**OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO A CICLOEXANOL E CICLOEXANONA COM CATALISADORES DE COBRE-NÍQUEL (CuNi)**

**Mateus Vidal Dias1,2,\*; Fabio Barboza Passos1,\*; Alexandre Barros Gaspar2,\***

*1Universidade Federal Fluminense – Escola de Engenharia – laboratório RECAT, bloco E, sala 231; Rua Passo da Pátria, 156, Boa Viagem, Niterói – RJ.*

*2Instituto Nacional de Tecnologia – INT, laboratório LACAT, Divisão DICAP; Av. Venezuela, 82, sala 518, Saúde, Rio de Janeiro – RJ.*

*\*mateusdias2506@gmail.com; fabiopassos@id.uff.br; alexandre.gaspar@int.gov.br*

Resumo/Abstract

RESUMO – O foco deste trabalho consistiu em efetuar a reação de oxidação do cicloexano à mistura cicloexanol-cicloexanona, com ênfase em catalisadores bimetálicos de cobre-níquel, que são encontrados em abundância e possuem baixo custo.Catalisadores de CuNi suportados em SiO2, carvão ativado, Al2O3, TiO2 e SiO2-Al2O3 foram sintetizados, sendo que o CuNi/Siral foi o que apresentou maior conversão e também maior rendimento. Esse resultado foi explicado por uma maior dispersão do cobre na superfície, maior influência do níquel na interação cobre-níquel e maior acidez em comparação com os outros catalisadores utilizados neste estudo.

*Palavras-chave: oxidação do cicloexano, cicloexanol-cicloexanona, cobre, níquel, suportes.*

ABSTRACT – The focus of this work was consisted in perform the reaction of cyclohexane oxidation to the cyclohexanol-cyclohexanone mixture, which emphasis in copper-nickel bimetallic catalysts, which are low cost and abundant metals.Thus, CuNi catalysts supported in SiO2, activated carbon, Al2O3, TiO2 and SiO2-Al2O3 were synthetized, and CuNi/Siral presented a higher conversion and greater yield. This result was explained by higher copper dispersion on the surface, major nickel influence on copper-nickel interaction and highest acidity in comparison with other catalysts utilized in this study.

*Keywords: cyclohexane oxidation, cyclohexanol-cyclohexanone, copper, nickel, supports.*

## Introdução

A mistura “*KA-oil*” é formada por cicloexanol e cicloexanona, os quais são álcool e cetona derivados do cicloexano. Esta mistura é utilizada, principalmente, na rota para a produção do ácido adípico, a partir da oxidação do cicloexano. Em escala industrial, esta oxidação é efetuada em temperaturas entre 150 e 160 °C e em pressões de O2 (agente oxidante) que se encontram entre 10 e 20 atm (1). Na indústria, o processo pode ser realizado em batelada, porém a opção preferencial é pelo fluxo contínuo. Geralmente, os catalisadores utilizados nestas condições são homogêneos, com sais de manganês, cromo ou cobalto sendo os mais comuns. Contudo, o rendimento é limitado a 5% para inibir a superoxidação dos produtos desejados (2). Além disso, o uso de catalisadores homogêneos proporciona um custo adicional para separação de catalisadores e produtos da reação.

Ao se comparar metais utilizados como catalisadores, os metais mais ativos para essa reação podem apresentar um custo mais elevado.

Recentemente, houve a elaboração de uma proposta na literatura (3) que consistia em efetuar a oxidação do cicloexano através do auxílio de catalisadores bimetálicos de cobre e níquel suportados em alumina (CuNi/Al2O3), sílica (CuNi/SiO2) e magnésia (CuNi/MgO). A reação ocorreu em um balão de vidro, durante 1 hora, a pressão atmosférica e temperatura de 70 °C. A mistura reacional foi composta por 10 mL de acetonitrila (solvente), 0,1 g do catalisador, 1 mL (0,78 g) de cicloexano e 1 mL de H2O2 30% como agente oxidante. Neste trabalho, os catalisadores foram sintetizados de modo que o teor total de fase metálica fosse igual a 25% (em massa), sendo possível realizar um estudo onde os teores individuais de cobre e níquel fossem variados. Além disso, não houve uma etapa de redução dos catalisadores, uma vez que eles foram utilizados na reação após calcinação. O catalisador com teores iguais de cobre e níquel (25Cu50Ni50/Al2O3) foi o mais efetivo, com 8,5% de conversão. Os principais produtos secundários formados nesta reação foram a 2-cicloexen-1-ona, o 1,2-cicloexanodiol e o óxido de cicloexeno. Além disto, foram realizados estudos sobre o rendimento e a seletividade dos catalisadores, onde foi constatado que os maiores valores de seletividade para a mistura cicloexanol-cicloexanona foram encontrados nas configurações com maiores teores de cobre, sendo eles próximos dos 100%. Além disso, a cicloexanona foi o produto com maior quantidade formada ao fim da reação de oxidação.

A proposta do presente trabalho consistiu em sintetizar e caracterizar catalisadores bimetálicos, formados por cobre (Cu) e níquel (Ni), os quais possuem menor custo e maior abundância. Os suportes para os catalisadores foram todos comerciais, sendo eles: alumina puralox (γ- Al**2**O3), sílica (SiO**2**), Siral 40 (SiO**2**-Al**2**O3 com 40% de sílica), titânia (TiO**2**) e carvão ativado (CA). Os catalisadores foram avaliados na oxidação do cicloexano.

## Experimental

*1. Materiais e Métodos*

*1.1 – Preparação das amostras*

Os metais utilizados nos catalisadores foram cobre (Cu) e níquel (Ni). Foram empregados nitrato de cobre tri-hidratado (Cu(NO3)2.3H2O), Sigma-Aldrich, e nitrato de níquel hexa-hidratado (Ni(NO3)2.6H2O), Sigma-Aldrich, como precursores.

Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida em rotaevaporador. Os nitratos foram pesados (13,69 g do Cu(NO3)2.3H2O e 2,48 g do Ni(NO3)2.6H2O, com o objetivo de se chegar a 25% de fase ativa, com razão Cu/Ni = 7,2) e então solubilizados em um béquer com 300 mL de água destilada, sem ajuste de pH. Em seguida, adicionaram-se 5,9 g do suporte e, após agitação (até a total solubilização dos precursores e do suporte), a solução foi transferida para um balão de fundo redondo, o qual foi conectado a um rotaevaporador, onde foi aquecida até a temperatura de 80 °C e passou por um processo de secagem a vácuo, durante 1 hora. Após essa etapa, o precipitado foi filtrado e levado à estufa para secagem a 120 °C durante 16 horas e, por fim, passou pela etapa de tratamento térmico por meio de calcinação em mufla (com exceção do catalisador suportado em carvão ativado, que foi tratado num calcinador com N2), a 400 °C, com taxa de aquecimento igual a 10 °C/min e manutenção da temperatura máxima por 4 horas.

*1.2 – Caracterização dos catalisadores*

Os catalisadores e suportes foram analisados, quanto à textura, num equipamento ASAP 2020, da Micromeritics, onde as áreas específicas foram obtidas pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) e o volume de poros, pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

A espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX) foi realizada num equipamento EDX-720 da SHIMADZU, contendo tubo gerador de raios-X de ródio (Rh), com tensão igual a 50 kV e corrente igual a 38 μA, com 10 nm para o colimador e janela de berílio (Be).

A difração de raios-X dos catalisadores foi realizada num difractômetro Rigaku Miniflex II, com radiação CuKα (λ = 1,540 Å), onde a análise foi efetuada entre os ângulos de 10° e 80° (região de 2θ), com passo de 0,05° e tempo de 2 s por passo.

A redução a temperatura programada (TPR) foi obtida num equipamento AutoChem II 2920 V3.05 da Micromeritics, que apresenta um detector de condutividade térmico (TCD). Nesta análise, aproximadamente 300 mg de amostra calcinada foram colocados num reator tubular em U, o qual foi inserido no equipamento.

A dessorção à temperatura programada de amônia (TPD-NH3) foi usada para determinar a acidez das amostras. O equipamento empregado foi o mesmo AutoChem II mencionado no item anterior. Para efetuar esta análise, por volta de 300 mg de amostra calcinada foram colocados num reator tubular em U, o qual foi inserido no equipamento.

A desidrogenação de cicloexano foi realizada numa unidade de avaliação de catalisadores com um cromatógrafo Agilent modelo 6850, com coluna NST-100. Foram empregados os catalisadores reduzidos a 500oC com H2 puro e passivados com ar e banho de N2 líquido e gelo. As amostras foram reduzidas com H2 puro na unidade a 250ºC, mesma temperatura da reação. As taxas de reação foram calculadas considerando reator diferencial.

*2 – Oxidação do cicloexano*

A reação foi realizada em fase líquida num balão de vidro de fundo redondo conectado a um sistema com refluxo, à pressão atmosférica. Este sistema era composto por um condensador com refluxo, o qual estava conectado a um banho ultratermostático. Enquanto isso, o balão estava dentro de um pequeno forno, sobre uma placa de agitação magnética. Para medir a temperatura, dois termopares foram utilizados um dentro do forno e outro dentro do balão.

Para esta reação, foram utilizados: 1 mL de cicloexano como reagente principal; 1 mL de peróxido de hidrogênio (H2O2) como agente oxidante; 10 mL de acetonitrila como solvente e 200 mg de catalisador calcinado. Todos os compostos supracitados foram transferidos para o balão, que por sua vez foi conectado ao sistema com refluxo mencionado anteriormente. A solução foi aquecida até 70 °C e então, a agitação magnética foi acionada, sendo este instante definido como o ponto zero da reação, a qual ocorreu por 2 horas. Ao fim deste tempo, a agitação foi desligada, e uma alíquota foi retirada da solução reacional para ser analisada num cromatógrafo, sendo antes, filtrada (unidade filtrante Millex – volume de poros de 0,22 µm). O equipamento utilizado para análise dos produtos foi um cromatógrafo a gás Agilent 7890A GC System com detector de ionização de chama (FID), com coluna do tipo HP-5MS, e espectrômetro de massas acoplado. Curvas de calibração do cicloexano e dos principais produtos foram realizadas visando à quantificação dos reagentes presentes no meio reacional. Também foi efetuada uma reação em branco (sem catalisador) para confirmar a necessidade da utilização de catalisadores na oxidação do cicloexano. Após a análise dos resultados, o catalisador com melhor desempenho passou por outros testes catalíticos, os quais foram:

• Reuso do catalisador para uma nova reação de 2 horas, onde o catalisador foi filtrado e levado à estufa para secagem antes da reação de reuso;

• Teste reacional com a utilização de maior quantidade de agente oxidante (2 mL de H2O2), com a manutenção das demais quantidades dos componentes e condições reacionais;

• Teste reacional empregando-se maior tempo de reação (4 horas), com a manutenção das quantidades dos componentes e demais condições reacionais.

## Resultados e Discussão

*1 – Caracterização dos catalisadores*

O objetivo foi sintetizar catalisadores bimetálicos com 25% de fase ativa, sendo 22,0% Cu e 3,0% Ni, com razão Cu/Ni igual a 7,2 (4). Através desta análise, foi possível obter os teores de Cu e Ni em cada catalisador sintetizado. Estes resultados são apresentados na tabela 1.

**Tabela 1.** Teores metálicos dos catalisadores

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Catalisador | Cu (%) | Ni (%) | Cu+Ni (%) | Razão Cu/Ni |
| CuNi/Al2O3 | 24,3 | 0,9 | 25,2 | 28,3 |
| CuNi/SiO2 | 18,8 | 3,0 | 21,8 | 6,3 |
| CuNi/Siral | 16,1 | 1,4 | 17,5 | 11,8 |
| CuNi/TiO2 | 2,9 | 0,4 | 3,3 | 7,9 |
| CuNi/CA | 7,6 | 0,9 | 8,5 | 8,9 |

Ao analisar-se a tabela acima, observa-se que os teores de fase ativa (Cu+Ni) dos três primeiros catalisadores apresentaram valores próximos de 25%, porém isto não se repetiu nos catalisadores suportados em TiO2 e em carvão ativado, onde as porcentagens de fase ativa presente foram significativamente mais baixas. Uma das possíveis razões para isto ter ocorrido foi a perda de metal em solução a partir do método de impregnação úmida, na etapa de filtração após o tempo mantido no rotaevaporador. Os suportes TiO2 e carvão ativado são compostos nos quais a capacidade de adsorção é influenciada pelo pH da solução. Segundo a literatura, o pH ideal para a obtenção da capacidade máxima de adsorção pelo TiO2 é igual a 10 (5), enquanto para o carvão ativado, o pH ideal é igual a 8 (6). Uma vez que o preparo dos catalisadores acima não previu ajuste de pH da solução, a falta desta etapa contribuiu para que a quantidade de fase ativa impregnada em TiO2 e carvão ativado fosse significativamente mais baixa em relação aos outros suportes. Contudo, estes catalisadores também seguiram para as demais técnicas de caracterização e para o teste catalítico na reação principal.

A tabela 2 mostra os resultados de área específica (BET) e volume de poros (BJH) obtidos através da análise textural dos catalisadores empregados neste trabalho, por meio da fisissorção de N2. Os resultados dos suportes são apresentados entre parênteses.

Pode-se perceber que, na maioria dos pares catalisador-suporte analisados, a área específica diminuiu ao se impregnar o catalisador no suporte. Este decréscimo pode ser explicado pelo bloqueio parcial nos mesoporos do suporte pela fase ativa do catalisador, como foi observado por Yadav *et al*. (3).

**Tabela 2.** Área específica e volume de poros das amostras.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Catalisador | Área (m2/g) | VP (cm3/g) |
| CuNi/Al2O3 | 191 (177) | 0,489 (0,475) |
| CuNi/SiO2 | 306 (342) | 1,173 (1,251) |
| CuNi/Siral | 348 (431) | 1,008 (1,593) |
| CuNi/TiO2 | 45 (49) | 0,360 (0,173) |
| CuNi/CA | 1277 (1311) | 0,717 (0,777) |

A figura 1 mostra os difratogramas nas faixas de 10 a 30° dos catalisadores sintetizados neste estudo. Para os catalisadores de cobre e níquel suportados em Al2O3, SiO**2**, TiO2 e carvão ativado, percebe-se a ocorrência de picos em 2θ = 14,4°, 17,3° e 25,9°, posições que remetem à presença da fase cristalina do óxido de cobre cúbico (Cu2O) nos planos (110), (111) e (220), respectivamente (JCPDS 34-1354) (7).



**Figura 1.** Difratogramas dos catalisadores entre 10 e 30°

Não houve formação de picos no catalisador suportado em Siral, o que pode caracterizar a amorficidade da amostra. Outra possível explicação para a não formação de picos seria um tamanho muito pequeno dos cristalitos de Cu2O nesta amostra, sendo menor que o mínimo detectável pela técnica, o que também caracteriza uma maior dispersão da fase ativa na superfície do suporte, em comparação com os demais catalisadores analisados.

A tabela 3 mostra os dados obtidos em relação ao consumo de H2 e ao grau de redução para cada catalisador nesta caracterização. Além disso, a figura 2 mostra os perfis das curvas de TPR.

**Tabela 3.** Resultados de TPR, TPD-NH3 e desidrogenação de cicloexano para os catalisadores.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Catalisador | TPR | | TPD-NH3 | | | (-rCH)4 |
| C1 | GR2 | FR3 | M3 | FO3 |
| CuNi/Al2O3 | 596 | 89,1 | 25,5 | 90,9 | 44,5 | 165,6 |
| CuNi/SiO2 | 525 | 73,0 | 17,2 | - | 6,3 | 20,0 |
| CuNi/Siral | 380 | 75,7 | 27,0 | 211,4 | 214,0 | 2,6 |
| CuNi/TiO2 | 167 | 63,2 | 84,7 | 118,6 | 44,1 | 400,0 |
| CuNi/CA | 136 | 100 | - | - | - |  |

1Consumo (C) (μmol H2/g cat), 2Grau de redução (GR) (%), 3Sítios ácidos (FR) Fracos, (M) Médios, (FO) Fortes (µmol/g), 4Taxa inicial da desidrogenação do cicloexano (-rCH) (mmolsCH/gNi. h).

Os perfis de TPR apresentaram duas regiões de consumo de H2, acima e abaixo de 450/500 oC. A variação nas temperaturas dos picos de redução na região abaixo de 450/500 oC pode ser explicada pela interação entre o cobre e o níquel presentes nas amostras. Os cátions do cobre (Cu2+ e Cu+) possuem maior potencial de redução quando comparados com o níquel (Ni2+), o que leva ao maior favorecimento da redução dos mesmos em temperaturas mais baixas. Shen e Lua (10) observaram um pico de redução do NiO mássico obtido a 377 °C, também inferior aos 500 °C. Além disso, também foi analisada uma amostra com proporções equimolares de CuO e NiO, onde os picos de redução se situaram em 235 °C e 345 °C, respectivamente.

De posse destes resultados, conclui-se que a maior influência do cobre na interação Cu-Ni proporciona um decréscimo na temperatura do pico de redução, enquanto o níquel é responsável pelo oposto. Além disso, a redução do cobre ocorre primeiro, em temperaturas mais baixas em relação ao níquel.

No CuNi/Al2O3, observa-se um único pico de redução, a 290 °C, correspondente à redução do Cu2O para a formação do cobre metálico, como também foi observado na literatura (3). O perfil de redução do CuNi/SiO2 apresenta dois picos bem próximos, nas temperaturas de 235 e 272 °C. Esses dois picos podem corresponder à redução do cobre do CuO passando pelo Cu2O antes da formação do cobre metálico (Cu0). Ao se observar o perfil de redução do CuNi/TiO2, é possível visualizar três picos. Os dois primeiros (166 e 208 °C) respondem pela redução do CuO a Cu0, enquanto o terceiro pico (398 °C) é o responsável pela redução do NiO até Ni0.

Portanto, dentre os catalisadores sintetizados neste trabalho, o CuNi/Siral é aquele que possui a maior influência do níquel na interação entre os metais presentes na superfície da amostra. Por outro lado, a predominância do cobre é maior no CuNi/TiO2, o qual apresentou a menor temperatura para o pico de redução (166 °C).

A figura 2 mostra um segundo pico para dois catalisadores (685 °C para o CuNi/Siral e 637 °C para o CuNi/CA). Para o catalisador CuNi/C ativado, o pico pode ser relacionado ao suporte, uma vez que a passagem da corrente gasosa de H2 favorece a formação de metano (CH4). No caso do catalisador CuNi/Siral, o segundo pico pode corresponder à redução do NiAl2O4 (8, 9).



**Figura 2.** Perfis das curvas de TPR dos catalisadores analisados.

O TPD-NH3 foi utilizado para determinar a acidez das amostras. Além disso, os sítios ácidos foram divididos em ácidos fracos (100-250 °C), médios ou moderados (250- 400 °C) e fortes (400-500 °C). A tabela 3 mostra os resultados desta análise.

O catalisador responsável pela maior adsorção foi o CuNi/Siral. O catalisador CuNi/CA, não apresentou picos na concentração de amônia detectada no TCD, fenômeno também reportado na literatura (11 e 12). Em trabalho anterior deste grupo de pesquisa (13), os resultados foram de 140, 670 e 40 µmols/g em sítios ácidos fracos, médios e fortes, respectivamente, para o mesmo carvão ativado Alphacarbo G830 Super.

A tabela 3 ainda apresenta as atividades na desidrogenação de cicloexano. Os catalisadores suportados em Al2O3 e TiO2 foram os que apresentaram os maiores valores de taxa de reação considerando apenas o níquel presente na amostra. Conforme a literatura, esta taxa é diretamente proporcional à dispersão da fase ativa na superfície da amostra, o que leva à conclusão de que o catalisador CuNi/TiO2 foi o que apresentou maior dispersão do Ni em suas superfícies.

*2 – Oxidação do cicloexano*

A oxidação do cicloexano resultou na formação de cicloexanol (ol) e cicloexanona (ona), também houve formação de produtos secundários (ou subprodutos), onde os principais foram o óxido de cicloexeno (oc) e o 1,2-cicloexanodiol (diol), também observados na literatura (3). A tabela 4 mostra resultados de seletividade ao produto de interesse, assim como o rendimento, taxa de reação volumétrica e TOF estimados para cada catalisador.

A partir da análise dos resultados, algumas observações puderam ser feitas:

• Comparando-se os catalisadores suportados em Al2O3, o da literatura (3) apresentou resultados ligeiramente melhores de conversão e seletividade para os produtos desejados;

**Tabela 4.** Resultados de oxidação do cicloexano (tempo de reação = 2 h, T = 70 °C).

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Catalisador | X  (%) | Sona  (%) | Sol  (%) | Soc  (%) | Sdiol  (%) | Soutros  (%) | Sona+ol  (%) | Yona+ol  (%) | -rCH,v2 | TOF  (h-1) |
| CuNi/Al2O3(3) | 5,0 | 60,0 | 40,0 | \*n.i. | \*n.i. | 0,0 | 100,0 | 5,0 | 1n.i. | 1n.i. |
| CuNi/Al2O3 | 4,2 | 64,2 | 20,7 | 6,0 | 8,4 | 0,7 | 84,9 | 3,6 | 21,45 | 1,62 |
| CuNi/SiO2 | 3,0 | 30,7 | 15,9 | 34,6 | 18,8 | 0,0 | 46,6 | 1,4 | 15,23 | 1,32 |
| CuNi/Siral | 7,0 | 34,3 | 19,0 | 30,0 | 17,7 | 0,0 | 53,3 | 3,7 | 36,29 | 3,93 |
| CuNi/TiO2 | 1,1 | 59,4 | 28,2 | 8,7 | 3,7 | 0,0 | 87,6 | 1,0 | 5,53 | 3,16 |
| CuNi/CA | 1,2 | 35,6 | 64,4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 | 1,2 | 6,04 | 3,36 |

\*,1n.i. = não informado, 2mmol/L.h.

• Com exceção da reação com o catalisador CuNi/C ativ., houve formação de óxido de cicloexeno e 1,2-cicloexanodiol como subprodutos em todas as reações com os demais catalisadores;

• O CuNi/Siral foi o catalisador que apresentou maior conversão do substrato (7,0%), taxa de reação e TOF, sendo que ele também foi o catalisador mais ácido, de acordo com as análises de TPD-NH3. A dispersão do níquel neste catalisador é ruim, como mostrado pelos resultados da desidrogenação do cicloexano. Por outro lado, o cobre é bem disperso neste catalisador, como mostrado pela ausência de raias no DRX, e a influência do níquel na interação cobre-níquel da fase ativa é maior em relação aos outros catalisadores, como verificado nas temperaturas de redução obtidas no TPR-H2;

• Por outro lado, observa-se que os catalisadores com maiores proporções de sítios com acidez mais forte levaram aos maiores valores de conversão, o que indica que a acidez também é um fator influenciador da reação, explicando também os menores valores de conversão e seletividade para o CuNi/SiO**2**, quando comparado com o

CuNi/Al2O3 e o CuNi/Siral, que adsorveram maiores quantidades de amônia no TPD-NH3;

• Dentre os produtos desejados, a cicloexanona foi o produto predominante em todas as reações, com exceção daquela que envolveu o carvão ativado como catalisador (que foi, inclusive, a única que não apresentou formação de subprodutos, ou seja, a seletividade em relação à mistura “*KA-oil*” foi de 100%). Portanto, a tendência mostrada pelos resultados da literatura foi mantida;

• Apesar de a seletividade do CuNi/Siral (53,3%) não ter sido a maior, o rendimento total do produto desejado foi o maior (3,7%) graças à maior conversão em relação às reações com os demais catalisadores. Logo, este foi escolhido como o melhor catalisador para a oxidação de cicloexano a cicloexanol e cicloexanona, nas condições empregadas neste trabalho.

Além disso, também foi efetuada a reação em branco (sem catalisador), na qual a conversão foi de apenas 0,06%. Outros testes catalíticos foram realizados com variação das condições reacionais de reuso, agente oxidante e tempo da reação e os resultados estão elencados na tabela 5.

**Tabela 5.** Resultados dos testes complementares de oxidação do cicloexeno, T = 70 °C

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| CuNi/Siral | X  (%) | Sona  (%) | Sol  (%) | Soc  (%) | Sdiol  (%) | Sol+ona  (%) | Sona+ol  (%) | Yona+ol  (%) | -rCH,v (mmol/L.h) | TOF  (h-1) |
| Principal | 7,0 | 34,3 | 19,0 | 30,0 | 17,7 | 53,3 | 53,3 | 3,7 | 36,29 | 3,93 |
| Reuso | 6,6 | 40,8 | 15,6 | 26,7 | 16,8 | 56,4 | 56,4 | 3,7 | 34,14 | 3,69 |
| H2O2 (2 mL) | 21,8 | 16,2 | 9,4 | 64,0 | 10,4 | 25,6 | 25,6 | 5,6 | 122,95 | 14,41 |
| Tempo (4 h) | 15,0 | 25,4 | 19,2 | 23,6 | 21,8 | 54,6 | 54,6 | 8,2 | 40,63 | 4,40 |

No reuso, o catalisador CuNi/Siral apresentou 6,6% de conversão do substrato e seletividade dividida em: 15,6% para o cicloexanol, 40,8% para a cicloexanona, 26,7% para o óxido de cicloexeno e 16,8% para o 1,2-cicloexanodiol. Portanto, a seletividade obtida para a mistura “*KA-oil*” foi igual a 56,4%, e o rendimento da reação para a formação destes produtos, igual a 3,7%. Assim, não houve mudança significativa nos valores de conversão e seletividade em relação à amostra fresca, o que indica que não houve perda de fase ativa do catalisador (Cu e Ni) durante a reação.

A Tabela 5 também apresenta o estudo da variação da quantidade de agente oxidante. Nesta configuração, 2 mL de H2O2 foram adicionados, em vez de 1 mL na reação original. Após 2 horas, foram obtidos 21,8% de conversão do cicloexano. Enquanto isso, a seletividade foi dividida em: 9,4% para o cicloexanol, 16,2% para a cicloexanona, 64,0% para o óxido de cicloexeno e 10,4% para o 1,2-cicloexanodiol. Desta forma, a seletividade obtida para a mistura álcool-cetona foi igual a 25,6%, o que gerou um rendimento total de 5,6% para a formação dos produtos desejados. Assim, a adição de maior quantidade de agente oxidante provocou maior efetividade na reação de oxidação do cicloexano, mostrada pela atividade TOF mais que triplicada em relação à reação original. Esta alteração favoreceu a formação do óxido de cicloexeno como produto predominante (30,0 para 64,0%). Em contrapartida, houve uma queda significativa na seletividade dos produtos desejados, para um valor abaixo da metade do gerado na primeira reação (53,3%). Houve um aumento no rendimento total para a mistura “*KA-oil*”, o qual, porém, não acompanhou o crescimento da conversão devido ao impacto causado pela queda na seletividade.

A avaliação final foi de promover a reação por um período de tempo maior, de 4 horas, com todas as demais condições sendo mantidas. Após este tempo, obteve-se 15,0% de conversão do substrato, enquanto a seletividade foi dividida em: 19,2% para o cicloexanol, 35,4% para a cicloexanona, 23,6% para o óxido de cicloexeno e 21,8% para o 1,2-cicloexanodiol. Portanto, a seletividade para a mistura desejada foi igual a 54,6%, valor semelhante ao da reação original. Houve um ligeiro aumento na taxa de reação (36,29 para 40,63 mmol/L.h) e TOF (3,93 para 4,40 h-1). Além disso, não houve alteração significativa na divisão dos produtos desejados, o que de fato mostrou que a oxidação continuou ocorrendo sem grandes mudanças até o tempo definido para este teste catalítico. Embora tenha ocorrido um favorecimento na formação do 1,2-cicloexanodiol, mostrado pelo aumento da seletividade (17,7 para 21,8%), isto não provocou acréscimo na formação total dos produtos secundários. Como consequência dos dados mostrados acima, o rendimento total em relação à mistura “*KA-oil*” acompanhou o ritmo de crescimento da conversão, chegando a 8,2% ao fim das 4 horas de reação.

## Conclusões

Este trabalho teve como objetivo sintetizar catalisadores bimetálicos de cobre e níquel (CuNi) diferentes suportes comerciais e, utilizá-los na reação de oxidação do cicloexano a cicloexanol e cicloexanona. Foi possível verificar a influência do suporte e da interação Cu-Ni na atividade e seletividade dos catalisadores.

O catalisador CuNi/Siral apresentou maior influência do níquel na interação entre os metais da fase ativa, mostrado pela maior temperatura de redução na análise do TPR. Além disso, essa mesma amostra foi a responsável pela maior quantidade de sítios ácidos presentes, mostrado pela análise de TPD-NH3. Outros pontos de destaque foram as dispersões dos metais, onde o cobre ficou bem disperso na amostra (mostrado pela ausência de raias no DRX).

Ao se efetuar o teste de reuso do catalisador, não houve perda de fase ativa do CuNi/Siral. A adição de maior quantidade de agente oxidante aumentou a conversão do cicloexano, mas ao mesmo tempo reduziu a seletividade para a formação dos produtos desejados. Enquanto isso, o aumento do tempo de reação para 4 horas também possibilitou uma maior conversão do substrato, sendo que neste caso, a seletividade para a mistura “*KA-oil*” foi mantida em valores próximos aos da reação original.

## Agradecimentos

Mateus Vidal Dias agradece à CAPES pela bolsa de estudos concedida. Os autores agradecem o auxílio financeiro da FAPERJ (E-26/211.593/2021).

## Referências

1. A. Abutaleb; M. Ali, *Reviews in Chemical Engineering*, **2021,** *37*.
2. C. Crombie; R. Lewis; D. Kovacic; D. Morgan; T. Davies; J. Edwards; M. Skjoth-Rasmussen; G. Hutchings, *Catalysis Letters,* **2021,** *151*, 164-171.
3. V. Yadav; H. Shinde; T. Das, *Arabian Journal for Science and Engineering*, **2021,** *47,* 5601-5612.
4. C. Tu; Y. Tsou; T. To; C. Chen; J. Lee; G. Huber; Y. Lin, *ACS Sustainable Chem. Eng.,* **2019,** *7, 21,* 17872-17881.
5. S. Bendjabeur; R. Zouaghi; O. Kaabeche; T. Sehili, *International Journal of Chemical Reactor Engineering,* **2017,** *5, 4,* 206-220.
6. O. Adam, *American Chemical Science Journal,* **2016,** *16, 1,* 1-13.
7. B. Dutta; E. Kar; N. Bose; S. Mukherjee, *RSC Advances*, **2015,** *5,* 105422-105434.
8. K. Song; S. Jeong; B. Jeong; K. Lee; H. Kim, *Catalysts,* **2021,** *11,* 323-344.
9. M. Mosinska; N. Stepinska; W. Maniukiewicz; J. Rogowski; A. Mierczynska-Vasilev; K. Vasilev; M. Szynkowska; P. Mierczynski, *Catalysts,* **2020,** *10,* 273-292.
10. Y. Shen; A. Lua, *RSC Advances,* **2014,** *4,* 42159-42167.
11. Y. Li; G. Lan; G. Feng; G. Jiang; W. Han; H. Tang; H. Liu, *ChemCatChem.,* **2014,** *6,* 572-579.
12. J. Ob-eye; P. Praserthdam; B. Jongsomjit, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis,* **2019,** *14, 2,* 268-282.
13. T. Bittencourt; I. Monteiro; I. Grecy; S. Filho; E. Vasconcelos; R. Santos; A. Gaspar, Anais do 18º Congresso Brasileiro de Catálise, Arraial d´Ajuda, 2015.