**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Programa de Pós-Graduação em Química

LUIZ AMÉRICO DA SILVA DO VALE

**Hidrodescloração catalítica de bifenilas policloradas (PCB)
em dióxido de carbono supercrítico**

**Versão corrigida da Dissertação/Tese conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP**

São Paulo

**Data do Depósito na SPG:
19/11/2013**

LUIZ AMÉRICO DA SILVA DO VALE

**Hidrodescloração catalítica de bifenilas policloradas
(PCB)
em dióxido de carbono supercrítico**

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Camino Bazito

Co-orientador: Prof. Dr. José E. F. Moraes

São Paulo

2013

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Vale, Luiz Américo da Silva do
V149hi Hidrodescloração catalítica de bifenilas policloradas (PCB)
em dióxido de carbono supercrítico / Luiz Américo da Silva
do Vale. -- São Paulo, 2013.
140p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São
Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Bazito, Reinaldo Camino

1. Cinética química : Físico-química 2. Dióxido de carbono :
Química ambiental I. T. II. Bazito, Reinaldo Camino, orientador.

541.39 CDD

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo da Publicação
Instituto de Química da Universidade de São Paulo

BANCA DE AVALIAÇÃO

Tese aprovada em 17 de Fevereiro de 2014

Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho,

Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira

Prof. Dr. Renato Sanches Egre

Prof. Dr. Jivaldo do Rosario Matos

Prof. Dr. Reinaldo Camino Bazito

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Reinaldo C. Bazito, que nos anos de convivência, muito me ensinou, contribuindo para meu crescimento científico e intelectual.

Ao Prof. Dr. José E. F. Moraes, pela atenção e apoio durante o processo de definição e orientação.

Ao Instituto de Química, pela oportunidade de realização do curso de doutorado e por colocar à disposição a área experimental e os laboratórios.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela concessão da bolsa de doutorado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela concessão da bolsa de doutorado sanduíche e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Ao INCT de Pesquisas do Meio Ambiente e seu coordenador, Prof. Dr. Claudio A. Oller do Nascimento, pelo apoio financeiro a esta pesquisa.

Ao Centro de Capacitação em Meio Ambiente, pela ajuda no desenvolvimento das análises cromatográficas.

Aos Profs. Jivaldo, Torresi e Liani, pelo apoio no desenvolvimento do trabalho experimental.

À Dr^a Ana Nunes, ao Prof. Manuel Nunes da Ponte e à Universidade Nova de Lisboa, pelo apoio no desenvolvimento de parte do trabalho experimental, bem como pela magnífica recepção.

Ao Dr. Jean Costa, pelo apoio em diversas fases deste trabalho.

Aos amigos Andressa, Rafael e Tiago, pelas horas jogando vídeo game sem as quais não haveria condições psicológicas para o término desta etapa. E também à ajuda nas horas de grande necessidade, é claro.

A todos os amigos do GPQVA, sejam professores, técnicos ou pesquisadores pelo apoio, pelos churrascos e pelas cervejas.

À minha família por me suportar à distância em todos esses anos.

À Elise pelo apoio incondicional.

Resumo

(Vale, L.A.S.) **Hidrodescloração catalítica de bifenilas policloradas (PCB) em dióxido de carbono supercrítico**. 2013. 134p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A reação de hidrodescloração catalítica (HDC) de bifenilas policloradas (PCB) foi estudada em diversos sistemas reacionais: solventes orgânicos, dióxido de carbono supercrítico, presença e natureza de aditivos (bases e co-solventes) a temperaturas na faixa de 25 °C a 100 °C e pressões de 1 bar até 250 bar. Os reagentes utilizados foram um composto modelo (2,4-diclorobifenil), misturas comerciais de PCB (Aroclor, Ascarel) e outros compostos halogenados (clorobenzenos e bromoclorobenzeno).

Os catalisadores avaliados, paládio suportado em carvão ativo (Pd/C), paládio suportado em sílica mesoporosa (Pd/SiO₂), nanopartículas ferromagnéticas de paládio (FFSiNH₂Pd), e nanopartículas ocas de paládio (PdNP) e de platina (PtNP), mostraram-se versáteis nas mais diversas condições, quer sejam condições supercríticas, presença ou não de água, presença e natureza da base e diferentes doadores de hidrogênio.

Em dióxido de carbono, dois regimes reacionais foram avaliados: dióxido de carbono subcrítico, onde o gás atua como agente expensor da fase líquida ao se dissolver nela permitindo que a reação ocorra em uma fase líquida rica em gás hidrogênio; e dióxido de carbono supercrítico, sistema onde a temperatura influencia fortemente a reação e a pressão tende a ter efeito negativo sobre a velocidade de reação, devido a efeitos de diluição e de competição das moléculas do gás com as moléculas dos reagentes.

A condição reacional ótima foi determinada para o regime supercrítico e dados cinéticos foram obtidos para os regimes sub- e supercrítico.

Palavras-chave: PCB, hidrodescloração catalítica, dióxido de carbono supercrítico, bifenilas policloradas.

Abstract

(Vale, L.A.S.) **Catalytic hydrodechlorination of polychlorinated biphenyls (PCB) in supercritical carbon dioxide**. 2013. 134p. Ph.D. Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The catalytic hydrodechlorination reaction (HDC) of polychlorinated biphenyls (PCB) was studied in several reactional systems: organic solvents, supercritical carbon dioxide, presence and nature of additives (bases and co-solvents), in temperatures of 25 °C to 100 °C and pressures of 1 bar to 250 bar. The reagents used were: a model compound, 2,4-dichlorobiphenyl, commercial mixtures of PCB (Aroclor, Ascarel) and other halogenated compounds (chlorobenzenes and bromochlorobenzene).

The catalysts evaluated, palladium supported in activated carbon (Pd/C), palladium supported in mesoporous silica (Pd/SiO₂), palladium ferromagnetic nanoparticles (FFSiNH₂Pd), and hollow palladium ((PdNP) and platinum (PtNP) nanoparticles, showed to be versatile in several conditions, either supercritical conditions, presence or not of water, nature of the base, and different hydrogen donors.

In carbon dioxide, two reaction regimes were evaluated: subcritical carbon dioxide, where the gas acts as an expansion agent of the liquid phase when it dissolves in it, allowing that the reaction happens in a liquid phase rich in hydrogen; and supercritical carbon dioxide, a system where the temperature has a strong influence over the reaction and the pressure has a negative effect on the rate of the reaction, due to dilution and the competition of gas molecules with the reagents molecules for the catalyst.

The optimal reaction condition was determined for the supercritical regime and kinetic data were obtained for both the sub and supercritical regimes.

Keywords: PCB, catalytic hydrodechlorination, supercritical carbon dioxide, polychlorinated biphenyls

Sumário

1. Introdução	25
1.1. Bifenilas Policloradas.....	25
1.2. Impactos sobre a Saúde Humana e o Meio Ambiente	30
1.3. PCB no Brasil	31
1.4. Destinação Final de PCB.....	32
1.5. Hidrodescloração Catalítica.....	33
1.5.1. Catálise Homogênea.....	33
1.5.2. Catálise Heterogênea	33
1.5.3. Hidrodescloração Catalítica em Dióxido de Carbono Supercrítico	35
1.6. Planejamento Experimental.....	36
1.6.1. Planejamento Fatorial Completo.....	36
1.6.2. Metodologia de Superfície de Resposta	38
2. Objetivos	40
3. Procedimentos Experimentais.....	42
3.1. Líquido Expandido por Gás (LEG).....	42
3.2. Reatividade.....	44
3.2.1. Reatividade de PCB em solventes orgânicos	44
3.2.2. Hidrodescloração em Dióxido de Carbono Supercrítico (HDC-CO ₂)	45
3.3. Análises Cromatográficas.....	48
3.4. Adsorção de PCB à Superfície de Paládio	49
3.4.1. Parte Experimental.....	49
3.4.1.1. Deposição Eletroquímica	49
3.4.1.2. Adsorção do DCB à Superfície de Paládio	50
3.4.1.3. Análise por Espectroscopia Raman	50
3.4.2. Parte Teórica.....	50
3.5. Cinética.....	51
4. Resultados e Discussão.....	54
4.1. Líquido Expandido Por Gás (LEG)	54
4.2.1. Reatividade em Diferentes Solventes	60
4.2.1.1. Do Doador de Hidrogênio e da Base	60
4.2.1.2. Do Solvente	64
4.2.2. Reatividade em Dióxido de Carbono Supercrítico	70

4.2.2.1.	Seleção de Variáveis por Planejamento Experimental	70
4.2.2.2.	Testes dos Catalisadores	73
4.2.2.3.	Nanocatalisadores: PtNP e PdNP	74
4.2.2.4.	FFSiNH ₂ Pd	76
4.2.2.5.	Comparação entre os catalisadores	79
4.2.2.6.	Efeito da Densidade Próximo ao Ponto Crítico.....	81
4.2.3.	Reatividade em Nitrogênio Pressurizado	84
4.2.4.	Determinação do Ótimo Experimental	85
4.2.2.1.	Estudo Univariável dos Efeitos das Variáveis.....	85
4.2.2.1.1.	Pressão.....	86
4.2.2.1.2.	Temperatura	88
4.2.2.1.3.	Base.....	89
4.2.2.1.4.	Doador de Hidrogênio	90
4.2.2.1.5.	Massa de Catalisador	91
4.2.2.2.	Planejamento Experimental	92
4.3.1.	Deposição Eletroquímica de Paládio sobre Eletrodo de Ouro	98
4.3.2-	Análise Espectroscópica	99
4.4.1.	Efeito da Pressão Inicial de Hidrogênio	111
4.4.2.	Efeito da Pressão Total	113
4.4.3.	Efeito da Concentração de Trietilamina	115
4.4.4.	Efeito da Temperatura	116
5.	Conclusões.....	118
6.	Referências	120

Índice de Figuras

Figura 1. Estrutura genérica das bifenilas policloradas, onde $1 \leq x + y \leq 10$.	25
Figura 2. Esquema do equipamento utilizado nos experimentos de equilíbrio de fases.	42
Figura 3. Fotografia do reator utilizado para a HDC-scCO ₂ .	46
Figura 4. Visão geral do equipamento utilizado para os experimentos de cinética de reação.	51
Figura 5. Desenho esquemático do equipamento utilizado. Onde: (1) Válvulas, (2) válvulas de 3 entradas, (3) CO ₂ , (4) H ₂ , (5) bomba para pressurizar o CO ₂ , (6) cela com janela de safira, (7) entrada de amostra e medidor de pressão, (8) bomba de circulação, (9) reator tubular, (10) válvula HPLC para coleta de amostras e (11) saída para despressurização do sistema.	52
Figura 6. Esquema da reação de interesse.	54
Figura 7. Variação do volume da fase líquida em função da quantidade de dióxido de carbono adicionada a 300 K.	55
Figura 8. Variação do volume da fase líquida em função da quantidade de dióxido de carbono adicionada a 300 K.	57
Figura 9. Gráfico ternário da variação da composição da mistura a 300 K.	58
Figura 10. Gráfico ternário da variação da composição da mistura a 300 K.	59
Figura 11. Reação de interesse, onde o 2,4-diclorobifenil é utilizado como molécula modelo.	60
Figura 12. Cromatograma típico de uma amostra inicial.	61
Figura 13. Perfil dos compostos presentes no meio reacional ao longo do tempo, condição 8, da Tabela 3.	64
Figura 14. Esquema geral da reação de hidrodesscloração do DCB na presença de isopropanol e glicerol.	65
Figura 15. Perfil cromatográfico de uma amostra de ascarel.	68
Figura 16. Perfil cromatográfico do óleo de transformador utilizado nas reações de hidrodesscloração.	68
Figura 17. Equação da Reação de Hidrodessalogenação do 2-bromocloro-benzeno.	78
Figura 18. Comportamento da densidade do dióxido de carbono em função da pressão à temperatura fixa.	82
Figura 19. Comportamento da densidade do dióxido de carbono em função da temperatura à pressão fixa.	82

Figura 20. Conversão de 2,4-DCB a bifenil em função da pressão, a temperatura constante, 32°C.	84
Figura 21. Desenho esquemático representando o efeito do solvente sobre a competição pelos sítios catalíticos.	84
Figura 22. Variação da Conversão reacional em função da Pressão.....	87
Figura 23. Efeito da temperatura sobre a Conversão à pressão constante.	89
Figura 24. Gráfico da variação da conversão em função da massa de catalisador.	92
Figura 25. Valores do Resíduo em relação aos Valores normais esperados.....	94
Figura 26. Gráfico de Pareto para o PCCE.	95
Figura 27. Superfície de Resposta.	96
Figura 28. Gráfico de Contornos (círculos indicam os pontos experimentais).	97
Figura 29. Voltamograma cíclico do eletrodo de ouro em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , velocidade de varredura: 0,5 mVs ⁻¹	99
Figura 30. Geometria otimizada do DCB, obtida por b3LYP/6-311-LanL2DZ.....	100
Figura 31. Espectros Raman do 2,4-diclorobifenil (DCB) em hexano e sobre o filme de paládio, bandas marcadas são as que sofreram maior variação de intensidade relativa.	102
Figura 32. Correlação entre as freqüências experimentais e calculadas no nível B3LYP/6-311-LanL2DZ.	104
Figura 33. Perfil das concentrações do 2,4-DCB e do Bifenil nas condições apresentadas na entrada 18 da Tabela 23.....	109
Figura 34. Variação da concentração dos componentes da reação em função do tempo, (●) DCB, (■) bifenil.....	110
Figura 35. Variação da concentração dos componentes da reação em função do tempo, (●) DCB, (■) bifenil.....	111
Figura 36. Efeito da pressão inicial de hidrogênio sobre a velocidade de reação. Condição: T, 300 K, P _{total} , 66 bar; [DCB] ₀ , 2,0 mmol L ⁻¹ ; MeOH, 100 µL; Et ₃ N, 88 µL.....	112
Figura 37. Constantes de velocidade aparente em função da pressão inicial de hidrogênio.	112
Figura 38. Efeito da pressão total sobre a velocidade de reação. Condição: T, 300 K, P _{H₂} , 8,0 bar; [DCB] ₀ , 2,0 mmol L ⁻¹ ; MeOH, 100 µL; Et ₃ N, 88 µL.	114
Figura 39. Variação da constante de velocidade aparente em função da pressão total. ...	114
Figura 40. Efeito da concentração de trietilamina sobre a velocidade de reação. Condição: T, 300 K, P _{H₂} , 8,0 bar; P _{total} , 66 bar; [DCB] ₀ , 2,0 mmol L ⁻¹ ; MeOH, 100 µL.	115

Figura 41. Efeito da temperatura sobre a velocidade de reação. Condição: P_{H_2} , 8,0 bar; P_{total} , 66 bar; $[DCB]_0$, 2,0 mmol L ⁻¹ ; MeOH, 100 µL. Et3N, 88 µL.	116
Figura 42. Variação da constante de velocidade aparente em função da temperatura. ...	117

Índice de Tabelas

Tabela 1. Séries de PCBs homólogos, indicando o número de isômeros e a “faixa” de numeração na nomenclatura BZ.....	26
Tabela 2. O planejamento fatorial completo 2^3 com os valores codificados na ordem padrão	37
Tabela 3. Condições testadas e conversões obtidas para a hidrodescloração do DCB.	61
Tabela 4. Condições testadas e conversões obtidas para as reações de hidrodescloração.	66
Tabela 5. Valores assumidos pelas variáveis avaliadas no Planejamento Plackett-Burman para a hidrodescloração em dióxido de carbono supercrítico.	70
Tabela 6. Análise de variância (ANOVA) para o planejamento PB.	71
Tabela 7. Planejamento Fatorial para as variáveis temperatura e tempo.	72
Tabela 8. Anova para o Planejamento Fatorial Completo.	72
Tabela 9. Condições avaliadas para os catalisadores obtidos.	73
Tabela 10. Avaliação da eficiência dos nanocatalisadores.	75
Tabela 11. Resultados para o catalisador FFSiNH_2Pd	77
Tabela 12. Comparações entre os diversos catalisadores avaliados.	80
Tabela 13. Conversões obtidas nos experimentos próximos ao redor do ponto crítico.	83
Tabela 14. Condições avaliadas para os diferentes solventes	85
Tabela 15. Conversões obtidas nas pressões estudadas.	86
Tabela 16. Conversões obtidas nas temperaturas estudadas.	89
Tabela 17. Conversões obtidas com cada base avaliada.	90
Tabela 18. Conversões obtidas com cada doador de hidrogênio avaliado.	91
Tabela 19. . Conversões obtidas em função da massa de catalisador (Pd/C, 10%).	92
Tabela 20. Valores assumidos pelas variáveis e conversões obtidas no Planejamento Composto Central tipo Estrela (PCCE).	93
Tabela 21. Modos vibracionais da molécula do DCB, teórico e experimental.	102
Tabela 22. Parâmetros energéticos, ângulo diedro, ângulos de ligação e distâncias de algumas ligações de interesse nas estruturas otimizadas.	105
Tabela 23. Condições avaliadas para determinação das condições experimentais para o estudo da cinética de hidrodescloração do 2,4-diclorobifenil.	108
Tabela 24. Comportamento da constante de velocidade de reação aparente em função da concentração de trietilamina.	115

Abreviaturas

ANOVA	Análise de variância
2-BCB	2-Bromoclorobenzeno
CBZ	Clorobenzeno
CCD	Charge Couple Device
CEPEMA	Centro de Capacitação em Meio Ambiente
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
CGL	Cromatografia gás-líquido
DCB	2,4-diclorobifenil
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
FET	Fator Equivalente de Toxicidade
FFSiNH ₂ Pd	Paládio em nanopartículas ferromagnéticas de sílica
HDC	Hidrodesscloração Catalítica
HDC-scCO ₂	Hidrodesscloração catalítica em dióxido de carbono supercrítico
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
LEG	Líquido Expandido por Gás
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
SBA-15	Sílica Mesoporosa Ordenada
PCB	Bifenila policlorada
PCCE	Planejamento Composto Central do tipo estrela
Pd/C	Paládio suportado em carvão ativo
Pd/SiO ₂	Paládio suportado em sílica mesoporosa
PdNP	Nanopartículas ocas de paládio
PID	Controle Proporcional Integral Derivativo
PNUMA	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
POPs	Poluentes orgânicos persistentes
PtNP	Nanopartículas ocas de platina
scCO ₂	Dióxido de carbono supercrítico
UNEP	United Nations Environment Programme

1. Introdução

Esta tese apresenta o estudo da reação de hidrodescloração de bifenilas policloradas em vários sistemas. Diversos solventes foram analisados: água, isopropanol, *n*-butanol, tolueno, hexano, glicerol, dióxido de carbono supercrítico, nitrogênio supercrítico e mistura metanol/trietilamina. Várias variáveis foram analisadas, tais como, aditivos (bases, co-solvente), pressão, temperatura, tempo de reação, catalisador, etc.

1.1. Bifenilas Policloradas

As bifenilas policloradas (PCBs) são uma classe de compostos químicos clorados formados por dois anéis benzênicos ligados entre si por uma ligação simples, contendo de um até dez átomos de cloro substituindo átomos de hidrogênio nesses anéis (Figura 1).

Figura 1. Estrutura genérica das bifenilas policloradas, onde $1 \leq x + y \leq 10$.

Existem 209 compostos diferentes nessa classe, os denominados “congêneres”, caracterizados por diferentes quantidades e posições dos átomos de cloro em cada molécula, que podem ser divididos em 10 grupos de homólogos (isômeros contendo a mesma quantidade de cloro na molécula) (Ballschmiter; Zell, 1980; Mills *lii*; Thal; Barney, 2007).

A nomenclatura usualmente adotada para os PCBs foi proposta por Ballschmiter e Zell (nomenclatura BZ) (Ballschmiter; Zell, 1980) e posteriormente corrigida por outros autores (Ballschmiter et al., 1992; Guitart; Puig; Gómez-Catalán, 1993; Mills iii; Thal; Barney, 2007). Nessa nomenclatura, os congêneres são ordenados em ordem crescente de quantidade de átomos de cloro na molécula e, para homólogos, em ordem crescente de numeração dos substituintes cloro. Números sem apóstrofe (substituintes no “primeiro” anel benzênico) são considerados menores que o mesmo número com apóstrofe (substituintes no “segundo” anel benzênico). Os congêneres assim ordenados recebem então números de 1 a 209, sequencialmente. A Tabela 1 mostra os homólogos de PCBs, com o respectivo número de isômeros para cada conjunto e a “faixa” de números para sua nomenclatura BZ (De Voogt; Brinkman, 1989; Guitart; Puig; Gómez-Catalán, 1993).

Tabela 1. Séries de PCBs homólogos, indicando o número de isômeros e a “faixa” de numeração na nomenclatura BZ.

Número do Homólogo	Fórmula Molecular	Nome Genérico	Número de Isômeros	Numeração dos Isômeros
1	C ₁₂ H ₉ Cl	monoclorobifenila	3	1-3
2	C ₁₂ H ₈ Cl ₂	diclorobifenila	12	4-15
3	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	triclorobifenila	24	16-39
4	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	tetraclorobifenila	42	40-81
5	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	pentaclorobifenila	46	82-127
6	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	hexaclorobifenila	42	128-169
7	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	heptaclorobifenila	24	170-193
8	C ₁₂ H ₂ Cl ₈	octaclorobifenila	12	194-205
9	C ₁₂ HCl ₉	nonaclorobifenila	3	206-208
10	C ₁₂ Cl ₁₀	decaclorobifenila	1	209

A produção comercial de PCBs começou no fim da década de 1920, após a descoberta de suas excelentes propriedades como fluidos dielétricos para capacitores e transformadores elétricos, e só foi interrompida em 1993 (De Voogt; Brinkman, 1989). Estima-se que tenham sido produzidas 1,325 milhões de toneladas de PCBs no mundo todo, com destaque para a Monsanto (Estados Unidos), com 48,5% da produção mundial; Bayer AG (Alemanha Ocidental), com 12,0%; Orgsteklo (União Soviética), com 10,7%; e Prodelec (França), com 10,2%; além de outras empresas no Reino Unido, Japão, Itália, Espanha, Tchecoslováquia, Polônia, e China (Breivik et al., 2007; De Voogt; Brinkman, 1989).

Eles são produzidos através da reação entre cloro e bifenila, catalisada por cloreto de ferro (III) ou ferro metálico, em temperaturas entre 70 e 150°C, onde o grau de cloração é determinado pelo tempo de reação, que varia entre 12 e 36 horas (De Voogt; Brinkman, 1989). A mistura produzida é purificada por destilação fracionada a pressão reduzida e, quando necessário, remoção de ácido clorídrico residual e outras impurezas por adsorção com um adsorvente apropriado, resultando nos PCBs técnicos comerciais. , que são misturas de diversos congêneres, conforme o grau de cloração do produto. Algumas denominações comerciais são Phenoclor[®], Kanechlor[®], Clophen[®], Fenclor[®], Aroclor[®] e Ascarel[®] (este último uma mistura de PCBs e triclorobenzeno).

Seu principal uso tem sido como fluidos dielétricos em transformadores e capacitores elétricos, pois são líquidos à temperatura ambiente, com densidades de 1,182-1,566 kg/L, baixa solubilidade em água, inércia química, não flamabilidade, baixa pressão de vapor e alta constante dielétrica (De Voogt; Brinkman, 1989).

A descoberta de que os PCB são poluentes orgânicos persistentes, tóxicos, não degradáveis e com grande poder de bioacumulação. levou, entretanto, à proibição de sua

comercialização e fabricação na maior parte dos países, incluindo o Brasil (Ministério Do Interior; Da Indústria E Comércio E Das Minas E Energia, 1981).

O *Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente* (PNUMA ou, em inglês, *United Nations Environment Programme*, UNEP), órgão das Nações Unidas responsável pelo desenvolvimento de ações de preservação do meio ambiente, classifica os PCB como Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), devidos às suas características físico-químicas, tais como, baixa reatividade, resistência à oxidação e redução, baixa degradabilidade e ampla disseminação no meio ambiente. Através da Convenção de Estocolmo (Unep, 2004), tratado internacional que visa o banimento dos POPs, em que o Brasil é signatário (Decreto 5.472, 2005), o PNUMA trabalha juntos aos países que ainda detêm estoques de PCBs, desde 2004, para a completa catalogação e posterior destruição destes compostos.

Surgiu assim um enorme passivo ambiental devido aos estoques de PCB, tanto na forma já isolada (puros ou como contaminantes de outros materiais) como no interior de equipamentos elétricos ainda em operação, que deverão eventualmente ser descontaminados. Iniciou-se então a busca de tecnologias adequadas para a destruição ou descontaminação dos PCB e materiais por eles contaminados (Abnt, 2005b; Danish Environmental Protection Agency, 2004; Rahuman et al., 2000; United Nations Environment Programme (Unep), 2000).

De acordo com a literatura (Rahuman et al., 2000; United Nations Environment Programme (Unep), 1998, 2000; Wu; Marshall, 2001), alguns dos principais métodos de destruição/descontaminação de resíduos contaminados com PCBs são: incineração a altas temperaturas, que pode gerar compostos ainda mais tóxicos, como dioxinas e furanos. (Seok; Seok; Hwang, 2005); extração com solventes (Nam et al., 2001; Zhou et al., 2004); oxidação em água sub ou supercrítica (Kubatova et al., 2003); oxidação catalítica (Weber;

Sakurai, 2001); desalogenação enzimática ou biológica (Tharakan et al., 2006); desalogenação eletroquímica (Zhang; Rusling, 1993); destruição por processos oxidativos avançados (Chang et al., 2003; Lin et al., 2004; Manzano, M. A. et al., 2004); desalogenação catalítica (Cho et al., 2003; Chuang; Larson; Wessman, 1995; Hetflejs et al., 2001; Lasso; Lee; Hor, 1998; Liu; Schwartz; Cavallaro, 1995; Ukisu; Imura; Uchida, 1996).

No Brasil, a NBR 8371 (Abnt, 2005b), classifica os líquidos isolantes em equipamentos elétricos de acordo com seu grau de contaminação por PCB: isentos de PCB (inferior a 2 mg L^{-1} , o limite de detecção da norma brasileira (Abnt, 2005b, 2005c)); não-PCB ($< 50 \text{ mg kg}^{-1}$); contaminados por PCB (teor entre 50 mg kg^{-1} e 500 mg kg^{-1}); PCB (teor $> 500 \text{ mg kg}^{-1}$). A norma autoriza o condicionamento ou regeneração de óleos contidos em equipamentos elétricos, contendo PCB ou óleos contaminados por PCB ($> 50 \text{ mg kg}^{-1}$) e define a destinação final dos equipamentos da seguinte maneira: resíduos líquidos devem ser incinerados ou descontaminados, devendo-se alcançar o limite de detecção da NBR 13882 (Abnt, 2005c); resíduos sólidos permeáveis (madeira, tecidos, papel, etc) devem ser incinerados; resíduos sólidos impermeáveis podem ser incinerados ou descontaminados (teores abaixo do limite de detecção da NBR 13882) (Abnt, 2005c).

A incineração pode não ser a melhor solução para o problema, pois além do risco de geração de compostos ainda mais tóxicos (Seok; Seok; Hwang, 2005), o material é totalmente destruído ao invés de ser descontaminado e reaproveitado. Foi exatamente essa possibilidade de recuperação e reaproveitamento que despertou o interesse para técnicas envolvendo a desalogenação catalítica dos PCB.

Diversas técnicas de desalogenação têm sido propostas, sendo uma das mais promissoras a que utiliza catalisadores de metais nobres suportados em matrizes

convenientes, na presença de uma substância doadora de hidrogênio (Cho et al., 2003; Liu; Schwartz; Cavallaro, 1995; Ukisu; Imura; Uchida, 1996), pois permite altos índices de desalogenação sob condições experimentais brandas.

1.2. Impactos sobre a Saúde Humana e o Meio Ambiente

Os PCB são resistentes à degradação térmica, elétrica, à redução e oxidação, têm baixa pressão de vapor, baixa inflamabilidade, baixa solubilidade em água e ótimas propriedades dielétricas (Bures; Pekárek; Ocelka, 2008). Tais propriedades as tornaram o objeto dos desejos dos construtores de equipamentos elétricos na primeira metade do século XX, no entanto, essas mesmas propriedades foram responsáveis pela ampla disseminação e acumulação desses compostos no meio ambiente.

Por não se degradarem facilmente, podem permanecer nos solos e nas águas durante muito tempo, tendo sido detectadas em vários compartimentos ambientais já em fins dos anos 1960 (Cai et al., 2008). Por serem lipofílicas, eventualmente as bifenilas policloradas foram absorvidas e bioacumuladas pelos seres vivos e posteriormente biomagnificadas na cadeia trófica, tendo sido detectados desde em pássaros (Greichus et al., 1974) até em tubarões (Silva et al.). Tais fatos levaram ao banimento desses compostos em vários países, iniciando pela Suécia, em 1970, e pelo Japão, em 1972 (Borja et al., 2005).

Estudos de toxicidade levaram a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) a classificar os PCB como possíveis carcinógenos para os humanos e os compostos sem átomos de cloro na posição orto (compostos não-orto) são considerados os mais tóxicos, tendo um Fator Equivalente de Toxicidade (FET) semelhante ao das dioxinas (Atsdr, 2000), o que os torna um risco à saúde humana.

Estudos recentes, entretanto, mostram que os PCB não tem potencial carcinogênico definido, mas podem atuar como disruptores endócrinos, e apresentar toxicidade similar à das dioxinas e furanos, especialmente os congêneres que não possuem átomos de cloro na posição orto, os chamados congêneres co-planares, pois os anéis aromáticos adotam uma conformação preferencial em que estão no mesmo plano (Lauby-Secretan et al., 2013).

1.3. PCB no Brasil

O Brasil não produziu PCB comercialmente, mas importou grandes quantidades desses compostos (100.000 a 160.000 toneladas, conforme dados preliminares do Inventário de PCB que está sendo realizado pelo Ministério do Meio Ambiente). Eles ficaram conhecidos como óleo Ascarel, por ser essa a principal formulação comercial aqui vendida, onde estavam diluídas em uma mistura de clorobenzenos.

Após os PCB serem banidos em vários países durante a década de 1970, a Portaria Interministerial Nº 19, de 1982 (Ministério Do Interior; Da Indústria E Comércio E Das Minas E Energia, 1981), baniu a importação, produção e comercialização de PCB no país, bem como o descarte de óleos e equipamentos contendo PCB, mas permitiu a utilização de equipamentos que continham PCB até o fim de sua vida útil ou até que o óleo precisasse ser trocado.

O manuseio e descarte inadequados desses equipamentos elétricos poderia trazer danos ao meio ambiente através de duas situações: i) Ao ser retirado do equipamento, o óleo não era adequadamente acondicionado o que pode levar a vazamentos de PCB; ii) A substituição do Ascarel por óleo dielétrico não-PCB poderia ser realizada sem que se limpasse o interior dos equipamentos para garantir que não restara resíduos de PCB, de

modo que o óleo isento de PCB acabou sendo contaminado durante o seu uso, aumentando, assim, a quantidade de óleo a ser tratada futuramente. Além disso, há que se considerar a comercialização do Ascarel no mercado negro, já que, após ser recondicionado, o óleo usado regenerava suas propriedades dielétricas.

Em 1983, a Instrução Normativa 001 SEMA/STC/CRC, do Ministério do Interior, disciplinou a armazenagem, o manuseio e o transporte de PCB e resíduos de PCB. Em 1996, a ABNT/NBR 13741 normalizou a destinação de PCB e resíduos de PCB.

O Brasil é signatário da Convenção de Estocolmo e se comprometeu a realizar um inventário dos POPs no país para 2009, que hoje está em uma versão preliminar (<http://www.mma.gov.br/images/arquivo/80104/Inventario%20Preliminar%20PCBs%2010-10-2013%20rev.00.pdf>). Segundo esse inventário, o Brasil possui 1904 equipamentos contendo PCB com um volume total de 823.866 litros de óleo, sendo que a maior parte, 32,73% do volume, pertence à indústria química .

1.4. Destinação Final de PCB

Em 2004 o UNEP apresentou o inventário mundial da capacidade de destruição de bifenilas policloradas (Unep, U. N. E. P., 2004). Esse é o inventário mais atual e segundo o UNEP, naquele ano, cerca de um terço das 54 instalações industriais capazes de destruir PCB operavam através da combustão dos compostos a alta temperatura e em apenas uma das instalações se optava pela destoxificação das moléculas de PCB (Unep, U. N. E. P., 2004).

São várias as metodologias empregadas para a destinação final de PCB, tais como, pirólise (Lorenc-Grabowska et al., 2006), combustão em forno de plasma, fotodegradação (Lin et al., 2006; Manzano, M. A.; et al., 2004; Matykiewiczov; Klanová; Klan, 2007),

degradação microbiológica (Borja et al., 2005) e hidrodesscloração catalítica (Liao et al., 2007; Lin; Liou; Lo, 2009; Murena, 1997; Murena; Gioia, 2002).

1.5. Hidrodesscloração Catalítica

Uma revisão sobre hidrodessalogenação catalítica de compostos orgânicos foi apresentada por Lunin e Lokteva, mas o mecanismo dessas reações ainda não foi completamente elucidado (Lunin; Lokteva, 1996).

1.5.1. Catálise Homogênea

Complexos de níquel (Stiles, 1994), paládio (Imai et al., 1977) ou ródio (Ferrughelli; Horvath, 1992; Fujita; Owakib; Yamaguchi, 2002) têm sido usados como catalisadores em reações de hidrodessalogenação em fase homogênea. No entanto, as reações em fase heterogênea têm se mostrado mais promissoras, por isso são tratadas em maior profundidade nesta tese.

1.5.2. Catálise Heterogênea

Na reação de hidrodessalogenação de compostos orgânicos em fase heterogênea, os principais catalisadores utilizados têm sido metais suportados, como Ni, Rh, Pd e Pt (Stiles, 1994; Ferrughelli, 1992; Fujita, 2002; Díaz, 2008; Agarwal, 2009), em condições de temperatura elevada (Lapierre; Guczi; et al., 1978b; Lapierre; Wu; et al., 1978) e pressões moderadas de hidrogênio (Stiles, 1994; Fujita, 2002; Díaz, 2008; Imai, 1977; Ferrughelli, 1992; Ukisu, 1996; Ukisu, 2004; Weiss, 1966; Zhang, 1994; Simagina, 2003; Murena, 2000; Murena, 2000; Coq, 1986; Gioia, 1994; Sajiki, 2002; Zhang, 2008; Fang, 2008; LaPierre, 1978; Aramendia, 2000; Sajiki, 2002; Sajiki, 2002; Kume, 2008; Janiak, 2008; Janiak, 2004; Yuan, 2004; Ukisu, 2003; Monguchi, 2006; De La Rosa, 2014; Chen, 2012;

Kim, 2010). A evolução dos catalisadores permitiu o uso de condições reacionais mais brandas (Roy, 2004; Sun, 2006; Matheson, 1994; Fang, 2008; Ma, 2014) (Hoke; Gramiccioni; Balko, 1992) (Ukisu, 1996; Kume, 2008; Yang, 2011).

Catalisadores de paládio suportado em carvão ativado, sílica (SiO_2) ou alumina (Al_2O_3) têm se mostrado mais eficientes que os baseados em Ni, Pt ou Rh, mesmo em temperaturas e pressões baixas (Babu, 2007; Ukisu, 1996; Kume, 2008),

Além do hidrogênio gasoso e de álcoois de cadeia curta, a hidrazina também tem sido utilizada como agente doador de prótons (libera N_2 e H_2 sobre paládio metálico) (Cellier et al., 2003; Rodriguez; Lafuente, 2002b, 2002a; Vale, 2008), tendo sido usada com sucesso na hidrodescloração de PCBs (Rodriguez; Lafuente, 2002b) e triclorobenzenos (Rodriguez; Lafuente, 2002a), obtendo-se altas taxas de conversão, atingindo valores superiores a 99% entre 15 e 60 minutos.

Mesmo baixas concentrações de hidrazina se mostram eficientes para a descloração completa de cloretos de arila em solventes orgânicos catalisada por Pd, em meio básico (NaOH ou NaOt-Bu) à temperatura ambiente, entre 24 e 55 horas (Cellier et al., 2003). Nosso grupo obteve sucesso na hidrodescloração de ascarel em altas concentrações, utilizando sulfato de hidrazina e paládio sobre carvão ativado (Vale, 2008).

Catalisadores bimetálicos também têm se mostrado eficientes na hidrodescloração, apresentando menor desativação do catalisador (Agarwal, 2007; Fang, 2008; Agarwal, 2009; Fang, 2008; Yang, 2011), como por exemplo, Ni-Al, com NaBH_4 como fonte de hidrogênio (Roy et al., 2004), Pd/Al em soluções aquosas (Yang, 2011) e Ni-Cr (Lunin; Lokteva, 1996). Esses sistemas já foram utilizados inclusive com PCBs, por exemplo, Co-Mo em condições brandas (De La Rosa, 2014), ou Fe/Pd (Fang, 2008).

1.5.3. Hidrodescloração Catalítica em Dióxido de Carbono Supercrítico

Aikawa *et. al.* reportaram a descloração catalítica do 1-clorooctadecano em dióxido de carbono supercrítico catalisada por paládio e compararam com a mesma reação em isopropanol, determinando que a reação em meio supercrítico foi significativamente mais rápida do que a realizada no solvente orgânico, sendo que a presença de uma base, hidróxido de sódio ou trietilamina, afetou negativamente a velocidade da reação (Aikawa; Burk; Sitholé, 2001). Os autores determinaram que o passo determinante da velocidade da reação é a adsorção do substrato clorado à superfície do catalisador.

Constantes cinéticas e termodinâmicas foram obtidas para a reação de hidrodescloração de 1-clorooctadecano, ácido 9,10 dicloroesteárico e ácido 12,14-diclorohidroabiético por Aikawa *et. al.* na presença de paládio suportado sobre gama-alumina utilizando isopropanol como doador de hidrogênio (Aikawa; Burk; Sitholé, 2003).

A hidrodescloração de PCB em dióxido de carbono supercrítico foi estudada por Liao *et. al.* que obtiveram bons resultados para reação a 100 atm e 373 K, utilizando nanopartículas de paládio estabilizadas em espuma de polietileno de alta densidade, sendo obtidos vários produtos de hidrogenação do anel aromático (Liao *et al.*, 2007). Choi *et. al.* também estudaram a hidrodescloração de PCB em vários solventes supercríticos, com diferentes catalisadores, tendo determinado que o dióxido de carbono é o solvente mais adequado para a reação e o níquel suportado foi o catalisador mais eficiente, sendo que as temperaturas de reação foram da ordem de 175 °C (Choi *et al.*, 2009). Já Wu *et. al.* realizaram a hidrodescloração de misturas de PCB em dióxido de carbono supercrítico na presença de metais zero-valentes, ferro, níquel, zinco e cobre, determinando que o ferro foi o metal mais eficiente, mas as condições foram drásticas, 4500 psi e de 200 °C a 400 °C, sendo esta última a melhor condição (Wu; Majidb; Marshall, 2000). A presença de água apresentou efeito deletério, sendo que metil-cetonas aumentaram a velocidade da reação.

De modo geral, a reação tem sido estudada com a utilização de isopropanol e hidrogênio como fontes de hidrogênio, paládio tem sido o principal catalisador utilizado e há controvérsia sobre o efeito da presença de uma base, apresentando efeito negativo (Aikawa; Burk; Sitholé, 2001) ou efeito positivo sobre a velocidade da reação (Wu; Majidb; Marshall, 2000).

1.6. Planejamento Experimental

O Planejamento Experimental é um conjunto de técnicas que utiliza ferramentas estatísticas a fim de planejar, executar e analisar experimentos, reduzindo tempo de trabalho experimental, reduzindo custos e aumentando a confiabilidade dos resultados experimentais. Existem vários tipos de Planejamentos Experimentais, aplicáveis a várias situações.

1.6.1. Planejamento Fatorial Completo

O Planejamento Fatorial Completo é uma forma importante de planejamentos porque requer poucos experimentos, é de fácil interpretação aritmética e geométrica, são a base dos planejamentos fatoriais fracionários e podem ser utilizados como fator de blocagem.

Para realizar um planejamento experimental deve-se escolher os fatores (variáveis) e os níveis de variação. No caso de um planejamento de dois níveis, o mais simples, com k fatores, o planejamento completo exige a realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes. Para 3 fatores, tem-se $2^3 = 8$ experimentos.

Ao montar o planejamento, o limite inferior (nível mais baixo) é descrito como – e o limite superior (nível mais alto) é descrito como + como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. O planejamento fatorial completo 2^3 com os valores codificados na ordem padrão

Experimentos	Fatores Codificados		
	A	B	C
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Como em todo planejamento experimental, os experimentos devem ser realizados de forma aleatória. Os efeitos principais dos fatores podem ser calculados como diferenças de médias em relação à variável resposta:

$$\text{Efeito principal de A} = \bar{y}_+ - \bar{y}_-$$

Usando todos os valores, positivos e negativos para estimar o efeito. O mesmo cálculo é repetido para os outros fatores. Além dos efeitos principais pode haver efeitos de interação AxB, AxC, BxC e AxBxC. Efeitos de interação ocorrem quando a variação da resposta de um fator é influenciada pela variação da resposta de outro fator. O efeito de interação AxB, por exemplo, pode ser calculado como a metade da diferença dos efeitos de A nos níveis positivo e negativo do fato B.

$$AxB = (y_1 + y_3 + y_6 + y_8)/4 - (y_2 + y_4 + y_5 + y_7)/4$$

1.6.2. Metodologia de Superfície de Resposta

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é uma combinação de técnicas estatísticas e matemáticas, usada para desenvolver, melhorar e otimizar processos, e é usada para avaliar a significância relativa dos fatores que afetam o sistema, mesmo na presença de interações complexas. É realizada em três passos: planejamento e execução dos experimentos; modelagem da superfície de resposta por regressão; otimização. O objetivo principal é determinar as condições ótimas ou a região que apresenta os melhores resultados.

A MSR é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais que foi introduzida pelo Box nos anos 1950 e desde então tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais (Barros Neto *et al.*, 2007), mas foi a partir da década de 20, com os trabalhos de R. A. Fisher, que a MSR passou a ter uma metodologia confiável para planejar experimentos e analisar os seus dados. Grande parte dos trabalhos de Fisher era voltada à agricultura, onde buscavam encontrar uma combinação adequada dos elementos de um fertilizante considerando o cultivo, o clima e o tipo de solo.

A MSR pode ser entendida como uma combinação de técnicas de planejamento de experimentos, análise de regressão e métodos de otimização. Tem larga aplicação nas pesquisas industriais, particularmente em situações onde um grande número de variáveis de um sistema influencia alguma característica fundamental deste sistema Barbetta (1998) e Barbetta *et al.* (2000).

Na área industrial, especialmente nas duas últimas décadas, as técnicas de planejamento de experimentos passaram a fazer parte de programas de melhoria da qualidade. Esta prática deve-se muito aos trabalhos Box *et al.* (1978) e Taguchi (1987) que popularizaram os chamados projetos experimentais do tipo fatorial fracionado, os quais

permitem avaliar grande número de fatores com poucos ensaios. Montgomery (1997) oferece uma apresentação bastante didática destes projetos. Barbetta (1998) e Barbetta *et al.* (2000) também apresentaram uma aplicação pouco comum de planejamento de experimentos ao aperfeiçoar um procedimento estatístico.

Para o processo de otimização de um planejamento experimental com duas variáveis, aplica-se uma equação quadrática que tem a seguinte forma:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^2 b_i X_i + \sum_{i=1}^2 b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{i=1, i < j}^2 b_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad i \neq j$$

Onde X_i é a variável de entrada, b 's são os coeficientes da regressão e ε é a estimativa do erro (diferença entre a resposta obtida experimentalmente e a resposta calculada).

2. Objetivos

Esse trabalho teve como objetivos estudar a desalogenação catalítica de PCB, obtendo uma visão geral sobre a influência da composição dos PCB (principais congêneres presentes numa dada mistura), a influência do tipo de catalisador (paládio e platina suportados em matrizes inorgânicas) e de doadores de hidrogênio (álcoois de cadeia curta lineares ou ramificados e hidrogênio gasoso), de solventes tolueno, hexano, isopropanol, glicerol, trietilamina, dióxido de carbono no estado supercrítico e água), da temperatura (25 °C a 100 °C), da pressão (1 bar a 250 bar), presença de ácido (HCl) e de bases (hidróxido de sódio, carbonato de sódio, hidróxido de amônio e trietilamina).

3. Procedimentos Experimentais

3.1. Líquido Expandido por Gás (LEG)

Os experimentos de expansão da fase líquida por um gás foram realizados utilizando-se uma cela de safira, transparente, resistente à alta pressão. A Figura 2 apresenta um diagrama do equipamento utilizado.

Figura 2. Esquema do equipamento utilizado nos experimentos de equilíbrio de fases.

Onde: 1, bomba de vácuo; 2, válvula; 3, armadilha (*trap*); 4, válvula de separação; 5, entrada de amostra; 6, cela de safira com agitador magnético; 7, válvula tipo HPLC; coleta de amostra da fase líquida; 9, coleta de amostra da fase vapor; 10, válvula para entrada de solvente de limpeza (fase líquida); 11, válvula para entrada de solvente de limpeza (fase vapor); 12, tubo para captura do dióxido de carbono; 13, medidor de pressão; 14, controlador de temperatura; 15, termopar; 16, lâmpada para aquecimento do sistema; 17, bomba de vácuo; 18, balão aferido para medição da pressão de dióxido de carbono; 19, medidor de pressão (baixa pressão); 20, bomba para pressurização do sistema; 21, fonte de dióxido de carbono; 22, válvula de segurança.

O equipamento consiste em uma caixa termicamente isolada dentro da qual está uma cela de safira de 25 mL. O controle de temperatura é realizado por um controlador PID (*Proportional-integral-derivative Controller* – Controle Proporcional Integral Derivativo) ao qual se conecta uma lâmpada utilizada como fonte de calor. A cela apresenta duas saídas, uma superior e outra inferior. A superior está conectada a uma válvula HPLC (*High Pressure Liquid Chromatography* – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência), apropriada para amostragem da fase vapor. A saída inferior é utilizada para limpeza, vácuo, inserir amostra e para amostragem da fase líquida, com a utilização de outra válvula HPLC.

Para a realização dos experimentos, procedeu-se da seguinte forma. Preencheu-se a cela de safira com CO₂, liberou-se o gás e fez-se vácuo na cela com o auxílio de uma bomba de vácuo. Antes de desligar a bomba, fechou-se a válvula da cela, à qual se conectou uma seringa contendo 200 µL da amostra, a qual era composta de 120 µL de uma solução de 2,4-diclorobifenilo em metanol e 80 µL de trietilamina. Ao abrir a válvula, a amostra foi transferida para a cela por sucção, devido à diferença de pressão. A seguir, a cela foi aquecida à temperatura do ensaio e, em seguida, o dióxido de carbono foi adicionado lentamente até próximo da pressão desejada. Um agitador magnético (*stirrer*) foi utilizado para facilitar a dissolução do dióxido de carbono na solução. Deixou-se a amostra sob agitação por cerca de 30 minutos até que a temperatura se equilibrasse. Em seguida, o sistema foi pressurizado até a pressão do ensaio e seguiu-se a agitação vigorosa por 60 minutos. A agitação foi desligada e aguardou-se que o sistema atingisse o equilíbrio, por um período de 3 a 24 horas.

Para a amostragem, fez-se vácuo nas linhas externas para que a diferença de pressão favorecesse a expulsão da amostra do sistema, bem como para que não houvesse contaminação por outros gases. Procedeu-se sempre à amostragem da **fase líquida** antes da fase gasosa, pois aquela implicava em menor variação de pressão do

sistema. Ao liberar a válvula interna de amostragem, a fase líquida da amostra foi recolhida em uma armadilha contendo 1,0 mL de hexano refrigerado por um banho de gelo seco em etanol. A fase gasosa da amostra (dióxido de carbono) foi recolhida em uma armadilha que consistia de um balão volumétrico cujo volume era precisamente conhecido e ao qual se fizera vácuo anteriormente e estava conectado a um sistema preciso para a determinação da pressão. As linhas foram limpas com 1,0 a 2,0 mL de hexano. A amostragem da fase gasosa foi realizada de forma semelhante, apenas coletando a amostra na parte superior da cela de equilíbrio. A seguir, adicionou-se o padrão-interno às amostras que foram analisadas por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM).

3.2. Reatividade

3.2.1. Reatividade de PCB em solventes orgânicos

A reação de hidrodescloração do 2,4-diclorobifenil (DCB) foi estudada com relação à quantidade do catalisador (Pd/C 5% e Pd/C 10%, Aldrich), tipo de solvente (*iso*-propanol, *n*-butanol, e tolueno, todos Vetec), doador de hidrogênio (sulfato de hidrazina - CarloErba, *iso*-propanol e glicerol, ambos Vetec), natureza da base (NaOH e Na₂CO₃, ambos Vetec) e temperatura (60°C a 100°C).

Em um balão reacional de três bocas com volume de 100 mL, foram adicionados 50 mL de solução de DCB ($4,5 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹), no solvente de interesse e esperou-se que atingisse a temperatura desejada. Em seguida, adicionou-se o catalisador (1,00 g L⁻¹), a base e o doador de hidrogênio. O aquecimento foi realizado com o auxílio de um banho de silicone aquecido por uma placa aquecedora (Symarec). Todas as reações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (Oxilumen, 99,99%) e sob agitação constante. Após

cinco minutos de mistura foi retirada a amostra inicial (t_0), volume de 1,0 mL. Em seguida, amostras foram retiradas em 30, 60, 120 e 180 minutos.

A reação de hidrodesscloração dos diferentes PCB foi estudada com relação ao tipo de solvente e a natureza do doador de hidrogênio. Em todas as reações, o catalisador utilizado foi Pd/C 10%, Aldrich. Os solventes estudados foram *iso*-propanol, *n*-butanol, tolueno, glicerol (todos fornecidos pela Vetec) e água (grau MiliQ). Os doadores de hidrogênio foram sulfato de hidrazina (Carlo Erba), *iso*-propanol, metanol e glicerol (Vetec). A base utilizada para a neutralização do ácido clorídrico formado durante a reação foi uma solução de NaOH, (1mmol L^{-1}). Todas as reações foram realizadas à temperatura de 80°C e sob atmosfera de nitrogênio.

3.2.2. Hidrodesscloração em Dióxido de Carbono Supercrítico (HDC-CO₂)

Foram realizados procedimentos para avaliar a viabilidade da reação de hidrodesscloração catalítica em dióxido de carbono supercrítico (HDC-CO₂), considerando a eficiência dos doadores de prótons (*iso*-propanol e H₂) e de diversos catalisadores. O efeito das variáveis moduladoras das propriedades do scCO₂, temperatura e pressão, também foi avaliado.

Em uma reação típica, a massa de catalisador, o substrato, o doador de prótons e a base foram adicionados ao reator que foi aquecido e pressurizado à temperatura e pressão desejadas e a agitação foi acionada. Ao fim do tempo de reação, o sistema foi despressurizado e o produto da reação extraído com hexano ou tolueno e quantificado por CG-EM.

As bases avaliadas foram hidróxido de sódio e trietilamina, os catalisadores foram Pd/C (5%), Pd/SiO₂ (3%), nanopartículas de paládio suportadas em matriz ferromagnética, FFSiNH₂Pd (1,75%), nanopartículas de paládio, PdNP e nanopartículas de platina, PtNP.

O Pd/C foi o catalisador comercial (Aldrich), FFSiNH_2Pd foi fornecido pela doutoranda Natália J. S. Costa em uma colaboração com o Laboratório de Nanomateriais e Catálise. Os catalisadores Pd/SiO₂, PdNP e PtNP foram obtidos conforme descrito na seção seguinte (Figura 3) apresenta uma fotografia do reator utilizado para as reações de HDC-scCO₂. O reator tem volume de 25 cm³ com agitação mecânica para até 1000 rpm (todas as reações foram conduzidas a 850 rpm), controlador de pressão para até 200 bar, no entanto, fixou-se a pressão máxima de trabalho em 180 bar, pois este é o limite do disco de ruptura de segurança. O reator também conta com medidores de temperatura e de pressão com saída digital e três válvulas, sendo uma para entrada de gás, uma para amostragem de líquido (coleta no fundo do vaso) e uma para despressurização e/ou coleta de amostra gasosa.

Fonte: Parr Instrument Company

Figura 3. Fotografia do reator utilizado para a HDC-scCO₂

3.3- Síntese dos Catalisadores

3.3.1- Paládio sobre Sílica (Pd/SiO₂)

Uma amostra de sílica SBA-15 (*Santa Barbara Amorpheus Material* – Sílica Mesoporosa Ordenada) foi utilizada para suportar o catalisador. A impregnação se deu da seguinte maneira: 49 mg de PdCl₂ foram dissolvidos em 5 mL de HCl, formando H₂PdCl₄, um líquido alaranjado de aspecto oleoso; o H₂PdCl₄ foi dissolvido em 30 mL de água; 1,62 g de SBA-15 foi preparada na forma de suspensão (*slurry*) e, em seguida, adicionada a 40 mL de água; a solução de H₂PdCl₄ e a suspensão de SBA-15 foram misturadas lentamente e a suspensão resultante agitada vigorosamente por 48 h. Ao fim deste período, a suspensão foi evaporada e seca sob vácuo por 24 h.

Após a impregnação, a amostra foi calcinada em forno tubular em uma atmosfera de ar + H₂(5% v/v) + N₂ com fluxo de 88 mL min⁻¹, com a seguinte rampa de aquecimento, começando à temperatura ambiente e subindo até 100°C, a 1°C min⁻¹ e mantida nessa temperatura por 30 minutos.

3.3.2- Nanopartículas de Paládio (PdNP) e de Platina (PtNP)

Foi realizada titração de nanoesferas de prata com H₂PdCl₄ ou Na₂PtCl₄, onde as nanoesferas de prata serviam de molde (*template*) para a formação de nanoesferas de paládio ou platina por substituição galvânica da prata por paládio ou platina.

Cerca de 100 µL de uma dispersão de nanoesferas de Ag foram adicionados a 5 mL de água deionizada (Mili-Q) e aquecida à ebulição por 8 minutos. Em seguida, uma solução 0,5 mmol L⁻¹ de H₂PdCl₄ ou Na₂PtCl₄ foi adicionada gradualmente. Depois de adicionado o sal de metal nobre, a solução foi agitada até que sua coloração estabilizasse. Em geral, o tempo necessário à estabilização foi de cerca de 10 minutos. Após este período, a solução foi resfriada à temperatura ambiente precipitando AgCl, que foi

redissolvido pela adição de solução saturada de NaCl, fornando $[\text{AgCl}_2]^-$. A solução resultante foi centrifugada a 10.000 rpm por 10 minutos. O sobrenadante, contendo $[\text{AgCl}_2]^-$, foi removido com uma pipeta. O sólido foi redisperso em água e utilizado como catalisador.

3.3. Análises Cromatográficas

Depois de retirada do sistema, a amostra foi centrifugada para a separação do catalisador e 0,5 mL foi colocado em um frasco para análise cromatográfica, ao qual se adicionou 0,5 mL de uma solução de naftaleno a 500 ppm, como padrão-interno.

As análises por cromatografia em fase gasosa foram realizadas no Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio-Ambiente (CEPEMA-USP), com cromatógrafo a gás modelo CP-3800 (Varian) acoplado a detector de massas (*ion-trap*) modelo MS - Saturn 2200 (Varian) e injetadas por um injetor automático modelo CP-8400 (Varian).

As amostras foram analisadas por cromatografia em fase gasosa usando coluna capilar VF-5ms EZguard (Varian) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e filme de espessura de 0,25 μm mais 10 m de coluna de guarda. O programa de aquecimento foi: temperatura inicial de 100 °C, mantida por 3 minutos; seguido de aquecimento a 200 °C a taxa de 15 °C por minuto e mantida por 15 minutos; aquecimento a 250 °C a taxa de 20 °C por minuto e mantida por 15 minutos; aquecimento a 280 °C a taxa de 20 °C por minuto e mantida por 5 minutos; e, por último, aquecimento a 300 °C a taxa de 20 °C por minuto e mantida por 5 minutos, perfazendo um tempo total de análise igual a 44,67 minutos.

3.4. Adsorção de PCB à Superfície de Paládio

3.4.1. Parte Experimental

Para esta parte do trabalho foi selecionado o composto 2,4-diclorobifenil (DCB) como composto modelo. O procedimento consistiu em depositar paládio metálico sobre um eletrodo de ouro por deposição eletroquímica, seguida da deposição de DCB sobre a superfície paladizada e sua posterior análise por espectroscopia Raman.

3.4.1.1. Deposição Eletroquímica

Soluções de HCl (Synth, 98%), PdCl₂ (Aldrich, 99%) e H₂SO₄ (Synth, 98%) foram preparadas usando água ultrapura, grau MiliQ. As soluções foram desaeradas utilizando nitrogênio (Oxilumen, 99,99%). Durante os experimentos, realizados à temperatura ambiente, foi mantido um fluxo de nitrogênio na solução, para evitar contaminação por oxigênio atmosférico. O contra-eletrodo foi um fio de platina e o eletrodo de referência foi um eletrodo de Ag/AgCl, todos os resultados são expressos em relação a este eletrodo. Antes de cada experimento de deposição, foi obtido um voltamograma cíclico em uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ para verificar se a superfície de ouro estava livre de contaminação. Em caso de contaminação, um processo de limpeza eletroquímica e/ou polimento foi aplicado.

Para os experimentos de deposição, foi usada uma solução de PdCl₂ 10⁻⁴ mol L⁻¹ + HCl 3 x 10⁻³ mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. Antes de cada deposição, o eletrodo foi introduzido na solução a um valor de potencial controlado de 1,05 V vs Ag/AgCl. O potencial foi reduzido até o valor de deposição do Pd até que a quantidade desejada de

metal tivesse sido depositada. A quantidade de Pd depositada foi monitorada pela carga coulométrica passada no intervalo do tempo de deposição.

Depois de cada deposição, o eletrodo com Pd depositado foi lavado com água ultrapura e colocado em um recipiente com atmosfera de nitrogênio para uso posterior.

3.4.1.2. Adsorção do DCB à Superfície de Paládio

Uma vez obtido o eletrodo com a superfície paladizada, preparou-se uma solução de DCB em hexano. Uma gota da solução foi dispersa sobre a superfície do eletrodo e deixou-se que o solvente evaporasse à temperatura ambiente.

3.4.1.3. Análise por Espectroscopia Raman

Em um Espectrômetro Micro-Raman, Renishaw System 3000, com detector do tipo CCD (*charge couple device*), resolução de 2 cm^{-1} , acoplado a um microscópio Olympus BTH2, lente objetiva com aumento de 50 vezes foram obtidos espectros da superfície do paládio, bem como do DCB sobre paládio e do DCB em solvente orgânico (hexano).

3.4.2. Parte Teórica

A fim de obter uma melhor interpretação dos resultados espectroscópicos, realizaram-se cálculos teóricos da adsorção de DCB ao paládio, utilizando o *software* Gaussian 03. A geometria inicial, gerada a partir de parâmetros geométricos padrões, foi minimizada sem restrições à superfície de energia potencial no nível DFT (*Density Functional Theory* – Teoria de Funcionais de Densidade), adotando o conjunto de bases 6-311-LanL2DZ. Esta geometria foi re-otimizada com o funcional híbrido de três parâmetros de Becke (B3) para a parte de troca e o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (LYP) para o cálculo da estrutura molecular, frequências vibracionais e energias das estruturas otimizadas. Para a atribuição dos modos vibracionais, utilizou-se o pacote GaussView, que

permite simular as vibrações moleculares a partir das frequências calculadas com o Gaussian 03.

3.5. Cinética

3.5.1. Equipamento

Os experimentos de cinética foram realizados utilizando um reator tubular conectado a uma bomba de circulação que permitia que a solução circulasse por uma cela de janela de safira de modo que se pudesse ver a fase líquida expandida durante o processo. A Figura 4 apresenta o equipamento utilizado durante os experimentos de cinética de reação em fase líquida expandida.

Figura 4. Visão geral do equipamento utilizado para os experimentos de cinética de reação.

A Figura 5 apresenta um desenho esquemático do sistema utilizado. A válvula de entrada de amostras também foi utilizada para acoplar um transdutor de pressão,

permitindo a determinação da pressão interna do sistema. Já válvula de amostragem consistiu de uma válvula de HPLC de três posições, permitindo que o sistema de amostragem fosse lavado entre uma amostragem e outra.

Figura 5. Desenho esquemático do equipamento utilizado. Onde: (1) Válvulas, (2) válvulas de 3 entradas, (3) CO₂, (4) H₂, (5) bomba para pressurizar o CO₂, (6) cela com janela de safira, (7) entrada de amostra e medidor de pressão, (8) bomba de circulação, (9) reator tubular, (10) válvula HPLC para coleta de amostras e (11) saída para despressurização do sistema.

3.3.2 Preparação do catalisador.

A cela de safira foi mantida submersa em um banho de água aquecida por um termostato à temperatura de 40 °C. O leito do reator foi preenchido com a quantidade previamente medida do catalisador que foi misturado a uma quantidade de sílica necessária para preencher completamente o reator. Purgou-se o sistema com dióxido de

carbono e depois preencheu-se o sistema com hidrogênio à pressão de 10 bar, mantendo-se, assim, o catalisador em atmosfera de hidrogênio a 40 °C durante 60 minutos.

3.3.3 Reações

Após a ativação do catalisador, o sistema foi lentamente despressurizado e o banho de água mantido à temperatura determinada para o experimento. Com o auxílio de uma seringa, adicionou-se o volume determinado da solução reacional, pressurizou-se o sistema com hidrogênio e dióxido de carbono à pressão do ensaio e acionou-se a bomba de circulação. Após um minuto, tempo suficiente para atingir o equilíbrio térmico do sistema, iniciou-se a contagem do tempo de reação. Amostras foram retiradas através da válvula HPLC em intervalos de tempo determinados.

4. Resultados e Discussão

4.1. Líquido Expandido Por Gás (LEG)

Os experimentos de expansão de fase líquida por dióxido de carbono foram realizados com o intuito de avaliar o comportamento da mistura reacional a pressões de dióxido de carbono abaixo da pressão crítica da mistura. A reação de interesse é apresentada na Figura 6. Deste modo, não se objetivou a obtenção do diagrama de composição DCB-CO₂ e sim a variação do volume da fase expandida em função da pressão e da fração em quantidade de matéria de CO₂. Assim, o volume da solução utilizada durante as reações de hidrodesscloração foi adicionado à cela de equilíbrio (DCB+metanol+triethylamina, 200 µL) e a variação medida foi apenas a quantidade de dióxido de carbono.

Figura 6. Esquema da reação de interesse.

O gráfico apresentado na Figura 7 demonstra como o volume da fase líquida varia com o aumento da quantidade de dióxido de carbono (que é função da pressão) a 300 K ou 27°C. Conforme a fração molar de CO₂ varia de zero para 0,681 (P = 64,83 bar), o volume da fase líquida varia de 200 µL para 2,8 mL ou 1300%. Aumentando para 0,862 (P = 65,52 bar) a variação do volume da fase líquida sobe para 1500% ($\Delta V = 3 \text{ cm}^3$). A partir desse ponto, um pequeno incremento na pressão implica numa grande variação do volume da fase líquida. Tal comportamento evidencia que o sistema está próximo do ponto crítico da mistura. Acima de 0,884 de fração molar de CO₂ (P = 67,17 bar), uma única fase é

observada, ocupando o volume total da cela, 25 cm^3 , não sendo possível, nesse experimento, observar o ponto crítico da mistura. Essa grande variação de volume da fase líquida implica que, nas reações realizadas nessas condições, haverá uma diluição dos reagentes, diminuindo o número de choques entre os reagentes, DCB e H_2 , com o catalisador, Pd/C, reduzindo, assim, a velocidade cinética da reação. Outro fator que deve implicar na diminuição da velocidade de reação é a presença de moléculas de dióxido de carbono, que competirão pelos sítios catalíticos com os reagentes.

$T = 300\text{ K}$

Figura 7. Variação do volume da fase líquida em função da quantidade de dióxido de carbono adicionada a 300 K.

A Figura 8 apresenta o gráfico da variação do volume da fase líquida em função da fração molar do dióxido de carbono ($x\text{CO}_2$) a 305 K. O ponto discrepante ($x\text{CO}_2 = 0,689$) foi refeito várias vezes, fornecendo diferentes resultados. Nesse ponto, deve-se destacar a

dificuldade na reprodutibilidade dos experimentos de equilíbrio. Foram realizados dezenas de experimentos, sendo observados valores muito discrepantes de ΔV para mesmos valores de temperatura e pressão, mesmo quando aumentou-se o tempo para que o sistema atingisse o equilíbrio de 3 horas para até 24h. Os resultados aqui apresentados são os que se mostraram reprodutíveis. Observa-se que o comportamento da variação de volume foi semelhante ao dos experimentos a 300 K, apenas deslocados para valores mais altos de x_{CO_2} . Isso implica que, para obter-se a mesma variação de volume a uma temperatura mais elevada, deve-se aumentar a pressão do sistema. A implicação para a reação é que mais moléculas de dióxido de carbono competirão com os reagentes pelos sítios catalíticos. Dessa forma, do ponto de vista da velocidade cinética de reação, o aumento da velocidade cinética em função do aumento da temperatura será compensado, ao menos em parte, pela redução do número de choque efetivos.

Figura 8. Variação do volume da fase líquida em função da quantidade de dióxido de carbono adicionada a 300 K.

A Figura 9 e a Figura 10 apresentam os gráficos ternários das variações da composição (triethylamina omitida). Como apenas a quantidade de dióxido de carbono foi variada, o gráfico é uma reta, sendo que a variação na inclinação da reta é função da diferença de pressão para se obter a mesma composição, como discutido no parágrafo acima.

Figura 9. Gráfico ternário da variação da composição da mistura a 300 K.

Figura 10. Gráfico ternário da variação da composição da mistura a 300 K.

4.2. Reatividade de Bifenilas Policloradas

Os estudos de reatividade de bifenilas policloradas frente à reação de hidrodesscloração (HDC) foram desenvolvidos nos seguintes solventes: tolueno, hexano, isopropanol, glicerol, água, mistura água/glicerol, dióxido de carbono supercrítico e nitrogênio pressurizado.

A Figura 11 apresenta a reação de interesse de forma genérica. O PCB de interesse reage com um doador de hidrogênio na presença de um catalisador, produzindo bifenil e

ácido clorídrico que será neutralizado pela base cuja função é diminuir o envenenamento do catalisador devido à presença do ácido.

Figura 11. Reação de interesse, onde o 2,4-diclorobifenil é utilizado como molécula modelo.

4.2.1. Reatividade em Diferentes Solventes

4.2.1.1. Do Doador de Hidrogênio e da Base

Foram realizadas reações de hidrodesscloração do 2,4-diclorobifenil (2,4-DCB) com o intuito de estudar o efeito do glicerol (1,2,3-propanotriol) como doador de hidrogênio, comparado com outros doadores descritos na literatura, nomeadamente sais de hidrazina (Rodriguez; Lafuente, 2002b) e *iso*-propanol (Ukisu, 2008; Ukisu; Miyadera, 2004).

O sulfato de hidrazina é um composto extremamente tóxico e o *iso*-propanol é um composto derivado do petróleo, ao passo que o glicerol é um subproduto da indústria do biodiesel, de baixo custo e produzido em larga escala.

Para evitar a desativação do catalisador adiciona-se uma base, além do que, o sal de hidrazina é ácido, $\text{H}_4\text{N}_2 \bullet \text{H}_2\text{SO}_4$. Em reações onde o doador de hidrogênio é um álcool secundário, o NaOH pode agir como um co-catalisador, no entanto, o mecanismo reacional ainda não está bem estabelecido (Murena; Gioia, 2002; Noma et al., 2007; Ukisu; Iimura; Uchida, 1996).

A Figura 12 mostra o cromatograma típico de uma amostra retirada do meio reacional no tempo t_0 , cinco minutos após a mistura dos reagentes. Neste cromatograma estão presentes os picos do 2,4-diclorobifenil e do padrão-interno, naftaleno.

Figura 12. Cromatograma típico de uma amostra inicial.

A Tabela 3 apresenta as condições reacionais estudadas, bem como a conversão obtida em cada reação. A conversão percentual foi calculada como a porcentagem de bifenil formada em relação à quantidade de DCB, em número de mols.

Tabela 3. Condições testadas e conversões obtidas para a hidrodescloração do DCB.

Condição	Solvente	Catalisador*	Doador de Hidrogênio**	Base***	Temp. °C	Conversão (%)
1	tolueno	5%	i-propanol (10%)	Na ₂ CO ₃	60	5
2	tolueno	5%	i-propanol (20%)	Na ₂ CO ₃	60	7
3	i-propanol	5%	i-propanol (100%)	Na ₂ CO ₃	60	10
4	tolueno	5%	glicerol (10%)	Na ₂ CO ₃	60	3
4	n-butanol	5%	glicerol (10%)	Na ₂ CO ₃	60	7
5	n-butanol	5%	i-propanol (10%)	Na ₂ CO ₃	60	10
6	tolueno	5%	hidrazina (0,38 M)	Na ₂ CO ₃	80	60
7	n-butanol	10%	glicerol (10%)	NaOH	70	40
8	n-butanol	10%	i-propanol (10%)	NaOH	70	35
9	n-butanol	10%	-	NaOH	70	0
10	n-butanol	10%	hidrazina (0,38 M)	NaOH	100	100

*concentração de 1,0 g L⁻¹; ** porcentagem em volume (v/v), exceto quando indicado; ***concentração de 0,47 mol L⁻¹.

Em todas as reações estudadas, foi utilizado excesso de doador de hidrogênio. Dentre as reações estudadas em tolueno, a única que apresentou bons resultados foi a condição 7, usando hidrazina como doador de hidrogênio, isso poderia ser atribuído às baixas solubilidades do *iso*-propanol e do glicerol em tolueno, no entanto, sulfato de hidrazina é sólido e insolúvel em tolueno. Assim sendo, uma possível explicação é o fato de que a base utilizada foi o carbonato de sódio, que não tem o efeito co-catalítico aventado por Ukisu *et. al.* (Ukisu; Imura; Uchida, 1996; Ukisu; Kameoka; Miyadera, 2000; Ukisu; Miyadera, 2003, 2004). Há que se considerar ainda o fato de que a reação com hidrazina foi realizada em uma temperatura maior que as demais. Mesmo as reações em *iso*-propanol como solvente não apresentaram resultados relevantes de conversão, quando usado o carbonato de sódio.

Nas reações em que o solvente foi o *n*-butanol, tanto o *iso*-propanol quanto o glicerol apresentaram o dobro de conversão, de 5% para 10% e 3% para 7%, respectivamente, quando comparado aos sistemas onde o solvente foi o tolueno. Isto indica que a solubilidade certamente é um fator importante para a eficiência destes doadores.

Em condições mais drásticas, maiores temperatura e concentração do catalisador metálico e na presença de hidróxido de sódio, condições 8 e 10, resultados muito melhores foram alcançados. Primeiramente, observa-se que o *n*-butanol não é um reagente, condição 9, como se poderia imaginar (Urbano; Marinas, 2001). Alguns trabalhos sugerem que alcoóis primários não são bons doadores de hidrogênio em reações de hidrodesalogenação, no entanto, reações com misturas etanol/água e metanol/água têm apresentado bons resultados em reações de hidrodescloração de clorobenzenos e dioxinas (Aramendia *et al.*, 2003; Aramendía *et al.*, 2001; Calvo *et al.*, 2009; Laine; Cheng, 2007; Urbano; Marinas, 2001). Estes resultados mostram a grande importância da escolha

do solvente para o processo. A presença de hidróxido de sódio, aliado ao aumento na concentração do catalisador, apresentou efeito extremamente positivo, de forma que se pode considerar a proposta de co-catálise de Ukisu (Ukisu, 2008). Aqui, considerações de solubilidade se fazem novamente necessárias, uma vez que o hidróxido de sódio é mais solúvel em *n*-butanol do que o carbonato de sódio, o que também contribui para seu maior efeito de proteção ao catalisador por reduzir seu envenenamento por HCl.

Outro fato importante é a inversão nas taxas de conversão proporcionadas pelos doadores de hidrogênio, *iso*-propanol e glicerol. Nas condições em que a base é o carbonato de sódio, o *iso*-propanol apresentou resultados melhores que o glicerol, em todas as condições testadas. A troca da base implicou numa inversão do comportamento observado, isto é, o glicerol apresentou melhores resultados que o *iso*-propanol. Apenas do ponto de vista estatístico, o glicerol deveria sempre apresentar melhores resultados que o *iso*-propanol, uma vez que tem três átomos de hidrogênio que, em princípio, poderiam participar da reação, enquanto que o *iso*-propanol tem apenas um. O fato de esse comportamento não ter sido observado em todos os casos evidencia que o hidróxido de sódio age como co-catalisador na reação de hidrodescloração com alcoóis primários e não apenas com alcoóis secundários (Rodriguez; Lafuente, 2002b; Ukisu, 2008; Ukisu; Kameoka; Miyadera, 2000; Ukisu; Miyadera, 2004).

A Figura 13 mostra a variação na concentração dos compostos presentes no meio reacional ao longo do período de reação, na condição 8. Observa-se que a reação ocorre passo a passo, isto é, um átomo de cloro é substituído por vez, como pode se depreender da formação de compostos com um átomo de cloro. A posição quatro é mais rapidamente desclorada do que a posição dois, indicando que há um efeito de posição, como observado por diferentes autores (Rodriguez; Lafuente, 2002b, 2002a; Vale, 2008).

Figura 13. Perfil dos compostos presentes no meio reacional ao longo do tempo, condição 8, da Tabela 3.

O glicerol apresentou resultados semelhantes aos do álcool secundário. Os aumentos na concentração de catalisador e na temperatura favoreceram a Conversão do DCB a bifenil. No entanto, o aumento na concentração de doador de hidrogênio, sempre em excesso, não implicou em um incremento na Conversão. Já o tipo de solvente mostrou-se fundamental para a Conversão, principalmente quando o doador de hidrogênio é um álcool. Também fundamental para o sucesso da reação com álcoois é a base, hidróxido de sódio produz melhores resultado do que carbonato de sódio.

4.2.1.2. Do Solvente

Foram realizadas reações de hidrodescloração dos seguintes compostos: DCB, Aroclor 1232, Aroclor 1242, Aroclor 1260 e ascarel retirado de um transformador. A amostra de ascarel tem uma composição distinta daquela que observamos em uma amostra anterior com a qual trabalhamos (vide Figura 15 e Figura 16 mais adiante). As reações foram realizadas para avaliar comportamento destes compostos frente a

diferentes solventes e doadores de hidrogênio, mantendo-se fixas as concentrações de catalisador, Pd/C, 0,0500 g L⁻¹ e de NaOH, 1 x 10⁻³ mol L⁻¹, bem como a temperatura, 80°C.

A Figura 14 apresenta um esquema que descreve, de forma geral, a reação estudada na presença de isopropanol e de glicerol. Um dos produtos da reação é o cloreto de hidrogênio que apresenta grande afinidade por paládio, desativando-o. Para evitar a desativação do catalisador é adicionada uma base, além do que, o sal de hidrazina é ácido, H₄N₂•H₂SO₄. Segundo Ukisu *et. al.*, em reações onde o doador de hidrogênio é um álcool secundário, o NaOH pode agir como um co-catalisador, no entanto, o mecanismo reacional ainda não está explícito (Ukisu; Iimura; Uchida, 1996; Ukisu; Kameoka; Miyadera, 2000). O tempo de reação foi mantido de 4 horas sob atmosfera de nitrogênio.

Figura 14. Esquema geral da reação de hidrodesscloração do DCB na presença de isopropanol e glicerol.

A Tabela 4 apresenta as condições reacionais estudadas, bem como a conversão obtida em cada reação. A conversão percentual foi calculada como a porcentagem de bifenil formada em relação à quantidade de PCB inicial, em massa.

Tabela 4. Condições testadas e conversões obtidas para as reações de hidrodescloração.

PCB	Concentração (mg L ⁻¹)	Solvente	Doador de H	Conversão (%)
Aroclor 1232	100	tolueno	hidrazina	100
Aroclor 1232	100	hexano	hidrazina	100
Aroclor 1232	100	tolueno	glicerol	47
Aroclor 1232	100	água	hidrazina	95
Aroclor 1232	100	água	glicerol	75
Aroclor 1242	100	água	hidrazina	78
Aroclor 1260	100	tolueno	hidrazina	93
Aroclor 1260	100	água	glicerol	73
DCB	250	glicerol	glicerol	50
DCB	250	glicerol	glicerol*	73
DCB	250	glicerol/água	glicerol	80
DCB	250	isopropanol	isopropanol	100
DCB	250	isopropanol	isopropanol*	100
Óleo dielétrico	250	tolueno	hidrazina	95
Óleo dielétrico	250	n-butanol	hidrazina	98
Óleo dielétrico	250	n-butanol	isopropanol	92
Óleo dielétrico	250	n-butanol	glicerol	77
Óleo dielétrico	250	isopropanol	isopropanol	100
Óleo dielétrico	1000	n-butanol	metanol	34
Óleo dielétrico	1000	n-butanol	glicerol*	62
Óleo dielétrico	1000	água	glicerol*	60
Óleo dielétrico	1000	isopropanol	isopropanol*	98

*Adição de metanol, 1% (v/v).

De acordo com os dados apresentado na Tabela 4, percebe-se que o uso do glicerol como doador de prótons em meio orgânico causa uma diminuição da Conversão, em relação à hidrazina e ao isopropanol, possivelmente devido à alta viscosidade e à baixa solubilidade do glicerol solventes orgânicos, implicando em baixa transferência de massa nessas condições. Já em meio aquoso, onde é bastante solúvel, o rendimento aumenta bastante, ainda que permaneça baixo, se comparado aos outros doadores de hidrogênio. No entanto, dado o fato de ser um reagente de baixo custo, seguro, ambientalmente amigável e de fonte renovável justifica-se o desenvolvimento de estudos de otimização das condições reacionais, tais como temperatura, natureza e concentração da base. O uso de

água como solvente não apresentou ganho relevante de reatividade e, devido à baixa solubilidade de PCB neste solvente, não parece haver diferença em realizar a reação em meio aquoso ou usar o próprio glicerol como solvente. A adição de metanol ao sistema água/glicerol também não trouxe ganho relevante na reatividade. Deve-se ressaltar que a presença de glicerol no meio reacional favorece a formação de compostos oxigenados, podendo até formar ácidos carboxílicos.

Normalmente, o PCB encontrado em transformadores no Brasil está dissolvido em um solvente orgânico de baixa volatilidade, geralmente uma mistura de clorobenzenos com predominância de triclorobenzenos, a esta mistura, PCB e clorobenzenos, dá-se o nome genérico de ascarel (Abnt, 2005a; Vale, 2008). No entanto, trabalhamos com uma amostra retirada de um transformador contendo baixíssima concentração de clorobenzenos sendo, praticamente PCB puro com perfil cromatográfico semelhante ao do Aroclor 1254, com predominância dos homólogos hexa- e heptaclorados. A Figura 15 apresenta o perfil cromatográfico de uma amostra típica de ascarel, onde se percebe a prevalência de clorobenzenos, já a Figura 16 apresenta o perfil cromatográfico da amostra estudada, onde se observa que a concentração de clorobenzenos é muito baixa.

Figura 15. Perfil cromatográfico de uma amostra de ascarel.

Figura 16. Perfil cromatográfico do óleo de transformador utilizado nas reações de hidrodesscloração.

Este óleo apresenta coloração amarelo pálida e maior viscosidade que o ascarel, um líquido amarelo intenso.

Em um trabalho anterior (Vale, 2008), identificamos a condição reacional ótima para a hidrodescloração do ascarel em tolueno, na presença de hidrazina, esta condição se situava a 100 °C de temperatura. Observando-se a Tabela 4 percebe-se que, em condições idênticas, a reação utilizando n-butanol como solvente fornece melhor resultado do que quando se utiliza o tolueno. Este fato pode ser explicado através do comportamento do catalisador: o Pd/C é um pó bastante fino que, quando em solvente apolar, tende a se aglomerar, dificultando a reação, devido à diminuição da disponibilidade de área superficial do catalisador, já em solventes polares (ainda que de baixa polaridade), tal aglomeração não se observa, portanto, a disponibilidade de catalisador é maior nestes solventes. É certo que considerações sobre estabilidade do complexo ativado são relevantes, isto é, a interação reagente-catalisador pode ser mais efetiva em um meio polar em comparação com um meio apolar.

A adição de metanol tende a aumentar a velocidade de reação, quando se utiliza isopropanol como doador de hidrogênio, assim, dada esta consideração em conjunto com a da ação do NaOH, nestas condições, a reação teria um catalisador e dois co-catalisadores, metanol e NaOH. As reações realizadas com isopropanol apresentam resultados muito bons, basicamente por que este doador ser muito eficiente e as condições avaliadas, por uma questão de comparação, serem semelhantes, apesar de muito efetivas para esse reagente. Utilizando n-butanol como solvente e doador de hidrogênio, nas condições avaliadas, a reação não ocorreu. Já, quando se utilizou o n-butanol como solvente e metanol como doador, a reação ocorreu, rendendo 34% de Conversão (Tabela 4). No sistema utilizando glicerol como doador e solvente a Conversão obtida foi da ordem de 50% e a adição de 1% (v/v) de metanol a elevou para 73%. Em água, nenhuma

melhora foi observada. Assim, pode-se inferir que, em n-butanol o metanol age como um doador de hidrogênios, em glicerol, pode agir como co-catalisador ou como co-doador.

4.2.2. Reatividade em Dióxido de Carbono Supercrítico

4.2.2.1. Seleção de Variáveis por Planejamento Experimental

Para o estudo das variáveis que afetam a reação de hidrodescloração de Ascarel em dióxido de carbono supercrítico, lançou-se mão de um planejamento experimental do tipo Plackett-Burman (PB), com três pontos centrais, como mostrado na Tabela 5.

Tabela 5. Valores assumidos pelas variáveis avaliadas no Planejamento Plackett-Burman para a hidrodescloração em dióxido de carbono supercrítico.

	Óleo dielétrico (g)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	i-Propanol (% v/v)	NaOH (mol L ⁻¹)	Pd/C* (g)	Conversão (%)
1	0,0500	80	35,0	150	10,0	0,00001	0,0075	65
2	0,1000	80	35,0	30	1,0	0,00001	0,0750	49
3	0,0500	180	35,0	30	10,0	0,00100	0,0750	66
4	0,1000	180	35,0	150	1,0	0,00100	0,0075	68
5	0,0500	80	80,0	150	1,0	0,00100	0,0750	100
6	0,1000	80	80,0	30	10,0	0,00100	0,0075	69
7	0,0500	180	80,0	30	1,0	0,00001	0,0075	63
8	0,1000	180	80,0	150	10,0	0,00001	0,0750	100
9	0,0750	130	57,5	90	5,5	0,00051	0,0413	85
10	0,0750	130	57,5	90	5,5	0,00051	0,0413	82
11	0,0750	130	57,5	90	5,5	0,00051	0,0413	82

* Usou-se Pd/C (10%).

A conversão da reação variou entre 49% e 100%, em um período entre 30 e 150 minutos, demonstrando a vantagem do uso do CO₂ supercrítico, já que, em meio orgânico, os tempos de uma reação típica variam entre 2 h e 8 h. As variáveis de maior efeito foram o tempo, a temperatura e, um pouco menos, a quantidade de catalisador, como visto na Tabela 6. O baixo efeito da pressão mostra-se um resultado bastante importante, pois,

consegue-se conversões de 100% à baixas pressões, diminuindo o risco do trabalho à altas pressões.

Tabela 6. Análise de variância (ANOVA) para o planejamento PB.

Fator	SQ ^a	GL ^b	MQ ^c	F ^d	P ^e
(1)Ascarel (g)	8,000	1	8,0000	0,09735	0,775467
(2)Pressão (bar)	24,500	1	24,5000	0,29812	0,623048
(3)Temperatura (°C)	882,000	1	882,0000	10,73230	0,046565
(4)tempo (min)	924,500	1	924,5000	11,24945	0,043928
(5)i-Propanol (%)	50,000	1	50,0000	0,60841	0,492271
(6)NaOH (mol/L)	84,500	1	84,5000	1,02821	0,385251
(7)Pd/C (g)	312,500	1	312,5000	3,80254	0,146272
Resíduo	246,545	3	82,1818		
Total SQ	2532,545	10			

a, Soma dos quadrados; b graus de liberdade; c, média dos quadrados; d, Testes de Fischer; e, p-valor.

Como as únicas variáveis que apresentaram efeito estatístico foram temperatura e tempo, estas foram selecionadas para um planejamento visando à otimização das condições reacionais, além de estudar outras variáveis. Para tanto, foi utilizado o Planejamento Fatorial Completo 2² com três pontos centrais apresentado na Tabela 7, trocou-se a base NaOH para trietilamina (Et₃N), e adicionou-se 1% (v/v) de metanol, como co-solvente, o catalisador foi mantido em 0,05 g e o isopropanol em 5% (v/v). A Et₃N tem uma grande vantagem em relação ao NaOH já que não ataca o catalisador, solubilizando-o, no entanto, não age como co-catalisador, exigindo maiores tempos de reação e maior pressão, que foi fixada em 250 bar. O co-solvente foi adicionado para aumentar a solubilidade do ascarel no dióxido de carbono supercrítico.

Tabela 7. Planejamento Fatorial para as variáveis temperatura e tempo.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Conversão (%)
1	70	4	67
2	80	4	85
3	70	6	86
4	80	6	100
5	75	5	90
6	75	5	92
7	75	5	89

Percebe-se na Tabela 7 que o experimento realizado nos níveis máximos de temperatura e tempo de reação (80 °C e 6 h, respectivamente) apresentou melhor percentual de conversão. Vale salientar que nenhuma condição experimental apresentou uma conversão menor que 65%, indicando que a reação pode ser realizada em condições mais brandas. Comparando a condição experimental 1 com a 2 e a 3, observa-se que, em condições brandas, o tempo de reação tem um efeito maior que a temperatura. Para condições reacionais nos níveis máximos, observa-se o inverso. A Tabela 8 apresenta a análise de variância (ANOVA) para este planejamento, mostrando que as duas variáveis selecionadas apresentaram significância estatística ($p < 0,05$), mas o efeito de interação entre elas não é significativo.

Tabela 8. Anova para o Planejamento Fatorial Completo.

Fatores	G.L.	SQ	MQ	F	P-valor
Temperatura	1	256	256	12,1905	0,03972
Tempo	1	289	289	13,7619	0,03405
Temperaturaxtempo	1	4	4	0,19048	0,69202
Resíduos	3	63	21		

4.2.2.2. Testes dos Catalisadores

Os catalisadores obtidos foram submetidos a testes preliminares de eficiência reacional frente à hidrodesscloração (HDC) do 2,4-diclorobifenil (2,4-DCB), em dióxido de carbono supercrítico. As condições reacionais, bem como as conversões obtidas para cada catalisador estão sumarizadas na Tabela 9.

Tabela 9. Condições avaliadas para os catalisadores obtidos.

Catalisador	Massa de metal (mg)	Temp. (°C)	P _{CO2} (bar)	Tempo (h)	Doador de H	Base	P _{H2} (bar)	Conversão (%)
Pd/C 5%	2,5	100	100	3	i-propanol	NaOH	np**	3,58
Pd/SiO ₂	1,5	100	100	3	i-propanol	NaOH	np**	5,98
PtNP	0,001952	100	100	3	i-propanol	NaOH	np**	6,50
PdNP	0,000056	100	100	3	i-propanol	NaOH	np**	4,32
FFSiNH ₂ Pd	0,00875	100	100	3	i-propanol	NaOH	np**	6,38
FFSiNH ₂ Pd	0,00875	100	100	1	i-propanol	NaOH	np**	4,94
FFSiNH ₂ Pd	0,00875	35	100	3	i-propanol	NaOH	np**	5,75
FFSiNH ₂ Pd	0,00875	35	100	1	i-propanol	NaOH	np**	6,27
FFSiNH ₂ Pd	0,00875	35	100	3	i-propanol	Na ₂ CO ₃	np**	5,67
FFSiNH ₂ Pd	0,00875	100	100	3	i-propanol	Na ₂ CO ₃	np**	5,59
FFSiNH ₂ Pd	0,00875	100	100	1	i-propanol	Na ₂ CO ₃	np**	5,40
FFSiNH ₂ Pd	0,00875	35	100	1	i-propanol	Na ₂ CO ₃	np**	6,30
FFSiNH ₂ Pd	0,00875	35	100	1	H ₂	Na ₂ CO ₃	3,1	6,29
FFSiNH ₂ Pd *	0,0525	75	125	4	i-propanol	Et ₃ N	np**	5,84
FFSiNH ₂ Pd *	0,0525	75	250	4	i-propanol	Et ₃ N	np**	5,82
FFSiNH ₂ Pd *	0,525	75	125	6	H ₂	Et ₃ N	6	86,00
Pd/SiO ₂ *	0,525	75	125	6	H ₂	Et ₃ N	6	57,30

* Adição de co-solvente, metanol. np** = não-pertinente.

Em scCO₂, a acidez do meio é elevada, devido à formação de ácido carbônico, principalmente na presença de água. Catalisadores de paládio são sensíveis à presença de ácido, principalmente HCl, sendo desativados por este ácido, que é um produto da reação de hidrodesscloração. Este fato leva à necessidade de se adicionar bases ao meio reacional, neutralizando o ácido clorídrico. No entanto, água é formada pela reação de neutralização do ácido por NaOH, levando à produção de mais ácido carbônico, diminuindo

o pH do meio, afetando o desempenho do catalisador. O carbonato de sódio leva à produção de ácido carbônico e de água. Já a trietilamina (Et_3N) neutraliza o H^+ , pela protonação do nitrogênio, de forma que o pH do meio pode ser elevado na presença desta base, ainda que ácido carbônico seja formado. Álcoois em presença de scCO_2 também tendem a ser convertidos em ácidos. Somados, esses efeitos levam à baixa eficiência da HDC em scCO_2 , quando na presença de isopropanol. Mesmo o efeito co-catalítico do NaOH parece ser reduzido. Por outro lado, estes efeitos são pronunciados apenas nesta faixa de pressões (considere os resultados apresentados na seção anterior e o fato de serem utilizados catalisadores distintos). Assim, nessas condições, hidrogênio é uma fonte melhor de prótons do que isopropanol, pois não leva à formação de ácido antes da HDC, Et_3N é uma base melhor que NaOH e Na_2CO_3 , pois não leva à formação de água. Nas condições avaliadas nestes experimentos, a temperatura e a pressão não afetaram fortemente as conversões. Em termos de conversão a bifênol, os catalisadores com melhor desempenho foram Pd/SiO₂ e FFSiNH₂Pd, sendo que foram muito mais eficientes na presença de hidrogênio e trietilamina do que na presença de isopropanol e NaOH. Os catalisadores PtNP e PdNP apresentaram baixas conversões, mas altos números de *turnover* (cerca de dez vezes ao dos outros dois catalisadores, valores não mostrados aqui), indicando que são bastante eficientes, já que a massa de metal nobre testada foi muito menor que para os outros catalisadores. No entanto, estas nanopartículas são estáveis em água e a troca de solvente não ocorre de forma muito eficiente, levando à adição de pequenas quantidades de água ao meio reacional e, como discutido anteriormente, isso leva à formação de ácido carbônico.

4.2.2.3. Nanocatalisadores: PtNP e PdNP

Catalisadores heterogêneos não suportados apresentam várias vantagens sobre seus correspondentes suportados, a saber: maior área superficial, eliminação da necessidade de difusão do substrato através dos poros do suporte, eliminação do efeito suporte-metal. Por outro lado, dependendo do tamanho da partícula do metal, efeitos quânticos podem se tornar importantes para a atividade catalítica, tanto aumentando ou diminuindo, quanto a modificando, isto é, mecanismos diferentes podem ocorrer, levando a seletividades distintas para catalisadores suportados e não suportados do mesmo metal. Sendo que este último efeito está mais fortemente ligado ao tamanho da partícula e não à presença ou não de um suporte. Assim, foram preparados dois nanocatalisadores para avaliar tais efeitos sobre a reação de HDC de diferentes substratos. Também foram avaliados em diferentes sistemas reacionais. A Tabela 10 apresenta os sistemas e os resultados obtidos.

Tabela 10. Avaliação da eficiência dos nanocatalisadores.

Metal	Substrato	Solvente	Base	Doador de H^{**}	T (°C)	P (bar)	t (h)	Conversão (%)
Pt	2,4-Diclorobifenil	CO ₂	NaOH	i-prop	100	100	3	6,5
Pd	2,4-Diclorobifenil	CO ₂	NaOH	i-prop	100	100	3	4,3
Pd	2,4-Diclorobifenil	H ₂ O/i-prop [*]	NaOH	i-prop	80	1	44	5,9
Pt	Diclorobenzeno	CO ₂	Et ₃ N	H ₂	75	125	4	100
Pt	Diclorobenzeno	água	Et ₃ N	H ₂	75	6	6	7,9
Pt	2,4-Diclorobifenil	água	Et ₃ N	H ₂	75	6	6	7,1
Pt	2,4-Diclorobifenil	CO ₂	Et ₃ N	H ₂	75	125	4	100

^{*}H₂O/iso-propanol (2:8 v/v); ^{**}P_{H₂} = 6 bar.

Como visto na seção anterior, hidróxido de sódio e iso-propanol não foram aditivos eficientes para a reação, tanto em dióxido de carbono supercrítico quanto no sistema água/isopropanol. Já o sistema CO₂/Et₃N/H₂ apresentou 100% de Conversão em 4h de reação, tanto para 2,4-diclorobifenil, quanto para diclorobenzeno. No entanto, tais resultados só foram obtidos para o catalisador de platina e não para o de paládio (os resultados para reação com Et₃N ficaram em torno de 7%).

Assim, apesar de as nanopartículas de platina ser estáveis em água, isto é, as nanopartículas ficarem em suspensão neste solvente, o scCO₂ apresentou-se como melhor solvente para a reação. Como os substratos estudados são pouco solúveis em água e em scCO₂, estes resultados podem refletir a melhor solubilização do hidrogênio no dióxido de carbono, em detrimento da água.

4.2.2.4. FFSiNH₂Pd

O catalisador FFSiNH₂Pd é formado a partir da silanização de partículas de hematita seguida da deposição de nanopartículas de paládio. Assim, este é um nanocatalisador suportado. Avaliou-se sua eficiência para a reação HDC de diferentes substratos: clorobenzeno (CBZ), 2-bromo-clorobenzeno (2-BCB) e 2,4-diclorobifenil (DCB).

Este catalisador foi desenvolvido pela pesquisadora Inna Martha Nangoi no laboratório da Prof^a. Liane M. Rossi e mostrou-se eficiente para a HDC de clorobenzeno, nas condições mostradas na primeira entrada da Tabela 11, apresentando 100% de conversão em quatro horas (Nangoi, 2009). A pós-graduanda Natália Costa, aluna da referida professora, preparou uma amostra do catalisador e disponibilizou para que fosse avaliada sua eficiência em dióxido de carbono supercrítico.

O resultado da primeira entrada da Tabela 11 foi obtido no GPQVA em um reator de 25 ml. Todas as reações foram conduzidas no mesmo reator, sendo que o catalisador foi submetido a uma atmosfera de hidrogênio, 6 bar, por 30 minutos a 40°C antes de cada reação. Todas as reações com H₂ foram realizadas a 6 bar de pressão deste gás. Nas reações com CBZ e 2-BCB, a despressurização do sistema ocorreu em acetona

refrigerada, para que se pudesse analisar a solução reagente quanto à presença de benzeno, o produto esperado.

Tabela 11. Resultados para o catalisador FFSiNH₂Pd.

Massa de FFSiNH ₂ Pd (mg)	Substrato	Solvente	Doador de H	Base	t (h)	P (bar)	T (°C)	Conversão (%)
30	CBZ	isopropanol	H ₂	Et ₃ N	4	6	75	100
30	CBZ	CO ₂	H ₂	Et ₃ N	4	125	75	100
30	2-BCB	isopropanol	H ₂	Et ₃ N	6	6	75	traço*
30	2-BCB	CO ₂	H ₂	Et ₃ N	6	125	75	traço*
30	DCB	CO ₂	H ₂	Et ₃ N	6	125	75	80,1
0,75	DCB	isopropanol	i-propanol	NaOH	2	1	80	6,6
0,5	DCB	CO ₂	i-propanol	NaOH	3	100	100	6,4
0,5	DCB	CO ₂	H ₂	Na ₂ CO ₃	1	100	35	6,3
30	2-BCB	água	hidrazina	NaOH	6	1	75	nd
30	2-BCB	CO ₂	i-propanol	Et ₃ N	6	125	75	traço
3	2-BCB	CO ₂	i-propanol	Et ₃ N	3	125	75	traço
3	DCB	CO ₂ *	i-propanol	Et ₃ N	4	125	75	7,1
3	DCB	CO ₂ *	i-propanol	Et ₃ N	4	250	75	5,2

*Adição de metanol (1% v/v).

Como visto na Tabela 11, a HDC de CBZ ocorre com a mesma eficiência (100% de conversão a benzeno em 4h) nos dois sistemas de solvente considerados, mostrando que o scCO₂ é um solvente, no mínimo, tão bom quanto o iso-propanol para esta reação. A HDC do 2-BCB levou a uma reduzida conversão a benzeno, tanto em iso-propanol, scCO₂, quanto em água. Nos sistemas que utilizaram H₂ e iso-propanol como

doadores de prótons, houve uma pequena conversão a clorobenzeno (da ordem de 20%) e abaixo de 1% a benzeno. Como a reação de HDC ocorre passo a passo, isto é, a molécula se adsorve ao sítio catalítico, sofre a troca de um átomo de cloro por um de hidrogênio (HDC), desorve e volta ao início do ciclo e, como a força de ligação C-Br é mais fraca que C-Cl, espera-se que a hidrodessalogenação do 2-BCB ocorra por desbromação seguida de descloração. O que, efetivamente, ocorre em parte, uma vez que não foi detectado bromobenzeno, apenas clorobenzeno. No entanto, a conversão de clorobenzeno a benzeno foi detectada em baixíssima proporção, resultado que se contrapõe à segunda entrada da tabela acima. Uma hipótese que pode explicar tal fenômeno pode ser uma maior desativação do catalisador causada pelo HBr formado, mesmo na presença de trietilamina. A Figura 17 apresenta a hidrodessalogenação do 2-bromocloro-benzeno como uma reação passo-a-passo.

Figura 17. Equação da Reação de Hidrodessalogenação do 2-bromocloro-benzeno.

Metanol é um co-solvente muito utilizado para aumentar a solubilidade de compostos fracamente solúveis em scCO_2 , como é o caso dos cloroaromáticos (Anitescu; Tavlarides, 1999). Na Tabela 11, observa-se que não houve aumento considerável da conversão do DCB a bifenil apenas pela adição de metanol. No entanto, como foram realizados vários experimentos com massa variável de catalisador, não é seguro afirmar que a adição não tenha efeito sobre a conversão, uma vez que a reação mostrou-se sensível à massa de catalisador. Nas duas últimas entradas da Tabela 11 vê-se que o

aumento da pressão (de 125 bar para 250 bar) causou uma diminuição da conversão a bifenil da ordem de 27%. Aikawa *et. al.* estudaram a hidrodesscloração catalítica de 1-clorooctadecano em scCO_2 , utilizando iso-propanol como doador de hidrogênio e compararam com resultados de HDC em iso-propanol observando uma diminuição da velocidade cinética de reação, bem como de conversão a clorooctano (Aikawa; Burk; Sitholé, 2003). Os autores sugeriram que estes resultados se devem a um aumento da disponibilidade de iso-propanol na superfície do catalisador, competindo com o substrato pelos mesmos sítios de adsorção. Sendo assim, é de se esperar que, em condições semelhantes, o aumento da pressão deva favorecer a adsorção do iso-propanol em detrimento da adsorção do substrato, causando diminuição da velocidade de reação.

Observando a Tabela 11 fica claro que o melhor sistema para realizar a HDC em scCO_2 é o sistema $\text{H}_2/\text{Et}_3\text{N}$, com alta massa de catalisador (TON máximo ao redor de 280), dentre os sistemas estudados. Isto se deve às reações “paralelas” que ocorrem quando se adiciona NaOH ou Na_2CO_3 ao meio reacional como discutido na Seção 4.1.2. Já o H_2 tem óbvias vantagens sobre o iso-propanol, tais como, total solubilidade e maior difusividade em scCO_2 .

4.2.2.5. Comparação entre os catalisadores

Alguns resultados de HDC de DCB em dióxido de carbono supercrítico obtidos para os catalisadores preparados nos laboratórios são sumarizados na Tabela 12 onde também se pode compará-los com um catalisador comercial, Pd/C (10% Aldrich). Também são apresentadas as composições finais, após seis horas de reação (exceto quando indicado), do 2,4-diclorobifenil (DCB), 2-clorobifenil (2-CB) e 4-clorobifenil (4-CB). Todas as reações

foram realizadas a 6 bar de pressão de hidrogênio, com 30 mg de catalisador, 100 µL de metanol e na presença de trietilamina, exceto quando indicado.

Tabela 12. Comparações entre os diversos catalisadores avaliados.

Ensaio	Catalisador	T (°C)	P (bar)	DCB (%)	2-CB (%)	4-CB (%)	Bifenil (%)
1	FFSiNH ₂ Pd	75	125	13,9	6,0	0	80,1
2	Pd/SiO ₂	75	125	34,2	16,1	0	49,7
3	Pd/C (10%)	75	125	0	0	0	100
4	FFSiNH ₂ Pd	90	125	0,2	0,8	0	99,0
5	FFSiNH ₂ Pd*	90	125	0	1,0	0	99,0
6	FFSiNH ₂ Pd	75	150	0,5	8,4	0	91,0
7	PtNP*	75	125	0	0	0	100
8	Pd/C (10%)**	75	125	39,5	32,9	0,8	26,7

*t=4h; **Sem Et₃N.

Observa-se que os catalisadores de melhor desempenho, nas condições avaliadas, foram o comercial e o PtNP, com 100% de conversão a bifenil. O catalisador FFSiNH₂Pd apresentou melhores resultados quando a temperatura atinge 90°C, já o aumento da pressão não resultou em uma melhora muito significativa. Aparentemente, a reação atinge seu máximo em 99% de conversão em 4 horas, a esta temperatura. Já o Pd/SiO₂ levou a cerca de 50% de conversão a bifenil, indicando a necessidade de melhoras em seu processo de obtenção. O ensaio oito da Tabela 12 acima indica claramente a necessidade de adição de uma base para que a reação ocorra completamente. Além disso, fica claro

que a trietilamina é eficiente para remover HCl da superfície do catalisador, liberando os sítios ativos para a adsorção do substrato.

Os resultados da Tabela 12 devem ser analisados tendo em mente que a massa de catalisador foi a mesma (30 mg) em todas as reações, exceto para PtNP. No entanto, a quantidade de metal variou bastante, uma vez que cada catalisador tem uma massa de metal distinta, a saber: FFSiNH₂Pd, 1,75%, Pd/SiO₂, 3%, Pd/C, 10%.

4.2.2.6. Efeito da Densidade Próximo ao Ponto Crítico

As propriedades mais relevantes dos fluidos supercríticos ocorrem com maior relevância na vizinhança do ponto crítico, tais como, grande variação da densidade, compressibilidade infinita, aumento da difusividade, etc. A Figura 18 retrata o comportamento da densidade do dióxido de carbono em função da pressão, a temperatura constante, ao redor do ponto crítico. Na temperatura crítica, um pequeno aumento da pressão implica em um salto no valor da densidade, o que deve aumentar fortemente o poder de solvatação deste solvente. Já a Figura 19 retrata o comportamento da densidade do dióxido de carbono em função da temperatura, a pressão constante, ao redor do ponto crítico. Observa-se uma sensível variação da densidade em função de uma reduzida variação na temperatura, podendo-se, assim, ajustar a difusividade de compostos neste solvente. Várias outras propriedades, que são função da densidade, também podem ser ajustadas, dentre elas, transporte de calor e de matéria.

Figura 18. Comportamento da densidade do dióxido de carbono em função da pressão à temperatura fixa.

Figura 19. Comportamento da densidade do dióxido de carbono em função da temperatura à pressão fixa.

O efeito dessas variações foi analisado de acordo com os experimentos mostrados na Tabela 13, que foram realizados com 10 µL de DCB (1M), 30 mg de Pd/C, 10%, 100 µL de metanol, 88 µL de trietilamina, 6 bar de pressão de hidrogênio, durante três horas.

Tabela 13. Conversões obtidas nos experimentos próximos ao redor do ponto crítico.

Densidade CO₂ (Kg m⁻³)	T (°C)	P(bar)	Conversão (%)
166,26	32	60	100
175,07	29	64	98,4
180,02	35	64	100
251,52	36	74	100
321,08	32	74	98,2
602,27	35	84	98,1
709,92	28	74	64,7
709,93	32	88	98,2
739,27	29	84	98,6

Nestas condições, percebe-se que a reação ocorre mais rapidamente na vizinhança do ponto crítico do que a altas temperaturas e pressões. Tal resultado, certamente, se deve à melhoria nas propriedades de transporte na vizinhança do ponto crítico. Além disso, indica que ótimos resultados podem ser obtidos em condições mais brandas, próximas a temperatura ambiente.

Houve pequena variação nos resultados em função da densidade, por isso, realizou-se um novo conjunto de experimentos, cujos resultados são apresentados na Figura 20. Os experimentos foram realizados a 32°C, com 30 mg de Pd/C (10%), 6 bar de pressão de hidrogênio, durante 60 minutos, variando-se a pressão do dióxido de carbono. Nestas condições, o aumento da pressão e, portanto, da densidade, implicou em sensível diminuição da conversão.

Acima do ponto crítico, o aumento da densidade favorece o efeito de solvatação do dióxido de carbono, enquanto desfavorece a difusividade. Os resultados permitem inferir que a reação seja controlada por difusividade.

Figura 20. Conversão de 2,4-DCB a bifenil em função da pressão, a temperatura constante, 32°C.

4.2.3. Reatividade em Nitrogênio Pressurizado

O gás nitrogênio, N_2 , tem um ponto crítico, $P = 33,5 \text{ atm}$ e $T = 126,1 \text{ K}$ [Wray, 1972], mais fácil de ser atingido do que o dióxido de carbono e é pouco reativo em condições brandas, não formando carbamatos nem competindo pelos sítios de adsorção ao catalisador com o gás hidrogênio, como faz o dióxido de carbono. A Figura 21 apresenta um esquema demonstrando esse efeito.

Figura 21. Desenho esquemático representando o efeito do solvente sobre a competição pelos sítios catalíticos.

Foram realizadas reações em nitrogênio, nas mesmas condições de pressão e temperatura do ponto crítico do dióxido de carbono com a finalidade de comparar os efeitos dos dois solventes. A Tabela 14 sumariza os resultados obtidos, nas seguintes condições: 10 µL de DCB (1M), 30 mg de Pd/C, 10%, 100 µL de metanol, 88 µL de trietilamina. Observa-se que, nas condições avaliadas, o sistema com atmosfera de nitrogênio apresenta melhores resultados e que as reações realizadas utilizando a mistura metanol/trietilamina como solvente apresentam resultados comparáveis àqueles obtidos com dióxido de carbono supercrítico.

Tabela 14. Condições avaliadas para os diferentes solventes

Solvente	Pressão total bar	P_{H2} bar	Temperatura °C	Conversão (%)
Dióxido de Carbono	70	8,0	32	97,5
Dióxido de Carbono	74	6,0	32	92,9
Dióxido de Carbono	74	8,0	32	98,9
Nitrogênio	74,0	8,0	32	100
Metanol/Et ₃ N	8,0	8,0	32	92,8

Em condições semelhantes, experimentos realizados em atmosfera inerte apresentam melhores conversões do que aquelas realizadas em dióxido de carbono.

4.2.4. Determinação do Ótimo Experimental

4.2.2.1. Estudo Univariável dos Efeitos das Variáveis

As principais variáveis do processo de hidrodesscloração do 2,4-diclorobifenil foram analisadas de maneira independente, a fim de fornecer conhecimento sobre o processo reacional, que é complexo próximo ao ponto crítico do dióxido de carbono. Quando pertinente, os resultados experimentais foram analisados por regressão linear pelo método dos mínimos quadrados. O catalisador foi mantido a 40 °C, em atmosfera de 8,0 bar de hidrogênio antes que a reação fosse iniciada.

4.2.2.1.1. Pressão

Para o estudo do efeito da pressão, todas as outras variáveis de interesse foram mantidas fixas: temperatura, 32°C; tempo de reação, 1 h; volume de metanol (co-solvente), 100 µL; volume de trietilamina (Et₃N), 88 µL; pressão de hidrogênio, 8 bar e massa de catalisador, 30 mg. Sendo que a variável resposta utilizada foi a Conversão (%), definida como a porcentagem do reagente convertida no produto de interesse, bifenil.

A Tabela 15 apresenta os valores de Pressão estudados, bem como as conversões obtidas. Existe, claramente, um efeito de diminuição da conversão em função do aumento da pressão, efeito indireto. O gráfico da Figura 22, apresenta os valores da Tabela 15. O ajuste por mínimos quadrados nos permite obter a equação para o efeito da pressão (Eq. 2), onde se observa que há um efeito linear positivo (ou direto) da pressão sobre a conversão, isto é, um aumento da pressão levaria a um aumento da conversão, no entanto, o efeito quadrático negativo (ou inverso) é bem mais pronunciado do que o linear e percebemos que o efeito global do aumento da pressão leva à redução da conversão.

Tabela 15. Conversões obtidas nas pressões estudadas.

Experimento	Pressão (bar)	Conversão (%)
1	74	92,9
2	80	95,6
3	90	77,2
4	100	83,3
5	125	55,9
6	70	97,5
7	60	96,9
8	55,8	98,9
9	104,2	65,2
10	80	98,6
11	80	98,4
12	80	97,2

Figura 22. Variação da Conversão reacional em função da Pressão.

Pode-se explicar este efeito negativo da pressão por dois motivos complementares: efeito de diluição e efeito de competição. Sendo o 2,4-DCB parcialmente solúvel no dióxido de carbono supercrítico (scCO₂), nas condições avaliadas, o aumento da pressão do sistema implica na diluição do DCB tanto pelo aumento da quantidade de solvente, como pela dilatação do volume da solução reagente. Como exposto na Seção 4.1, abaixo da pressão crítica, um aumento da pressão implica em um aumento do volume da fase líquida. O efeito de competição pode ser explicado pela afinidade do dióxido de carbono pela superfície do catalisador. Quanto maior a pressão, maior a quantidade de moléculas de dióxido de carbono competindo pelos sítios catalíticos com o gás hidrogênio e o 2,4-DCB. Os dois efeitos combinados implicam em uma diminuição na velocidade de reação, resultando em uma menor conversão, considerando um tempo de reação constante.

$$\text{Conversão (\%)} = 98,219 + 0,3473P - 0,0056P^2$$

Eq. 2

Dos dados da Tabela 15, infere-se que há um ótimo de pressão no intervalo de 50 bar a 80 bar, onde as conversões tenderão a 100%. Destaque-se que a reação em atmosfera de 8,0 bar de gás hidrogênio, sem a presença de scCO₂, mantidas as outras condições, levou a 92,8% de conversão, bem como a reação realizada nas mesmas condições, só que substituindo o scCO₂ por nitrogênio supercrítico a 80 bar, a conversão foi de 100%. Assim, nestas condições, o dióxido de carbono parece ter um pequeno efeito de solvente, semelhante ao do nitrogênio, descartando-se que seja apenas um efeito de pressão (as moléculas de CO₂ ou N₂ forçando o impacto das moléculas do reagente sobre o catalisador), pois, sem nenhum dos dois gases, CO₂ ou N₂, a reação ocorreu mesmo à baixa pressão, 8,0 bar de H₂. Como a reação apresentou reduzida conversão na ausência de metanol e/ou trietilamina, menor que 20%, supõe-se que a mistura metanol+trietilamina seja o solvente da reação e os dois gases, N₂ e CO₂, exerçam a função de facilitadores da diluição do hidrogênio na meio reacional ao expandirem a fase líquida.

4.2.2.1.2. Temperatura

Para o estudo do efeito da temperatura, todas as outras variáveis de interesse foram mantidas fixas em: pressão, 80 bar; tempo reacional, 1h; volume de metanol (co-solvente), 100 µL; volume de trietilamina (Et₃N), 88 µL; pressão de hidrogênio, 8 bar; massa de catalisador, 30 mg. Sendo a variável resposta a Conversão (%), definida como a porcentagem em mols do reagente convertida no produto de interesse, bifenil.

A Tabela 16 apresenta os resultados obtidos nos experimentos na faixa de temperatura de 26 °C a 45 °C. Percebe-se que a conversão aumenta com a temperatura, passando por um ótimo ao redor de 32 °C e decai para maiores valores de temperatura. Tal efeito é melhor evidenciado na Figura 23. O ajuste por mínimos quadrados leva a um

modelo polinomial complexo de ordem 6, indicando a necessidade de se usar outras ferramentas estatísticas para avaliar os resultados nessa faixa de temperaturas.

Tabela 16. Conversões obtidas nas temperaturas estudadas.

Experimento	Temperatura (°C)	Conversão (%)
1	32	97,4
2	35	93,5
3	40	90,8
4	45	92,8
5	28	80
6	26	50
7	38	90,7

Figura 23. Efeito da temperatura sobre a Conversão à pressão constante.

4.2.2.1.3. Base

Para o estudo da seleção da base a ser utilizada nos experimentos, todas as outras variáveis de interesse foram mantidas fixas em: pressão, 80 bar; temperatura, 32 °C;

tempo reacional, 1 h; volume de metanol (co-solvente), 100 μ L; pressão de hidrogênio, 8 bar; massa de catalisador, 30 mg. Sendo que a variável resposta foi a Conversão (%).

Na Tabela 17 podemos perceber que as bases nitrogenadas apresentaram os melhores resultados, sendo que a base orgânica, trietilamina foi a melhor. Não se utilizou dietilamina ou etilamina devido ao fato de que estes compostos tendem a formar carbamatos, compostos tóxicos e que “envenenam” o catalisador, na presença de dióxido de carbono. Dentre as quatro bases avaliadas, Et_3N é a mais solúvel em scCO_2 e, juntamente com NH_4OH , líquida, o que permite maior contato com o catalisador e o HCl . Ao passo que os outros dois compostos são sólidos e praticamente insolúveis nas condições testadas.

Tabela 17. Conversões obtidas com cada base avaliada.

Base	Conversão (%)
Trietilamina	97,4
NaOH	54,1
NH_4OH	87,2
Na_2CO_3	32,5
Nenhuma	~1,0

4.2.2.1.4. Doador de Hidrogênio

Para avaliação da desempenho dos doadores de hidrogênio a serem utilizados nos experimentos, todas as outras variáveis de interesse foram mantidas fixas em: pressão, 80 bar; temperatura, 32 $^{\circ}\text{C}$; tempo reacional, 1h; volume de metanol (co-solvente), 100 μ L; volume de trietilamina, 88 μ L; massa de catalisador, 30 mg. Sendo que a variável resposta é a Conversão (%), definida como a porcentagem do reagente convertida no produto de interesse, bifenil.

A Tabela 18 apresenta as conversões obtidas com cada doador de hidrogênio avaliado. O valor de 1% de conversão, quando nenhum doador de hidrogênio foi

adicionado ao reator refere-se ao fato de que o catalisador foi mantido na presença de gás hidrogênio durante 30 minutos antes da reação. Portanto, uma quantidade residual deste gás foi responsável por essa pequena conversão obtida. A diferença entre os resultados obtidos para glicerol e iso-propanol estão dentro da margem de erro da técnica de análise. No entanto, observa-se claramente a diferença entre o desempenho dos álcoois e o do gás hidrogênio. Isto se deve ao fato de que este último é totalmente solúvel no solvente, ao passo que aqueles não o são. Também a grande afinidade do paládio por H₂ deve ser levada em consideração, bem como a diferença de tamanho entre as moléculas dos doadores avaliados.

Tabela 18. Conversões obtidas com cada doador de hidrogênio avaliado.

Doador	Conversão (%)
Hidrogênio (8 bar)	97,4
i-propanol (1 mL)	9,8
Glicerol (1 mL)	13,8
Nenhum	~1%

4.2.2.1.5. Massa de Catalisador

Para o estudo do efeito variação da massa de catalisador, todas as outras variáveis de interesse foram mantidas fixas em: pressão, 80 bar; temperatura, 32 °C; tempo reacional, 1h; volume de metanol (co-solvente), 100 µL; volume de trietilamina (Et₃N), 88 µL; pressão de hidrogênio, 8 bar. Sendo que a variável resposta é a Conversão (%), definida como a porcentagem do reagente convertida no produto de interesse, bifenil.

A Tabela 19 apresenta os resultados de conversão do 2,4-diclorobifenil a bifenil na presença de diferentes valores de massa do Pd/C, 10%. Na Figura 24 percebe-se que a variação da conversão em função da massa de catalisador é linear, como esperado, sendo que o ajuste por mínimos quadrados indica a dependência descrita na Eq. 3.

Tabela 19. . Conversões obtidas em função da massa de catalisador (Pd/C, 10%).

Massa (mg)	Bifenil (%)
30	97,4
25	81,9
20	72,9
15	51,7
10	33,1
5	12,9

$$\text{Convers\~ao (\%)} = 0,6933 + 3,372(\text{Pd/C}, g)$$

Eq. 3

Figura 24. Gráfico da variação da conversão em função da massa de catalisador.

4.2.2.2. Planejamento Experimental

Para a determinação da condição reacional ótima para a hidrodesscloração do 2,4-diclorobifenil em dióxido de carbono pressurizado, lançou-se mão de um Planejamento Composto Central do tipo estrela (PCCE), sendo que as condições operacionais foram

analisadas na região próxima ao ponto crítico, entre 55,8-104,2 bar e 25,95-38,05 °C. A Tabela 20 sumariza as condições do PCCE e as conversões obtidas em cada experimento individual.

Tabela 20. Valores assumidos pelas variáveis e conversões obtidas no Planejamento Composto Central tipo Estrela (PCCE).

Experimento	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Conversão (%)
1	60,00	27,00	94,50
2	60,00	37,00	76,10
3	100,00	27,00	49,20
4	100,00	37,00	43,10
5	55,80	32,00	98,90
6	104,20	32,00	65,20
7	80,00	25,95	50,00
8	80,00	38,05	90,70
9	80,00	32,00	98,60
10	80,00	32,00	98,40
11	80,00	32,00	97,20

A Tabela 20 evidencia que, a baixas pressões de CO₂, a reação apresenta melhor desempenho que a altas temperaturas. Comparando-se as condições experimentais 1 e 2, percebemos que um aumento de 10 °C implica em uma diminuição da conversão na ordem de 20 unidades percentuais. Já operando em pressões mais altas, experimentos 3 e 4, esse efeito é bem menor, ficando próximo à margem de erro. Esse efeito também se observa nas demais condições experimentais, isto é, o aumento da pressão tende a causar uma diminuição da conversão, como já assinalado na Seção 4.2.2.1.1.

A Figura 25 apresenta o gráfico da análise de normalidade da distribuição do erro experimental após a análise por regressão linear múltipla por mínimos quadrados. O gráfico evidencia que o erro experimental segue a distribuição normal, ou seja, o erro se distribui de forma aleatória em torno de zero, desta forma, a análise por regressão linear é aplicável. Na Figura 26 observa-se o Gráfico de Pareto onde se verifica que apenas o

efeito principal da Pressão e o efeito quadrático da Temperatura, ambos negativos, apresentaram significância estatística.

Figura 25. Valores do Resíduo em relação aos Valores normais esperados.

Figura 26. Gráfico de Pareto para o PCCE.

A Eq. 4 apresenta o polinômio que descreve o sistema, dentro do domínio experimental, em função dos valores normalizados das variáveis (-1, 0, +1) para as variáveis que apresentaram relevância estatística.

$$\text{Convers\~ao (\%)} = 98,46 - 34,37P - 39,92T^2 \quad \text{Eq. 4}$$

A Figura 27 e a Figura 28 apresentam a Superfície de Resposta e o Gráfico de Contornos, respectivamente, sendo geradas pela Eq. 4, mas considerando-se todos os efeitos das variáveis, de modo a avaliar qualitativamente o comportamento da Conversão em função das variáveis principais e de suas interações. Na Figura 27 observa-se o efeito negativo da pressão bastante pronunciado, no entanto, fica claro que a variável resposta aumenta para baixos valores de pressão passando por um máximo e diminui rapidamente

após este ponto. Efeito semelhante se observa para a temperatura, apesar de não ser tão pronunciado. A análise visual de ambas as figuras, bem como a derivação da Eq. 4 permitiram que se determinasse o valor ótimo experimental, máximo da Figura 27, como sendo: Pressão = 65,7 bar e Temperatura = 32 °C. Nos experimentos realizados para avaliar este resultado foram obtidos valores de conversão entre 99,1% e 100% evidenciando o valor da técnica experimental utilizada (PCCE), uma vez que estes resultados são superiores aos obtidos durante o planejamento.

Figura 27. Superfície de Resposta.

Figura 28. Gráfico de Contornos (círculos indicam os pontos experimentais).

Estes resultados podem ser explicados como se segue: a baixas temperaturas ($T < 32^{\circ}\text{C}$), o dióxido de carbono está no estado líquido (pressão entre 60 e 73,2 bar) ou no estado gasoso ($P < 60$ bar) de modo que se forma um filme sobre o catalisador contendo 2,4-DCB, metanol e trietilamina, ao qual o hidrogênio está dissolvido e uma fase contendo dióxido de carbono (líquido ou gasoso) e hidrogênio. Como o hidrogênio é adicionado em grande excesso, a quantidade de hidrogênio no filme sobre o catalisador é mais que o suficiente para que a reação ocorra. Assim, a mistura reacional está concentrada sobre o catalisador e o efeito de solvente do CO_2 é desprezível, sendo a mistura metanol+trietilamina o solvente da reação, como ficou evidenciado na reação sem CO_2 descrita na seção anterior. Já a temperaturas superiores a 32°C o dióxido de carbono está na fase supercrítica (scCO_2), que é capaz de solubilizar metanol, trietilamina e o 2,4-DCB,

de modo que observamos um efeito de diluição, isto é, a mistura reacional se espalha pelo vaso reacional (25 mL), ao invés de permanecer no fundo do vaso, em contato direto com o catalisador diminuindo, assim, a taxa de choques efetivos. Além disso, o aumento da pressão causa um aumento da competição pelos sítios ativos do catalisador, mais moléculas de CO₂ deslocando as moléculas dos reagentes.

4.3. Adsorção do 2,4-DCB à Superfície do Catalisador

Uma das etapas mais importantes de uma reação por catálise heterogênea é a adsorção de um ou mais reagentes à superfície do catalisador. Assim sendo, decidiu-se estudar o processo de adsorção do 2,4-diclorobifenil (DCB) à superfície do catalisador. Para tanto, foram realizados experimentos de deposição eletroquímica de paládio (Pd⁰) sobre eletrodos de ouro e a posterior deposição do DCB sobre o filme de paládio, seguida da análise espectroscópica (Raman).

Simulações do processo de adsorção do DCB a átomos de Pd⁰ também foram realizadas.

4.3.1. Deposição Eletroquímica de Paládio sobre Eletrodo de Ouro

Experimentos de voltametria cíclica foram realizados numa estação de trabalho eletroquímico Autolab PGStat 100, em uma célula eletroquímica de três eletrodos convencional. O eletrodo de trabalho foi um fio de ouro envolto por teflon, de forma que a área superficial exposta foi de 1 cm². Um fio de platina foi utilizado como contra-eletrodo e o eletrodo de referência foi de Ag/AgCl/KCl saturado. Antes de cada experimento, borbulhou-se nitrogênio na célula por 10 minutos e manteve-se um fluxo de nitrogênio durante as medidas voltamétricas.

O eletrodo de ouro foi polido com α -Al₂O₃ em pó e depois sonificado em acetona e água, cinco minutos em cada solvente. Depois de lavado com água deionizada, o eletrodo

foi pré-tratado em uma solução de ácido sulfúrico repetindo a varredura de potencial na faixa de -0,2 a 1,8V vs Ag/AgCl/KCl a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$, até que o voltamograma cíclico característico do eletrodo de ouro limpo fosse obtido, como se vê na Figura 29. O eletrodo de ouro limpo foi modificado por eletrodeposição a -200 mV em uma solução contendo $\text{PdCl}_2 \text{ } 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} + \text{HCl } 3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob agitação magnética durante 30 minutos.

Figura 29. Voltamograma cíclico do eletrodo de ouro em $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura: $0,5 \text{ mVs}^{-1}$.

4.3.2- Análise Espectroscópica

A análise por espectroscopia Raman foi realizada com a intenção de avaliar a adsorção do DCB à superfície de paládio, assim sendo, apenas as bandas atribuídas a esta interação serão avaliadas neste trabalho. Nesta seção serão apresentados, em conjunto, os resultados dos cálculos DFT e da espectroscopia Raman.

A adsorção do DCB ao paládio poderia ocorrer através da interação do metal com os átomos de cloro ou com a nuvem de elétrons π . Do espectro Raman e dos cálculos de

geometria otimizada e de freqüência realizados por DFT é possível inferir que a adsorção do DCB ao átomo de paládio ocorre através do átomo de cloro e não através da nuvem π , pois esta é a configuração de menor energia e de menor torção da ligação entre os anéis aromáticos (ph-ph). Além disso, a interação do átomo metálico é maior com o cloro na posição *para* do que com o cloro na posição *orto*.

Uma vez que freqüência vibração de uma ligação química é função inversamente proporcional à soma das massas dos átomos envolvidos (Eq. 5), é de se esperar que a interação $\text{Pd}\cdots\text{Cl}$ desloque as freqüências dos modos vibracionais relacionados ao átomo de cloro para valores menores no espectro Raman.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Eq. 5}$$

Figura 30 apresenta a geometria otimizada da interação da molécula de DCB com um átomo de paládio, obtida por cálculos de DFT. Estes cálculos indicam que a banda de estiramento $\text{C-Cl}\cdots\text{Pd}$ seja de 257 cm^{-1} , valor muito próximo do experimental, 260 cm^{-1} .

Figura 30. Geometria otimizada do DCB, obtida por b3LYP/6-311-LanL2DZ.

A Figura 31 apresenta os espectros de espalhamento Raman obtidos para o DCB em solvente orgânico, hexano, e sobre o filme de paládio. Uma primeira observação dos

espectros nos permite inferir que não há deslocamento substancial das frequências vibracionais, indicando que a molécula de 2,4-diclorobifenil não se liga aos átomos de paládio do filme metálico, por quimissorção, mas que esta interação é apenas uma adsorção física.

A molécula de DCB, com 22 átomos, apresenta 60 modos vibracionais, nem todos ativos no espalhamento Raman, a Tabela 21 apresenta uma tentativa de atribuição destes modos vibracionais, com a ajuda do software GaussView. Na Figura 31 observa-se a intensificação de algumas bandas e diminuição de outras, sendo que as que sofreram maior intensificação relativa foram 260, 697, 1285, 1587, e 1601 cm^{-1} , identificadas como relacionadas à variação de ângulo C-Cl, deformação do anel e estiramento C-Cl (modo a 707 cm^{-1} , teórico) e estiramento C-C, todos os movimentos no plano do anel. Já as bandas que sofreram diminuição de intensidade relativa foram 784 e 1001 cm^{-1} , identificadas como *twist* (variação de ângulo dos hidrogênios alternadamente) *wag* (variação de ângulo dos hidrogênios sincronizada) e variação de ângulo da ligação C1-C2-C7, todos os movimentos fora do plano. Este resultado, qual seja, intensificação de modos vibracionais no plano do anel em detrimento dos modos fora do anel, sugere que o DCB adsorve sobre o paládio obedecendo a uma geometria vertical, de acordo com as regras de seleção de superfície (Aroca, 2006).

Figura 31. Espectros Raman do 2,4-diclorobifenil (DCB) em hexano e sobre o filme de paládio, bandas marcadas são as que sofreram maior variação de intensidade relativa.

Tabela 21. Modos vibracionais da molécula do DCB, teórico e experimental.

Modo	Calculado*	Tentativa de Atribuição**	Exp. DCB (líq.)	Exp. DCB-Pd
1	43	torsão A1-A2		
2	58	δ C1-C2-C7		
3	83	flexão A1-A2		
4	168	ν C-Cl(o) fp		
5	178	δ C-Cl(p) fp		
6	192	δ C-Cl np	214	
7	250	A1 waving; δ C-Cl(p) np	249	
8	255	A1 waving; δ C-Cl(o) np	257	260
9	371	r; δ C-Cl np		
10	400	r; δ C-Cl(p) np; ν C-Cl(o)	397	399
11	415	τ A1		
12	430	τ A1 e A2; δ C-Cl fp	424	422
13	477	τ A2; δ C-Cl(o) fp	466	442
14	495	d A1 e A2	520	521
15	559	τ A1; r A2		
16	584	τ A1 e A2; δ C-Cl fp		
17	633	d A1 e A2	620	617
18	671	d A1 e A2; ν C-Cl(p)	658	658
19	707	d A1 e A2; ν C-Cl	668	672

Continuação Tabela 21

20	714	w A1	697	698
21	738	w A1; t A2; δ C-Cl fp	740	740
22	780	w A1 e A2; δ C1-C2-C7	784	785
23	817	d A1 e A2; ν C-Cl e C1-C7	809	812
24	838	w A2	841	
25	857	w A1		
26	887	δ H(15) fp		
27	936	τ A1		
28	973	τ A2;		
29	988	τ A1		
30	1007	τ A1	1001	1001
31	1013	respiração A1; ν C-C A2	1029 (?)	
32	1025	ν C-C e C-Cl	1029 (?)	1035
33	1053	r A1; ν C-C A2 e C-Cl(o)		
34	1089	r A1 e A2; ν C-Cl(o)		
35	1100	r A1	1102	
36	1118	r A2; ν C-Cl	1143	1144
37	1162	δ A2 np; ν C-C A2 e ν C-Cl	1154	1158
38	1183	δ A1 np	1178	1181
39	1205	δ A1 np	1206	1208
40	1264	ν C-C; δ A2 np	1238	1238
41	1281	ν C-C; δ A2 np	1284	1285
42	1308	ν C-C; r		
43	1319	ν C-C; r		
44	1354	r A1	1378	1377
45	1402	r A2	1392	
46	1473	r A1; ν C-C A1		
47	1495	r; ν C-C A2	1502	1501
48	1530	r; ν C-C		
49	1579	ν C-C A2	1586	1587
50	1616	ν C-C A1	1602	1602
51	1625	ν C-C A2		
52	1642	ν C-C A1; δ A1; ν C1-C7		
53	3163	ν C-H		
54	3169	ν C-H		
55	3178	ν C-H		
56	3182	ν C-H		
57	3186	ν C-H		
58	3193	ν C-H		
59	3207	ν C-H		
60	3215	ν C-H		

*Frequência (cm^{-1}); **A, anel; w, wag; τ , twist; r, rotação; np, no plano; fp, fora do plano; δ , variação de ângulo; (o), orto; (p), para; ν , estiramento; d, deformação do anel.

A Figura 32 apresenta a correlação entre as freqüências obtidas experimentalmente e através do cálculo por DFT. A regressão linear, por mínimos quadrados, apresenta um índice de determinação, R^2 , considerado satisfatório. A aplicação de fatores de escala, como sugerido na literatura (Zhang et al., 2006), não forneceu resultados melhores, de forma que utilizamos as freqüências como obtidas pela metodologia DFT, sem qualquer correção posterior. A correlação determinada entre os valores teóricos e experimentais são um bom indicativo da relevância dos cálculos das freqüências vibracionais.

Figura 32. Correlação entre as freqüências experimentais e calculadas no nível B3LYP/6-311-LanL2DZ.

A Tabela 22 apresenta alguns dados estruturais e termodinâmicos para algumas das estruturas otimizadas, a saber: DCB, a mesma estrutura apresentada na Figura 30; Pd-A1, um átomo de paládio inicialmente próximo ao anel sem átomos de cloro; Pd-A2, um átomo de paládio inicialmente próximo ao anel que contém átomos de cloro; Pd-Cl(o), um átomo de paládio inicialmente próximo ao átomo de cloro da posição *orto* (Cl21, na Figura 30) e Pd-Cl(p), um átomo de paládio inicialmente próximo ao átomo de cloro da posição *para* (Cl22, na Figura 30). A numeração dos átomos segue a mesma vista na Figura 30.

O ângulo diedro, φ , é o ângulo de torção da ligação C1-C7, ou o ângulo formado entre os planos dos dois anéis. Para moléculas de PCB sem cloros na posição *orto*, o ângulo torsional se aproxima de zero, isto é, os dois anéis são co-planares. Conforme se adiciona átomos de cloro às posições *orto* da estrutura do bifenil, o ângulo torsional se aproxima de 90°. O ângulo torsional que obtivemos para o DCB, 56,8°, está bastante próximo dos valores obtidos por Dorofeeva *et al.* ~56, utilizando DFT no nível B3LYP-6-31G(d,p) (Dorofeeva *et al.*, 2005; Dorofeeva; Moiseeva; Yungman, 2004; Dorofeeva *et al.*, 2003). Este fato nos indica que os cálculos de otimização da estrutura apresentam boa precisão. Não foram encontrados valores experimentais na literatura dedicada, com os seguintes termos de busca “2,4-dichlorobiphenyl” + “torsional angle”/“dihedral angle”, que nos permitisse uma verificação da correspondência entre os valores obtidos por nós, por outros autores utilizando a metodologia DFT e os valores experimentais.

Tabela 22. Parâmetros energéticos, ângulo diedro, ângulos de ligação e distâncias de algumas ligações de interesse nas estruturas otimizadas.

Parâmetro*	Estrutura				
	DCB	Pd-A1	Pd-A2	Pd-Cl(o)	Pd-Cl(p)
E(t) Kcal/mol**	108,466	110,551	110,539	111,091	111,042
EVPZ Kcal/mol***	101,269	102,048	101,931	102,275	102,348
φ (C2-C1-C7-C8)	56,8	43,9	45,1	48,1	48,7
C1-C6-C7	119,2	118,6	119,1	118,8	119,6
C1-C7-C12	119,9	121,3	119,2	119,6	121,7
C1-C6-C5	122,5	122,9	121,6	122,6	122,5
C3-C4-C5	121,0	121,4	122,0	122,2	121,5
C1-C2-C7	124,1	125,8	123,8	124,9	125,2
C1-C2-C6	116,7	115,6	115,3	116,3	115,5
C1-C5-C5	122,1	123,2	123,5	122,9	124,0
C1-C6-C21	119,8	121,0	122,3	120,5	121,0
C1-C4-C22	121,0	119,8	118,9	119,6	119,5
Pd-(átomo1)	-	3,1684 (Cl21)	2,2155 (C2)	2,6711 (Cl21)	2,6027 (Cl22)
Pd-(átomo2)	-	2,2259 (C12)	2,6344 (H20)	-	-
Pd-(átomo3)	-	3,0141 (C7)	-	-	-
C4-Cl22	1,7561	1,8333	1,8262	1,8249	1,8488
C6-Cl21	1,7594	1,817	1,8199	1,8546	1,8164

*ângulos dados em graus e distâncias em Å; **Energia térmica total a 298,15K; ***Energia vibracional do ponto zero.

Comparando os valores do ângulo torsional do DCB com as estruturas do átomo de paládio, percebe-se que a presença deste força a co-planaridade dos anéis. No entanto, dentre todas as estruturas avaliadas, aquela com o átomo de paládio próximo à posição *para* é a que apresenta menor variação do ângulo torsional. Assim, extrapolando para a condição real, a adsorção do DCB à superfície do paládio deve ocorrer preferencialmente pelo cloro *para*, pois esta configuração é a que exige menor variação de energia da molécula ou, a barreira de rotação interna (ΔE) é mais facilmente atingida. Este fato está em consonância com nossa interpretação de que a molécula se adsorve com geometria vertical sobre o filme de paládio, como obtido por espectroscopia Raman. Porém, ressalte-se que cálculos de energia de adsorção devem ser realizados para suportar ou descartar tal interpretação.

Analisando a variação dos ângulos das ligações em cada estrutura comparada com a estrutura do DCB, percebe-se que a interação do paládio com o anel 1 e com o cloro *para* são as que causam maior deformação nos ângulos das ligações. Comparando a estrutura Pd-A1 com a Pd-A2, percebe-se que a primeira interage mais fortemente com o átomo de paládio, já as estruturas Pd-Cl(o) e Pd-Cl(p), é esta última que interage mais fortemente com o metal, menor distância Pd...Cl. Assim, pode-se interpretar as distorções dos ângulos de ligação como uma resposta à interação da molécula com o átomo metálico, causando um deslocamento da nuvem eletrônica π , para a interação com o anel aromático e estiramento da ligação C-Cl, no caso de uma interação metal-cloro, ainda que a simples presença do átomo de paládio já seja suficiente para estirar esta ligação (vide Tabela 21).

4.4. Cinética de Reação

Os experimentos de cinética foram realizados em um reator tubular de leito fixo com recirculação. O volume do reator era muito grande em relação à quantidade de catalisador necessária para a reação, de modo que foi necessário adicionar uma grande quantidade de sílica para preencher o volume do reator. Assim, os experimentos foram prejudicados devido à diluição do catalisador na sílica e grande afinidade do 2,4-DCB e do bifenil à fase fixa. Devido às características do sistema, as condições avaliadas não mimetizaram as condições das reações realizadas em reatores de batelada. O sistema utilizado foi aquele descrito na Seção 3.4. Como o volume do sistema tem 5 mL, a quantidade de dióxido de carbono adicionada ao sistema é bem menor do aquela adicionada ao sistema de 25 mL. Esta diferença na quantidade molar de dióxido de carbono é importante devido ao efeito de expansão da fase líquida, bem como o efeito de diluição. O mesmo pode ser dito para o gás hidrogênio. Como não foi possível alimentar adequadamente o sistema com um volume reacional cinco vezes menor, optou-se por considerar o sistema totalmente diferente do sistema de batela (além da geometria do reator), trabalhando com condições reacionais distintas.

Os experimentos de reatividade indicaram que o solvente da reação é a trietilamina e o efeito de co-solvente do metanol não é muito pronunciado, de modo que foi avaliada a possibilidade de a reação ocorrer adequadamente na ausência de metanol. A Tabela 23 apresenta algumas das condições experimentais avaliadas para a reação. Hexano foi utilizado como veículo para inserir a mistura reacional no sistema através de uma seringa. Como a mistura reacional foi recirculada através do sistema, a velocidade de circulação da bomba foi avaliada como uma das variáveis de interesse (Caudal), variando entre 10 % e 60%. O tempo de reação foi fixado em 120 minutos.

Tabela 23. Condições avaliadas para determinação das condições experimentais para o estudo da cinética de hidrodesscloração do 2,4-diclorobifenil.

Reação	Condição							Conversão %
	Hexano mL	Et ₃ N µL	MeOH µL	P bar	T °C	Caudal %	Pd/C mg	
1	0,5	200	0	150	40	40	200	64,5
2	0,5	200	0	150	40	40	200	63,0
3	0,5	200	0	180	40	40	200	89,6*
4	0,5	200	0	180	40	40	200	72,3
5	0,5	200	0	180	40	10	150	60,1
6	0,5	200	0	180	40	10	200	65,2
7	0,5	200	0	180	40	20	200	71,5
8	0,5	200	0	180	40	60	200	55,3**
9	0,5	200	0	180	40	60	200	17,9
10	0,5	200	0	180	45	60	200	20,0
11	0,1	200	0	180	40	60	100	59,3
12	3,1	200	0	85	40	60	100	60,5
13	3,1	200	0	84	40	60	100	52,2
14	0,2	200	0	80	32	60	30	58,7
15	0,1	100	0	80	32	60	30	58,2
16	0,1	100	20	80	32	60	30	40,1
17	0,1	100	20	100	32	60	30	72,9
18	0,1	100	20	100	32	60	60	78,3
19	0,1	100	20	70	32	60	30	20,1**
20	0,1	200	20	70	32	0	30	80,0
21	0,1	200	20	100	32	0	30	100

*Dois regimes de circulação, 60% nos dois primeiros minutos e 40% no restante do tempo. **Dois regimes de circulação, 80% e 60%.

Os resultados da Tabela 23 evidenciam que, apesar do efeito pouco pronunciado do metanol, nas condições avaliadas, ele é imprescindível para completar a reação. A velocidade de recirculação exerce importante efeito sobre os resultados experimentais, sendo que, para a determinação dos dados cinéticos, foi selecionada a seguinte condição, caudal em 80% no primeiro minuto após a pressurização do sistema e em 40% durante o restante da reação. A Figura 33 apresenta o perfil de concentrações dos constituintes de interesse para a Reação 18 da Tabela 23. O perfil aproxima-se do perfil típico para as reações de hidrodesscloração de PCB na presença Pd/C em condições de pseudo-primeira ordem (Rodriguez; Lafuente, 2002b; Vale, 2008).

Figura 33. Perfil das concentrações do 2,4-DCB e do Bifenil nas condições apresentadas na entrada 18 da Tabela 23.

A Figura 34 apresenta um gráfico típico de reações realizadas neste sistema. A reação em questão foi realizada a 40°C, 10 bar de H₂, 150 bar de CO₂, 100 µL da solução de DCB ($1,4 \cdot 10^{-5}$ mol), 200 µL de trietilamina e 400 µL de metanol. O gráfico da reação é típico para esta reação, mesmo em solvente orgânico, sem dióxido de carbono, indicando que o perfil da reação permanece o mesmo, ainda que o solvente seja bem diferente. Vale salientar que a reação se completou em cerca de 30 minutos, muito mais rápido que o tempo necessário para a reação se completar em meio orgânico e em dióxido de carbono supercrítico em um reator de batelada (cerca de 60 minutos).

Figura 34. Variação da concentração dos componentes da reação em função do tempo, (●) DCB, (■) bifenil.

Já o gráfico apresentado na Figura 35 apresenta o perfil de uma reação realizada nas mesmas condições anteriores, apenas variando a pressão de dióxido de carbono de 150 bar para 180 bar. O aumento da pressão implica em redução da velocidade da reação. Aqui se evidencia mais fortemente a dificuldade de obtenção de amostras homogêneas ao longo do tempo da reação. Como a mistura reacional é circulada por uma bomba, e deve passar por uma coluna de sílica antes de ser retirada do sistema, a concentração dos componentes determinada ao longo do tempo variará em função destes dois processos, além, é claro, da própria variação da concentração dos componentes em função da reação.

Figura 35. Variação da concentração dos componentes da reação em função do tempo, (●) DCB, (■) bifenil.

4.4.1. Efeito da Pressão Inicial de Hidrogênio

Em todos os experimentos de hidrodescloração, o doador de hidrogênio esteve presente em excesso, isto é, trata-se de uma condição de pseudo-primeira ordem. Mesmo em tal condição, a velocidade de reação foi sensível à variação da pressão inicial de hidrogênio, como pode ser depreendido da análise da Figura 36. Também se observa que a pressão de 8,0 bar de hidrogênio se aproxima do ponto de saturação, qual seja o ponto a partir do qual um aumento na pressão inicial do hidrogênio não implicará em aumento observável na velocidade de reação. Essa informação também pode ser extraída do gráfico da Figura 37, isto é, a constante de velocidade de reação aparente, k_{ap} , em função da pressão inicial de hidrogênio se aproxima de seu valor máximo à $P_{H_2} = 8,0$ bar.

Figura 36. Efeito da pressão inicial de hidrogênio sobre a velocidade de reação. Condição: T, 300 K, P_{total} , 66 bar; $[DCB]_0$, 2,0 mmol L⁻¹; MeOH, 100 μ L; Et₃N, 88 μ L.

Figura 37. Constantes de velocidade aparente em função da pressão inicial de hidrogênio.

4.4.2. Efeito da Pressão Total

No sistema utilizado para os experimentos de cinética, o volume inicial da solução líquida de DCB+MeOH+Et₃N, era de aproximadamente 200 µL e se expandia a ponto de ocupar o volume total da cela, cerca de 5 mL, quando a pressão do sistema se aproximava de 71 bar e a temperatura de 300 K (“ponto de volume total”). Assim, os experimentos de cinética foram realizados de modo a contemplar as duas faixas de volume, quais sejam, quando a solução líquida estava abaixo do volume total da cela, $P < 71$ bar, e quando mistura reacional ocupava o volume total do sistema, $P > 71$ bar. A Figura 38 apresenta o gráfico do efeito da pressão total do sistema sobre a velocidade de reação, mas esse efeito é mais facilmente observado na Figura 39, onde se percebe que, abaixo do “ponto de volume total”, o aumento da pressão acarreta um aumento da constante de velocidade cinética aparente. Isto se deve ao fato de que, ao se dissolver na fase líquida, o dióxido de carbono aumenta a solubilidade do hidrogênio na mistura reacional, permitindo um acréscimo no número de choques efetivos. Acima do “ponto de volume total” a constante de velocidade de reação aparente cai exponencialmente com o aumento da pressão, isso se deve ao fato de que todo o efeito de aumento de solubilidade causado pelo dióxido de carbono já foi atingido e o aumento da pressão acarreta apenas um efeito de diluição, reduzindo a taxa de choques efetivos e um aumento no efeito de competição do dióxido de carbono pelos sítios catalíticos em relação aos reagentes.

Figura 38. Efeito da pressão total sobre a velocidade de reação. Condição: T, 300 K, P_{H_2} , 8,0 bar; $[DCB]_0$, 2,0 mmol L⁻¹; MeOH, 100 μ L; Et₃N, 88 μ L.

Figura 39. Variação da constante de velocidade aparente em função da pressão total.

4.4.3. Efeito da Concentração de Trietilamina

A presença de uma base mostra-se vital para o bom andamento da reação de hidrodescloração catalisada por paládio, sendo que, em dióxido de carbono supercrítico, a trietilamina foi a base que apresentou melhor desempenho. Na Figura 40 observa-se que a redução da concentração da base implica em uma diminuição na velocidade de reação. Da Tabela 24, percebe-se que, nas condições avaliadas, a concentração da base influi na constante de velocidade de forma complexa.

Figura 40. Efeito da concentração de trietilamina sobre a velocidade de reação. Condição: T, 300 K, P_{H2}, 8,0 bar; P_{total}, 66 bar; [DCB]₀, 2,0 mmol L⁻¹; MeOH, 100 µL.

Tabela 24. Comportamento da constante de velocidade de reação aparente em função da concentração de trietilamina.

[Et3N], mol L ⁻¹	<i>k_{ap}</i> , min ⁻¹	R ²
0,0211	0,0050	0,90270
0,0421	0,0696	0,99300
0,0843	0,0836	0,99295
0,1264	0,0960	0,96739

4.4.4. Efeito da Temperatura

Devido à sua capacidade de modificar as propriedades do solvente próximo ao ponto crítico da mistura, o efeito da temperatura sobre a constante velocidade de reação aparente, k_{ap} , tende a ser complexo. Para um líquido expandido por um gás a uma dada pressão, aumentar a temperatura implica em diminuir o volume da fase líquida, assim, ao aumentar a temperatura de reação, haverá um efeito de concentração dos reagentes que, aliado efeito de agitação cinética das moléculas próprio dessa condição, implicará em um aumento exponencial da taxa de choques efetivos, implicando em grande aumento de k_{ap} , como se pode observar nos gráficos da Figura 41 e da Figura 42. Importante destacar que esse efeito de concentração é relevante apenas na vizinhança do ponto crítico da mistura.

Figura 41. Efeito da temperatura sobre a velocidade de reação. Condição: P_{H_2} , 8,0 bar; P_{total} , 66 bar; $[DCB]_0$, 2,0 mmol L⁻¹; MeOH, 100 µL. Et3N, 88 µL.

Figura 42. Variação da constante de velocidade aparente em função da temperatura.

5. Conclusões

A reação de hidrodesscloração de bifenilas policloradas mostrou-se efetiva nos mais diversos solventes, sejam eles solventes orgânicos polares ou apolares, água, trietilamina, dióxido de carbono sub e supercrítico e nitrogênio supercrítico. De modo que, a depender das condições de interesse ou à disposição, pode-se lançar mão de uma ampla gama de condições reacionais para a destoxificação de PCB.

Não se pode afirmar qual seja o melhor solvente para a reação, pois isso dependerá das condições reacionais. No entanto, as melhores bases são hidróxido de sódio (meio orgânico polar) e trietilamina (dióxido de carbono).

O dióxido de carbono expande a fase líquida formada pela mistura de metanol e trietilamina até ultrapassar o ponto crítico da mistura quando apenas uma fase se torna visível. Esse efeito permite a realização de reações em fase líquida expandida por gás, condição bastante útil quando um dos reagentes é um gás.

As reações em dióxido de carbono, nas condições avaliadas, ocorrem preferencialmente na fase rica em trietilamina, sendo que o solvente da reação é a mistura metanol/trietilamina expandida por dióxido de carbono, esta expansão facilita a solubilização e o transporte de hidrogênio na fase líquida, permitindo que a reação proceda mais rapidamente do que apenas em trietilamina. Deste modo, o uso de dióxido de carbono supercrítico pode ser preterido em favor do dióxido de carbono subcrítico, pois quanto maior a pressão de CO_2 , menor será a conversão. No entanto, caso se deseje conectar um sistema de extração supercrítica de PCB ao processo de destoxificação, pode-se trabalhar com o dióxido de carbono supercrítico, bastando ajustar a temperatura, que deverá ter um efeito importante na velocidade da reação.

A reação de hidrodesscloração ocorre preferencialmente na presença de paládio suportado, sendo que os melhores catalisadores dessa natureza são os suportados em carvão ativado e em sílica. Porém, a reação pode ser procedida em meio supercrítico com o uso de catalisadores não suportados. Nesta situação, a reação ocorre com maior velocidade na presença de nanopartículas de platina, em detrimento do paládio.

A hidrodessalogenação supercrítica é eficiente tanto para bifenilas policloradas, quanto para compostos aromáticos halogenados, sendo que se mostrou sensível à presença de ácido bromídrico.

Além do dióxido de carbono supercrítico, o nitrogênio supercrítico é uma ótima alternativa aos solventes orgânicos por permitir uma reação mais limpa e mais rápida do que o CO₂. Também são relevantes sistemas mistos de glicerol/água e glicerol/*n*-butanol.

6. Referências

ABNT. *Ascarel para Transformadores e Capacitores - Características e Riscos*. NBR 8371. NBR, A. 8371 2005a.

ABNT. *Ascarel para Transformadores e Capacitores - Características e Riscos*: ABNT. ABNT NBR 8371:2005: 14 pp. p. 2005b.

ABNT. *Líquidos Isolantes Elétricos - Determinação do Teor de Bifenilas Policloradas (PCB)*. NBR13882. NBR, A.: ABNT. 13882 2005c.

AGARWAL, S.; AL-ABED, S. R.; DIONYSIOU, D. D. Enhanced Corrosion-Based Pd/Mg Bimetallic Systems for Dechlorination of PCBs. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 10, p. 3722-3727, 2007.

AIKAWA, B.; BURK, R. C.; SITHOLÉ, B. B. Catalytic dechlorination of 1-chlorooctadecane in supercritical carbon dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 32, n. 4, p. 269-280, 2001.

AIKAWA, B.; BURK, R. C.; SITHOLÉ, B. B. Catalytic hydrodechlorination of 1-chlorooctadecane, 9,10-dichlorostearic acid, and 12,14-dichlorodehydroabiatic acid in supercritical carbon dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 43, n. 4, p. 371-387, 2003.

ANITESCU, G.; TAVLARIDES, L. L. Solubility of individual polychlorinated biphenyl (PCB) congeners in supercritical fluids: CO₂, CO₂/MeOH and CO₂/n-C₄H₁₀. **Journal of Supercritical Fluids, The**, v. 14, n. 3, p. 197-211, 1999.

ARAMENDIA, M. A.; BORAU, V.; GARCIA, I. M.; JIMENEZ, C.; MARINAS, A.; MARINAS, J. M.; URBANO, F. J. Liquid-phase hydrodehalogenation of substituted chlorobenzenes over palladium supported catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 43, n. 1, p. 71-79, 2003.

ARAMENDIA, M. A.; BORAU, V.; GARCIA, I. M.; JIMENEZ, C.; MARINAS, J. M.; MARINAS, A.; URBANO, F. J.; AVELINO CORMA, F. V. M. S. M. A. J. L. G. F. Hydrodehalogenation of aryl halides by hydrogen gas and hydrogen transfer in the presence of palladium catalysts. In: (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, 2000. cap., p.2003-2008.

ARAMENDÍA, M. A.; BURCH, R.; GARCÍA, I. M.; MARINAS, A.; MARINAS, J. M.; SOUTHWARD, B. W. L.; URBANO, F. J. The effect of the addition of sodium compounds in the liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene over palladium catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n. 3, p. 163-171, 2001.

AROCA, R. **Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy**. Chichester: Wiley, 2006.

ATSDR, A. F. T. S. A. D. R. Toxicological Profile for Polychlorinated Biphenyls (PCBs). SERVICES, U. S. D. O. H. A. H. Washington, D.C. 2000.

BABU, N. S.; LINGAIAH, N.; GOPINATH, R.; SANKARREDDY, P. S.; SAIPRASAD, P. S. Characterization and Reactivity of Alumina-Supported Pd Catalysts for the Room-Temperature Hydrodechlorination of Chlorobenzene. **Journal Physical Chemistry C**, v. 111, n. 17, p. 6447-6453, 2007.

BALLSCHMITER, K.; BACHER, R.; MENNEL, A.; FISCHER, R.; RIEHLE, U.; SWEREV, M. The determination of chlorinated biphenyls, chlorinated dibenzodioxins, and chlorinated dibenzofurans by GC-MS. **Journal of High Resolution Chromatography**, v. 15, n. 4, p. 260-270, 1992.

BALLSCHMITER, K.; ZELL, M. Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography - Composition of technical aroclor- and Clophen-PCB mixtures. **Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie**, v. 302, n. 1, p. 20-31, 1980.

BORJA, J.; TALEON, D. M.; AURESENIA, J.; GALLARDO, S. Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 6, p. 1999-2013, 2005.

BREIVIK, K.; SWEETMAN, A.; PACYNA, J. M.; JONES, K. C. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — A mass balance approach: 3. An update. **Science of the Total Environment**, v. 377, n. 2-3, p. 296-307, 2007.

BURES, M.; PEKÁREK, V.; OCELKA, T. Thermochemical properties and relative stability of polychlorinated biphenyls. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 25, n. 2, p. 148-155, 2008.

CAI, Q.-Y.; MO, C.-H.; WU, Q.-T.; KATSOYIANNIS, A.; ZENG, Q.-Y. The status of soil contamination by semivolatile organic chemicals (SVOCs) in China: A review. **Science of The Total Environment**, v. 389, n. 2-3, p. 209-224, 2008.

CALVO, L.; GILARRANZ, M. A.; CASAS, J. A.; MOHEDANO, A. F.; RODRÍGUEZ, J. J. Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in water with formic acid using a Pd/activated carbon catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2-3, p. 842-847, 2009.

CELLIER, P. P.; SPINDLER, J.-F.; TAILLEFER, M.; CRISTAU, H.-J. Pd/C-catalyzed room-temperature hydrodehalogenation of aryl halides with hydrazine hydrochloride. **Tetrahedron Letters**, v. 44, n. 38, p. 7191-7195, 2003.

CHANG, F.-C.; CHIU, T.-C.; YEN, J.-H.; WANG, Y.-S. Dechlorination pathways of ortho-substituted PCBs by UV irradiation in n-hexane and their correlation to the charge distribution on carbon atom. **Chemosphere**, v. 51, n. 8, p. 775-784, 2003.

CHO, Y.-C.; SOKOL, R. C.; FROHNHOEFER, R. C.; RHEE, G. Y. Reductive Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls: Threshold Concentration and Dechlorination Kinetics of Individual Congeners in Aroclor 1248. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 24, p. 5651-5656, 2003.

CHOI, H.-M.; VERIANSYAH, B.; KIM, J.; KIM, J.-D.; LEE, Y.-W. Recycling of transformer oil contaminated by polychlorinated biphenyls (PCBs) using catalytic hydrodechlorination. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 44, n. 5, p. 494-501, 2009.

CHUANG, F.-W.; LARSON, R. A.; WESSMAN, M. S. Zero-Valent Iron-Promoted Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls. **Environmental Science and Technology**, v. 29, n. 9, p. 2460-3, 1995.

COQ, B.; FERRAT, G.; FIGUERAS, F. Conversion of chlorobenzene over palladium and rhodium catalysts of widely varying dispersion. **Journal of Catalysis**, v. 101, n. 2, p. 434-445, 1986.

DANISH ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Detailed Review of Selected Non-Incineration and Incineration - POPs Elimination Technologies for the CEE Region - Final Report, version 1. 2004. (Report P-54299)

DE VOOGT, P.; BRINKMAN, U. A. T. CHAPTER 1 - Production, properties and usage of polychlorinated biphenyls. In: KIMBROUGH, R. D. JENSEN, A. A. (Ed.). **Halogenated Biphenyls, Terphenyls, Naphthalenes, Dibenzodioxins and Related Products (Second Edition)**. Amsterdam: Elsevier, 1989. cap., p.3-45.

DECRETO 5.472. Promulga o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, adotada, naquela cidade, em 22 de maio de 2001. Decreto N° 5.472-05 2005.

DÍAZ, E.; CASAS, J. A.; ÁNGEL, F. M.; CALVO, L.; GILARRANZ, M. A.; RODRÍGUEZ, J. J. Kinetics of the Hydrodechlorination of 4-Chlorophenol in Water Using Pd, Pt, and Rh/Al₂O₃ Catalysts. **Industrial Engineering and Chemical Research**, v. 47, n. 11, p. 3840-3846, 2008.

DOROFEEVA, O.; NOVIKOV, V.; MOISEEVA, N.; YUNGMAN, V. Density functional calculation of conformations and potentials of internal rotation in polychlorinated biphenyls. **Journal of Structural Chemistry**, v. 46, n. 2, p. 237-242, 2005.

DOROFEEVA, O. V.; MOISEEVA, N. F.; YUNGMAN, V. S. Thermodynamic Properties of Polychlorinated Biphenyls in the Gas Phase. **J. Phys. Chem. A**, v. 108, n. 40, p. 8324-8332, 2004.

DOROFEEVA, O. V.; NOVIKOV, V. P.; MOISEEVA, N. F.; YUNGMAN, V. S. Density functional theory study of conformations, barriers to internal rotations and torsional potentials of polychlorinated biphenyls. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 637, n. 1-3, p. 137-153, 2003.

FANG, Y.; AL-ABED, S. R. Dechlorination kinetics of monochlorobiphenyls by Fe/Pd: Effects of solvent, temperature, and PCB concentration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 78, n. 3-4, p. 371-380, 2008.

FERRUGHELLI, D. T.; HORVATH, L. T. Hydrodechlorination of chloroaromatics: the use of a bifunctional homogeneous rhodium catalyst for the conversion of chloroaromatics into saturated hydrocarbons. **Journal of the Chemical Society Chemical Communications**, v., n. 11, p. 806-807, 1992.

FUJITA, K.; OWAKIB, M.; YAMAGUCHI, R. Chemoselective transfer hydrodechlorination of aryl chlorides catalyzed by Cp*Rh complexes. **Journal of the Chemical Society Chemical Communications**, v., n., p. 2964-2965, 2002.

GIOIA, F.; GALLAGHER, E. J.; FAMIGLIETTI, V. Effect of hydrogen pressure on detoxification of 1,2,3-trichlorobenzene by catalytic hydrodechlorination with both unsulphided and sulphided Ni---Mo/[gamma]-Al₂O₃ catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 38, n. 2, p. 277-291, 1994.

GREICHUS, Y. A.; WORMAN, J. J.; PEARSON, M. A.; CALL, D. J. Analyses of polychlorinated biphenyls in bird tissues and aroclor standards with gas chromatography and mass spectrometry. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 11, n. 2, p. 113-120, 1974.

GROB, R. L. **Theory of Gas Chromatography**. Quarta edição. Hoboken, NJ, EUA, 2004.

GUITART, R.; PUIG, P.; GÓMEZ-CATALÁN, J. Requirement for a standardized nomenclature criterium for PCBs: Computer-assisted assignment of correct congener denomination and numbering. **Chemosphere**, v. 27, n. 8, p. 1451-1459, 1993.

HETFLEJS, J. V.; CZAKOOVA, M.; RERICHA, R.; VCELAK, J. Catalyzed dehalogenation of Delor 103 by sodium hydridoaluminate. **Chemosphere**, v. 44, n. 6, p. 1521-1529, 2001.

HOKE, J. B.; GRAMICCIONI, G. A.; BALKO, E. N. Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 1, n. 4, p. 285-296, 1992.

IMAI, H.; NISHIGUCHI, T.; TANAKA, M.; FUKUZUMI, K. Transfer hydrogenation and transfer hydrogenolysis. 14. Cleavage of carbon-halogen bond by the hydrogen transfer from organic compounds catalyzed by noble metal salts. **Journal of Organic Chemistry**, v. 42, n. 13, p. 2309-2313, 1977.

JANIAK, T. Kinetics of o-chlorotoluene hydrogenolysis in the presence of 3%, 5% and 10% Pd/C catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 335, n. 1, p. 7-14, 2008.

JANIAK, T.; BLAZEJOWSKI, J. Kinetics of 10% Pd/C-catalysed hydrogenolysis of chlorobenzene dissolved in n-heptane by gaseous hydrogen in contact with aqueous NaOH or water. **Applied Catalysis A: General**, v. 271, n. 1-2, p. 103-108, 2004.

KUBATOVA, A.; HERMAN, J.; STECKLER, T. S.; DE VEIJ, M.; MILLER, D. J.; KLUNDER, E. B.; WAI, C. M.; HAWTHORNE, S. B. Subcritical (Hot/Liquid) Water Dechlorination of PCBs (Aroclor 1254) with Metal Additives and in Waste Paint. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 24, p. 5757-5762, 2003.

KUME, A.; MONGUCHI, Y.; HATTORI, K.; NAGASE, H.; SAJIKI, H. Pd/C-catalyzed practical degradation of PCBs at room temperature. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 81, n. 3-4, p. 274-282, 2008.

LAINE, D. F.; CHENG, I. F. The destruction of organic pollutants under mild reaction conditions: A review. **Microchemical Journal**, v. 85, n. 2, p. 183-193, 2007.

LAPIERRE, R. B.; GUCZI, L.; KRANICH, W. L.; WEISS, A. H. Hydrodechlorination of 1,1-bis(p-chlorophenyl)-2,2-dichloroethylene in the liquid phase. **Journal of Catalysis**, v. 52, n. 2, p. 218-229, 1978a.

LAPIERRE, R. B.; GUCZI, L.; KRANICH, W. L.; WEISS, A. H. Hydrodechlorination of polychlorinated biphenyl. **Journal of Catalysis**, v. 52, n. 2, p. 230-238, 1978b.

LAPIERRE, R. B.; WU, D.; KRANICH, W. L.; WEISS, A. H. Hydrodechlorination of 1,1-bis(p-chlorophenyl)-2,2-dichloroethylene (p,p'-DDE) in the vapor phase. **Journal of Catalysis**, v. 52, n. 1, p. 59-71, 1978.

LASSOVA, L.; LEE, H. K.; HOR, T. S. A. Catalytic Dehalogenation of Highly Chlorinated Benzenes and Aroclors Using PdCl₂(dppf) and NaBH₄: Efficiency, Selectivity, and Base Support. **Journal of Organic Chemistry**, v. 63, n. 11, p. 3538-3543, 1998.

LAUBY-SECRETAN, B.; LOOMIS, D.; GROSSE, Y.; GHISSASSI, F. E.; BOUVARD, V.; BENBRAHIM-TALLAA, L.; GUHA, N.; BAAN, R.; MATTOCK, H.; STRAIF, K. Carcinogenicity of polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls. **The Lancet Oncology**, v. 14, n. 4, p. 287-288, 2013.

LIAO, W.; CHEN, Y.-C.; WANG, J. S.; YAK, H. K.; WAI, C. M. Hydrodechlorination of Chlorinated Biphenyls in Supercritical CO₂ Catalyzed by Polymer-Stabilized Palladium Nanoparticles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 15, p. 5089-5093, 2007.

LIN, C. J.; LIOU, Y. H.; LO, S.-L. Supported Pd/Sn bimetallic nanoparticles for reductive dechlorination of aqueous trichloroethylene. **Chemosphere**, v. 74, n. 2, p. 314-319, 2009.

LIN, Y.-J.; TENG, L.-S.; LEE, A.; CHEN, Y.-L. Effect of photosensitizer diethylamine on the photodegradation of polychlorinated biphenyls. **Chemosphere**, v. 55, n. 6, p. 879-884, 2004.

LIN, Y. J.; CHEN, Y. L.; HUANG, C. Y.; WU, M. F. Photocatalysis of 2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphenyl and its intermediates using various catalytical preparing methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 902-910, 2006.

LIU, Y.; SCHWARTZ, J.; CAVALLARO, C. L. Catalytic Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls. **Environmental Science and Technology**, v. 29, n. 3, p. 836-40, 1995.

LORENC-GRABOWSKA, E.; YPERMAN, J.; GRYGLEWICZ, G.; HOSTE, S.; CARLEER, R. Study on hydrodechlorination of polychlorinated biphenyls during reductive pyrolysis in the presence of a catalyst. **Fuel**, v. 85, n. 3, p. 374-381, 2006.

LUNIN, V. V.; LOKTEVA, E. S. Catalytic hydrodehalogenation of organic compounds. **Russian Chemical Bulletin**, v. 45, n. 7, p. 1519-1534, 1996.

MANZANO, M. A.; PERALES, J. A.; SALES, D.; QUIROGA, J. M. Using solar and ultraviolet light to degrade PCBs in sand and transformer oils. **Chemosphere**, v. 57 n., p., 2004.

MANZANO, M. A.; PERALES, J. A.; SALES, D.; QUIROGA, J. M. Using solar and ultraviolet light to degrade PCBs in sand and transformer oils. **Chemosphere**, v. 57, n. 7, p. 645-54, 2004.

MATHESON, L. J.; TRATNYEK, P. G. Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. **Environmental Science and Technology**, v. 28, n. 12, p. 2045-2053, 1994.

MATYKIEWICZOV, N.; KLANOVÁ, J.; KLAN, P. Photochemical Degradation of PCBs in Snow. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 24, p. 8308-8314, 2007.

MILLS III, S. A.; THAL, D. I.; BARNEY, J. A summary of the 209 PCB congener nomenclature. **Chemosphere**, v. 68, n. 9, p. 1603-1612, 2007.

MINISTÉRIO DO INTERIOR; DA INDÚSTRIA E COMÉRCIO E DAS MINAS E ENERGIA. Portaria Interministerial n.19. v., n., p., 1981.

MONGUCHI, Y.; KUME, A.; HATTORI, K.; MAEGAWA, T.; SAJIKI, H. Pd/C-Et₃N-mediated catalytic hydrodechlorination of aromatic chlorides under mild conditions. **Tetrahedron**, v. 62, n. 33, p. 7926-7933, 2006.

MURENA, F. Catalytic Hydrodechlorination of Monochlorobiphenyls Using Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ Sulphided Catalyst. **Environmental Technology**, v. 18, n. 3, p. 317 - 324, 1997.

MURENA, F.; GIOIA, F. Catalytic hydrodechlorination of decachlorobiphenyl. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 38, n. 1, p. 39-50, 2002.

MURENA, F.; SCHIOPPA, E. Kinetic analysis of catalytic hydrodechlorination process of polychlorinated biphenyls (PCBs). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 27, n. 4, p. 257-267, 2000.

MURENA, F.; SCHIOPPA, E.; GIOIA, F. Catalytic Hydrodechlorination of a PCB Dielectric Oil. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 20, p. 4382-4385, 2000.

NAM, P.; KAPILA, S.; LIU, Q.; TUMIATTI, W.; PORCIANI, A.; FLANIGAN, V. Solvent extraction and tandem dechlorination for decontamination of soil. **Chemosphere**, v. 43, n. 4-7, p. 485-91, 2001.

NANGOI, I. M. **Desenvolvimento de Catalisadores de Paládio Nanoparticulado para a Reação de Hidrodescloração**. f. Mestrado - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

NOMA, Y.; MITSUHARA, Y.; MATSUYAMA, K.; SAKAI, S.-I. Pathways and products of the degradation of PCBs by the sodium dispersion method. **Chemosphere**, v. 68, n. 5, p. 871-879, 2007.

RAHUMAN, M.; PISTONE, L.; TRIFIRO', F.; MIERTUS, S. Destruction Technologies for Polychlorinated Biphenyls (PCBs). United Nations Industrial Development Organization (UNIDO). Trieste, p.55. 2000

RODRIGUEZ, J. G.; LAFUENTE, A. A new advanced method for heterogeneous catalysed dechlorination of 1,2,3-, 1,2,4-, and 1,3,5-trichlorobenzenes in hydrocarbon solvent. **Tetrahedron Letters**, v. 43, n. 52, p. 9645-9647, 2002a.

RODRIGUEZ, J. G.; LAFUENTE, A. A new advanced method for heterogeneous catalysed dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in hydrocarbon solvent. **Tetrahedron Letters**, v. 43, n. 52, p. 9581-9583, 2002b.

ROY, H. M.; WAI, C. M.; YUAN, T.; KIM, J.-K.; MARSHALL, W. D. Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols in aqueous solution under mild conditions. **Applied Catalysis A: General**, v. 271, n. 1-2, p. 137-143, 2004.

SAJIKI, H.; KUME, A.; HATTORI, K.; HIROTA, K. Mild and general procedure for Pd/C-catalyzed hydrodechlorination of aromatic chlorides. **Tetrahedron Letters**, v. 43, n. 40, p. 7247-7250, 2002.

SAJIKI, H.; KUME, A.; HATTORI, K.; NAGASE, H.; HIROTA, K. Complete and truly catalytic degradation method of PCBs using Pd/C-Et₃N system under ambient pressure and temperature. **Tetrahedron Letters**, v. 43, n. 40, p. 7251-7254, 2002.

SEOK, J.; SEOK, J.; HWANG, K.-Y. Thermo-chemical destruction of polychlorinated biphenyls (PCBs) in waste insulating oil. **Journal of Hazardous materials**, v. 124, n. 1-3, p. 133-8, 2005.

SILVA, C. E. D. A. E.; AZEREDO, A.; DIAS, A. D. C. L.; COSTA, P.; LAILSON-BRITO, J.; MALM, O.; GUIMARÃES, J. R. D.; TORRES, J. P. M. Organochlorine compounds in sharks from the Brazilian coast. **Marine Pollution Bulletin**, v. In Press, Corrected Proof, n., p.

SIMAGINA, V.; LIKHOLOBOV, V.; BERGERET, G.; GIMENEZ, M. T.; RENOUPREZ, A. Catalytic hydrodechlorination of hexachlorobenzene on carbon supported Pd-Ni bimetallic catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 40, n. 4, p. 293-304, 2003.

STILES, M. Nickel Complexes as Soluble Catalysts for Reductive Dehalogenation of Aromatic Halides. **Journal of Organic Chemistry**, v. 59, n. 18, p. 5381-5385, 1994.

SUN, Y.; TAKAOKA, M.; TAKEDA, N.; MATSUMOTO, T.; OSHITA, K. Kinetics on the decomposition of polychlorinated biphenyls with activated carbon-supported iron. **Chemosphere**, v. 65, n. 2, p. 183-189, 2006.

THARAKAN, J.; TOMLINSON, D.; ADDAGADA, A.; SHAFAGATI, A. Biotransformation of PCBs in contaminated sludge: potential for novel biological technologies. **Engineering in Life Sciences**, v. 6, n. 1, p. 43-50, 2006.

UKISU, Y. Highly enhanced hydrogen-transfer hydrodechlorination and hydrogenation reactions in alkaline 2-propanol/methanol over supported palladium catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 349, n. 1-2, p. 229-232, 2008.

UKISU, Y.; IIMURA, S.; UCHIDA, R. Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls with carbon-supported noble metal catalysts under mild conditions. **Chemosphere**, v. 33, n. 8, p. 1523-1530, 1996.

UKISU, Y.; KAMEOKA, S.; MIYADERA, T. Catalytic dechlorination of aromatic chlorides with noble-metal catalysts under mild conditions: approach to practical use. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 27, n. 2, p. 97-104, 2000.

UKISU, Y.; MIYADERA, T. Hydrogen-transfer hydrodechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans catalyzed by supported palladium catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 40, n. 2, p. 141-149, 2003.

UKISU, Y.; MIYADERA, T. Dechlorination of dioxins with supported palladium catalysts in 2-propanol solution. **Applied Catalysis A: General**, v. 271, n. 1-2, p. 165-170, 2004.

UNEP. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants 2004.

UNEP, U. N. E. P. Inventory of Worldwide PCB Destruction Capacity. v., n., p., 2004.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). Inventory of World-wide PCB Destruction Capacity. United Nations Environment Programme (UNEP). Geneva. 1998

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). Survey of Currently Available Non-Incineration PCB Destruction Technologies. United Nations Environment Programme (UNEP). Geneva. 2000

URBANO, F. J.; MARINAS, J. M. Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palladium supported catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 173, n. 1-2, p. 329-345, 2001.

VALE, L. A. S. **Hidrodescloração Catalítica de Bifenilas Policloradas (PCBs)**

2008. f. Mestrado - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

WEBER, R.; SAKURAI, T. Low temperature decomposition of PCB by TiO₂-based V₂O₅/WO₃ catalyst: evaluation of the relevance of PCDF formation and insights into the first step of oxidative destruction of chlorinated aromatics. **Applied Catalysis, B: Environmental**, v. 34, n. 2, p. 113-127, 2001.

WEISS, A. H.; KRIEGER, K. A. Hydrodechlorination kinetics and reaction mechanisms. **Journal of Catalysis**, v. 6, n. 2, p. 167-185, 1966.

WU, Q.; MAJIDB, A.; MARSHALL, W. D. Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyl compounds in supercritical carbon dioxide. **Green Chemistry**, v. 2, n. 4, p. 127-132, 2000.

WU, Q.; MARSHALL, W. D. Approaches to the remediation of a polychlorinated biphenyl (PCB) contaminated soil-a laboratory study. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 3, n. 3, p. 281-287, 2001.

YUAN, G.; KEANE, M. A. Role of base addition in the liquid-phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd/Al₂O₃ and Pd/C. **Journal of Catalysis**, v. 225, n. 2, p. 510-522, 2004.

ZHANG, F.; CHEN, J.; ZHANG, H.; NI, Y.; ZHANG, Q.; LIANG, X. Dechlorination of dioxins with Pd/C in ethanol-water solution under mild conditions. **Separation and Purification Technology**, v. 59, n. 2, p. 164-168, 2008.

ZHANG, S.; RUSLING, J. F. Dechlorination of polychlorinated biphenyls by electrochemical catalysis in a bicontinuous microemulsion. **Environmental Science and Technology**, v. 27, n. 7, p. 1375-1380, 1993.

ZHANG, X.; XI, R.; LIU, J.; JIANG, J.; WANG, G.; ZENG, Q. Molecular and electronic structures as well as vibrational spectra assignment of biphenyl, 2,2'- and 4,4'-dichlorobiphenyl from density functional calculations. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 763, n. 1-3, p. 67-73, 2006.

ZHANG, Y.; LIAO, S.; XU, Y. Highly active polymer anchored palladium catalyst for the hydrodehalogenation of organic halides under mild conditions. **Tetrahedron Letters**, v. 35, n. 26, p. 4599-4602, 1994.

ZHOU, W.; ANITESCU, G.; RICE, P. A.; TAVLARIDES, L. L. Supercritical fluid extraction-oxidation technology to remediate PCB-contaminated soils/sediments: An economic analysis. **Environmental Progress**, v. 23, n. 3, p. 222-231, 2004.