

Oxidação seletiva de benzeno a fenol utilizando catalisadores metaloporfirínicos

Mara Heloisa Neves Olsen^{1*}, Liliane Pires Andrade¹, Gisele Cantalice Salomão², Christiane Fernandes³, Adolfo Horn Júnior³, Lúcio Cardozo-Filho¹ e Octavio Augusto Ceva Antunes²

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. ²Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil. ³Laboratório de Ciências Químicas, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, Brasil. *Autor para correspondência. E-mail: mara@iq.ufrj.br

RESUMO. Complexos tetrafenilporfirínicos (5,10,15,20 *meso*-tetrafenilporfirina, TPP) de cobre (II) [Cu^{II}(TPP)] e de ferro (III) [Fe^{III}(TPP)Cl] foram investigados como catalisadores na oxidação direta de benzeno a fenol em fase líquida, utilizando-se hidroperóxido de *tert*-butila e peróxido de hidrogênio como doadores de oxigênio. Os catalisadores foram sintetizados por metodologias já descritas na literatura e caracterizados por uma variedade de técnicas aqui apresentadas. Propondo sistemas variando o solvente, catalisador, concentração de substrato e concentração de agente oxidante, foi possível observar que o sistema catalítico mais promissor foi [Fe^{III}(TPP)Cl] com peróxido de hidrogênio, em acetonitrila. Vários parâmetros reacionais tais como, razão molar substrato e do oxidante, concentração do catalisador e temperatura reacional foram estudados. O efeito do oxidante e o papel do solvente são abordados neste trabalho.

Palavras-chave: oxidação, benzeno, fenol, metaloporfirinas.

ABSTRACT. Selective oxidation of benzene to phenol with metaloporphyrins catalysts. Tetraphenylporphyrin (5,10,15,20 *meso*-tetraphenylporphyrin, TPP) complexes containing copper (II) [Cu^{II}(TPP)] and iron (III) [Fe^{III}(TPP)Cl] have been investigated as catalysts in the direct oxidation of benzene to phenol, utilizing *tert*-butyl hydroperoxide and hydrogen peroxide, in liquid phase. The catalysts have been prepared by methods described in the literature and have been characterized by a variety of methods, presented in this work. The most promising catalytic system was [Fe^{III}(TPP)Cl] with hydrogen peroxide, in acetonitrile. Various reaction parameters such as molar ratio of substrate, molar ratio of oxidant, catalyst concentration and reaction temperature have been studied. The effect of oxidant and the role of solvent are discussed in the present work.

Key words: oxidation, benzene, phenol, metaloporphyrins.

Introdução

O fenol é um importante insumo da indústria química de base, sendo o segundo principal derivado do benzeno em volume de consumo (Passoni, 1998). A produção mundial em 1996 chegou a alcançar o índice de 4,910⁶ ton (Wessermel, 1997).

Mais de 90% da produção industrial de fenol é realizada usando o processo Hock (Elvers e Arpe, 1991) no qual o benzeno é alquilado a iso-propilbenzeno (cumeno), o qual é oxidado a hidroperóxido de cumeno que, posteriormente, sofre clivagem em meio ácido para produzir fenol e acetona.

A oxidação de benzeno a fenol é de grande interesse não só para a indústria química como também do ponto de vista puramente científico (Chatterjee *et al.*, 2001). Embora o processo de

oxidação direta seja uma rota mais econômica, somente os processos indiretos são empregados industrialmente e as razões para isso se concentram no fato de que a oxidação do fenol ocorre mais facilmente que a do benzeno e todos os passos do processo indireto e apresentam seletividade acima de 90% (Chou *et al.*, 2001 e Masumoto *et al.*, 2002).

A hidroxilação direta em fase líquida do benzeno começou a ser citada na literatura por Dixon e Norman em 1964, usando o sistema sulfato ferroso-H₂O₂ (reagente Fenton) e, em 1995, Baciocchi e colaboradores publicaram a oxidação de aromáticos como benzeno utilizando como catalisadores compostos porfirínicos de ferro (Baciocchi *et al.*, 1995).

Metaloporfirinas sintéticas são amplamente utilizadas como compostos modelos para mimetizar

a atividade de monooxigenases dependentes do citocromo P-450 (Meunier, 1992) e entre os doadores de oxigênio, os quais são aptos a ativar estes sistemas na oxidação de compostos orgânicos, o peróxido de hidrogênio e hidroperóxido de *tert*-butila merecem destaque (Bacocchi *et al.*, 1995; Chatterjee *et al.*, 2001 e Vulpescu *et al.*, 2004).

O nosso grupo de pesquisa desenvolve trabalhos sobre oxidação de hidrocarbonetos utilizando catalisadores metaloporfirínicos (Olsen *et al.*, 2004 e 2005). Neste contexto, o trabalho em questão é pioneiro e visa avaliar a possibilidade da utilização de catalisadores tetrafenilporfirínicos de ferro e cobre na oxidação direta do benzeno em fase líquida, utilizando-se peróxido de hidrogênio (30% em água) e hidroperóxido de *tert*-butila (70% em água) como agentes oxidantes e acetonitrila como solvente, em condições ambientes (temperatura e pressão).

Material e métodos

A menos que estritamente necessário, os reagentes e solventes foram utilizados sem tratamento prévio. A pureza do substrato e a presença de produtos de oxidação foram verificadas por cromatografia gasosa. H₂O₂ (30% em água) e hidroperóxido de *tert*-butila (TBHP, 70% em água) foram estocados a 5°C e tiveram suas concentrações determinadas por iodometria.

Preparação dos Catalisadores

Inicialmente procedeu-se a síntese do ligante 5,10,15,20 meso-tetrafenilporfirina (H₂TPP) (Figura 1) de acordo com o método descrito por Adler *et al.* (1967).

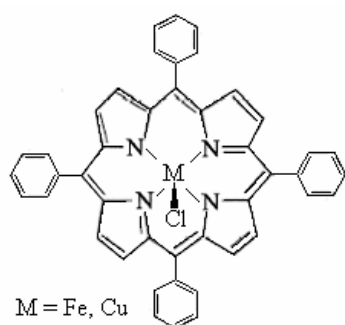


Figura 1. Estrutura genérica dos complexos 5,10,15,20 meso-tetrafenilporfirina de Ferro(III) ou Cu(II), [Fe^{III}(TPP)Cl] ou [Cu^{II}(TPP)].

A complexação com cobre seguiu metodologia proposta por (Fleischer *et al.*, 1971) na qual o sal [CuCl₂].2H₂O foi refluxado com anidrido acético e o ligante H₂TPP, em ácido acético. A complexação com ferro foi realizada mediante refluxo do sal [Fe(OH₂)₆](Cl₃) dissolvido em metanol, com o

ligante H₂TPP, em clorofórmio. Ambas as reações de complexação foram acompanhadas por espectrofotometria.

Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por análise elementar (C, H, N), espectroscopia de infravermelho e eletrônica.

A relação C/H/N foi obtida em um analisador elementar Perkin – Elmer 2400 CHN, utilizando-se uma microbalança Perkin – Elmer AD – 4 Autobalance. Essas análises foram realizadas pelo Laboratório de Análises do Departamento de Química Inorgânica da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Estado do Rio de Janeiro.

Na espectroscopia de infravermelho, os espectros foram registrados entre 4000 e 400 cm⁻¹ em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier, Nicolet modelo Magna – IR 760, a partir de pastilhas de KBr e CsI. Os espectros foram obtidos no Laboratório de Análises do Departamento de Química Inorgânica da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Estado do Rio de Janeiro.

Para absorção eletrônica utilizou-se um espectrômetro UV/Vis Shimadzu modelo UV-1601 PC utilizando célula de quartzo de 2 mm e solução de diclorometano. Os espectros foram registrados de 200 a 900 nm e obtidos no Laboratório de Tecnologia Enzimática do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM), Estado do Paraná.

Oxidação do Benzeno

Inicialmente as reações foram realizadas em balão de 50 mL, selado com tampa de borracha, à temperatura ambiente. O substrato (0,77 M) foi adicionado a uma solução contendo o catalisador (7,0 x 10⁻⁴ M) dissolvido em acetonitrila, e então foi adicionado o agente oxidante. No tempo final (2 e 24h) adicionou-se bissulfito de sódio para parar a reação. Separou-se a fase orgânica e os produtos foram analisados por cromatografia gasosa. Detalhes do método analítico foram descritos por Ishida *et al.* (1999), citado por Masumoto *et al.* (2002) assegurando que produtos mais pesados não tenham sido formados durante a reação. Para cálculo do rendimento considerou-se apenas a formação de fenol, e o número de *turnover* foi definido em termos de número de moles de fenol formado por mol de catalisador.

Resultados e discussão

Os resultados obtidos na caracterização

corroboram com aqueles relatados na literatura (Fleischer *et al.*, 1971; Butler *et al.*, 1986; Miller *et al.*, 1987 e Nakagaki *et al.*, 2000). Resultados da análise elementar sugerem as seguintes fórmulas moleculares: $C_{44}H_{28}N_4FeCl$ e $C_{44}H_{28}N_4Cu$, respectivamente para os complexos de Ferro e de Cobre, sendo estas compatíveis com as estruturas apresentadas na literatura (Miller *et al.*, 1987 e Nakagaki *et al.*, 2000).

De modo geral, a espectroscopia no infravermelho para os dois complexos possui algumas semelhanças, como o fato de que as principais bandas de absorção aparecem em frequências abaixo de 1600 cm^{-1} , como a banda 1596 cm^{-1} a qual é característica de complexos tetrafenilporfirínicos (TPP) (Thomas e Martell, 1959; Oshio *et al.*, 1984). O complexo de ferro foi caracterizado por espectroscopia Mössbauer, a qual confirmou a presença de Fe(III) alto spin, com parâmetros δ de $0,29\text{ mm s}^{-1}$ e ΔE_Q igual a $0,67\text{ mm s}^{-1}$. O Espectro Eletrônico para o complexo $[Fe^{III}(TPP)Cl]$ apresentou banda Soret em 417 nm ($\epsilon=11 \times 10^4\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) e bandas típicas entre 500 e 700 nm , atribuídas a espécies Fe(III)porfirinas (Bhaumik *et al.*, 1998; Jing *et al.*, 2002). O complexo $[Cu^{II}(TPP)]$ apresentou bandas características com Soret em 414 nm ($\epsilon=19,8 \times 10^4\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) seguida das bandas em 538 nm e 614 nm , as quais são atribuídas a bandas d-d, conforme esperado (Nakagaki *et al.*, 2000).

Catalisadores de Cu(II) são descritos como altamente eficientes na oxidação de compostos aromáticos em fase líquida, porém, o rendimento de fenol decresce dramaticamente com o tempo de reação, indicando que a reação acontece via formação de radicais intermediários (Chou *et al.*, 2001). Com o objetivo de comparar o desempenho dos catalisadores $[Cu^{II}(TPP)]$ e $[Fe^{III}(TPP)Cl]$ e verificar se o catalisador de ferro apresentava o mesmo comportamento que o de cobre, foram realizadas reações iniciais em acetonitrila e tempo reacional de 2 e 24h, de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1. Oxidação direta do benzeno catalisada por $[Fe^{III}(TPP)Cl]$ e $[Cu^{II}(TPP)]$, em acetonitrila, 30°C e 2h.

Oxidante	Catalisador	Rendimento de Fenol (%)	Turnover
H_2O_2	$[Cu^{II}(TPP)]$	0,24 (0,51)*	2,64 (5,61)*
TBHP	$[Cu^{II}(TPP)]$	0,27 (0,33)*	7,97 (3,63)*
H_2O_2	$[Fe^{III}(TPP)Cl]$	1,61 (17,70)*	17,71 (194,7)*
TBHP	$[Fe^{III}(TPP)Cl]$	nd (nd)*	nd (nd)*

nd – não detectado razão substrato:catalisador:oxidante de 1100:1:1100; *Resultados obtidos em tempo reacional de 24h.

Primeiramente, a acetonitrila foi escolhida como meio reacional, sendo apontada na literatura como o solvente que fornece os melhores resultados de

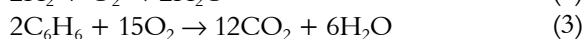
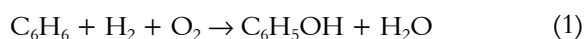
rendimento de oxidação do benzeno. Isto se deve a participação da acetonitrila na formação de intermediários reativos com o oxidante (principalmente o H_2O_2), formando um oxidante mais ativo e responsável pela formação do fenol (Stöckman *et al.*, 2001).

Analisando os resultados apresentados na Tabela 1, observa-se que o composto $[Cu^{II}(TPP)]$ apresentou menor rendimento, contudo foi o único a exibir alguma atividade catalítica durante o emprego do hidroperóxido de *tert*-butila como agente oxidante. Fazendo-se uma comparação em termos do número de *turnover*, o complexo de ferro se faz mais indicado ao objetivo do trabalho, desde que aliado ao agente oxidante adequado. Como pode ser observado na Tabela 1, o catalisador $[Fe^{III}(TPP)Cl]$ apresentou rendimento significativamente superior (17,7%), quando aliado ao oxidante peróxido de hidrogênio.

Os resultados apresentados na Tabela 1 comprovam que a oxidação direta de benzeno a fenol é influenciada pelo agente oxidante e pelo íon metálico utilizado. Ao contrário do esperado, o catalisador $[Cu^{II}(TPP)]$ não se mostrou adequado para esta oxidação. Apesar de apresentar alguma atividade catalítica em TBHP (*turnover* de 5,61), esse número não é significativo o suficiente para justificar o estudo da reação de oxidação do benzeno mediante a utilização deste catalisador. Com base nos resultados apresentados acima, pode-se esperar que a reação utilizando $[Fe^{III}(TPP)Cl]$ apresentou mecanismo diferente da reação com o $[Cu^{II}(TPP)]$. Observou-se ainda que para o catalisador de ferro, os melhores resultados foram obtidos após 24h de reação.

Apesar de apresentar um baixo rendimento, a oxidação direta de benzeno a fenol com H_2O_2 na presença do catalisador $[Fe^{III}(TPP)Cl]$ apresentou alta seletividade, visto que não foram detectados subprodutos líquidos (desconsiderando-se a quantidade de água e CO_2 formados), conforme pode ser visualizado no cromatograma apresentado na Figura 2, em que os picos a 1,334; 2,160 e 9,059 min correspondem ao solvente, substrato e fenol, respectivamente.

A seletividade alcançada para o sistema $[Fe^{III}(TPP)Cl]:H_2O_2$ concorda com o trabalho de Vulpescu *et al.* (2004) que apresenta um sistema de três reações principais que ocorrem em paralelo e que devem ser consideradas:



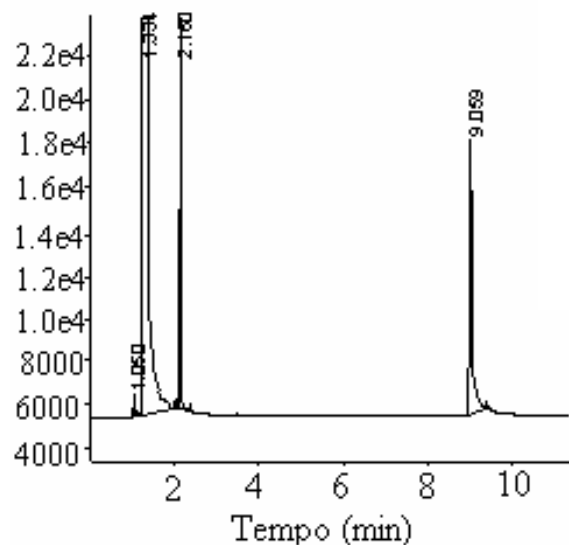


Figura 2. Cromatograma da Reação de oxidação direta do benzeno em acetonitrila à 30°C, 24h, utilizando-se $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]$ como catalisador e H_2O_2 como agente doador de oxigênio. Substrato/oxidante/catalisador: 1100/1100/1. Seletividade (%) = $(A_{\text{p1}} \times 100) / A_{\text{p}}$, onde A_{p1} é a área do produto desejado e A_{p} a área de todos os produtos formados.

A oxidação clássica de benzeno a fenol por H_2O_2 tem sido relatada na literatura como seletiva (+90%) e com razoáveis níveis de conversão para sistemas que utilizam catalisadores heterogêneos do tipo TS-1 (Jing *et al.*, 2002) e/ou Ti-MCM-41 (Bhaumik *et al.*, 1998). O fato de a literatura apresentar bons resultados com catalisadores heterogêneos, não desmerece o presente trabalho, porém, faz-se necessário que além da seletividade ele ofereça vantagens maiores para justificar sua realização.

Experimentos realizados com hidróperóxido de terc-butila mostraram que este oxidante não se fez apropriado nas condições estudadas. Talvez, reações com este agente oxidante devam ser conduzidas por um outro mecanismo.

Apesar de seletiva, a reação com $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]:\text{H}_2\text{O}_2$ nas condições descritas na Tabela 1, forneceu baixos rendimentos de fenol (17,7% em 24h), o que nos leva a considerar a influência de fatores como temperatura, razão substrato:oxidante e ainda quantidade de catalisador empregados no sistema.

De acordo com Chou *et al.* (2001), a seletividade à formação de fenol sofre um acréscimo numa faixa de temperatura de 40 a 70°C, utilizando-se catalisadores heterogêneos de cobre. No presente trabalho, procurou-se realizar experimentos que comprovassem se a temperatura também é um fator de influência na oxidação do benzeno com $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]$. Foram realizados ensaios com uma

variação de temperatura de 30 a 60°C e os resultados obtidos estão dispostos na Figura 3.

Foi possível observar que o aumento da temperatura influencia modestamente a formação de fenol. Melhores rendimentos foram obtidos a temperatura de 60°C (20,61%) para razão substrato:oxidante de 1:1. Isto está ligado ao fato de que além da influência da temperatura, deve-se também considerar a razão substrato:oxidante utilizada. Conforme observado na Figura 3, um aumento mais significativo na produção de fenol é alcançado para uma razão substrato:oxidante de 1:1 e que mesmo em temperaturas próximas à ambiente (30°C), a razão substrato:oxidante de 1:2 fornece baixo rendimento de fenol (6,26%).

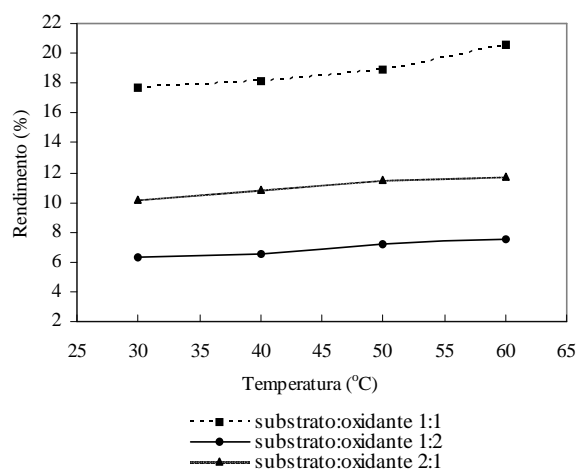


Figura 3. Influência da Temperatura na oxidação direta de benzeno a fenol, catalisada pelo complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PPP})\text{Cl}]$.

O excesso de oxidante não favorece a formação seletiva de fenol. Isto reafirma a constatação realizada por Stöckmann *et al.* (2001) de que o peróxido de hidrogênio se decompõe rapidamente com o aumento de temperatura, sendo a temperatura de 60°C favorável para esta decomposição, ou seja, um aumento da temperatura para sistemas usuários de peróxido de hidrogênio como agente oxidante, não favorece a formação de produtos.

Por intermédio da Figura 3 é possível estabelecer a razão substrato:oxidante de 1:1 como a mais indicada para obtenção de fenol via oxidação direta de benzeno.

Uma outra variável que deve ser considerada é a quantidade de catalisador empregada no sistema reacional. Vale lembrar que no presente trabalho foram utilizados quantidades substequiométricas de catalisador ($7,0 \times 10^{-4}$ M) e que para todas as condições propostas foram realizados testes em branco (sem a presença do catalisador) que confirmaram a importância do catalisador

empregado.

Após a constatação de que uma razão substrato:oxidante de 1:1 seria mais indicada, foram realizados ensaios com diferentes concentrações de catalisador. Um resumo de tais ensaios é apresentado na Tabela 2.

Contatou-se que o aumento na concentração de catalisador promove uma drástica diminuição da conversão e do rendimento de fenol. Porém, observou-se que, além da concentração de catalisador utilizado, a temperatura também pode influir na formação de produtos de acordo com a razão substrato:oxidante:catalisador. Esta observação pode ser confirmada mediante os resultados apresentados na Tabela 2 em que mostram que para $1,5 \times 10^{-3}$ M de catalisador, o aumento da temperatura de 30 para 60°C leva a um aumento de quase 9 vezes na percentagem de fenol formado.

Tabela 2. Oxidação direta do benzeno catalisada por $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]$, em H_2O_2 à 30°C.

Catalisador (M)	Substrato (M)	Conversão (%)	Rendimento de fenol (%)
$7,0 \times 10^{-4}$	0,77	9,35	17,71
$1,5 \times 10^{-3}$	0,77	1,76	1,18
$1,5 \times 10^{-3}$	0,385	0,60	1,10
$1,5 \times 10^{-3}$	0,385*	10,01	9,62

Razão substrato:oxidante de 1:1; Conversão (%) = $(A_p \times 100)/(A_p + A_s)$ em que A_p é a área de produtos formados e A_s a área do substrato no cromatograma; *Reação à 60°C com razão substrato:oxidante 1:1.

Com base nesses resultados acredita-se que um estudo das variáveis: temperatura, concentração de catalisador, concentração de oxidante e de substrato, deva ser realizado a fim de estudar a influência dessas variáveis não só em separado como também em conjunto. Um estudo como este pode ser facilmente realizado por meio de um planejamento de experimentos fatorial do tipo 2^{4+1} .

Conclusão

O estudo da oxidação catalítica do benzeno nas condições ambientes pelo sistema proposto apresentou resultados satisfatórios em termos de atividade catalítica. A obtenção de um sistema catalítico capaz de promover a oxidação direta de benzeno a fenol utilizando catalisadores porfirínicos e peróxido de hidrogênio como oxidante, apresenta-se como uma alternativa viável, porém, o hidróperóxido de *tert*-butila mostrou-se totalmente ineficiente para formação de fenol conduzindo a reação por outro mecanismo, ainda em investigação.

A reação utilizando o catalisador tetrafenilporfirínico $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]$ e peróxido de hidrogênio como agente oxidante é seletiva à formação de fenol.

Um aumento na quantidade de oxidante

utilizado não favorece a formação de produtos e já o aumento da temperatura de 30 para 60°C pode auxiliar na formação de maior quantidade de fenol quando a razão substrato:oxidante é de 1:1.

Agradecimentos

Os autores gentilmente agradecem a Capes, Procad e CNPq pelo suporte financeiro.

Referências

- ADLER, A.D. *et al.* A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine. *J. Org. Chem.*, Amsterdam, v. 32, n. 2, p. 476-477, 1967.
- BACIOCCHI, E. *et al.* Formation of quinines in the iron porphyrin catalysed oxidation of benzene and alkylbenzenes by magnesium monoperoxyphthalate. *Tetrahedron Letters*, Amsterdam, v. 36, p. 3547-3548, 1995.
- BHAUMIK, A. *et al.* Triphase catalysis over titanium-silicate molecular sieves under solvent-free conditions: I. direct hydroxylation of benzene. *J. Catal.*, Amsterdam, v. 178, n. 15, p. 101-107, 1998.
- BUTLER, I.S. *et al.* FTIR and carbon-13 MNR spectra of chalcocarbonyl(5,10,15,20-tetraphenylporphinato)iron(II) complexes. *Spectrochim. Acta*, Amsterdam, v. 42, n. 10, p. 1155-1163, 1986.
- CHATTERJEE, D. *et al.* Oxidation of organic substrates catalyzed by novel mixed-ligand manganese(III) complexes. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Amsterdam, v. 169, p. 41-45, 2001.
- CHOU, B. *et al.* Cu-substituted molecular sieves as liquid phase oxidation catalysts. *Microp. Mesop. Mat.*, Amsterdam, v. 48, p. 309-317, 2001.
- ELVERS, B. *et al.* *Ulman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1991.
- FLEISCHER, E.B. *et al.* Thermodynamic and kinetic properties of an Iron-porphyrin system. *J. Am. Chem. Soc.*, Easton, v. 93, n. 13, p. 3162-3167, 1971.
- JING, H. *et al.* Enhancing the selectivity of benzene hydroxylation by tailoring the chemical affinity of the mcm-41 catalyst surface for the reactive molecules. *J. Catal.*, Amsterdam, v. 212, p. 22-32, 2002.
- MASUMOTO, Y.K. *et al.* Liquid-phase oxidation of benzene to phenol by vanadium catalysts in aqueous solvent with high acetic acid concentration. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Amsterdam, v. 184, p. 215-222, 2002.
- MEUNIER, B. Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage. *Chem. Rev.*, Amsterdam, v. 92, n. 6, p. 1411-1456, 1992.
- MILLER, J.R. *et al.* Mössbauer and spectroscopic studies on substituted tetraphenylporphyrinato iron(III) complexes in aqueous solutions and the formation of the μ -oxo-bridged species. *Inorg. Chim. Acta*, Amsterdam, v. 138, p. 205-214, 1987.
- NAKAGAKI, S. *et al.* Synthesis and characterization of zeolite-encapsulated metalloporphyrins. *Coll. Surf. A: Physicochem. Engin. Aspects*, Amsterdam, v. 168, p. 261-276, 2000.

- OLSEN, M.H.N. *et al.* A study of limonene oxidation by metaloporphyrin catalyzers with solvent /oxidant system variations. *Acta Sci. Technol.*, Maringá, v. 26, n. 1, p. 1-6, 2004.
- OLSEN, M.H.N. *et al.* Oxidation of cyclohexane in supercritical carbon dioxide catalyzed by iron tetraphenylporphyrin. *J. Supercritical Fluids*, Amsterdam, v. 34, p. 119-124, 2005.
- OSHIO, H. *et al.* Structure sensitive bands in the vibration spectra of metal complexes of tetraphenylporphine. *Spectrochim. Acta*, Amsterdam, v. 40, n. 9, p. 863-870, 1984.
- PASSONI, L.C. *Oxidação catalítica direta de benzeno a fenol utilizando paládio e heteropoliácido*. 1998. Tese (Doutorado)– Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.
- STÖCKMANN, M. *et al.* Selective oxidation of benzene to phenol in the liquid phase with amorphous microporous mixed oxides. *Appl. Catal. A: Gen.*, Amsterdam, v. 208, p. 343-358, 2001.
- THOMAS, D.W.; MARTELL, A.E. Metal chelates of tetraphenylporphine and of some p-substituted derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, Easton, v. 81, n. 19, p. 5111-5119, 1959.
- VULPESCU, G.D. *et al.* One-step selective oxidation over a Pd-based catalytic membrane; evaluation of the oxidation of benzene to phenol as a model reaction. *Catal. Communications*, The Netherlands, v. 5, p. 347-351, 2004.
- WESSERMEL, K.; ARPE, H.J. *Industrial organic chemistry*. New York: VCH Publishers, 1997.

Received on August 31, 2006.

Accepted on March 20, 2007.