da mistura reacional após esterificação

Todas as reações foram analisadas com relação aos produtos de reação por cromatografia em fase gasosa com detecção por ionização em chama (HP3365:HP5890SII) em uma coluna Altech ATWAX 60 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m. Também foi utilizada cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/MS 5988A – HP). As condições de análise são descritas na Tabela 4.

**Tabela 4** – Condições cromatográficas usadas na análise dos produtos de oxidação

	<b>CG – CG/MS</b>
T do injetor/ $^{\circ}$ C	250
	40 – 4 min – 20 $^{\circ}$ C min $^{-1}$
T da coluna/ $^{\circ}$ C	150 – 3 min – 30 $^{\circ}$ C min $^{-1}$
	200 – 3 min
T do detector/ $^{\circ}$ C	250

### 3.5 Medida da área superficial dos carvões após o tratamento com ácido e impregnação com paládio

Os carvões ativados submetidos aos processos de lavagem e impregnação com paládio foram caracterizados quanto à área superficial por adsorção de nitrogênio usando a equação BET<sup>63</sup>, e o equipamento Flowsorb II 2300. Os resultados estão descritos na Tabela 5.

**Tabela 5** – Análise da área superficial dos carvões submetidos ao tratamento de lavagem e impregnação com paládio.

<b>Carvão</b>	<b>Área Superficial, m<sup>2</sup>/g</b>
Carvão 1 lavado com HCl	773,39
Carvão 1 impregnado	472,16
Carvão 1 lavado e impregnado	27,40
Carvão 2 lavado com HCl	779,10
Carvão 2 impregnado	523,94
Carvão 2 lavado e impregnado	576,65
Carvão 3 lavado com HCl	802,60
Carvão 3 impregnado	667,83
Carvão 3 lavado e impregnado	620,16

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Reação de oxidação do cicloexano

As reações de oxidação direta do cicloexano usando carvão ativado como catalisador e oxigênio como agente oxidante foram realizadas em duas bateladas em reator fechado (Figura 7).

#### Batelada I:

Foi realizada utilizando como catalisador os carvões ativados descritos nas Tabelas 1 e 2. Nesta batelada, variou-se a pressão de oxigênio em 10, 15, 20, 30, 40 e 50 bar. A quantidade de cicloexano inicial também foi variada utilizando-se 50 e 100 mL. A Tabela 6 descreve as reações de oxidação direta do cicloexano, mostrando condições, conversão total do cicloexano e seletividade das reações. A conversão e a seletividade foram calculadas através das áreas relativas obtidas nos cromatogramas.

**Tabela 6** –Batelada I: conversões e seletividades

Reação	Carvão*	Ativação	Pressão bar	V, mL**	Conversão %	Seletividade, %			
						ona***	ol***	aa***	outros***
1	1	Física	10	50	0,1	100	0	0	0
2	1	Física	15	50	0,8	31	7	14	48
3	1	Física	20	50	0,2	100	0	0	0
4	1	Física	20	100	0	-	-	-	-
5	1	Física	40	100	0	-	-	-	-
6	1	Física	50	100	0	-	-	-	-
7	4	Química	10	50	0,5	33	28	16	23
8	4	Química	15	50	0,1	100	0	0	0
9	4	Química	20	50	0,2	100	0	0	0
10	4	Química	30	100	0	-	-	-	-
11	4	Química	40	100	0	-	-	-	-
12	4	Química	50	100	0	-	-	-	-
13	3	Física	50	100	0	-	-	-	-
14	2	Física	50	100	0	-	-	-	-
15	5	Física	50	100	0	-	-	-	-
16	6	Física	50	100	0	-	-	-	-

\* Tipo de Carvão Ativado conforme Tabelas 1 e 2

\*\* Volume inicial de cicloexano utilizado na reação de oxidação

\*\*\* ona = cicloexanona; ol = cicloexanol; aa = ácido adípico; outros = produtos não identificados



Observou-se nestas reações que o aumento da quantidade dos reagentes ocasionou a queda na conversão da reação, ou seja, ao dobrar a quantidade inicial de cicloexano não houve conversão do cicloexano (reações 1 a 6 para o carvão 1 e 7 a 12 para o carvão 4). A pressão de oxigênio nas reações foi variada até 50 bar, que foi a condição usada por Pigamo *et al.*<sup>54</sup>, sendo que foi observado que um aumento na pressão de oxigênio leva a menores conversões do cicloexano (reações 7 a 9). Algumas reações tiveram seletividades para a cicloexanona, cicloexanol e ácido adípico, porém a maioria delas não converteu o cicloexano em produtos. Estas reações foram mais seletivas na formação da cicloexanona, conforme pode ser verificado nas reações 1, 3, 8 e 9.

#### Batelada II:

Nesta batelada, as quantidades de reagentes foram fixadas: 50 bar de pressão de oxigênio, a fim de comparar com a condição descrita na literatura<sup>54</sup>, e 50 mL de cicloexano, que é o volume necessário para se observar a conversão. Os resultados de conversão e seletividades sob estas condições estão descritos na Tabela 7, sendo todos eles obtidos pelas áreas relativas dos cromatogramas.

**Tabela 7** – Batelada II – conversões e seletividades

Reação	Carvão*	Ativação	Conversão		Seletividade, %		
			%	ona**	ol**	aa**	outros**
17	3	Física	0,45	0	45	0	55
18	2	Física	0,33	0	0	0	100
19	1	Física	0,04	0	97	0	3
20	4	Química	0,06	1	85	2	12

\* Tipo de Carvão Ativado conforme Tabelas 1 e 2

\*\* ona = cicloexanona; ol = cicloexanol; aa = ácido adípico; outros = produtos não identificados.

As reações 17 e 18 tiveram uma conversão mais alta em relação as reações 19 e 20. Porém verifica-se que a maior conversão conduziu a maior formação de subprodutos. As reações 19 e 20 que apresentaram menor conversão, foram mais seletivas apresentando uma porcentagem baixa de subprodutos. O carvão 4 foi o que apresentou maior diversidade de produtos e é aquele que possui uma alta área superficial e diâmetro médio dos poros de 3,2 nm

enquanto que os demais carvões, ativados fisicamente apresentam áreas superficiais menores e diâmetros médio de poros de 2,4, 2,3 e 2,1 para os carvões **1**, **2** e **3** respectivamente, o que poderia explicar a melhor performance para este produto.

Não foi observada diferença nas conversões do cicloexano para os diferentes tipos de carvões, porém a seletividade das reações foi influenciada, apresentando diferentes produtos, nas mesmas condições. Isto acontece porque as oxidações com oxigênio geralmente ocorrem em condições extremas onde se torna difícil o controle da seletividade do produto<sup>1</sup> e por isso são necessários rígidos controles na conversão para manter razoáveis valores de seletividade. Isto pode ser observado comparando-se a reação 3 da Tabela 6 com a reação 19 da Tabela 7. Nesta, como se trabalhou com maior pressão de oxigênio, houve queda na conversão, fazendo com que predomine o cicloexanol. O mesmo foi observado quando se usou o carvão 4 como catalisador (comparar reações 8 da Tabela 6 com 20 da Tabela 7). Tais resultados indicam que o produto inicialmente formado é o cicloexanol e que, sob condições de maiores conversões do cicloexano, o álcool é consumido levando à formação de cicloexanona.

O cicloexano é um composto relativamente estável e apolar, e no tratamento térmico ocorre uma pequena isomerização a metilciclopentano ou abertura do anel. Por desidrogenação pode haver formação de benzeno.<sup>68</sup> Além disso, os subprodutos remanescentes da oxidação consistem em ácidos n-butírico, n-valérico, succínio, glutárico e adípico.<sup>68</sup> Estes produtos provavelmente compõe a porcentagem de subprodutos formados nas reações e não foram indentificados no GC-MS.

Como já comentado o processo clássico de oxidação deste hidrocarboneto ocorre em meio homogêneo e as reações catalíticas heterogêneas da oxidação de hidrocarbonetos têm o objetivo de fornecer uma rota mais fácil para a funcionalização destes compostos. A oxidação de hidrocarbonetos procede como um processo de vários passos, consistindo de consecutivas abstrações de átomos de hidrogênio e adição de átomos de oxigênio.<sup>69</sup> O oxigênio molecular em seu estado fundamental é um triplet e reações com moléculas de hidrocarbonetos, que

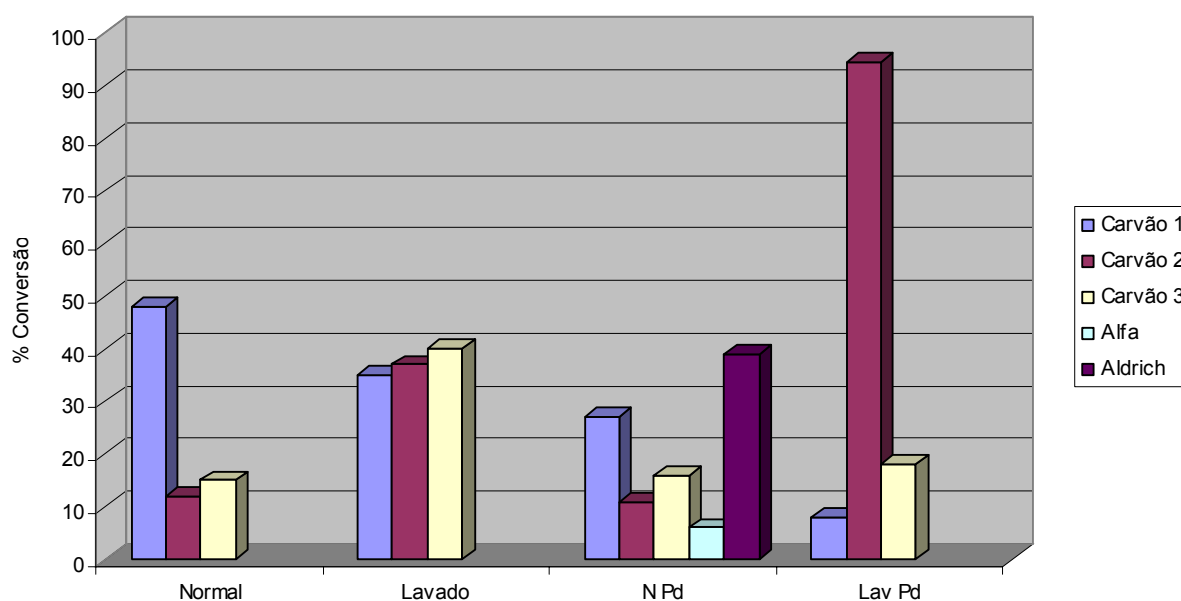
são singlets exige uma alta energia de ativação. O catalisador tem a função de diminuir a barreira energética entre o Oxigênio e o Hidrocarboneto, agindo como um ativante de um ou de outro. Porém a baixa conversão das reações realizadas com carvão ativado, demonstrou que o sólido não foi um ativante eficiente nas condições descritas, talvez pela baixa inserção de oxigênio no ambiente reacional.

De um modo geral, os carvões ativados não foram eficientes catalisadores na conversão do cicloexano nas condições descritas, uma vez que as conversões ficaram abaixo de 1%. Vale ressaltar, neste sentido, que o sistema atualmente usado para produção industrial do cicloexano emprega sais de cobalto como catalisador em meio homogêneo, oxigênio e temperaturas acima de 423 K, alcançando conversões de cerca de 4% e seletividade de cerca de 85 % para cicloexanona e cicloexanol.<sup>70</sup> Como os resultados ficaram abaixo de nossas expectativas, decidimos continuar o trabalho utilizando cicloexeno, a fim de verificar seu comportamento, utilizando condições semelhantes e carvões ativados impregnados com paládio, já que existem evidências do uso de metais nobres impregnados em carvões ativados, que se apresentam como um ótimo suporte catalítico para muitas reações incluindo hidrogenações catalíticas e oxidações.

## 4.2 Reação de oxidação do cicloexeno

Para oxidação deste substrato, foram realizadas reações utilizando o catalisador em quatro situações: sem tratamento (Normal), tratado com ácido clorídrico (Lavado), impregnado com paládio sem tratamento anterior (N Pd) e impregnado com paládio após tratamento com ácido clorídrico (Lav Pd).

Foram conduzidas 12 reações de oxidação utilizando os três carvões ativados estudados nas condições de tratamento acima especificadas, além das reações com carvões comerciais impregnados com paládio, totalizando 14 reações. A Figura 10 apresenta as conversões totais do cicloexeno obtidas nas reações de oxidação em relação ao tipo de tratamento ao qual o carvão foi submetido.



**Figura 10** – Influência do tratamento do carvão na conversão total do cicloexeno.

Das reações que utilizaram os carvões ativados sem tratamento, a maior conversão do cicloexeno se deu com o carvão 1, de 48 %. Trata-se de um carvão ativado de origem vegetal ativado com ar e vapor de água. Os carvões 2 e 3, ambos de origem mineral e ativados fisicamente, resultaram em conversões de 12 % e 15 %, respectivamente. As reações que utilizaram carvões pré-tratados com

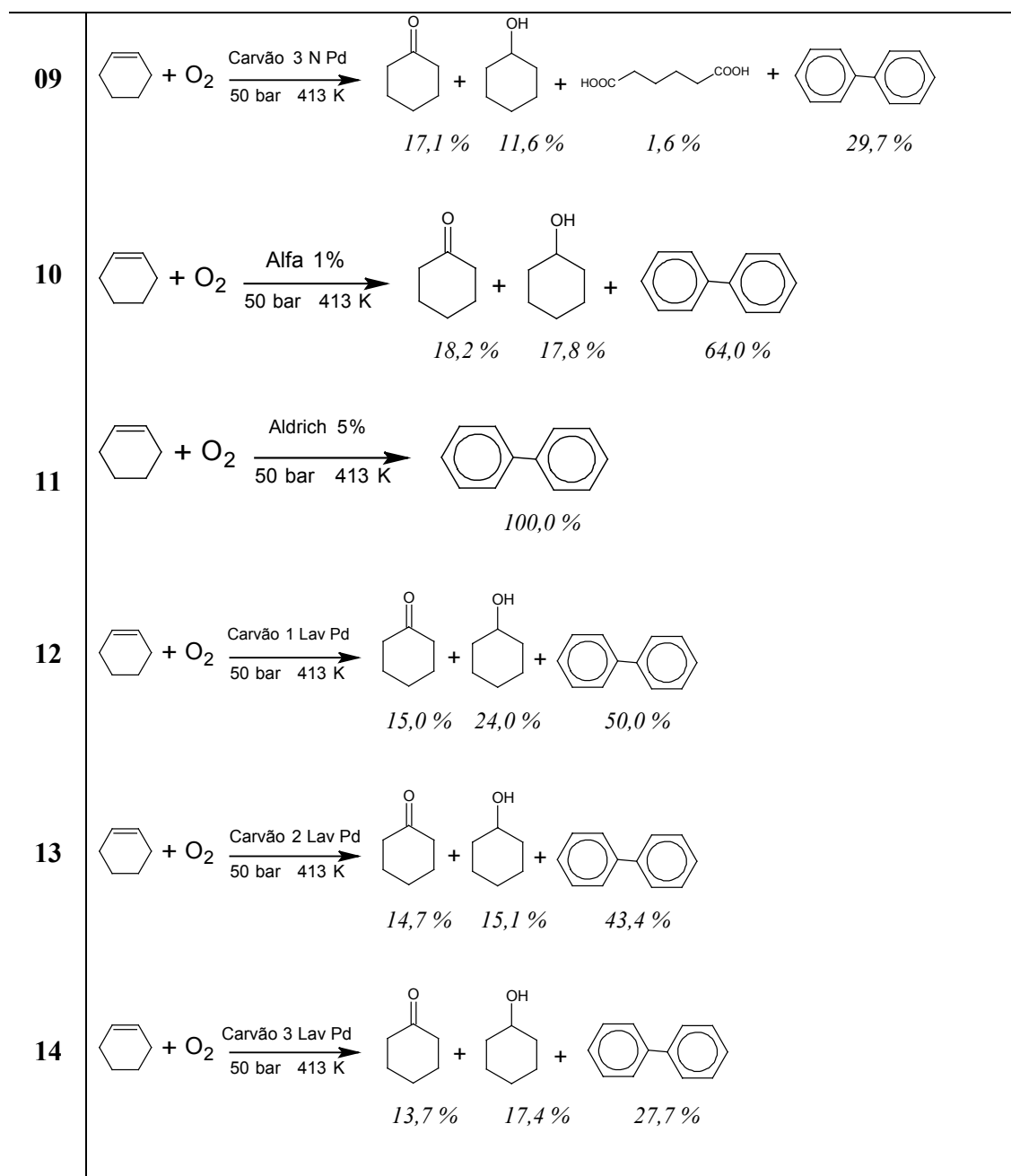
ácido clorídrico tiveram conversões similares, de 35, 37 e 40 %, para os carvões **1**, **2** e **3**, respectivamente. Para os carvões minerais, o tratamento com ácido melhorou significativamente a conversão do cicloexeno enquanto que o carvão vegetal, o **1**, sofreu uma ligeira queda na conversão. Para este carvão vegetal, observaram-se conversões ainda menores na presença de paládio. É possível que o maior volume de microporos presentes neste carvão pode ter impedido a dispersão efetiva do metal, diminuindo a área superficial do catalisador prejudicando a conversão. Para os carvões minerais **2** e **3** observou-se um comportamento contrário, isto é, o tratamento de pré-lavagem melhorou a conversão do cicloexeno sendo que para o carvão **2** esta diferença é mais acentuada, devido, provavelmente, à sua maior área superficial, o que poderia explicar a melhor dispersão do metal após a pré-lavagem.

Também pode ser observado a partir da Figura 6 que os carvões comerciais apresentaram maiores conversões para o carvão com maior concentração de paládio impregnado (Aldrich, 5 % de Pd). Assim, comparando-se o desempenho dos carvões minerais com os comerciais, as melhores conversões foram obtidas após a pré-lavagem com ácido o que pode indicar que houve uma melhor dispersão do metal nos carvões minerais pré-lavados. A mesma comparação pode ser feita com o carvão vegetal (carvão **1**) que apresentou melhores resultados com o carvão sem a pré-lavagem com ácido, indicando que este tratamento não é adequado para este tipo de carvão.

Entre os produtos obtidos nas reações tem-se cicloexanol, cicloexanona, ácido adípico e a bifenila, além de vários subprodutos. A Tabela 8 apresenta cada oxidação e seletividades do cicloexeno.

**Tabela 8 – Seletividades dos produtos de oxidação do cicloexeno.**

01	<chem>C1=CCCCC1</chem> + O <sub>2</sub> $\xrightarrow[50\text{ bar } 413\text{ K}]{\text{Carvão 1}}$	<chem>O=C1CCCCC1</chem> + <chem>OC1CCCCC1</chem> + <chem>HOOC-CCCC-COOH</chem>	9,4 %    11,9 %    11,1 %
02	<chem>C1=CCCCC1</chem> + O <sub>2</sub> $\xrightarrow[50\text{ bar } 413\text{ K}]{\text{Carvão 2}}$	<chem>OC1CCCCC1</chem>	29,5 %
03	<chem>C1=CCCCC1</chem> + O <sub>2</sub> $\xrightarrow[50\text{ bar } 413\text{ K}]{\text{Carvão 3}}$	<chem>HOOC-CCCC-COOH</chem>	24,0 %
04	<chem>C1=CCCCC1</chem> + O <sub>2</sub> $\xrightarrow[50\text{ bar } 413\text{ K}]{\text{Carvão 1 Lavado}}$	<chem>O=C1CCCCC1</chem> + <chem>OC1CCCCC1</chem>	7,0 %    10,0 %
05	<chem>C1=CCCCC1</chem> + O <sub>2</sub> $\xrightarrow[50\text{ bar } 413\text{ K}]{\text{Carvão 2 Lavado}}$	<chem>O=C1CCCCC1</chem> + <chem>OC1CCCCC1</chem> + <chem>HOOC-CCCC-COOH</chem> + <chem>c1ccc(cc1)-c2ccccc2</chem>	8,0 %    10,5 %    6,3 %    4,2 %
06	<chem>C1=CCCCC1</chem> + O <sub>2</sub> $\xrightarrow[50\text{ bar } 413\text{ K}]{\text{Carvão 3 Lavado}}$	<chem>O=C1CCCCC1</chem> + <chem>OC1CCCCC1</chem>	6,8 %    5,2 %
07	<chem>C1=CCCCC1</chem> + O <sub>2</sub> $\xrightarrow[50\text{ bar } 413\text{ K}]{\text{Carvão 1 N Pd}}$	<chem>OC1CCCCC1</chem> + <chem>c1ccc(cc1)-c2ccccc2</chem>	18,5 %    73,0 %
08	<chem>C1=CCCCC1</chem> + O <sub>2</sub> $\xrightarrow[50\text{ bar } 413\text{ K}]{\text{Carvão 2 N Pd}}$	<chem>O=C1CCCCC1</chem> + <chem>OC1CCCCC1</chem> + <chem>c1ccc(cc1)-c2ccccc2</chem>	18,4 %    14,3 %    28,0 %



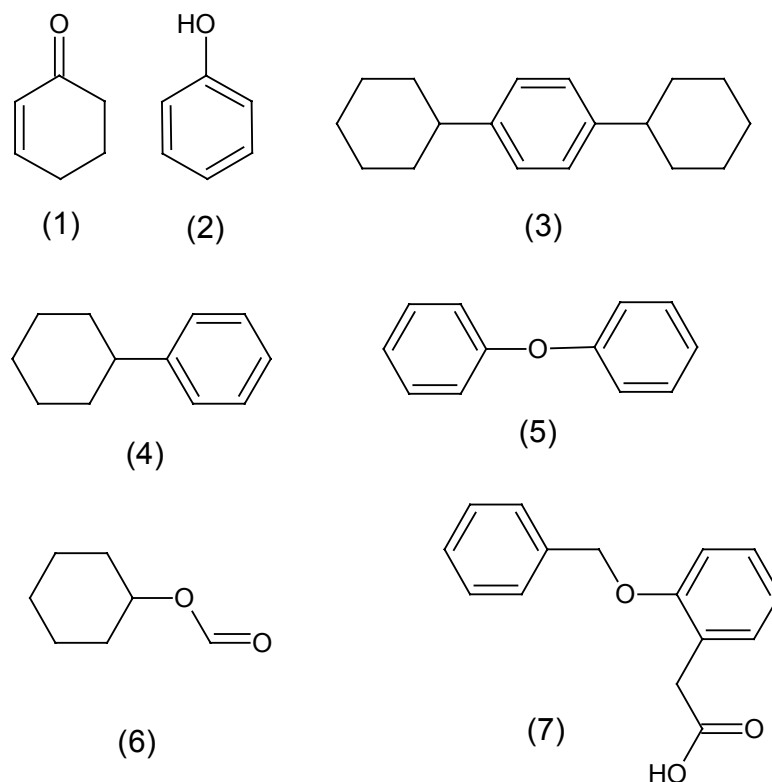
As reações 1, 2 e 3 da Tabela 8 descrevem a utilização dos carvões **1**, **2** e **3** respectivamente, sem o pré-tratamento com ácido clorídrico. Observaram-se para estas reações diferentes seletividades para os diferentes tipos de carvões, porém a quantidade de subprodutos é parecida. O tratamento de pré-lavagem ocasionou um aumento na seletividade para subprodutos e quantidades similares de cicloexanona e cicloexanol para os três tipos de carvões ativados.

Nas reações que utilizaram como catalisador os carvões impregnados com paládio sem o pré-tratamento com ácido clorídrico, observou-se uma diminuição na seletividade para os subprodutos e um aumento na seletividade para cicloexanol e cicloexanona. Os carvões minerais apresentaram maior variedade de produtos quando comparado ao carvão vegetal e todas as reações produziram bifenila em altos rendimentos à custa dos subprodutos (comparar reações 1, 2 e 3 com 7, 8 e 9). Aparentemente, a pré-lavagem nos carvões impregnados com paládio não influenciou a seletividade quando comparados aos carvões impregnados sem a pré-lavagem (comparar reações 7, 8 e 9 com 12, 13 e 14). Verifica-se que todos os carvões impregnados com paládio conduzem a formação da bifenila, principalmente os carvões comerciais, que foram altamente seletivos a bifenila e não apresentaram formação de outros produtos. Neste sentido, vale ressaltar que o carvão com maior concentração de paládio (Aldrich contendo 5% de Pd) apresentou seletividade de 100 % para bifenila. Portanto, a presença de paládio nos carvões favorece a formação de bifenila.

Os subprodutos apareceram em altas porcentagens principalmente nas reações que utilizaram os carvões ativados sem o metal nobre impregnado (ver reações de 1 à 6). Mesmo o tratamento de lavagem da superfície dos carvões não diminui a quantidade de subprodutos, neste caso tendo um comportamento contrário, isto é, a quantidade de subprodutos foi aumentada. Como já comentado, a função da lavagem com ácido clorídrico é a limpeza da superfície do carvão através da lixiviação de metais presentes naturalmente, que interferem nas propriedades catalíticas dos carvões ativados. Provavelmente, a quantidade de subprodutos maior nas reações que utilizaram estes carvões foi influência pela maior disponibilidade de sítios disponíveis na superfície devido ao tratamento de lavagem.

A Figura 11 apresenta os subprodutos das reações. Os subprodutos sugeridos por CG-MS foram: cicloexen-2-ona, fenol, cicloexilbenzeno, paradicloexilbenzeno, difenil éter, formiato de cicloexil, ácido 2-benzil-oxy-fenil-acético.





**Figura 11** – Subprodutos das reações de oxidação do cicloexeno: cicloexen-2-ona (1); fenol (2); para-dicicloexilbenzeno (3); cicloexilbenzeno (4); bifenil éter (5); formiato de cicloexil (6); ácido 2-benzil-oxy-fenil-acético(7)

Como já citado, as oxidações de hidrocarbonetos podem ocorrer em diferentes processos. Se existem condições para retirada de átomos de hidrogênio seguidos pela retirada de um segundo átomo de hidrogênio e dessorção de água, uma nova ligação C – C poder ser formada, sendo estas reações conhecidas como oxidação.<sup>71</sup> Isto pode explicar a formação de produtos aromáticos como subprodutos na reação estudada. Se os dois hidrogênios são abstraídos de moléculas de hidrocarbonetos diferentes, pode se formar uma nova ligação C – C entre as moléculas, caracterizando a dimerização de uma oxidação chamada

intermolecular.<sup>70</sup> Vários subprodutos das reações estudadas provavelmente foram formados por este mecanismo, iniciado provavelmente pela formação por oxidação intramolecular de produtos seguida pela oxidação intermolecular. Quando a primeira retirada de um átomo de hidrogênio é seguida pela adição de um átomo de oxigênio, a oxidação é realizada e um hidrocarboneto oxigenado é formado<sup>70</sup>, explicando assim a presença dos produtos oxigenados formados na reação. Aparentemente, as grandes áreas superficiais dos carvões ativados proporcionaram diversos mecanismos na oxidação do hidrocarboneto justificando assim a diversidade dos subprodutos formados.

As reações catalíticas de oxidação podem ser divididas em duas categorias:

- oxidação eletrofílica, procedendo através da ativação do oxigênio (adsorção do oxigênio), seguida pela adição nucleofílica do hidrocarboneto;
- oxidação nucleofílica, em que o primeiro passo consiste na ativação da molécula de hidrocarboneto (adsorção do hidrocarboneto), seguida pelos passos de adição nucleofílica de oxigênio e abstração de hidrogênio.

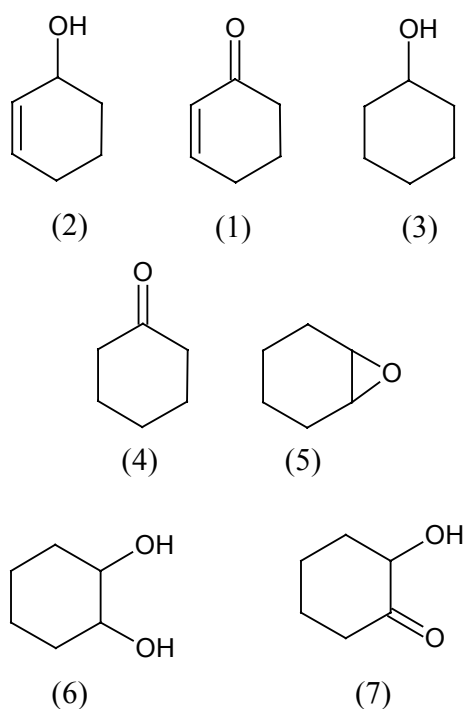
A reação eletrofílica mais branda é a adição de oxigênio à dupla ligação do hidrocarboneto resultando na formação de epóxidos.<sup>70</sup>

A mistura hidrocarboneto e oxigênio pode usualmente reagir em diferentes caminhos ao mesmo tempo em reações paralelas e consecutivas, e portanto o catalisador deve controlar estritamente suas razões relativas acelerando a seqüência de passos que conduzem aos produtos desejados e impedir que subprodutos indesejados sejam formados.<sup>70</sup> Pode-se observar nas reações estudadas que de uma maneira geral os carvões ativados não cumpriram esta função formando muitos subprodutos provenientes de caminhos reacionais diferentes, como já comentado.

Além disso, estudos indicam as propriedades catalíticas para o caso do uso de óxidos em reações de oxidação dependem da estrutura da superfície. No caso dos hidrocarbonetos a oxidação nucleofílica inicia com a ativação da molécula de hidrocarboneto pela abstração de hidrogênio do átomo de carbono selecionado, que se torna exposto à adição nucleofílica ou  $O^{-2}$ . Os passos consecutivos para abstração de hidrogênio e adição de oxigênio podem então ser repetidos para obter, seletivamente, mais e mais produto oxigenado. Cada um destes passos pode requerer a presença de diferentes tipos de sítios ativos, os quais podem não ser distribuídos uniformemente sobre a superfície do catalisador. Esta superfície pode sensibilizar a reação de oxidação.<sup>70</sup>

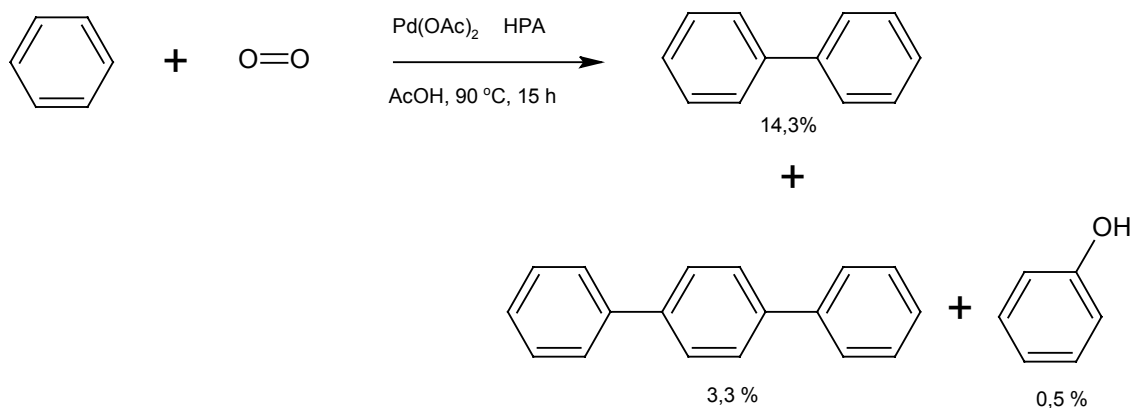
Conforme a literatura<sup>72</sup>, sistemas catalíticos baseados em platina e um heteropoliácido (HPA) foram testados na oxidação do cicloexeno que foi convertido em uma mistura contendo compostos oxigenados, incluindo, cicloexenona (1), cicloexenol (2), cicloexanona (3), e um epóxido (4) conforme Figura 12. Também foram encontrados produtos oxigenados contendo dois grupos funcionais (6 e 7). Conforme estudo, os compostos 3 e 4 foram provavelmente resultados da oxidação do cicloexeno seguida pela hidrogenação dos compostos 1 e 2. Compostos 1 e 5 tratam-se provavelmente de produtos da oxidação primária.<sup>73</sup> O epóxido se forma para um caminho reacional concorrente a um outro que leva à formação de cicloexenol. O último deve se formar via caminho alílico.

Verifica-se que a maioria dos produtos obtidos nestas reações foram obtidos nas reações com os carvões ativados, provavelmente por caminhos semelhantes.



**Figura 12** – Produtos obtidos na oxidação do cicloexeno em sistemas catalíticos de platina e heteropoliácidos: cicloexenona(1), cicloexenol (2) cicloexanol (3); cicloexanona (4); epóxido (5); cicloexanodiol (6);1-hidroxi cicloexanona (7).<sup>68</sup>

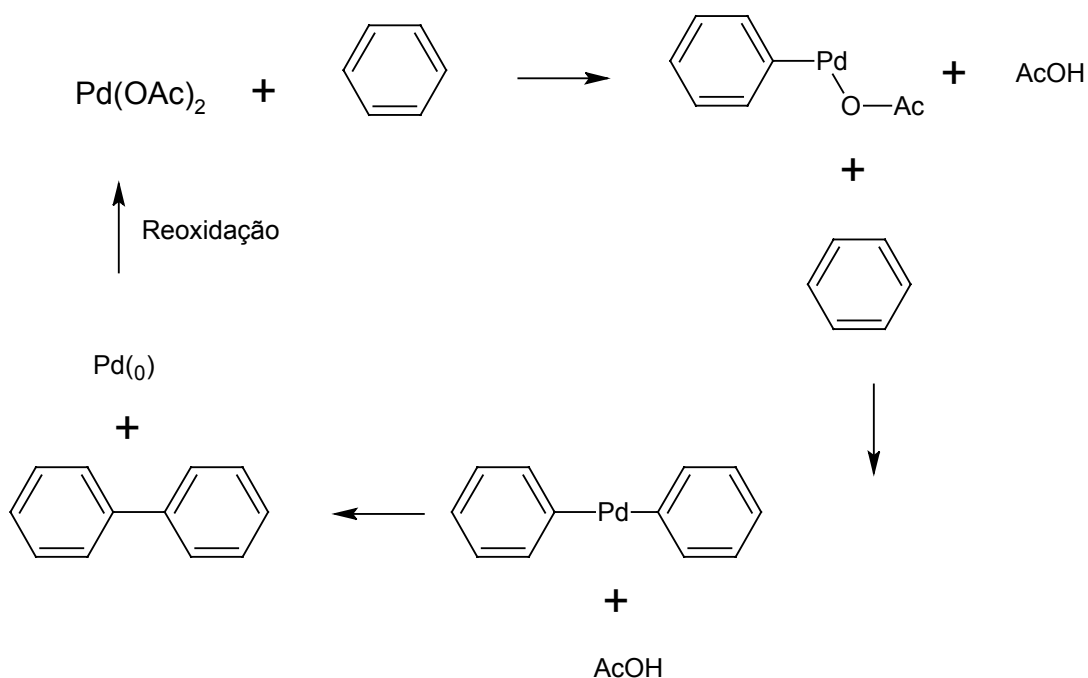
O produto em evidência formado nas reações com os carvões ativados impregnados com paládio, principalmente os produtos comerciais (Alfa 1 % e Aldrich 5%) foi a bifenila. Estudos mostram que os catalisadores de paládio para a formação de bifenila através do acoplamento de benzenos são ideais.<sup>74</sup> Yokota *et al*<sup>75</sup>, oxidaram hidrocarbonetos insaturados na presença de Pd(OAc)<sub>2</sub> combinado com vários heteropoliácidos que agem na reoxidação do catalisador, oxidando Pd(0) a Pd (II) sob O<sub>2</sub>, tendo como principal produto a bifenila, conforme Figura 13.



**Figura 13** – Reação do benzeno com O<sub>2</sub> na presença de Pd(II) tendo como produto principal a bifenila (14,3 %) <sup>74</sup>

Nas reações com os carvões ativados impregnados, provavelmente houve primeiramente a formação do benzeno, caracterizando a desidrogenação no lugar da inserção de oxigênio, e o benzeno na presença do paládio formou a bifenila. Verifica-se que na figura 12, também existe uma pequena porcentagem de fenol formado (0,5 %), o que pode explicar o aparecimento do fenol nos subprodutos das reações.

O mecanismo proposto na formação da bifenila ocorre através do ataque eletrofílico do Pd (II) ao benzeno, conforme Figura 14.<sup>76</sup> O acetato de fenilpaládio (II) formado reage com benzeno seguido pela eliminação redutiva para formar a bifenila e Pd (0).



**Figura 14** – Mecanismo proposto para formação da bifenila na presença de Pd (II).<sup>76</sup>

Provavelmente houve a formação do benzeno nas reações estudadas, porém a indentificação deste produto em cromatografia gasosa é dificultada porque o cicloexeno e o benzeno aparecem em picos muito próximos nos cromatogramas.

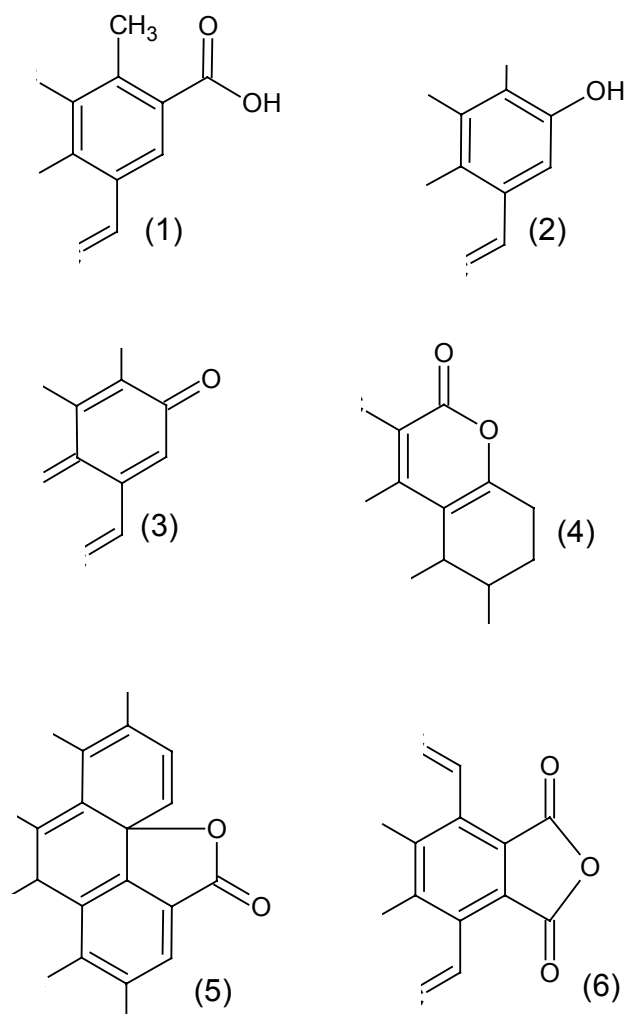
Em uma revisão, Mallat *et al*<sup>77</sup> exploram os métodos catalíticos heterogêneos disponíveis na oxidação de álcoois com grupos funcionais carbonil ou carboxil, usando somente oxigênio como oxidante. Uma pequena extensão destes catalisadores é baseada em paládio. Como nas reações com carvões ativados impregnados com paládio, assume-se como mecanismo a desidrogenação para uma espécie catiônica de Pd, seguida pela oxidação da superfície hídrica com oxigênio para formar água.

Como a maioria dos carvões ativados utilizados nas reações foi obtida a partir da ativação física, utilizando oxigênio e vapor de água, é importante salientar também que carvões quando reagem com oxigênio, em temperaturas que podem

variar de 25 – 300°C envolvem a formação de grupos funcionais em sua superfície.<sup>55</sup> Os grupos que frequentemente são sugeridos para estarem presentes na superfície dos carvões ativados são: grupos carboxil (1), grupos hidroxil fenólicos (2), grupos carbonil tipo quinona (3), lactonas normais (4), lactonas tipo fluoresceína (5), anidridos de ácidos carboxílicos (6), conforme ilustra a Figura 15.<sup>55</sup>

Como já comentado as características da superfície do catalisador pode influenciar a adsorção dos substratos e a formação dos produtos, inclusive a impregnação de metais. Okhlopko *et al*<sup>78</sup> verificaram que a superfície funcional do suporte afeta as propriedades catalíticas, principalmente através do tamanho do poro. A presença de grupos polares na entrada dos poros pode seqüestrar as partículas de metais, bloqueando o acesso às moléculas orgânicas mesmo se as dimensões dos poros excedem o tamanho das moléculas.

Altas conversões do cicloexeno foram relatadas recentemente em reações de oxidação utilizando catálise homogênea, para produzir cicloexanona, utilizada na síntese da  $\epsilon$ -caprolactam, usada na manufatura do nylon-6.<sup>79</sup> Observa-se que as reações conduzidas no presente trabalho, apresentaram boas conversões e seletividades na conversão direta do cicloexeno usando catálise heterogênea, porém o objetivo de formação direta do ácido adípico não foi alcançado já que as reações não apresentaram boas seletividades, formando diversos subprodutos provenientes de uma oxidação descontrolada. Comparando os três diferentes tipos de carvões utilizados, apenas as reações com os carvões sem tratamentos apresentaram diferentes seletividades. Provavelmente as diferentes origens e modos de ativação dos carvões influenciam diretamente a característica da superfície dos carvões, proporcionando assim diferentes seletividades.



**Figura 15** – Grupos funcionais oxigenados frequentemente presentes em carvões ativados.<sup>55</sup>

Por outro lado, as reações que utilizaram os carvões ativados impregnados com paládio apresentaram a bifenila como produto predominante. As bifenilas foram utilizadas no passado principalmente como fluídos de transferência de calor, devido ao seu alto ponto de ebulição (255° C). Também foi utilizada como veículo de tintas para a indústria têxtil, porém a questão ambiental foi um fator de restrição para esta ocupação. Outras aplicações incluem a utilização como impregnante do papel de embalagem de frutas cítricas, onde age como um fungicida, a utilização como plastificante e como fluído hidráulico.<sup>80</sup>



## 5. CONCLUSÕES

1. As concentrações iniciais dos reagentes nas oxidações direta do cicloexano tiveram influência significativa na conversão do cicloexano. Quando a concentração inicial de cicloexano foi dobrada, não houve conversão deste em produtos.
2. Para as reações do cicloexano o tipo de carvão não teve influência nas conversões, porém verificou-se melhor seletividade para o carvão ativado fisicamente.
3. A lavagem dos carvões teve efeito positivo na conversão dos produtos minerais, porém um comportamento contrário foi observado para o carvão vegetal.
4. A pré-lavagem teve influência positiva na impregnação do metal nos catalisadores minerais, porém para o carvão vegetal o efeito foi contrário.
5. As impregnações com paládio favorecem a formação de bifenila em altas seletividades. Esta por sua vez, apresenta aplicações na indústria, como plastificantes, impregnante de papel de frutas cítricas, agindo como um fungicida, entre outras.
6. As reações de oxidação direta do cicloexeno com os carvões ativados tiveram boas conversões e seletividades, abrindo perspectivas para um estudo prático desta reação uma vez que utiliza um catalisador heterogêneo barato.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ertl, G.; Knozinger, H.; Weitkamp, J. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. V 1, 1<sup>a</sup> Edition, Hardcover, VCH – A Wiley Company: Weinheim, 1997.
2. Othmer, D.; Grayson, M.; Eckroth, D. **Encyclopedia of Chemical Technology**. V 1. Third Edition. VCH – A Wiley Company.
3. Berezin, I. V.; Denisov, E. T.; Emanuel, N. M. **The Oxidation of Cyclohexane**. Pergamon Press: New York, 1966.
4. Weiss, R. F. **J. Geophys. Res.**, 86 (1981) 7185.
5. International Panel on Climate Change, “**IPCC guide lines for national greenhouse gas inventories, chapter 4, Agriculture, Nitrous Oxide from agricultural soils and manure management**”, OECD, Paris, France, 1997.
6. Shimizu, A.; Tanaka, K. **Bull. Chem. Soc. Jpn.** 76 (2003)1993-2001.
7. Kuessner, A., Herman, G. **U.S. Pat. 3,917,708**. Nov. 4 (1975), (to Badische Anilin – und Soda-Fabrik A.G.).
8. Pugi, K. **U.S. Pat. 3,530,185**. Sept. 22 (1970), (to E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc.).
9. Buck, A., Forrer, H. **Swiss Pat. 510,599**. Sept. 15 (1971) (to Inventa A.G.)
10. **Hydrocarbon Process**, 48 (1969) 163.
11. Gey, W, Hacckel, E., Corsepilus, H. **Brit. Pat., 1,147,286**. Apr. 2 (1969), (to Vicker-Zimmer A.G.).
12. Petrocarbon Developments Ltda. **Brit. Pat. 1,025,752**. Apr. 14 (1966).
13. Russel, J. L. **U.S. Pat. 3,932,513**. Jan. 13 (1996), (to Halcon International, Inc.).
14. **Eur. Chem. News 11**, 32 June 9 (1967).
15. Alagy, J. **Hydrocarbon Process**, 47 (12), 131 (1968).
16. Landeghem, H. van, **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.** 13 (1974) 317.
17. Stamicarbon N. V. **Brit. Pat. 970,950**. Sept. 23 (1964).
18. E. I. Du Pont de Nemours & Co. Inc. **Belg. Pat. 827,835**. Oct. 13 (1975).
19. Constantini, M., Crenne, N., Jouffret, M., Nouvel, J. **U.S. Pat. 3,923,895**. Dec. 2 (1975), (to Rhone Poulinc S.A.). Brunie, J. C., Crenne, N. **U.S. Pats. 3,925,316 and 3,927,105**. Dec. 9 and 16 (1975), (to Rhone Poulinc S.A.).
20. Voskuil, W., vander Donck, J. J. M. **U.S. Pat. 3,941,845**. Mar. 2 (1976), (to Stamicarbon B.V.).
21. Tanaka, K. **Chemtech**,. 555 (1974).
22. Tanaka, K. **Hydrocarbon Process**, 114 (1974).
23. Parton, R. F., Vankelecom, I. F. J., Casselman, M. J. A., Bezoukhanova, C. P., Uytterhoeven, J. B., Jacobs, P. A. **Nature**, 370 (1994) 541.
24. Thisbault-Starzyk, F., Parton, R. F., Jacobs, P. A. **Stud. Surf. Sci. Catal.** 84 (1994) 1419.
25. Parton, R. F., Peere, G. J., Neys, P. E., Jacobs, P. A., Clanssens, R., Baron, G. V. **J. Mol. Catal. A** 113 (1996) 445.

26. Balkus, K. J., Jr. Eissa, M., Lavado, R. **J. Am. Chem. Soc.** 117 (1995) 10753.
27. Balkus, K. J., Jr. Eissa, M., Lavado, R. **Stud. Surf. Catal.** 94 (1995) 713.
28. Herron, N., Stucky, G. D., Tolman, C. A. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.** 1521 (1986).
29. Raja, R., Ratnasamy, P. **Catal. Lett.** 48 (1997) 1.
30. Raja, R., Ratnasamy, P. **U. S. Patent** 5, 767, 320 (1998).
31. Dugal, M., Sankar, G., Raja, R., Thomas, J. M. **Angew. Chem. Int.** 39 (2000) 2310.
32. Raja, R., Sankar, G., Thomas, J. M. **Angew. Chem. Int.** 39 (2000) 2313.
33. Thomas, J. M., Raja, R., Sankar, G., Bell, R. G. **Nature**, 398 (1999) 227.
34. Luna, F. J., Ukawa, S. E., Wallau, M., Schuchardt, U. **J. Mol. Catal. A** 117 (1997) 405.
35. Ratnasamy, P., Shavan, S. A., Srinivas, P. J. **Catal.** 212 (2002) 39-45.
36. Schuchardt, U., Cardoso, D., Sercheli, R., Pereira, R., Cruz, R. S., Guerreiro, M. C., Mandelli, D., Spinacé, E. V., Pires, E. L. **Appl. Catal. A: Gen** 211 (2001) 1-17.
37. Sato, K., Aoki, M., Noyori, R. **Science** 281 (1998) 1646.
38. Deng, Y., Ma, Z., Wang, K., Cheng, J. **Green Chem.** (1999) 275-276.
39. Shilov, A. E., Shul'Pin, G. B. **Chem. Rev.** 97 (1997) 2879.
40. Arends, I. W. C. E., Sheldon, R. A., Wallau, M., Schuchardt, U. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.** 36 (1997) 1144.
41. Juntgen, H., Jul, H. **Chem. Phys. Carbon** 22 (1990) 145.
42. Auer, E., Freund, A., Piestsh, J., Tracke, T. **Appl. Catal. A (General)** 173 (2) (1998) 259-71.
43. Stevenson, S. A., Dumesic, J. A., Baker, R. T. K., Ruckenstein, E. **Metal-Support Interactions in Catalysis, Sintering and Redispersion.** Van Nostrand. Reinhold, New York, 1987.
44. Satterfield, C. N. **Heterogenous Catalysis in Practice.** McGraw-Hill, New York, 1980.
45. Leon, C. A., Radovic, L. R. **Chemistry and Physics of Carbon**, P. A. Throver. Marcel Dekker, New York, 1994.
46. Ehrburger, P. **Carbon**, 29 (1991) 763-768.
47. Ehrburger, P., Mahajan, O. P., Jr. Walker, P. L. **J. Catal.** 43 (1976) 61.
48. Ehrburger, P., Jr. Walker, P. L. **In Growth and Properties of Metal Clusters** (Edited by J. Bourdon), Elsevier, Amsterdam, 1980.
49. Jenkins, R. G., Jr. Walker, P. L., Linhares-Solano, A., Rodriguez-Reinoso, F., Salinas Martinez, C. **Carbon**, 20 (1982) 185.
50. Dandekar, A., Baker, R. T. K., Vannice, M. A. **J. Catal.** 183 (1999) 131-154.
51. Parton, R. F., Neys, P. E., Jacobs, A., Sosa, R. C., Rouxhet, P. G. **J. Catal.** 164 (1996) 341-346.
52. Albers, P., Burmeister, R., Seibold, K., Prescher, G., Parker, S. F., Ross, D. K. **J. of Catal.** 181 (1999) 145-154.
53. Silva, I. F., Vital, J., Ramos, A.M., Valente, H., Botelho do Rego, A. M., Reis, M. J. **Carbon**, 36 (1998) 1159-1165.
54. Pigamo, A., Besson, M., Blackburn, A., Gallezot, P., Kozynchenko, O., Tennison, S. **Top. Catal.** 13 (2000) 253-257.

55. Jr. Cookson, J.T. **Carbon Adsorption Handbook**. Chapter 7. JTC Ann Arbor Science Publishers, Inc, 1978.
56. Ertl, G., Knozinger, H., Weitkamp, J. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Vol. 1, VCH – A Wiley Company, Weinheim, 1997.
57. Rodrigues-Reinoso, F. **Carbon**, 36 (1998) 159-175.
58. Rodrigues-Reinoso, F., Radovic, L. R. **Chemistry and Physics of Carbon**, V. 25, ed. P. A. Thrower. Marcel Dekker, New York, 1997.
59. **Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, V. A5. Executive Editor: Wolfgang Gerhartz. Weinheim, New York, NY: VHC.
60. Cheremisinoff, P. N., Morresi, A. C. **Carbon Adsorption Handbook**. Chapter 1. Ann Arbor Science Publishers, Inc, 1978.
61. Marsh, H. **Activated Carbon Compendium**. Elsevier Science Ltd., 2001.
62. Secar, S., Golden, T. C., Rao, M. B. **Carbon**, 34 (1) (1996) 1-12.
63. Barret, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. P. **J. Am. Chem. Soc.** 73 (1951) 373-380.
64. Burmeister, R., Despeyroux, B. M., Deller, K., Seibold, K., Albers, P. **Studies in Surface Science and Catalysis**. V. 78, 191, Elsevier Amsterdam, 1993.
65. Dam, H. E., Bekkum, H. **J. of Catal.** 131 (1991) 335-349.
66. Heal, G. R., Mckay, L. L. **Carbon**, 26 (1988) 815-823.
67. **Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. V. A8. Executive Editor: Wolfgang Gerhartz. Weinheim; New York, NY: VCH.
68. Schuchardt, U., Carvalho, W. A., Spinacé, E. V. **Synlett**, (1992) 713-718.
69. Ertl, G., Knozinger, H., Weitkamp, J. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. V 5, 1<sup>st</sup> Edition, Hardcover, VCH – A Wiley Company: Weinheim, 1997.
70. Weissermel, K, Arpe, H-J. **Industrial Organic Chemistry**, 2<sup>nd</sup> Edition, VCH Press, Weinheim, 1993.
71. Moiseev, I. I., Vargaftik, M. V. **Perspectives in Catalysis**, Balckwell Scientific, Oxford, 1992.
72. Kuznetsova, N. I., Kuznetsova, L. I., Kirillova, N. V., Detusheva, L. G., Likhobolov, V. A., Khramov, M. I., Ansel, J-E. **Kinetics and Catalysis**. 46 (2005) 204-216.
73. Spblpwiak, A., Narog, D. Sawyer, D. T. , **J. Mol. Catal.** 159 (2000) 247.
74. Tsuji, J. **Palladium Reagents and Catalysts Innovation in Organic Synthesis**, John Wiley & Sons, New York, 1998.
75. Yokota, T., Sakaguchi, S., Ishii, Y. **J. of the Japan Petroleum Institute**, 46 (1) (2003) 15-27.
76. Lyons, J. E., Martell, A. E., Sawyer, D. T. **Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metal Complexes**, Plenum Press, New York, 1988.
77. Mallat, T., Baiker, A. **Chem. Rev.** 104 (2004) 3037-3058.
78. Okhlopkova, L. B., Lisitsyn, A. S., Likhobolov, V. A., Gurrath, M, Boehm, H. P. **Appl. Catal. A: Gen** 201 (2000) 229-240.
79. Melgo, S. M., Lindner, A., Schuchardt, U. **Appl. Catal. A: Gen.** 273 (2004) 217-221.

80.I. Kirk, R. E., Othmer, D. F., Grayson, M., Eckroth, D. **Encyclopedia of Chemical Technology**. V 7. John Wiley & Sons, Inc, United States of America, 1979.

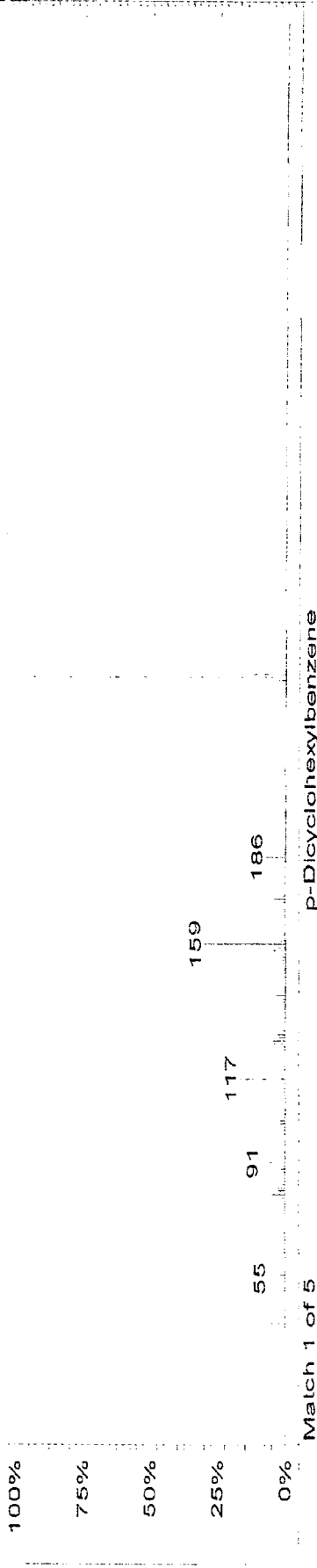
## 7. ANEXOS

Alguns gráficos resultantes das análises de GC-MS e os alguns cromatogramas estão anexos conforme sequência descrita abaixo:

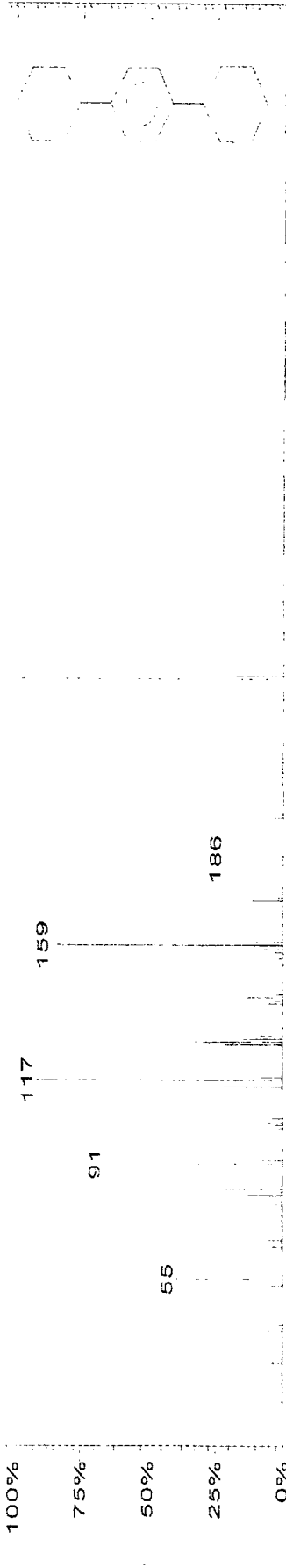
- Identificação do p-dicicloexilbenzeno – GC-MS
- Identificação da bifenila – GC-MS
- Identificação do cicloexilbenzeno – GC-MS
- Identificação do ácido hexanodióico (ácido adípico) – GC-MS (como estér)
- Cromatograma da reação de oxidação com o carvão comercial Alfa 1%
- Cromatograma da reação de oxidação com o carvão comercial Aldrich 5%
- Cromatograma da reação de oxidação com o carvão mineral 2 tratado com ácido clorídrico e impregnado com paládio.

Scan 1239 from c:\saturnws\data\data\_2005\ulf\_schuardt\04\_05\minchin1b.sms  
Entry 91641 from nist98m.lbr Saturn Library

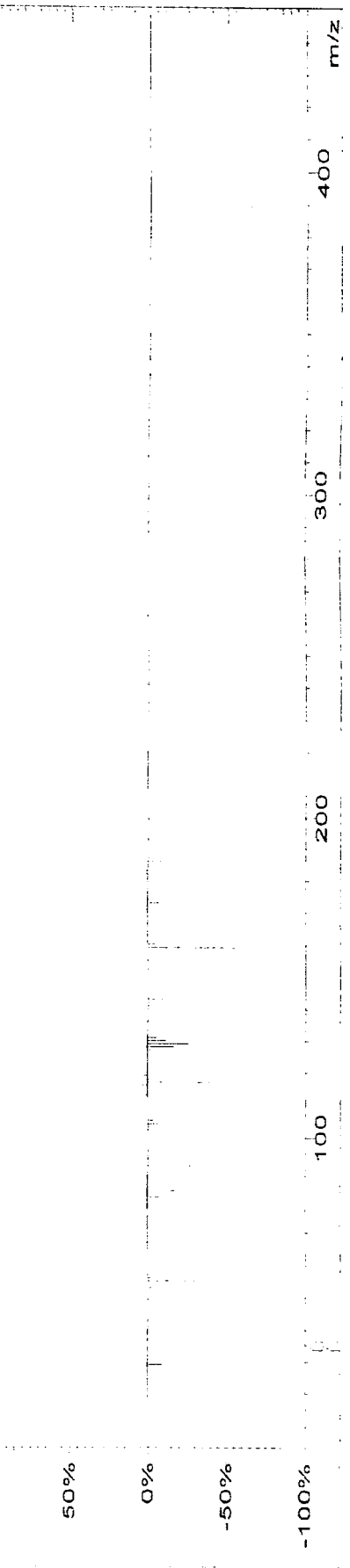
Purity = 784 Fit = 861 Rfit = 805 Average = 817 Ion Range: 4 - 450  
Spect 1  
BP 242 (159637=100%) minchin1b.sms 19.250 min. Scan: 1239 Chan: 1 Ion: 786 us RIC: 613787 EBC



p-Dicyclohexylbenzene  
CAS No. 1087-02-1, C18H26, MW 242

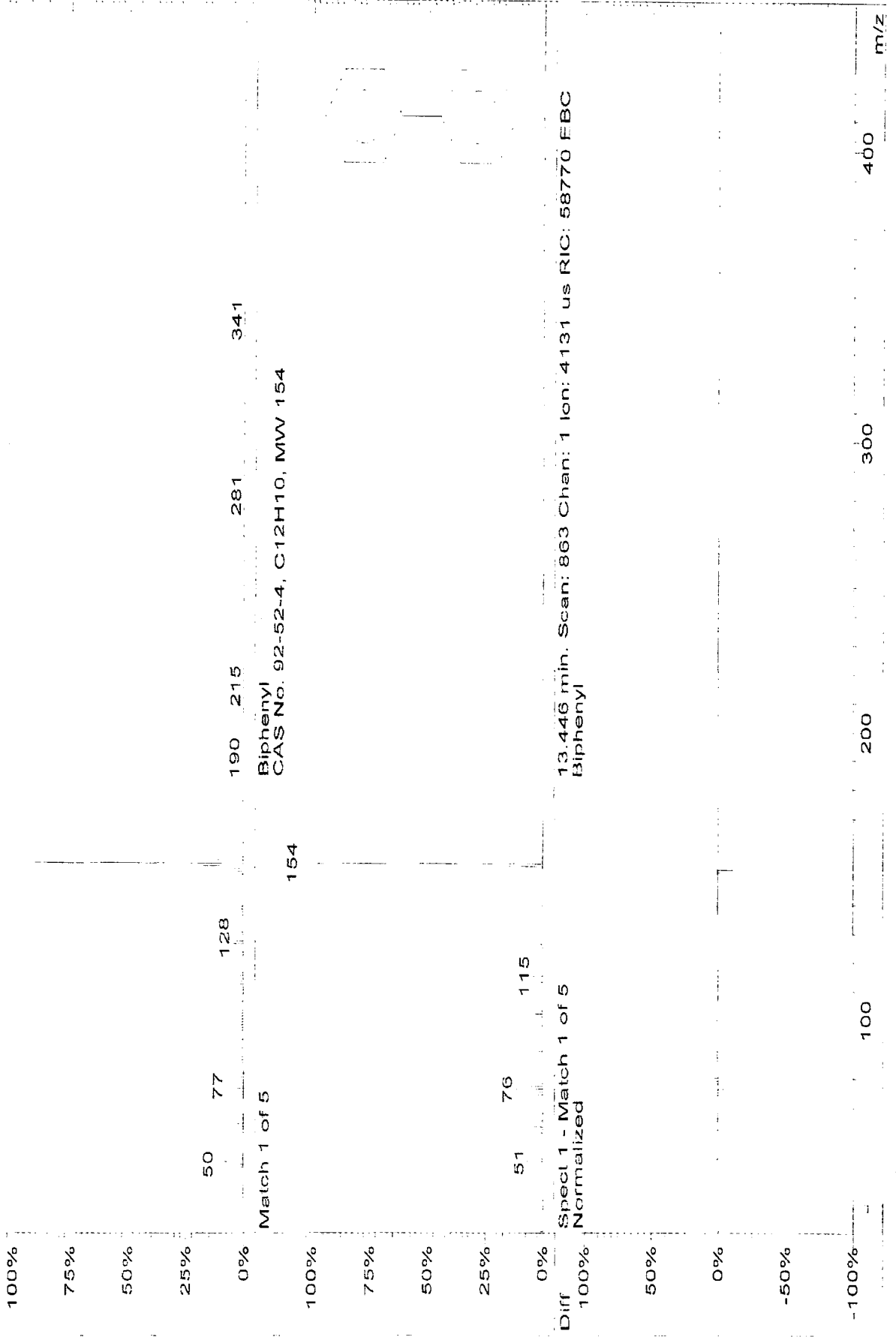


Diff Spect 1 - Match 1 of 5  
100% Normalized  
19.250 min. Scan: 1239 Chan: 1 Ion: 786 us RIC: 613787 EBC  
p-Dicyclohexylbenzene



Scan 863 from c:\saturnws\data\data\_2005\ulf\_schuardt\04\_05\minchin1b.sms  
Entry 15951 from nist98r.lbr Saturn Library

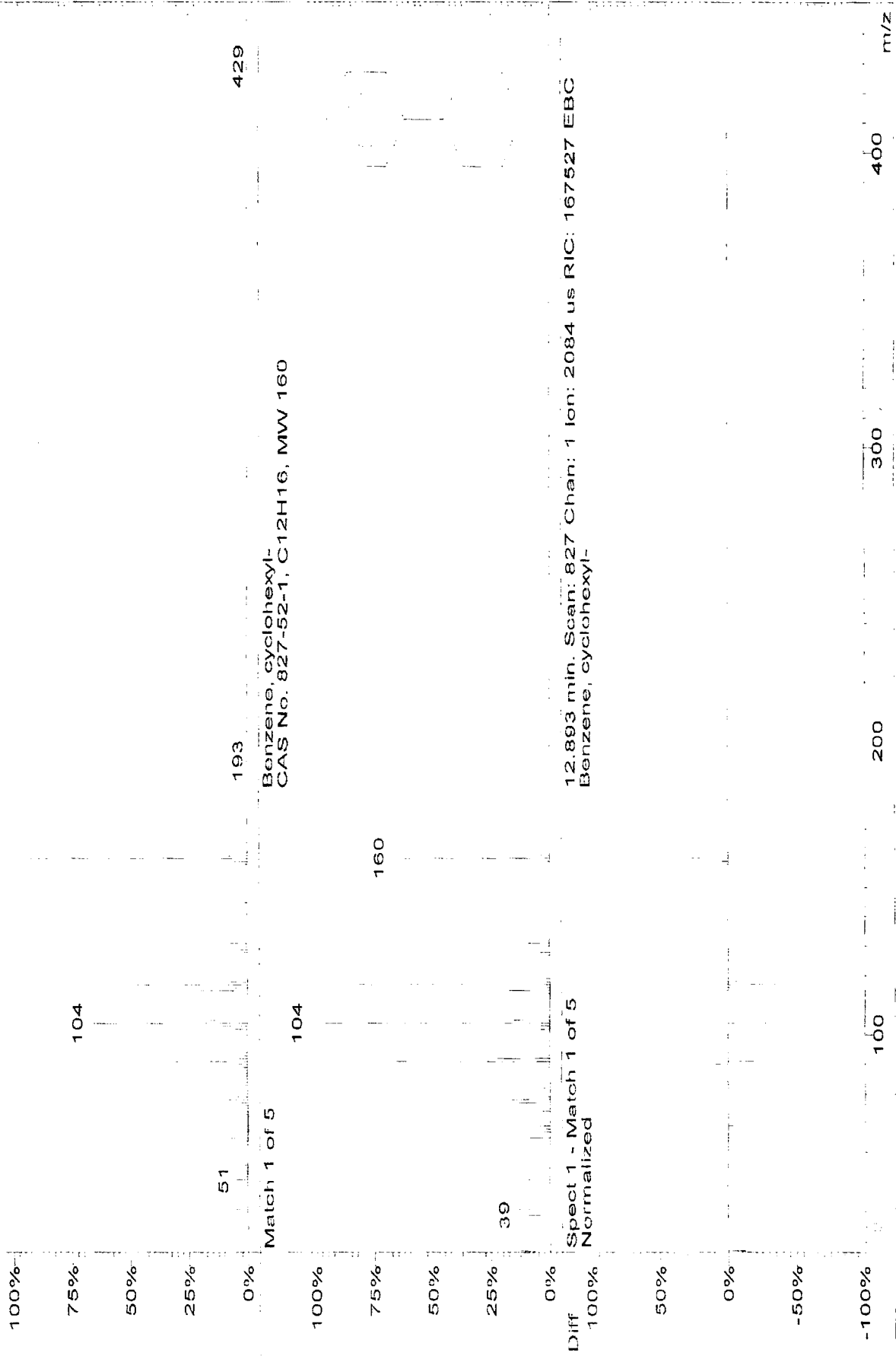
Purity = 909 Fit = 955 RFit = 915 Average = 927 Ion Range: 27 - 450  
Spect 1  
BP 154 (19731=100%) minchin1b.sms 13.446 min. Scan: 863 Chan: 1 Ion: 4131 us RIC: 58770 EBC





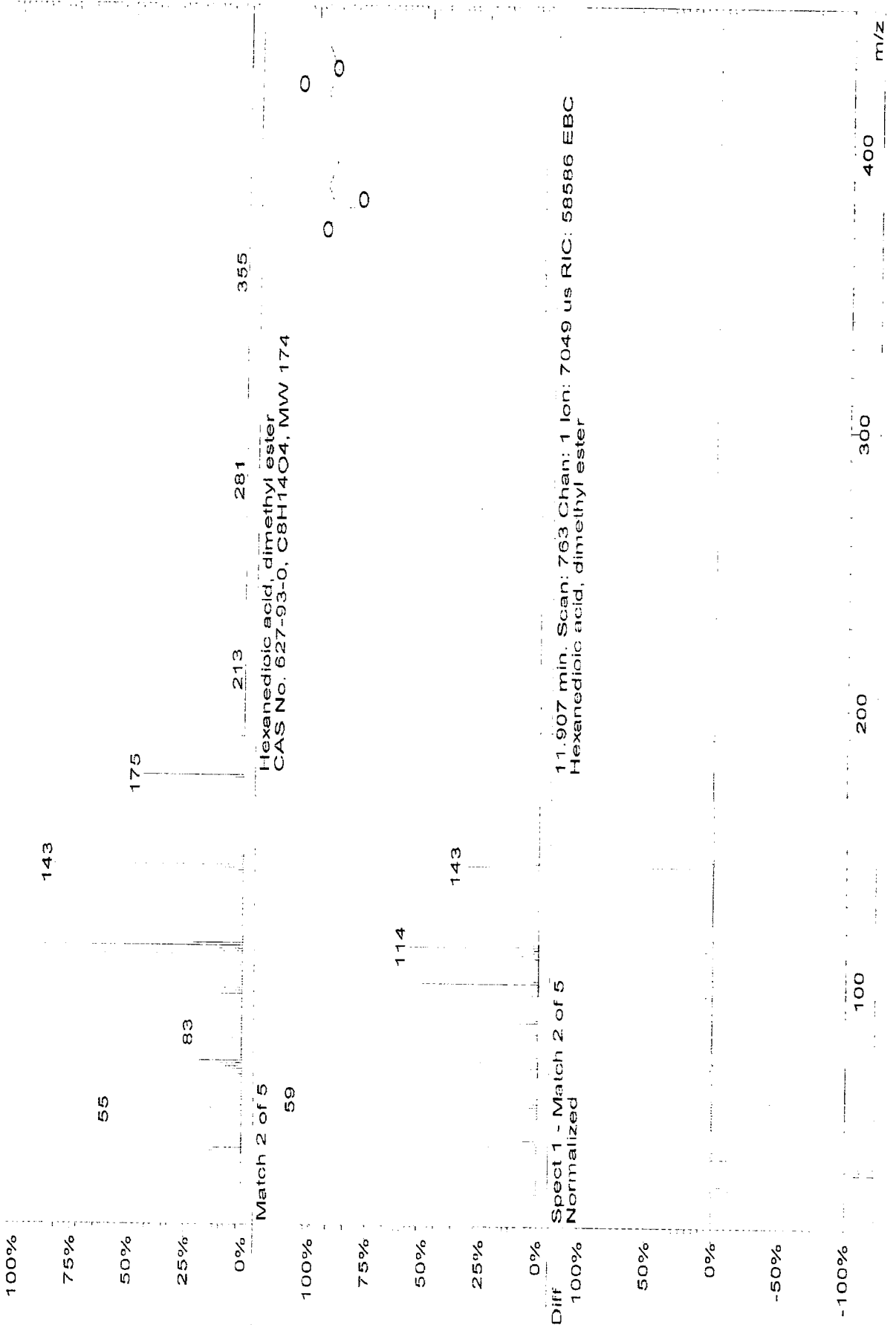
Scan 827 from c:\saturnws\data\data\_2005\ulf\_schuardt\04\_05\minchin1b.sms  
Entry 45032 from nist98m.lbr Saturn Library

Purity = 858 Fit = 909 Rfit = 891 Average = 886 Ion Range: 27 - 450  
Spect 1  
BP 160 (32604=100%) minchin1b.sms 12.893 min. Scan: 827 Chan: 1 Ion: 2084 us RIC: 167527 EBC

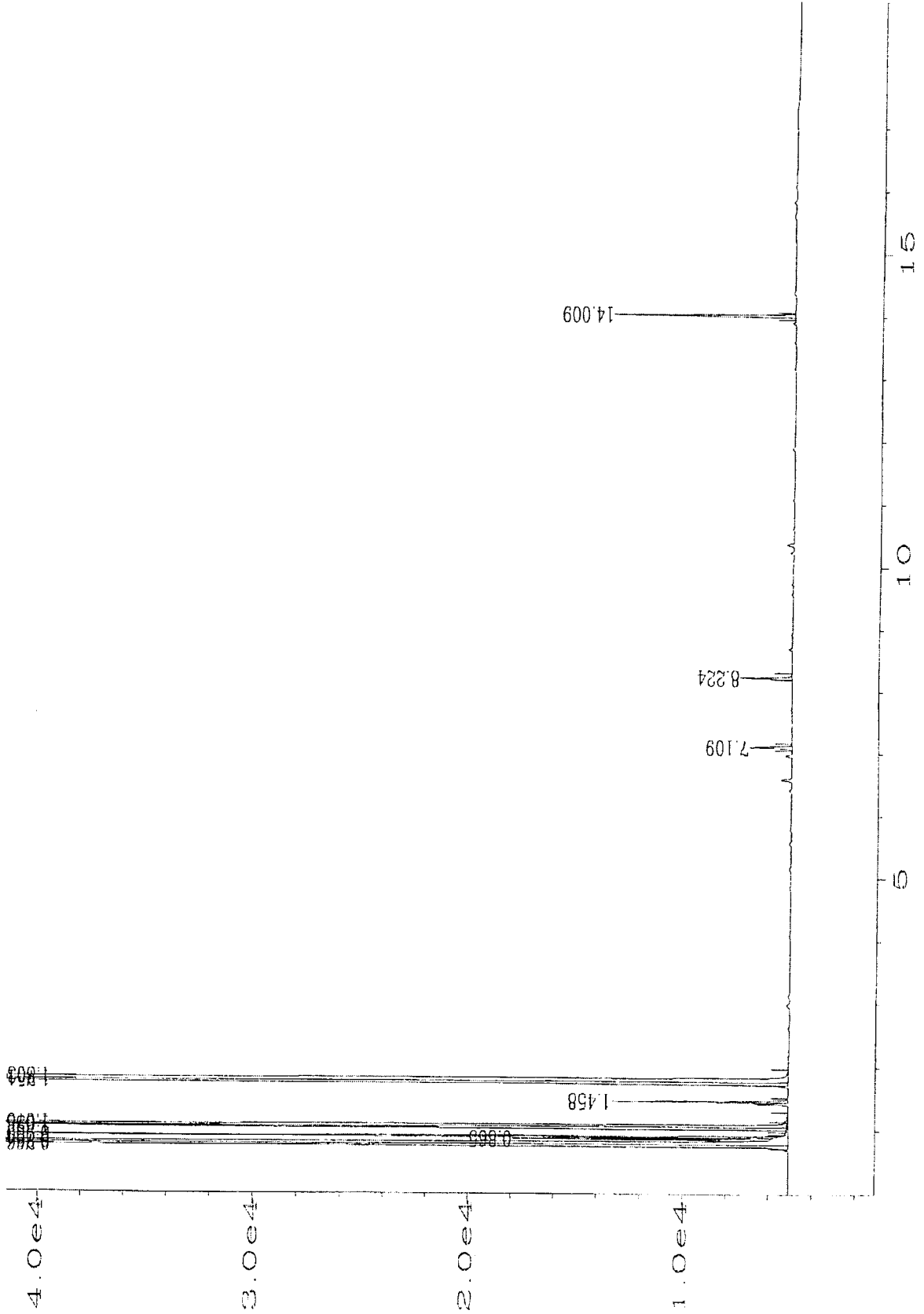


Scan 763 from c:\saturnws\data\data\_2005\ulf\_schuardt\04\_05\minchin1b.sms  
Entry 5378 from nist98r.lbr Saturn Library

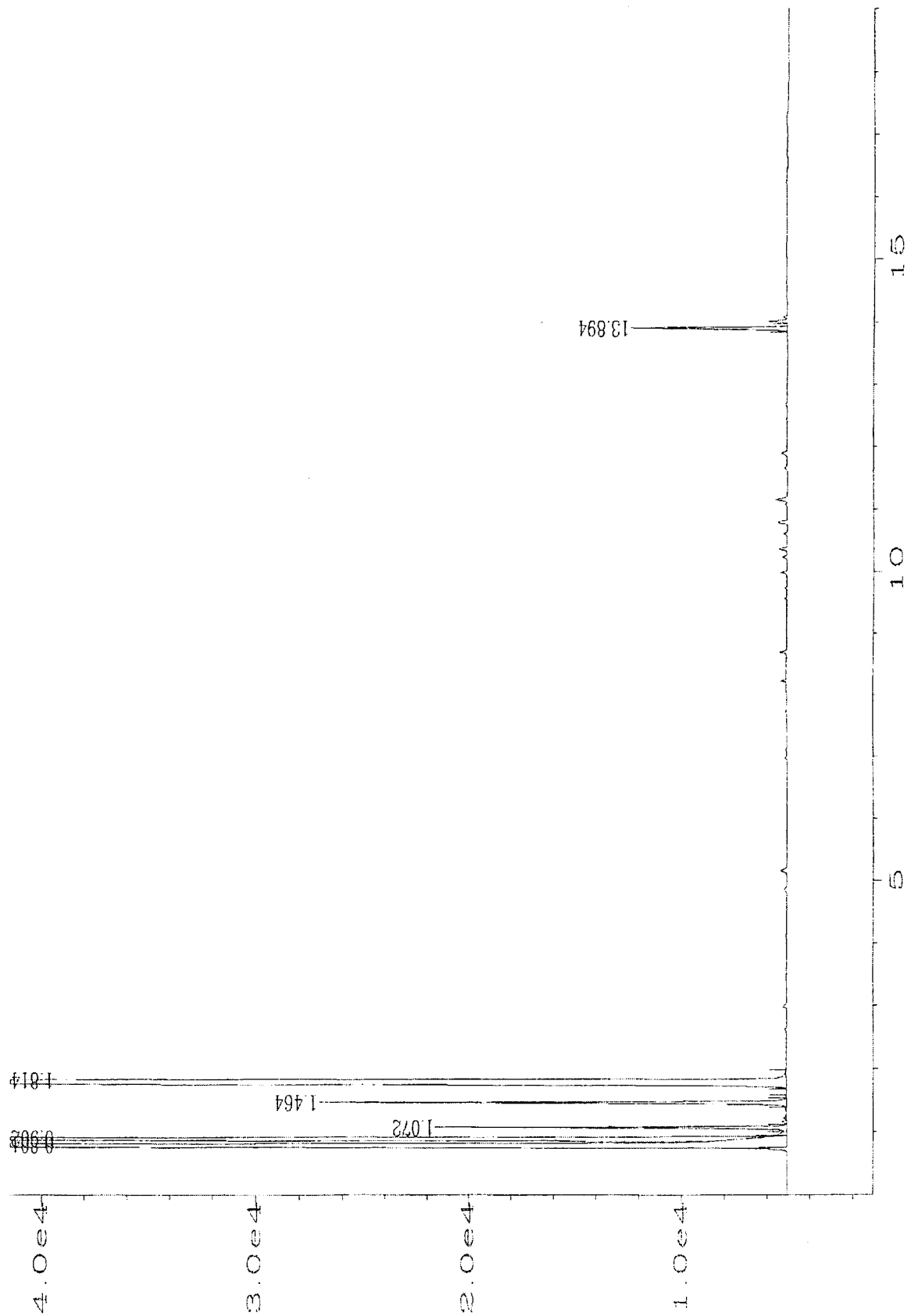
Purity = 677 Fit = 827 RFit = 722 Average = 742 Ion Range: 15 - 450  
Spect 1  
BP 114 (6881=100%) minchin1b.sms 11.907 min. Scan: 763 Chan: 1 Ion: 7049 us RIC: 58586 EBC



C:\HPCHEM\1\DATA\LILIANE2\00000005.D



C:\HPCHEM\1\DATA\LILIANE2\00000006.D



C:\HPCHEM\1\DATA\LILIANE2\00000009.D

