

ELETROOXIDAÇÃO INDIRETA COM CATÁLISE POR TRANSFERÊNCIA DE FASES PARA OBTENÇÃO DE ANTRAQUINONA: DESENVOLVIMENTO DE UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA COM ELETRODOS ROTATIVOS DE GRAFITE

Aurélio Buarque Baird Ferreira

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - Departamento de Química - Antiga Estrada de São Paulo - Km 47 - Itaguaí - RJ

Hélio dos Santos Aragão

Instituto Nacional de Tecnologia - Divisão de Síntese Orgânica - Av. Venezuela 32 - 20081-310 - RJ

Vitor Francisco Ferreira

Universidade Federal Fluminense - Instituto de Química - Departamento de Química Orgânica - 24020-150 - Niterói - RJ

Recebido em 20/9/95; aceito em 19/1/96

INDIRECT ELECTROOXIDATION WITH PHASE TRANSFER CATALYSIS FOR PREPARING ANTHRAQUINONE: DEVELOPMENT OF A ELECTROCHEMICAL CELL WITH A GRAPHITE ROTATING ELECTRODE. A high yield process for electrooxidation of anthracene to anthraquinone using low cost graphite electrodes and tetrabutylammonium dichromate as phase transfer catalyst was developed. The electrooxidation was performed in a new electrolytic cell equipped with a rotatory solid cylindrical graphite cathode working inside the anode which is also a cylindrical body of graphite containing several holes.

Keywords: electrochemistry; phase transfer catalysis; anthraquinone; electrooxidation.

INTRODUÇÃO

1. Reações Eletroquímicas com Catálise por Transferência de Fases (CTF)

As reações eletroquímicas indiretas envolvendo substratos orgânicos normalmente exigem solventes lipofílicos que possibilitem dissolver o substrato e o reagente. O uso da técnica de CTF permite o emprego de sistemas bifásicos, por exemplo, água-solvente orgânico, com muitas vantagens uma vez que evita o uso de solventes como a acetonitrila miscíveis em água, e de eletrólitos como tetrafluoroboratos caros, e que ainda resultam em altas resistências ôhmicas. Passa-se também a dispor de uma reação limpa no contra-eletródo (evolução catódica de H_2 para reações anódicas) e, em geral, os rendimentos são mais altos¹.

Sistemas bifásicos diclorometano/água (saturada com Na_2SO_4) contendo sal de amônio quaternário ($n-Bu_4NHSO_4$) como CTF em células sem membrana (Fig. 1), com anodo de platina, foram usados em reações de adições e substituições anódicas¹⁻⁵ em substratos aromáticos com excelentes resultados. O papel do catalisador de transferência de fases é o de transportar o nucleófilo (CN^- , Cl^- , RCO_2^-) da fase aquosa para a fase orgânica, tornando-o mais reativo. Já o RCO_2H , $NaCN$ e o $NaCl$ atuam como reagente e eletrólito suporte.

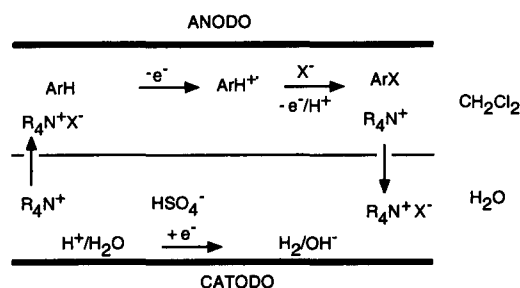


Figura 1. Mecanismo para substituições anódicas em substratos aromáticos, com assistência de um catalisador de transferência de fases.

Na eletrooxidação de álcoois benzílicos⁶ (Fig. 2) a etapa eletroquímica permite a regeneração contínua de um oxidante relativamente caro (BrO^-) e o catalisador facilita a sua transferência para a fase orgânica, onde ocorre o processo de oxidação de álcool para aldeído.

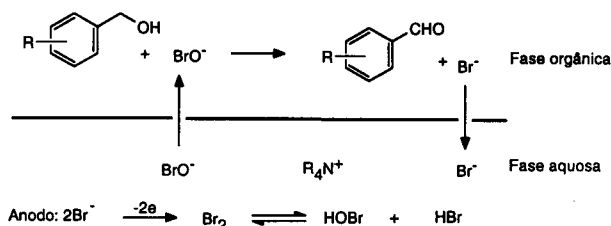
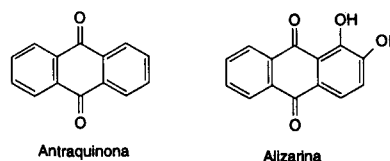


Figura 2. Eletrooxidação de álcoois benzílicos mediada por hipobromito com assistência de um catalisador de transferência de fases.

2. Oxidação eletroquímica de antraceno

A antraquinona, produto da oxidação do antraceno, é um produto típico da química fina, amplamente usado na indústria de corantes, celulose e na de produção de água oxigenada⁷. Em 1977 os corantes baseados na antraquinona, principalmente a alizarina, representavam cerca de 23% da produção total norte-americana de corantes, perdendo apenas para os do grupo azo⁸.



Em laboratório, a antraquinona pode ser sintetizada por vários métodos, e dentre eles podem ser destacados a reação de Friedel-Crafts entre benzeno e anidrido ftálico⁹, e as oxidações

do antraceno por dicromato¹⁰ ou por periodato suportado em alumina¹¹. Industrialmente, a síntese pode ser feita por processos análogos aos de laboratório. Além destes métodos, a antraquinona é preparada industrialmente pela companhia química Holliday (Reino Unido) por processo eletroquímico^{12,4}, com dicromato em ácido sulfúrico (Fig. 3).

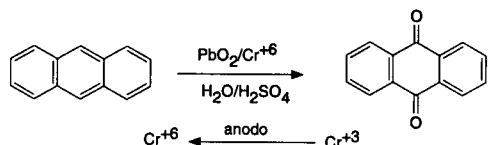


Figura 3. Síntese de antraquinona a partir do antraceno pelo Processo Holliday.

Pletcher e colaboradores¹³ investigaram a oxidação eletroquímica de antraceno, mediada por dicromato, em célula do tipo H, com compartimentos anódico (dotado de um agitador magnético) e catódico separados por placa de vidro sinterizado, usando-se eletrodos de platina, sistema bifásico de solventes (água/1,2-dicloroetano), H₂SO₄, Bu₄NHSO₄ como agente de transferência de fase e sal de prata para catalisar a conversão Cr³⁺/Cr⁶⁺ (Fig. 4).

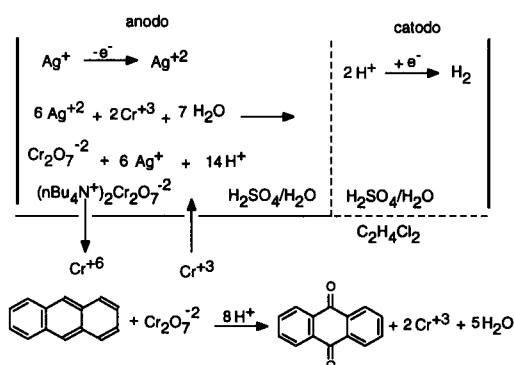


Figura 4. Oxidação eletroquímica do antraceno, usando CTF e eletrodo de PbO₂.

A conversão eletroquímica no processo anteriormente descrito pode ser feita com eletrodos de PbO₂. Entretanto, apesar de se tratar de um material de baixo custo, é facilmente contaminado por compostos orgânicos. A platina não sofre deste problema, mas sua eficiência de corrente é muito baixa e seu custo é proibitivo do ponto de vista industrial. O emprego de quantidades catalíticas de Ag⁺ permite superar parcialmente esta limitação. O uso do sal de amônio quaternário é para facilitar o acesso do íon dicromato na fase orgânica, onde o antraceno se encontra dissolvido. Este sistema mostrou desempenho bem superior¹⁴, em termos de eficiências química e elétrica, ao conseguido com uso de eletrodos de PbO₂ em ausência do sal de prata. Para aplicações em maior escala, os autores sugerem eletrodos de titânio platinado ou de carbono para superar o alto custo da platina.

O objetivo do presente trabalho¹⁵ foi o desenvolvimento de um método de obtenção de antraquinona, por via eletroquímica, a partir do antraceno, utilizando-se eletrodos de grafite e catalisadores de transferência de fases.

RESULTADOS

A primeira experiência de eletrooxidação do antraceno foi realizada com uma densidade de corrente inicial de 15,40 mA/cm² em um reator com dois eletrodos retangulares de grafite

em paralelo, utilizando dicromato de tetrabutilamônio, dicloroetano e solução 10M de H₂SO₄. Em 1 hora de reação, vários experimentos foram realizados com temperaturas 32-70°C, a antraquinona foi obtida com um rendimento médio de 40%, após purificação e posterior cristalização com ácido acético glacial. O melhor resultado obtido sob estas condições (55%) foi temperatura de 70°C. Alterando-se o tempo da reação para 6 horas, mantendo-se todos os outros parâmetros (temperatura, concentração, corrente inicial, solvente) constantes, pôde-se observar que o rendimento médio melhorou significativamente 69%. Porém, estes resultados não se mostraram reprodutíveis. A ocorrência de baixo rendimento poderia ser atribuída a um processo de perda de massa dos eletrodos que poderia estar interferindo na atividade da superfície do eletrodo. A fim de verificar esta hipótese, as experiências foram novamente realizadas com eletrodos vitrificados. Esta hipótese não se mostrou verdadeira pois, não houve uma alteração significativa no rendimento médio (34%).

Como o resultado não foi satisfatório fez-se necessário estudar outras alternativas, como por exemplo, a diminuição da densidade de corrente na superfície dos eletrodos, para evitar a possível eletrólise da água que estaria competindo com a eletrooxidação do antraceno mediada pelo sistema Cr³⁺/Cr⁷⁺. Com este objetivo, construiu-se uma nova célula eletroquímica com três eletrodos em paralelo, conseguindo-se uma densidade de corrente inicial de 7,70 mA/cm².

Vários experimentos foram realizados com esta nova célula, mantendo-se todos os outros parâmetros físico-químicos utilizados anteriormente. Entretanto, os rendimentos químicos médios se mostraram inferiores e não reprodutíveis (17%), como na célula de dois eletrodos paralelos. A inconsistência dos resultados nos levou a analisar a influência de alguns outros parâmetros importantes como agitação e transporte de massa entre os eletrodos. Como a agitação era constante e controlada, estudou-se o transporte de massa, observando-se então que o fluxo de massa entre os eletrodos retangulares era irregular.

Na literatura¹⁶⁻¹⁸ é reportado que as velocidades de algumas reações aumentam de forma proporcional a raiz quadrada da frequência angular, quando se faz uso de discos ou eletrodos cilíndricos rotativos. Com base neste princípio foi produzida uma célula eletroquímica (Fig. 5) com um cilindro de grafite perfurado no centro como anodo, e um eixo móvel de grafite como catodo, equipado com um contato elétrico móvel, que trabalharia dentro deste cilindro. Neste reator a transferência de massa entre os eletrodos poderia ser otimizada pela presença de orifícios na parte externa do corpo do cilindro.

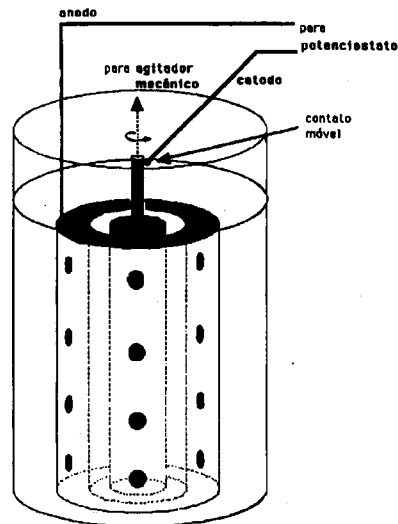


Figura 5. Célula eletroquímica cilíndrica perfurada com catodo rotativo.

Várias experiências de eletrooxidação do antraceno foram realizadas com esta célula, utilizando-se como catalisador de transferência de fases um sal de cromo, H₂SO₄ 10M e 1,2-dicloroetano, durante 4 horas à 70°C, com uma densidade de corrente inicial de 7,00 mA/cm². Com esta técnica o rendimento médio de antraquinona foi mais reprodutível e ficou em 94%.

A cinética de troca rápida no sistema redox dos íons, entre a fase aquosa e a fase orgânica, representa um importante dado na caracterização deste tipo de reação. De um modo geral a agitação pode efetuar mudanças no coeficiente de transferência de massa e na área interfacial de transferência de massas em sistema de duas fases. Como as experiências foram realizadas com agitação entre 900 a 1200 rpm, uma faixa alta e estreita de agitação, observou-se que o rendimento das reações não foram afetados. Este fato pode significar que o sistema não sofreu influência da velocidade de troca dos íons entre as duas fases nesta faixa de agitação.

O uso de diferentes catalisadores de transferência de fases, dicromato de tetrabutylamônio preparado previamente, e trióxido de cromo e hidrogenossulfato de tetrabutylamônio, catalisador preparado *in situ*, não alterou significativamente o rendimento da eletrooxidação, demonstrando que ambos tem a mesma capacidade de transferir ânions de uma fase para outra.

Em resumo, pode-se afirmar que com esta célula eletroquímica, especialmente projetada para esta reação, é possível a obtenção da antraquinona por via eletrooxidativa, com bom rendimento médio e um processo¹⁹ de custo relativamente baixo, utilizando-se eletrodos de grafite.

EXPERIMENTAL

Os pontos de fusão (p.f.) foram determinados em aparelho Mettler FP 61 e não foram corrigidos. Os reagentes utilizados foram de grau PA e os solventes foram purificados pelos procedimentos descritos na literatura²⁰. Os espectros de massas (EM), da antraquinona e do antraceno, foram obtidos em espectrômetro de massas, marca Hewlett-Packard, acoplado a um cromatógrafo a gás (CG/EM) com coluna capilar SE-54. As análises cromatográficas quantitativas com cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foram realizadas em um aparelho Perkin Elmer LC 75, utilizando-se coluna RP-18 e acetonitrila:água (65:35) como eluente, com um fluxo de 1,00 mL/min. A fonte de corrente contínua utilizada nas eletrooxidações foi um potenciostato Omnimetro Inst. Mod. PG-01.

Dicromato de tetrabutylamônio (nBu₄Cr₂O₇)²¹

Uma solução aquosa (10,00 mL) constituída de 1,00 g (10,00 mmol) de trióxido de cromo e 2,98 g (10,78 mmol) de cloreto de tetrabutylamônio foi agitada por 5 minutos à temperatura ambiente. A solução foi resfriada a 0°C, para a cristalização do dicromato de tetrabutylamônio, que foi filtrado e lavado com água gelada (10°C). A água residual da cristalização foi evaporada em um liofilizador durante 2 horas produzindo 2,88g do sal (75%).

Eletrooxidação utilizando eletrodos retangulares

Em um bécher com 8,50 cm de altura e 5,10 cm de diâmetro, colocou-se duas, ou três placas, de grafite de 10,00 cm de altura, 5,00 cm de largura e 1,00 cm de espessura e a uma distância entre si de 2,00 cm. A Nesta célula foi introduzida uma emulsão formada de 0,44 g (2,50 mmoles) de antraceno, 40,00 mL de dicloroetano, 40,00 mL de ácido sulfúrico 10M e 0,18 g de dicromato de tetrabutylamônio. A mistura reacional cobriu 6,50 cm dos eletrodos. O reator foi imerso em um banho de água termostático, dotado de bomba de circulação, e a temperatura foi regulada entre 32 a 70°C, dependendo do experimento. A eletrólise foi realizada sob potencial constante de

1,00 V, correspondendo a uma corrente inicial de 0,50 A. Somente as faces internas dos eletrodos foram consideradas ativas que apresentou 15,40 mA/cm² de densidade corrente inicial. A fase orgânica foi periodicamente analisada por ccf e a análise quantitativa foi realizada por CLAE. Ao fim do experimento, esta fase foi separada e neutralizada com uma solução saturada de bicarbonato de sódio, evaporada sob pressão reduzida e filtrada, para remover sais de cromo, em uma coluna de sílica gel 60 (200 mesh), usando-se hexano-acetato de etila (1:1) como eluente. A antraquinona foi cristalizada de uma solução a quente de ácido acético glacial e em seguida lavada com etanol anidro.

Eletrooxidação em cilindro rotativo de grafite

Uma emulsão, com a mesma constituição do experimento anterior, foi introduzida em uma célula eletroquímica, como mostrada na figura 5, com as seguintes características: um bécher de 150 mL, anodo cilíndrico ôco de grafite de 8,00 cm de altura por 5,00 cm de diâmetro externo e 3,00 cm de diâmetro interno, contendo 6 filas verticais de orifícios. Cada fila continha 4 orifícios de 0,50 cm de diâmetro interno. O catodo era constituído por um eixo concêntrico, maciço, de grafite, com 10,00 cm de altura e 1,70 cm de diâmetro, acoplado (e isolado) a um agitador mecânico, tendo um contato móvel ligado ao potenciostato. A célula foi imersa em um banho termostático para controle da temperatura do experimento. A emulsão foi agitada pelo próprio catodo rotativo durante 4 horas à 70°C. O isolamento da antraquinona seguiu os mesmos procedimentos descritos anteriormente.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Instituto Nacional de Tecnologia pelo apoio financeiro ao projeto e aos Professores Maria Cecília B. V. de Souza (UFF) e Hans Viertler (USP) pelas valiosas sugestões ao manuscrito e Sr. Lodson Espíndola pela confecção da célula eletroquímica de grafite com eletrodo rotativo.

REFERÊNCIAS

1. Laurent, E.; Rauniyar, G.; Thomalla, M.; *J. Appl. Electrochem.* **1984**, *14*, 741; Comasseto, J. V.; Lang, E. S.; *Quím. Nova* **1988**, *11*, 238; Gokel, G. W., Weber, W. P.; *J. Chem. Educ.* **1978**, *55*, 350; Fry, A. J.; *Aldrichimica Acta* **1983**, *26*, 3-11; Dehmlow, E. V.; *Chemtech* **1975**, 211.
2. Ellis, S. R.; Pletcher, D.; Gamlen, P. H.; Healy, K. P.; *J. Appl. Electrochem.* **1982**, *12*, 693.
3. Ellis, S. R.; Pletcher, D.; Gough, P.; Korn, S. R.; *J. Appl. Electrochem.* **1982**, *12*, 687.
4. Ellis, S. R.; Pletcher, D.; Brooks, W. N.; Healy, K. P.; *J. Appl. Electrochem.* **1983**, *13*, 735.
5. Pletcher, D.; Brooks, W. N.; Healy, K. P.; *J. Appl. Electrochem.* **1985**, *15*, 719.
6. Jansson, R.; *Chem. Eng. News* **1984**, *62*, 43.
7. Weissermel, K.; Arpe, H. J.; *Química Orgânica Industrial*; Reverté: Madri, 1978, p 308.
8. Wittcoff, H.; Reuben, B. G.; *Industrial Organic Chemicals in Perspective*; Wiley: NY, 1980, Part 2.
9. Vogel, A. I.; *Química Orgânica*; Ao Livro Técnico, RJ 1980, p 780.
10. Mano, E. B.; Seabra, A. P.; *Práticas de Química Orgânica*; Edart: SP, 1969, p 58.
11. Villemin, D.; Ricard, M.; *Nouveau J. Chim.* **1982**, *6*, 605.
12. Kyriacou, D. K.; Jannakoudakis, D. A.; *Electrocatalysis for Organic Synthesis*; Willey: NY, 1986, p 92.
13. Pletcher, D.; Lin-Cai, H.; *Electroanal. Chem.* **1983**,

152, 157.

14. Pletcher, D.; Tait, S. J. D.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1979**, 788.
15. Aragão, H. S.; "Estudo de Aplicações de Catálise por Transferência de Fases"; Tese de Mestrado, Departamento Química, UFRRJ, 80 p, 1993.
16. Rudd, E. J.; Conway, B. E.; *J. Electroanal. Chem. I* **1960**, *84*, 685.
17. Ed. Conway, B. E.; Bockris, D. O'M.; Reager, E.; Khan, S. U. M.; White, R. E.; *Comprehensive Treatise of Electrochemistry Kinetics and Mechanism of Electrode Processes*; Plenum Press: NY, 1983, p 1070, Vol.2.
18. Prater, K. B.; Bard, A. J.; *J. Electrochem. Soc.* **1970**, *117*, 207; *ibid* **1970**, *117*, 335.
19. Ferreira, V. F.; Aragão, H. S.; Nakamura, T.; Espindola, L.; *Patente Brasil*, 1991 29102011.
20. Ferreira, V. F.; *Quim. Nova* **1992**, *15*, 348.
21. Cachi, S.; *Synthesis-Stuttgart* **1979**, 356.