

Desidratação do ciclohexanol para a obtenção do ciclohexeno – Testes experimentais em laboratório de ensino

Nattácia Rodrigues de Araújo Felipe Rocha¹ ; Moilton Ribeiro Franco Júnior^{2a} 

¹UniRV – Universidade de Rio Verde – Fazenda Fontes do Saber – Rio Verde – Goiás.

²Faculdade de Engenharia Química – Universidade Federal de Uberlândia – Avenida João Naves de Ávila, 2121 – Santa Mônica – Uberlândia MG

^amoilton@ufu.br

Fecha recepción: mayo 16 de 2022

Fecha aceptación: diciembre 12 de 2022

Resumo

Este trabalho busca apresentar alguns experimentos realizados em laboratório para obtenção de um composto tóxico, o ciclohexeno, a partir da desidratação do ciclohexanol. Os experimentos foram conduzidos com o uso constante de máscara para gases e luvas devido à toxidez e periculosidade dos reagentes e produtos envolvidos. Resultados foram comparados com a literatura mostrando que o procedimento usado pode ser empregado para o ensino de alunos de cursos de Química e Engenharia Química.

Palavras-chave: *Ciclohexeno; Ciclohexanol; Desidratação; Toxidez.*

Deshidratación de ciclohexanol para la obtención de ciclohexeno – Ensayos experimentales en un laboratorio docente

Resumen

Este trabajo busca presentar algunas pruebas realizadas en laboratorio para obtener un compuesto altamente tóxico, el ciclohexeno, a partir de la deshidratación del ciclohexanol. Los experimentos se realizaron con el uso constante de máscara antigás y guantes debido a la toxicidad y peligrosidad de los reactivos y productos involucrados. Los resultados fueron comparados con la literatura demostrando que el procedimiento utilizado puede ser utilizado para la enseñanza de estudiantes de cursos de Química e Ingeniería Química.

Palabras clave: *Ciclohexeno; Ciclohexanol; Deshidración; Toxicidad.*

Cyclohexanol dehydration to obtain cyclohexene – Experimental tests in a teaching laboratory.

Abstract

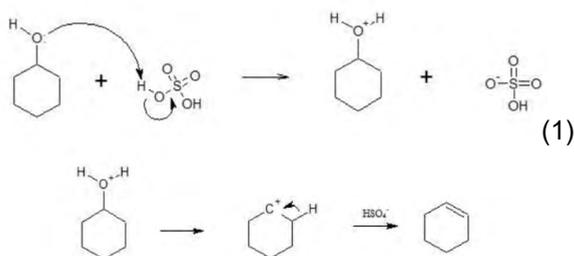
This work seeks to present some tests carried out in the laboratory to obtain a highly toxic compound, cyclohexene, from the dehydration of cyclohexanol. The experiments were carried out with the constant use of a gas mask and gloves due to the toxicity and danger of the reagents and products. Results were compared with the literature showing that the procedure used can be used for teaching students of Chemistry and Chemical Engineering courses.

Keywords: *Cyclohexene; Cyclohexanol; Dehydration; Toxicity.*

Introdução

Reações de eliminação são uma das mais importantes e fundamentais classes de reações químicas. Basicamente, o mecanismo da eliminação compreende a saída de dois átomos ou grupos de átomos em uma molécula orgânica. Eliminações do tipo 1,2 fornecem ligações duplas, sendo uma ótima metodologia para a preparação de alcenos [1].

Quando um álcool é aquecido na presença de um ácido forte, ocorre a eliminação de água com formação de um alceno. Esta reação é conhecida como desidratação de álcoois. Quando tratados com ácidos, álcoois secundários e terciários geralmente eliminam água através de um mecanismo envolvendo a participação de um carbocátion como intermediário [2]. No caso da reação de um álcool primário como o ciclohexanol, tem-se a seguinte reação:



Esta reação deve acontecer na presença de ácido fosfórico ou ácido sulfúrico em temperaturas elevadas (90 - 120 °C). Dependendo de uma série de fatores (substrato, temperatura, condições reacionais) as reações de substituição nucleofílica também podem ocorrer no meio reacional, fornecendo éteres como sub-produtos.

A reação do ciclohexanol - que é considerado uma ferramenta para medir acidez e basicidade de óxidos metálicos - pode ser realizada empregando catalisadores após submetê-los a condições redutoras ou oxidantes. Gnanamani *et al.* [3] tem apresentado resultados da desidratação de 1,5-pentanodiol em catalisadores CeO₂ e CeO₂ modificados com MeOx e sugerem que, independentemente das condições de pré-tratamento, a acidez total se correlaciona com a atividade catalítica, mas que a seletividade para álcoois lineares varia dependendo da natureza

do MeOx adicionado, bem como as condições de pré-tratamento do catalisador. No geral, MnOx e ZnO aceleram a conversão do ciclohexanol, e isso provavelmente está ligado à produção de sítios ácidos adicionais.

O estudo sobre a capacidade de desidratação dos catalisadores é muito investigada usando a desidratação de ciclohexanol como reação. Bezouhanova e Al-Zihari [4] observaram que o ciclohexanol pode sofrer desidratação para ciclohexeno em sítios ácidos de Brønsted; por outro lado, sítios básicos - neste caso, íons de oxigênio de rede - catalisam a desidrogenação que leva à ciclohexanona. Segundo Knözinger [5] e Gnanamani *et al.* [6], Os óxidos metálicos são conhecidos por catalisar reações de desidratação. A formação de ciclohexeno é atribuída à adsorção de ciclohexanol em sítios ácidos médios. O trabalho de Prabhu *et al.* [7] mostrou que o Ce pode gerar sítios ácidos de Bronsted e assim o ciclohexanol pode ser convertido principalmente em éter diciticlohexílico e ciclohexeno. Eles fizeram a desidratação em fase vapor do ciclohexanol sobre Ce-KIT-6 na faixa de 175 a 350 °C com vazão de 3 mL/h. Verificaram que os produtos eram éter diciticlohexílico e ciclohexeno. A conversão aumentou com o aumento da temperatura de 175 para 300 °C, mas a 350 °C observou-se cerca de 10 % de redução na conversão. A diminuição da conversão a 350 °C é devido à formação de coque. A formação de coque na superfície do catalisador foi verificada fisicamente.

A atividade catalítica dos materiais Ce-KIT-6 foi avaliada na desidratação em fase vapor do ciclohexanol a ciclohexeno e éter diciticlohexílico em diferentes temperaturas com várias razões molares Si/Ce. Ce-KIT-6 (25) apresentou maior atividade com 54 % de conversão de ciclohexanol e 64 % de seletividade ao ciclohexeno. Os resultados catalíticos indicaram que materiais mesoporosos Ce-KIT-6 podem ser usados como catalisadores ácidos versáteis e estáveis.

Hintermeier *et al.* [8] realizaram a desidratação de ciclohexanol, trans-2-metilciclohexanol, bem como isômeros cis e trans de 4-alkilciclohexanois que ocorreu predominantemente por meio de um caminho do tipo E1, enquanto a desidratação de cis-2-metilciclohexanol ocorreu principalmente por meio de um caminho do tipo E2. (Figura 1)

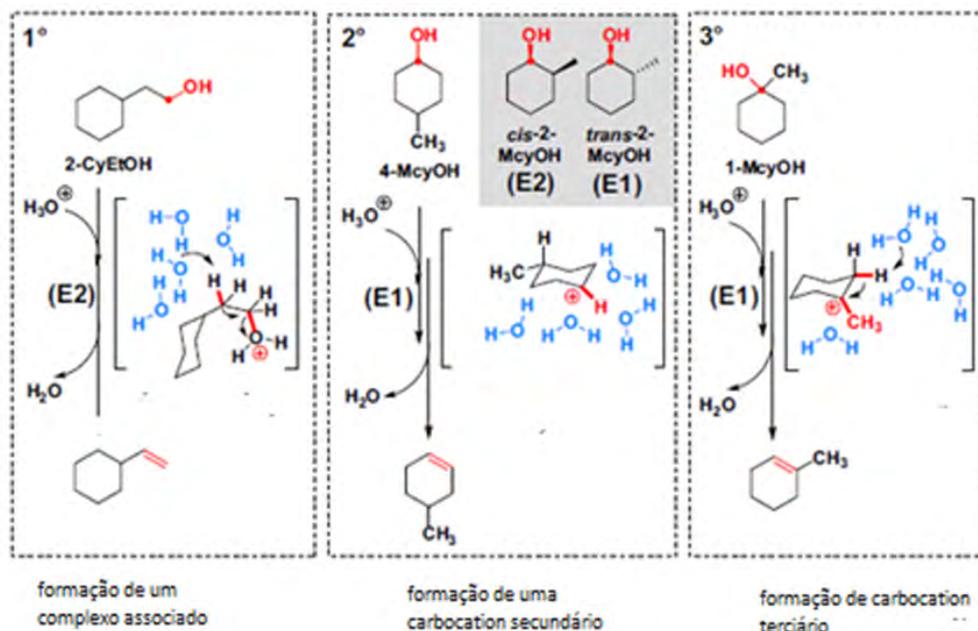


Figura 1. Desidratação de álcoois cíclicos via monomolecular (E1) e combinada (E2).

Recentemente, Milakovic *et al.* [9] observaram que a atividade catalítica para desidratação depende, em grande parte, diretamente da entalpia de transição. Essa dependência é tanto mais forte quanto menor for a entropia de transição. É independente se a desidratação ocorre de forma combinada ou gradual, ou seja, se segue um mecanismo E1 ou E2. Também é independente da ordem da reação e se ocorre dentro dos poros da zeólita ou na fase aquosa simples. As taxas dependem da localização do grupo OH do álcool, com os álcoois terciários apresentando a maior entropia de transição e os álcoois primários a mais baixa.

Asíntese do ciclohexeno a partir da desidratação do ciclohexanol será investigada neste experimento. O procedimento escolhido para esta experiência envolve a catálise com ácido sulfúrico ou ácido fosfórico. A literatura tem informado que melhores resultados são obtidos quando o ácido fosfórico é empregado, pois o ácido sulfúrico provoca carbonização e formação de óxido de enxofre, além da possibilidade de fornecer produtos secundários através de reações de polimerização. Quando uma mistura contendo ciclohexanol e o ácido é aquecida num recipiente equipado com coluna de fracionamento, ocorre a formação de água através da reação de eliminação. Água e ciclohexeno destilam pelo princípio da destilação em corrente de vapor. Um esquema da montagem pode ser ilustrado na Figura 2 a seguir,



Figura 2. Esquema básico usado na destilação de um sistema.

Terminada a destilação, a coluna fica saturada com a mistura água + ciclohexeno que refluxa e não destila. Para auxiliar na destilação do produto desejado um outro solvente é adicionado e a destilação continua. Um solvente aconselhado é o xileno (P.E. = 140 °C). Quando seus vapores destilam, carregam o ciclohexeno mais volátil para fora da coluna. A diferença entre o ponto de ebulição do ciclohexeno e do xileno é suficiente para uma separação adequada. É importante notar que a não utilização de um solvente carregador acarreta em um decréscimo considerável no rendimento. Neste trabalho será realizada a reação de desidratação à quente observando-se a influência do tempo reacional no rendimento e a temperatura

de reação. As observações a respeito das características de “não-destilar” e menor rendimento devido o não uso de solventes adicionais devem ser verificadas experimentalmente.

Metodologia experimental

A reação de desidratação será realizada com o ciclohexanol, marca: Synth com 99,9 % de pureza na presença de ácido fosfórico da marca Reagen, com 99,55 de pureza. Em balança semi-analítica (Marca- Modelo, $\pm 0,01$ g) serão pesados cerca de 20,00 g de ciclohexanol e 4,00 – 5,00 g de ácido fosfórico concentrado, em um balão de fundo redondo de 200 mL. Adiciona-se alguns fragmentos de porcelana porosa (ou pérolas de vidro) visando quebrar as bolhas durante a ebulição dos fluidos. Ajusta-se o balão a um sistema para destilação fracionada, inicia-se o aquecimento, ligando a manta aquecedora. A [Figura 3](#) é uma foto que representa o equipamento.



Figura 3. Foto do equipamento experimental empregado na obtenção dos dados experimentais. (Foto do autor)

A temperatura deve ser controlada efetuando-se leituras no termômetro ($\pm 0,1$ °C) fixado na extremidade superior da coluna de forma que não exceda a 95 °C. A chave da manta aquecedora (Fisatom) será mantida entre 1 e 2 para não permitir que haja superaquecimento durante o processo reacional. O tempo de reação deverá ser cronometrado e deve ficar entre 20 e 60 min de forma que possa ser verificada sua influência no rendimento de ciclohexeno. A [Figura 4](#) mostra a mistura em ebulição.

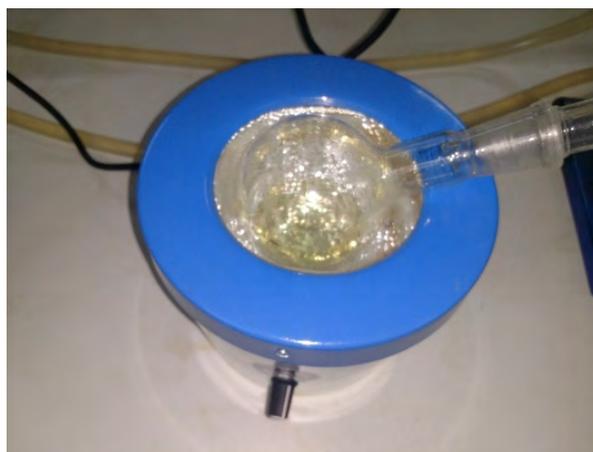


Figura 4. Foto da mistura reacional dentro da manta. (Foto do autor)

O frasco coletor de destilado, por precaução, deve ser mergulhado num banho de gelo para impedir perdas por evaporação. A água de resfriamento do condensador foi alimentada a 10 °C. A destilação é finalizada de acordo com o tempo que se deseja que deve ser menor que 60 min ou quando restar apenas um pouco de resíduo a ser destilado. Deixa-se que o sistema esfrie um pouco para iniciar a desmontagem. Em seguida, pesa-se o destilado e o transfere para um pequeno funil de separação, como pode ser visto na [Figura 5](#). Pesa-se, também o resíduo reacional que ficou no balão de destilação.

Procedimentos adicionais: Caso deseje, sature o destilado com cloreto de sódio, adicione 2 mL de carbonato de sódio a 5 % (para neutralizar traços de ácido livre) e agite. Despeje o ciclohexeno bruto pela boca do funil para o interior de um erlenmeyer, adicione 3-4 g de cloreto de cálcio anidro (ou sulfato de sódio), agite por 2-3 min e deixe em repouso por 15 minutos com agitação ocasional. Filtre para um balão de destilação de 25-50 mL, adicione fragmentos de porcelana porosa e destile o ciclohexeno, utilizando novamente um sistema para destilação fracionada. Colete a fração de P.E. = 81 – 83 °C.

Neste trabalho, a quantidade de ciclohexeno obtida será calculada através da estequiometria da reação levando-se em conta que a massa de destilado pesada ao final do experimento, contém o orgânico e água.



Figura 5. Foto em que se pode identificar as fases superior e inferior quando o conteúdo reacional do balão é tratado com salmora ao final da reação.

A literatura tem incentivado o experimentador a realizar algumas reações de caracterização do produto obtido. Dessa forma é apresentada uma sequência que pode ser realizada visando identificar a presença de ciclohexeno na mistura ou destilado final.

1- Agite 0,5 mL de ciclohexeno com 1 mL de água de bromo e registre o resultado.

2- Adicione 1-2 mL de solução de bromo em tetracloreto de carbono a 0,5 mL de ciclohexeno. Observe se há desprendimento de gás bromídrico.

3- Adicione 0,5 mL de ciclohexeno a 1 mL de solução de permanganato de potássio a 5% e 0,5 mL de ácido sulfúrico diluído e agite. Se o meio reacional descorar, adicione pequenas quantidades a mais da solução oxidante.

4- Adicione cautelosamente 0,5 mL de ciclohexeno a 1 mL de ácido sulfúrico concentrado. Agite suavemente. Observe se ocorre alguma mudança na cor ou na temperatura.

Resultados e discussões

Os experimentos iniciais foram realizados e os resultados estão apresentados na [Tabela 1](#). Durante a realização dos experimentos observou-se que o destilado, realmente, não foi coletado no bécher mergulhado no gelo. Dessa forma, após o resfriamento do sistema, desconectava-se o condensador e cuidadosamente, coletava-se o destilado em um recipiente para se efetuar a pesagem. Notou-se que é fundamental a ventilação do laboratório e o uso de máscara anti-vapores pois o odor de ciclohexeno é marcante.

Na [Tabela 1](#) pode-se conferir a massa de ciclohexanol ($m_{final}^{C_6H_{12}O}$) usada inicialmente e remanescente ao final do experimento. O tempo de experimento (t^{erv}) em min, a temperatura de ebulição média (T^{eb}) em que se deu a reação e o volume de ácido fosfórico usado ($V^{ac\ fosf}$). A massa de destilado que continha o ciclohexeno foi calculada por diferença.

Tabela 1. Resultados com o experimento de reação do ciclohexanol na presença de ácido fosfórico.

nº	$m_{inicial}^{C_6H_{12}O}$	$m_{final}^{C_6H_{12}O}$	T^{eb} °C	t^{erv} min	$V^{ac\ fosf}$ mL
1	20,53	18,65	83	20	5,0
2	21,65	8,83	85	35	4,0
3	23,01	21,00	82	35	4,3
4	19,78	21,03	78	40	5,0

De acordo com os dados da [Tabela 1](#) e a reação estequiométrica de desidratação pode-se calcular a massa de ciclohexeno obtida no destilado. A [Tabela 2](#) contém os resultados em que o rendimento da reação ($R\%$) é calculado pela Equação 2,

$$R\% = \frac{m_{no\ dest.}^{cicloexeno}}{m_{conv\ 100\%}^{cicloexeno}} \times 100\% \quad (2)$$

Em que: $m_{no\ dest.}^{cicloexeno}$ é a massa de ciclohexeno no destilado e $m_{conv\ 100\%}^{cicloexeno}$ é a massa de ciclohexeno se todo o ciclohexanol reagisse.

Tabela 2. Resultados do rendimento com o experimento de reação do ciclohexanol na presença de ácido fosfórico.

n°	$m_{total}^{destilado}$	$m_{no\ dest}^{C_6H_{10}}$	$m_{conv\ 100\%}^{C_6H_{10}}$	R%
1	1,88	1,5416	16,83	9,16
2	2,82	2,3124	17,75	13,0
3	2,01	1,6482	18,87	8,74
4	1,25	1,0300	16,20	6,40

O rendimento da reação, em cada experimento realizado, foi calculado tomando por base a massa de produto coletada que continha o ciclohexeno mais água formada. Os valores obtidos estão mostrados na Tabela 2. A temperatura em ocorre o experimento parece ser fator importante para uma melhor, e maior, conversão em ciclohexeno. Temperaturas mais altas favorecem melhores rendimentos em alceno na desidratação do ciclohexanol. A comparação com as informações da literatura mostra e confirma que, realmente, no experimento, ocorre a retenção de ciclohexeno no vaso de destilação que deveria ser arrastado com a adição de um solvente. O cheiro do ciclohexeno formado é característico e pode ser identificado facilmente. Em termos de quantidade de produto formado, por ser muito pequena, foi possível identificar o ciclohexeno fazendo-se o seguinte: Adicionou-se cerca de 1-2 mL de solução de bromo em tetracloreto de carbono a 0,5 mL de ciclohexeno. Observou-se que há desprendimento de gás bromídrico (coloração marrom claro).

Conclusão

O experimento atingiu os objetivos propostos onde pode ser verificado que o produto final realmente fica retido no condensador de destilação, identificado pelo odor, e deve ser removido com cuidado para que não haja perdas na pesagem. Em adição, na presença de tetracloreto de carbono, o produto libera gás bromídrico de cor marrom. Ademais, verificou-se, como esperado, um baixo rendimento de ciclohexeno devido a não adição de um solvente auxiliar ao processo. Finalmente, percebeu-se que aumentando a temperatura de reação há um acréscimo razoável de alceno no produto.

Referências

- [1] Solomons TWG, Fryhle CB. Química Orgânica. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC; 2001.
- [2] Bruice PY. Química Orgânica. 4 ed. São Paulo: Pearson; 2006.
- [3] Gnanamani MK, Garcia R, Jacobs G, Góramarek K, Cronauer DC, Kropf AJ, *et al.* Effect of pretreatment conditions on acidity and dehydration activity of CeO₂-MeOx catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2020;602:117722. doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117722
- [4] Bezouhanova CP, Al-zihari MA. Cyclohexanol conversion as a test of the acid-base properties of metal oxide catalysts. *Catal. Lett.* 1991;11:245–248. doi.org/10.1007/BF00764091
- [5] Knözinger H. Dehydration of Alcohols on Aluminum Oxide. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1968;7(10):791–805. doi.org/10.1002/anie.196807911
- [6] Gnanamani MK, Jacobs G, Shafer WD, Davis BH. Dehydration of 2-Octanol over Ca-doped CeO₂ Catalysts. *Chem. Cat. Chem.* 2017;9:492-498. doi.org/10.1002/cctc.201601076
- [7] Prabhu A, Al Shoaibi A, Srinivasakannan C, Palanichamy M, Murugesan V. Prominent catalytic activity of mesoporous molecular sieves in the vapor phase dehydration of cyclohexanol to cyclohexene. *Journal of Rare Earths*. 2013; 31(5):477-484. [doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60306-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60306-8)
- [8] Hintermeier PH, Eckstein S, Mei D, Olarte MV, Camaioni DM, Baráth E, *et al.* Hydronium-ion-catalyzed elimination pathways of substituted cyclohexanols in zeolite H-ZSM5. *ACS Catal.* 2017;7(11):7822–7829. doi.org/10.1021/acscatal.7b01582
- [9] Milakovic L, Hintermeier PH, Liu Q, Shi H, Liu Y, Baráth E, *et al.* Towards understanding and predicting the hydronium ion catalyzed dehydration of cyclic-primary, secondary and tertiary alcohols. *Journal of Catalysis*. 2020;390:237–243. doi.org/10.1016/j.jcat.2020.08.009