



Oxidação

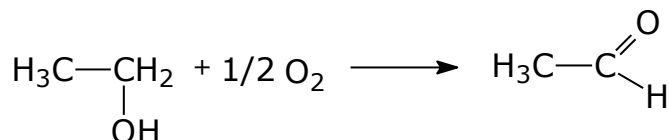
Prof. Marcos Villela Barcza

Oxidação

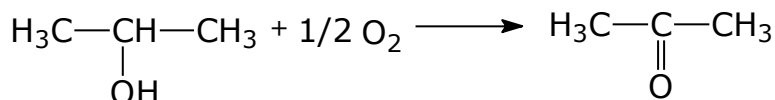
1- Introdução:

Na indústria da química orgânica, a oxidação constitui um dos meios mais poderosos utilizados nas sínteses de derivados orgânicos. Há muitos e diversos processos de oxidação, que podem se agrupar na seguinte forma:

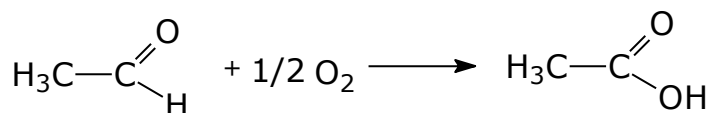
- Transformação de álcool primário em aldeído, chamado de *desidrogenação*:



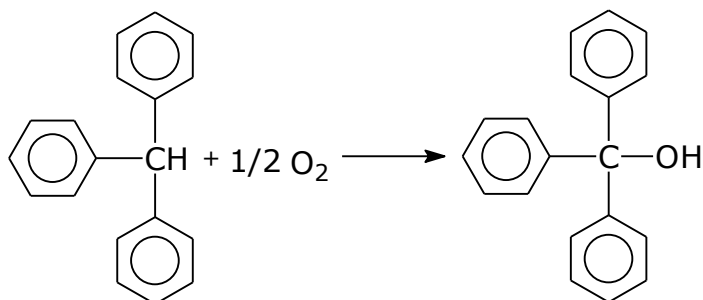
Igual caráter tem a conversão de álcool secundário em cetona:



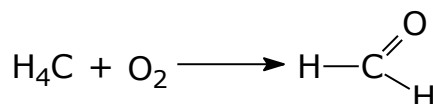
- Oxidação de aldeído a ácido com a introdução de um átomo de oxigênio na molécula:



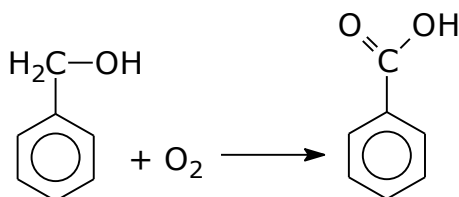
O mesmo ocorre para oxidar hidrocarboneto a álcool:



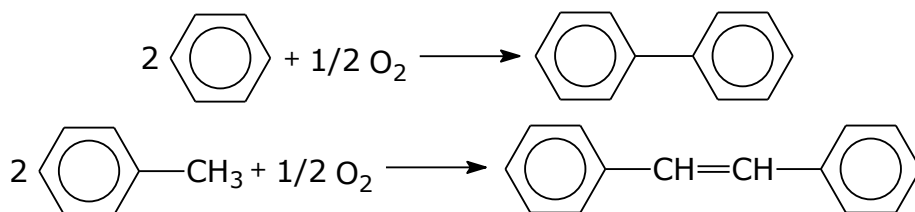
- Preparação de aldeídos a partir de hidrocarbonetos verifica-se, também, reação com características das anteriores, isto é, *desidrogenação* e *introdução de oxigênio*:



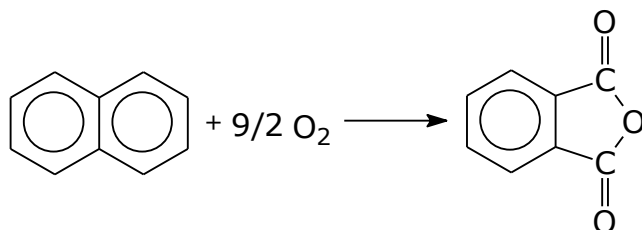
Também encontrado na preparação de ácido benzóico a partir de álcool benzílico:



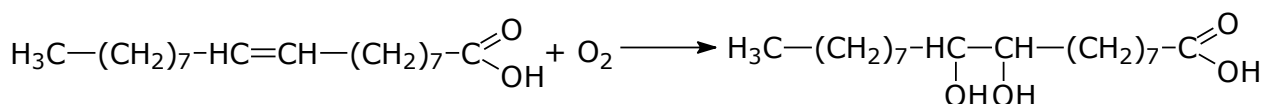
- A *desidrogenação* pode ser acompanhada por condensação molecular, como ocorre quando moléculas de benzeno e tolueno formam difenil e estilbeno, respectivamente:



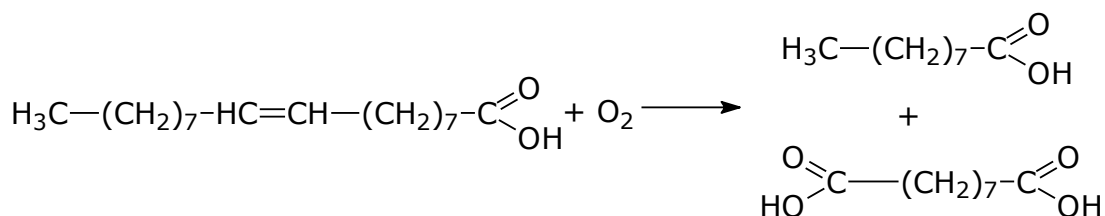
- Há também em um mesmo processo de oxidação, reações de *desidrogenação* e *adição de oxigênio* com quebra de ligações carbonadas, como ocorre na oxidação do naftaleno a anidrido ftálico:



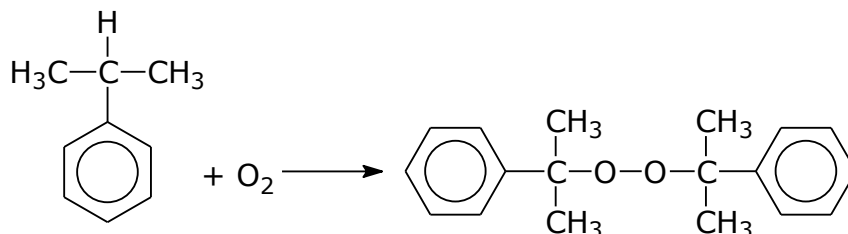
- Olefinas são oxidadas em condições brandas a derivados hidroxí. Podem também ser convertido em aldeídos e/ou ácidos carboxílicos de peso molecular mais baixo quando empregam-se agentes de oxidação mais fortes. Assim, ácido oléico pode converte-se em ácido di-hidroxi esteárico:



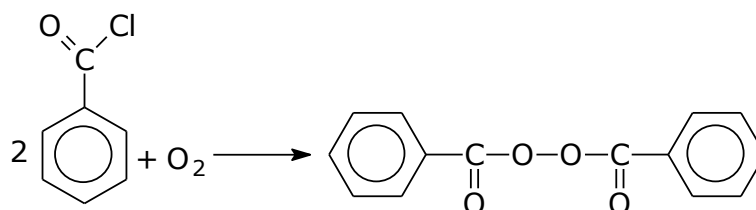
Ou, quando emprega-se um agente de oxidação mais poderoso e/ou em condições severas, ocorre a ruptura da dupla ligação e ao mesmo tempo uma reação de oxidação levando a formação dos ácidos pergólico e azeláico:



- Em determinadas condições pode fazer *peroxidação*. Ocorre, por exemplo, em reações de oxidação catalisadas com raios ultravioletas:



Outras requerem presença de peróxidos inorgânicos (Na_2O_2):

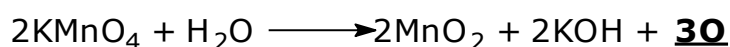


2- Agentes de oxidação:

O principal problema em reações de oxidação consiste na formação de subprodutos indesejáveis e de difícil eliminação. Para oxidações em fase líquida é sempre desejável o emprego de oxigênio gasoso. Quando não é possível são utilizadas outras substâncias que possuem capacidade de oxidação:

- **Permanganatos:** sais sólidos do ácido permangânico são poderosos agentes de oxidação. Ao oxidar etanol com permanganato de cálcio, a reação é tão rápida que pode chegar a inflamação. Permanganato de potássio, poderoso agente de oxidação, é muito empregado em oxidações orgânicas, sua capacidade oxidante varia conforme solução utilizada, alcalina, ácida ou neutra.

- **Diluição alcalina:** emprega-se permanganato de potássio dissolvido em água, a solução por si só é alcalina, pois forma hidróxido de potássio:



Cada molécula de permanganato cede três átomos de oxigênio; o dióxido de manganês precipita em forma de hidrato.

- **Diluição ácida:** a oxidação com soluções de permanganato em meio ácido, obtidas por adição de ácidos acético ou sulfúrico é viável para preparação de compostos com boa estabilidade. A ação energética deste agente de oxidação restringe seu campo de aplicação. A diluição ácida deste oxidante deve agir gradativamente sobre o composto orgânico a oxidar para limitar sua ação oxidante e levar, com eficiência, a reação ao final. Cada molécula de permanganato em meio ácido produz cinco átomos de oxigênio:



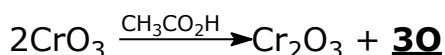
- **Diluição neutra:** para evitar a alcalinidade própria do permanganato de potássio, pode introduzir dióxido de carbono e sulfato de magnésio que neutralizam o álcali com formação de sulfato de potássio e óxido de magnésio, insolúveis.

- **Dicromatos:** a oxidação com dicromatos realiza-se, geralmente, em presença de ácido sulfúrico e empregando sais de sódio ou potássio. Um mol de dicromato fornece três átomos de oxigênio:



Também age na ausência de ácido, porém mais fraco.

- **Solução de ácido crômico:** também utiliza-se, como agente oxidante, anidrido crômico dissolvido em ácido acético glacial; para cada dois mols do anidrido são produzidos três átomos de oxigênio:



- **Peróxidos:** muito utilizados, porém são agentes com valor agregado alto; os peróxidos de hidrogênio, chumbo e manganês são os mais comuns.
- **Outros agentes:** ácido hipocloroso, clorito sódico, dióxido de cloro, ácido clórico, etc.

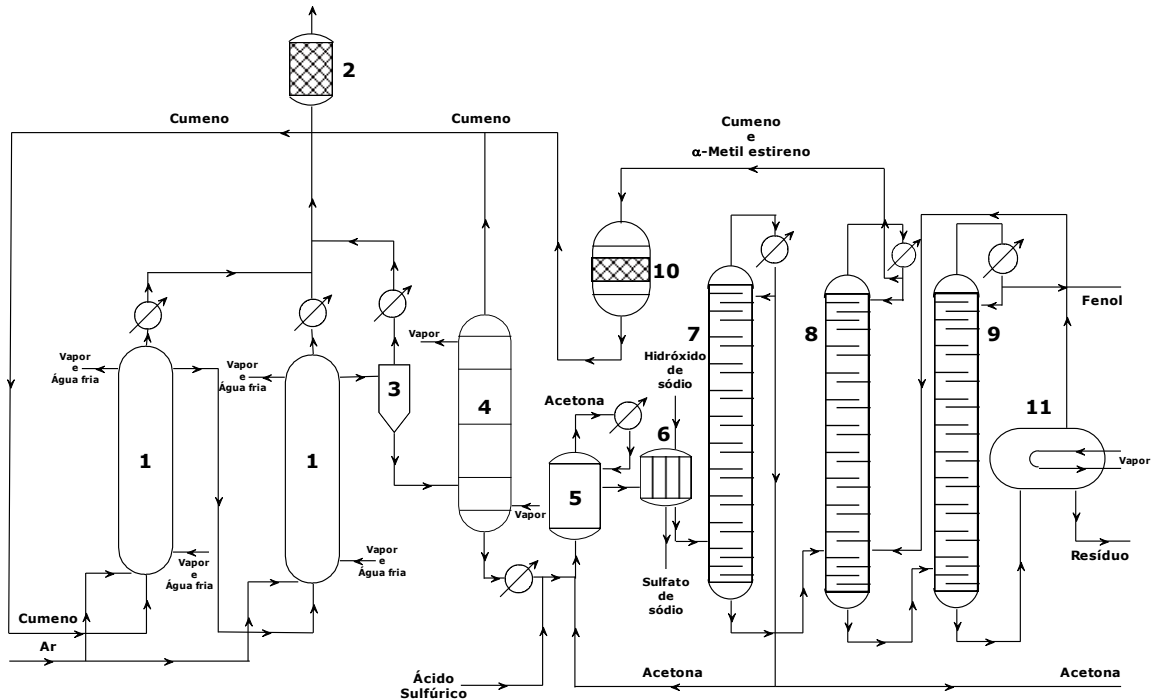
Atualmente, permanganatos, dicromatos e compostos derivados de cloro possuem sérias restrições nas aplicações industriais em função da difícil eliminação dos subprodutos gerados nos processos de oxidação.

Processos de oxidação são realizados, na maioria dos casos, em batelada. Equipamentos como tanques, reatores e tubulações são de aço inoxidável para evitar corrosão provocada pela ação do oxigênio livre. Muitas reações utilizam-se de reatores fechados, tipo autoclave, para evitar perda de materiais voláteis. Necessitam de sistema de aquecimento e refrigeração eficientes e na maioria dos casos empregam-se serpentinas internas.

Nas reações em fase líquida e que utiliza como agente de oxidação o oxigênio atmosférico empregam-se sistemas de agitação eficientes para assegurar uma boa miscibilidade entre o agente oxidante gasoso e o líquido a oxidar. Aqui também é mantido o controle de temperatura durante todo o processo e eliminação do calor produzido. Este processo é facilmente controlado através da velocidade de admissão de oxigênio atmosférico.

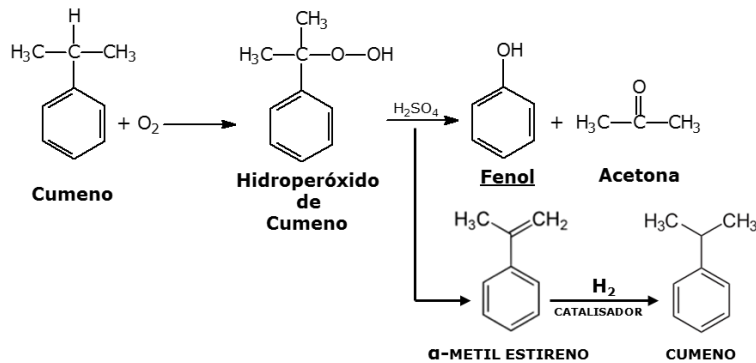
Fenol – Processo Hock (Oxidação do cumeno)

Processo semi-contínuo



Equipamentos

- | | |
|---------------------------|------------------------------------|
| 1- Reatores de Oxidação | 7- Coluna de retificação - Acetona |
| 2- Purificador de gás | 8- Coluna de retificação - Cumeno |
| 3- Separador líq/gás | 9- Coluna de retificação - fenol |
| 4- Concentrador | 10- Reator de hidrogenação |
| 5- Reator de decomposição | 11- Refervedor |
| 6- Separador catalítico | |



- Cumeno novo e recuperado é colocado com ar atmosférico em excesso nos reatores de oxidação (1), dispostos em série de dois a quatro, com até 15 metros de altura, para otimizar o tempo de contato entre os reagentes;
- Ao mesmo tempo injeta-se vapor no sistema de aquecimento para a temperatura aumentar até atingir seu valor ótimo (90–120°C). Após iniciar a reação, o vapor é removido e passa-se água fria para remoção do calor gerado e desta maneira, manter a temperatura no patamar desejado;
- Ar atmosférico em excesso, vapor d'água, cumeno não reagido e o intermediário formado, hidroperóxido de cumeno, são resfriados e separados (3). Fase gasosa, liberados para atmosfera após purificação (2), a fase orgânica líquida é enviada para a coluna de retificação do cumeno (4), reciclado para os reatores de oxidação (1). Produto de fundo, hidroperóxido de cumeno é resfriado e enviado para o reator de decomposição (5);

- Aqui o hidroperóxido é decomposto, catalisado por solução de ácido sulfúrico a 45-50%, em fenol e acetona. Esta decomposição ocorre a temperatura entre 50-60°C e o calor de reação é retirado através do refluxo de acetona no meio;
- Todo o efluente do reator é transferido para o separador orgânico (6). É colocada solução de hidróxido de sódio para remoção do ácido sulfúrico do meio através de solução aquosa de sulfato de sódio;
- A fase orgânica é enviada para coluna de retificação da acetona (7); produto de topo é acetona, resfriada, parte retirada e parte enviada ao reator de decomposição (5). Produto de fundo é enviado para coluna de retificação do cumeno (8);
- Nesta coluna é retirada pelo topo uma mistura de cumeno e α -metilestireno que é enviado para o reator de hidrogenação (10). Produto de fundo, fenol bruto, é enviado para coluna de retificação de fenol (9);
- No reator de hidrogenação (10), com reação de hidrogenação, o composto α -metilestireno é transformado em cumeno e enviado de para o início do processo;
- Na coluna (9) fenol, produto de topo, é purificado, resfriado e separado; produto de fundo retorna a coluna anterior ou descartado como resíduo.