



Fórmula da
Química

MÓDULO 21

REAÇÕES DE OXIDAÇÃO

REAÇÕES DE OXIDAÇÃO

Oxidação é o processo de perda de elétrons por uma espécie química. As substâncias orgânicas podem ser oxidadas na presença de reagentes oxidantes específicos. As reações de oxidação de álcoois e alcenos têm grande interesse na Química porque produzem substâncias importantes como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos.

Os reagentes oxidantes mais comuns são:

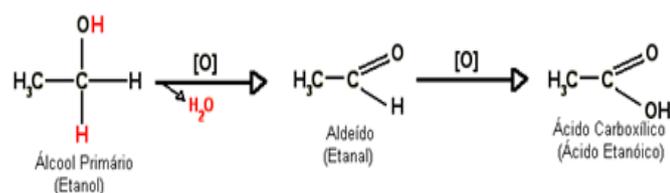
- Solução aquosa de permanganato de potássio (KMnO_4) de cor violeta. Em meio ácido, o manganês altera seu número de oxidação 7+ para 2+, formando o cátion Mn^{2+} , descolorindo a solução. Em meio básico, o manganês altera seu número de oxidação de 7+ para 4+, na forma de dióxido de manganês (MnO_2), um sólido preto.
- Solução aquosa de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) de cor alaranjada. Durante a oxidação, o número de oxidação do cromo passa de 6+ para 3+ (alterando a cor da solução para verde).
- Ozônio (O_3) gasoso.
- Oxigênio.

OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS PRIMÁRIOS

Os álcoois primários reagem com substâncias oxidantes formando aldeídos que também oxidam e formam ácidos carboxílicos:

Álcool primário \rightarrow Aldeído \rightarrow Ácido carboxílico.

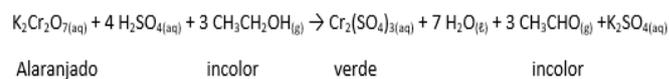
O etanol, por exemplo, oxida na presença da solução ácida de dicromato de potássio produzindo acetaldeído que continua o processo da oxidação formando ácido acético, como mostra a equação abaixo:



Na figura acima, [O] representa a presença de átomos de oxigênio, comumente denominado oxigênio nascente, fornecidos pelo agente oxidante que pode ser dicromato de potássio, permanganato de potássio ou oxigênio molecular, dentre outros.

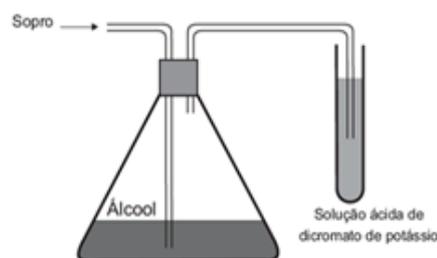
O teste do bafômetro descartável, usado para identificar motoristas que dirigem depois de ingerir bebidas alcoólicas, é baseado na mudança de cor que ocorre na reação de oxidação do etanol com dicromato de potássio em meio ácido produzindo etanal.

A reação que ocorre pode ser representada pela equação química:

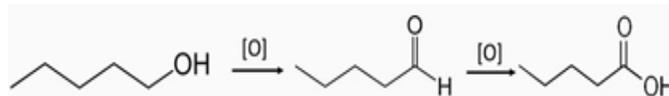


Quando o álcool presente no ar exalado pelo motorista reage com a solução alaranjada de dicromato de potássio, ocorre redução de ânions dicromato e formação de cátions Cr^{3+} que tornam a solução esverdeada.

O esquema abaixo representa um experimento que pode ser feito para demonstrar o teste do bafômetro. A corrente de ar provocada pelo sopro arrasta moléculas de etanol que vão reagir com a solução de dicromato de potássio presente no tubo de ensaio, alterando a cor da solução de alaranjado para verde.



Veja agora a oxidação do álcool primário pentan-1-ol. Na presença de um reagente oxidante, as moléculas do álcool oxidam e formam moléculas do aldeído pentanal que, por sua vez, reagem com o oxidante formando moléculas do ácido pentanoico:

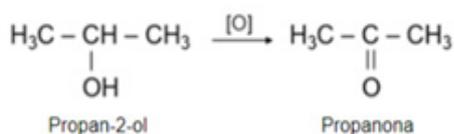


OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS SECUNDÁRIOS

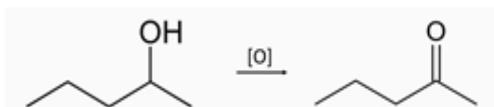
Os álcoois secundários oxidam formando cetonas e liberando moléculas de água. Os reagentes oxidantes utilizados são os mesmos empregados na oxidação de álcoois primários.

Álcool secundário \rightarrow Cetona

A cetona mais simples é a propanona, conhecida como acetona, tem grande aplicação na indústria química, sobretudo na preparação de solventes. Pode ser produzida a partir da oxidação do propan-2-ol. Observe a equação química:



Vamos considerar um exemplo: a oxidação do álcool secundário pentan-2-ol com formação da cetona pentan-2-ona, como mostra a equação química abaixo.

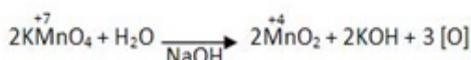


Observação: álcoois terciários não sofrem oxidação.

OXIDAÇÃO DE ALQUENOS

OXIDAÇÃO BRANDA

Os alcenos sofrem oxidação branda na presença de solução aquosa de permanganato de potássio neutra ou básica e à frio. O permanganato de potássio é conhecido como reagente de Bayer. Na reação, o manganês sofre redução alterando seu número de oxidação de 7+ para 4+, havendo formação do óxido de manganês (IV) de fórmula MnO_2 , precipitado como um sólido marrom.

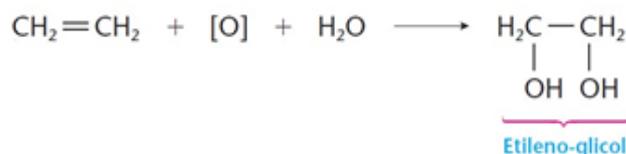


O alceno é, então, transformado em um diálcool vicinal, com as duas hidroxilas ligadas à carbonos vizinhos, com oxidação parcial dos átomos de carbono que estabelecem a ligação covalente dupla. Na reação, ocorre a ruptura de uma ligação covalente π e a formação de ligação covalente C – O.

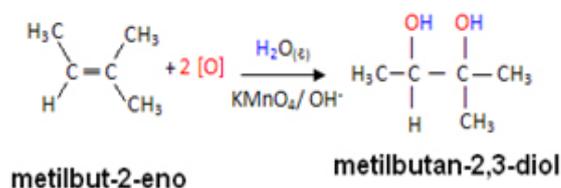
Alceno → diálcool vicinal

A oxidação branda do etileno (eteno) possui grande interesse na indústria química porque produz etilenoglicol, um anticongelante adicionado ao líquido presente nos radiadores de carros e também

na produção de bebidas como as cervejas. Observe a equação abaixo que representa a oxidação branda do etanol, na presença de solução básica de permanganato de potássio:



Observe a oxidação branda do alceno metilbut-2-eno na presença da solução aquosa básica de permanganato de potássio. Veja que é formado o diálcool metilbutan-2,3-diol, como mostra a equação abaixo:



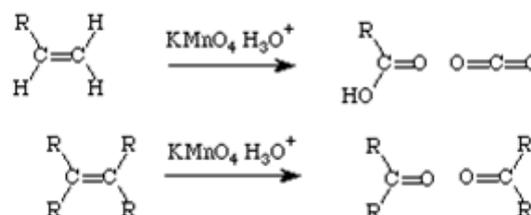
OXIDAÇÃO ENÉRGICA DE ALCENOS

Os alcenos reagem de forma enérgica com soluções ácidas de permanganato de potássio que possuem coloração violeta, mediante aquecimento. Na reação, o número de oxidação do manganês alterna de 7+ para 2+, sofrendo redução, com descoloração da solução.

As reações de oxidação enérgica de alcenos podem produzir:

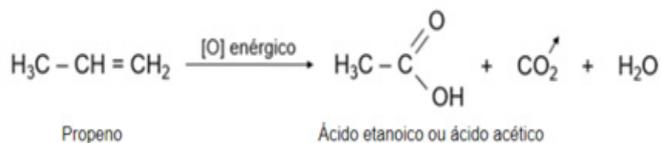
- ácidos carboxílico.
- cetona.
- gás carbônico e água.

A formação dos produtos dependerá de sua estrutura molecular, como representado pela figura abaixo:

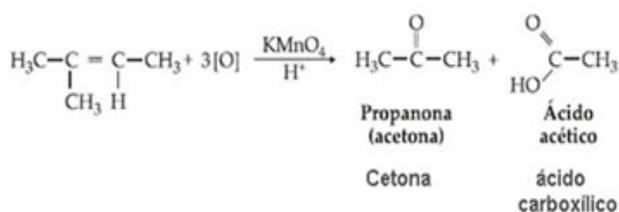


Na oxidação enérgica dos alcenos, ocorrem a ruptura da ligação covalente dupla entre átomos de carbono e a formação de ligação covalente dupla entre átomos de carbono e oxigênio, C = O e de ligações simples O – H.

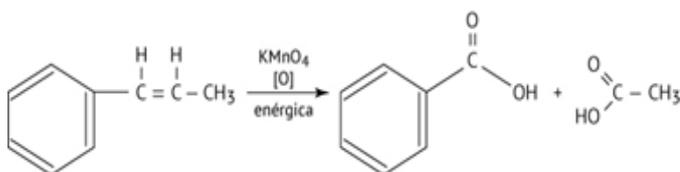
Veja o exemplo da oxidação enérgica do propeno. A ligação covalente dupla entre os átomos de carbono foi rompida e formada a ligação covalente dupla C = O e também a ligação covalente O - H, com formação do ácido carboxílico. O carbono terminal oxida, produzindo gás carbônico e água.



Observe a oxidação enérgica do 2-metilbut-2-eno com formação de uma cetona e um ácido carboxílico.



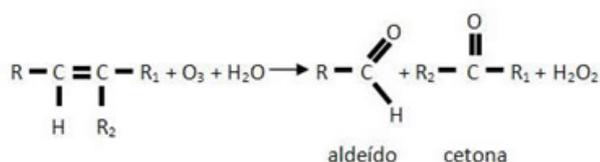
Outro exemplo: a oxidação do composto 1-fenilprop-1-eno, formando os ácidos benzoico e acético, como representado na equação abaixo:



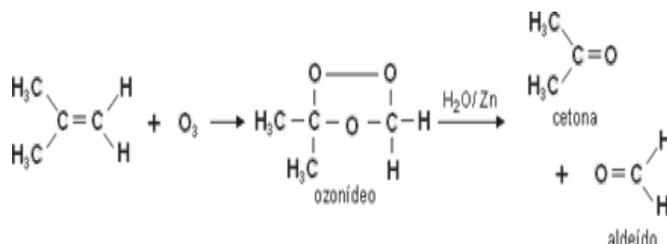
OZONÓLISE DO ALCENOS

O ozônio não é um oxidante tão potente quanto o permanganato de potássio em meio ácido, mas consegue oxidar os alcenos com formação de aldeídos e cetonas. Observe que não há formação de ácido carboxílico, gás carbônico e água, como ocorre na oxidação enérgica dos alcenos.

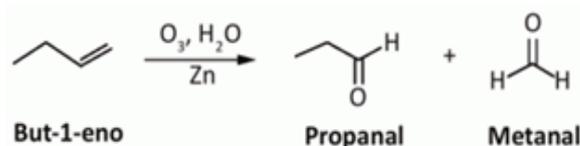
Ozonólise de alcenos → Aldeído e/ou cetona.



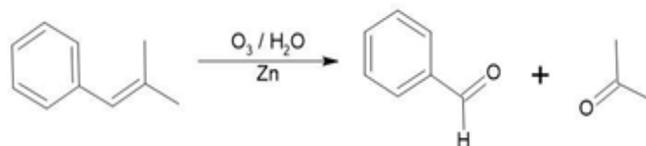
Como ocorre a produção de um composto intermediário denominado ozonídeo, é necessário utilizar, além do ozônio, zinco e água que promoverão a destruição do ozonídeo, como mostra o esquema ao lado:



Veja um exemplo: quando o alceno but-1-eno reage com ozônio, na presença de zinco e água, são formados propanal e metanal.

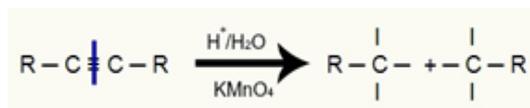


A equação abaixo representa a reação da ozonólise do alceno 1-fenil-2-metilprop-1-eno. Os produtos são benzaldeído e propanona:

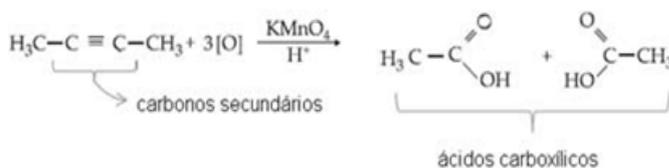


OXIDAÇÃO DE ALCINOS

Os alcinos podem sofrer oxidação enérgica ao reagirem com soluções aquosas ácidas de permanganato de potássio. Na reação, a ligação covalente tripla é rompida mediante a ação de átomos de oxigênio nascentes liberados pelo permanganato de potássio. Assim, a molécula do alcino é dividida em duas partes e cada átomo de carbono, que antes estabelecia a ligação covalente tripla, fica com agora com três valências livre.



Com isso, são estabelecidas as ligações covalentes para a formação da carboxila. Formam-se, então, dois ácidos carboxílicos, como mostra o exemplo da oxidação do alcino but-2-ino:



Se o alcino possuir carbono terminal, a sua oxidação produz gás carbônico e água.



QUESTÕES DE REVISÃO



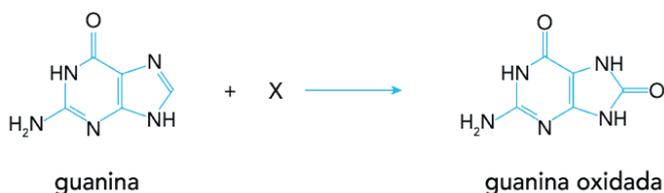
1. (UFES)

A reação do tolueno com permanganato de potássio em meio ácido leva à formação do ácido benzóico. Essa transformação envolve uma reação de:

- A) acilação.
- B) hidrogenação.
- C) sulfonação.
- D) substituição na cadeia lateral.
- E) oxidação.

2. (UERJ - 2014)

Considere, agora, a adição de um átomo X na oxidação da guanina, conforme esquematizado na equação química:

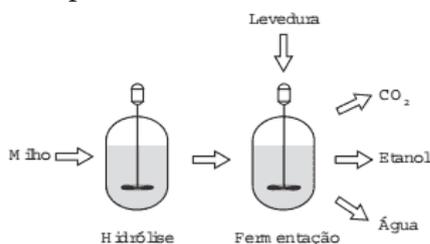


Nessa equação, o átomo correspondente a X é simbolizado por:

- A) C
- B) H
- C) N
- D) O

3. (ENEM 2016)

O esquema representa, de maneira simplificada, o processo de produção de etanol utilizando milho como matéria-prima.

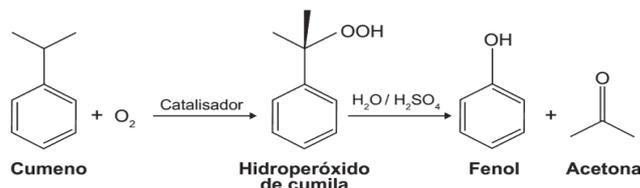


A etapa de hidrólise na produção de etanol a partir do milho é fundamental para que

- A) a glicose seja convertida em sacarose
- B) as enzimas dessa planta sejam ativadas
- C) a maceração favoreça a solubilização em água
- D) o amido seja transformado em substratos utilizáveis pela levedura
- E) os grãos com diferentes composições químicas sejam padronizados

4. (ENEM - 2014)

O principal processo industrial utilizado na produção de fenol é a oxidação do cumeno (isopropilbenzeno). A equação mostra que esse processo envolve a formação do hidroperóxido de cumila, que em seguida é decomposto em fenol e acetona, ambos usados na indústria química como precursores de moléculas mais complexas. Após o processo de síntese, esses dois insumos devem ser separados para comercialização individual.



Considerando as características físico-químicas dos dois insumos formados, o método utilizado para a separação da mistura, em escala industrial, é a

- A) filtração.
- B) ventilação.
- C) decantação.
- D) evaporação.
- E) destilação fracionada.

5. (UFF - 2012)

Os alcenos, também conhecidos como alquenos ou olefinas, são hidrocarbonetos insaturados por apresentarem pelo menos uma ligação dupla na molécula. Os alcenos mais simples, que apresentam apenas uma ligação dupla, formam uma série homóloga, com fórmula geral C_nH_{2n}. Eles reagem com o ozônio (O₃), formando ozonetos (ou ozonídeos), que por hidrólise produzem aldeídos ou cetonas.

Considerando essas informações, pode-se afirmar que no caso da ozonólise do:

- A) 2-metil-2-buteno, os produtos serão o etanal e a propanona.
- B) 2-metil-2-buteno, o produto formado será apenas o etanal.
- C) 2,3-dimetil-2-buteno, o produto formado será apenas o propanal.
- D) 2-metil-2-buteno, o produto formado será apenas a butanona.
- E) 2-buteno, os produtos formados serão a propanona e o metanal.

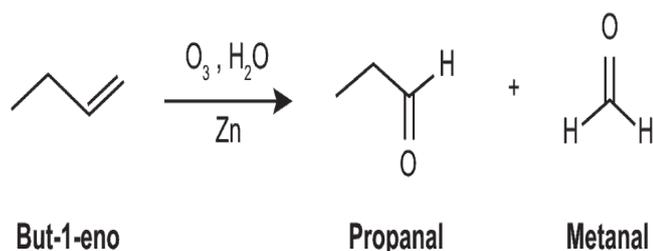


QUESTÕES DE REVISÃO

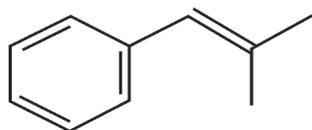


6. (ENEM - 2017)

A ozonólise, reação utilizada na indústria madeireira para a produção de papel, é utilizada em escala de laboratório na síntese de aldeídos e cetonas. As duplas ligações dos alcenos são clivadas pela oxidação com o ozônio (O_3), em presença de água e zinco metálico, e a reação produz aldeídos e/ou cetonas, dependendo do grau de substituição da ligação dupla. Ligações duplas dissustituídas geram cetonas, enquanto as ligações duplas terminais ou monossustituídas dão origem a aldeídos, como mostra o esquema.



Considere a ozonólise do composto 1-fenil-2-metilprop-1-eno:



1-fenil-2-metilprop-1-eno

MARTINO, A. Química, a ciência global. Goiânia: Editora W, 2014 (adaptado).

Quais são os produtos formados nessa reação?

- A) Benzaldeído e propanona.
- B) Propanal e benzaldeído.
- C) 2-fenil-etanal e metanal.
- D) Benzeno e propanona.
- E) Benzaldeído e etanal.

7. (PUC-MG - 2004)

A ozonólise do composto metil-2-buteno, seguida de hidrólise, em presença de zinco metálico, produz:

- A) propanal e etanal.
- B) metanal e etanal.
- C) etanal e propanona.
- D) propanal e propanona.

8. (UNICAMP - 2018)

No Brasil, cerca de 12 milhões de pessoas sofrem de diabetes mellitus, uma doença causada pela incapacidade do corpo em produzir insulina ou em utilizá-la adequadamente. No teste eletrônico para determinar a concentração da glicose sanguínea, a glicose é transformada em ácido glucônico e o hexacianoferrato(III) é transformado em hexacianoferrato(II), conforme mostra o esquema a seguir.

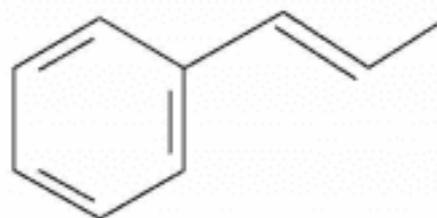


Em relação ao teste eletrônico, é correto afirmar que

- A) a glicose sofre uma reação de redução e o hexacianoferrato(III) sofre uma reação de oxidação.
- B) a glicose sofre uma reação de oxidação e o hexacianoferrato(III) sofre uma reação de redução.
- C) ambos, glicose e hexacianoferrato(III), sofrem reações de oxidação.
- D) ambos, glicose e hexacianoferrato(III), sofrem reações de redução.

9. (ENEM - 2015)

O permanganato de potássio ($KMnO_4$) é um agente oxidante forte muito empregado tanto em nível laboratorial quanto industrial. Na oxidação de alcenos de cadeia normal, como o 1-fenil-1-propeno, ilustrado na figura, o $KMnO_4$ é utilizado para a produção de ácidos carboxílicos.



1-fenil-1-propeno

Os produtos obtidos na oxidação do alceno representado, em solução aquosa de $KMnO_4$, são:

- A) Ácido benzoico e ácido etanoico.
- B) Ácido benzoico e ácido propanoico.
- C) Ácido etanoico e ácido 2-feniletanoico.
- D) Ácido 2-feniletanoico e ácido metanoico.
- E) Ácido 2-feniletanoico e ácido propanoico.



QUESTÕES DE REVISÃO



10. (FUVEST - 2015)

O 1,4-pentanodiol pode sofrer reação de oxidação em condições controladas, com formação de um aldeído A, mantendo o número de átomos de carbono da cadeia. O composto A formado pode, em certas condições, sofrer reação de descarbonilação, isto é, cada uma de suas moléculas perde CO, formando o composto B. O esquema a seguir representa essa sequência de reações:



Os produtos A e B dessas reações são:

- a.

A	B
- b.

A	B
- c.

A	B
- d.

A	B
- e.

A	B

11. (UPE)

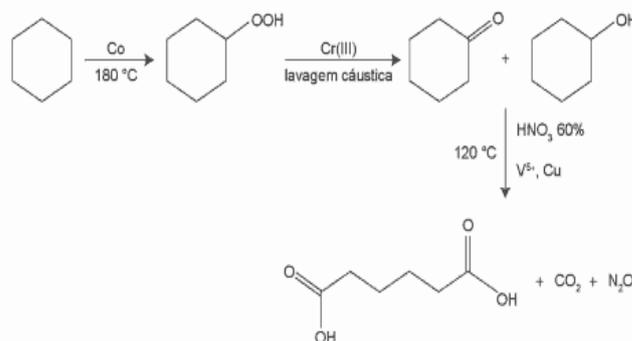
O alcino que, por oxidação enérgica em meio sulfúrico, origina um único produto, o ácido acético, é:

- A) propino
- B) 1-pentino
- C) acetileno
- D) 2-butino
- E) 1-butino

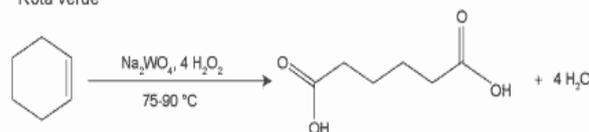
12. (ENEM - 2015)

A química verde permite o desenvolvimento tecnológico com danos reduzidos ao meio ambiente, e encontrar rotas limpas tem sido um grande desafio. Considere duas rotas diferentes utilizadas para a obtenção de ácido adípico, um insumo muito importante para a indústria têxtil e de plastificantes.

Rota tradicional (marrom)



Rota verde



Que fator contribui positivamente para que a segunda rota de síntese seja verde em comparação à primeira?

- A) Etapa única na síntese.
- B) Obtenção do produto puro.
- C) Ausência de reagentes oxidantes.
- D) Ausência de elementos metálicos no processo.
- E) Gasto de energia nulo na separação do produto.

13. (MACKENZIE-SP)

O menor alceno que, por oxidação energética (KMnO_4/H^+ a quente), fornece um ácido carboxílico e uma cetona é:

- A) Propeno
- B) 3-metil-2-penteno
- C) Dimetil, 2-butenos
- D) 2-metil, 1-butenos
- E) Metil-2-butenos



QUESTÕES DE REVISÃO



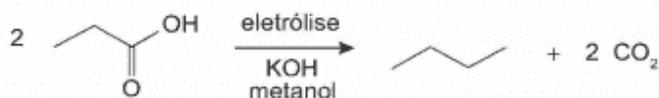
14. (UNICAMP - 2016)

Podemos obter energia no organismo pela oxidação de diferentes fontes. Entre essas fontes destacam-se a gordura e o açúcar. A gordura pode ser representada por uma fórmula mínima $(CH_2)_n$ enquanto um açúcar pode ser representado por $(CH_2O)_n$. Considerando essas duas fontes de energia, podemos afirmar corretamente que, na oxidação total de 1 grama de ambas as fontes em nosso organismo, os produtos formados são

- A) os mesmos, mas as quantidades de energia são diferentes.
- B) diferentes, mas as quantidades de energia são iguais.
- C) os mesmos, assim como as quantidades de energia.
- D) diferentes, assim como as quantidades de energia.

15. (ENEM - 2015)

Hidrocarbonetos podem ser obtidos em laboratório por descarboxilação oxidativa anódica, processo conhecido como eletrossíntese de Kolbe. Essa reação é utilizada na síntese de hidrocarbonetos diversos, a partir de óleos vegetais, os quais podem ser empregados como fontes alternativas de energia, em substituição aos hidrocarbonetos fósseis. O esquema ilustra simplificadamente esse processo.



AZEVEDO, D. C.; GOULART, M. O. F. *Estereosseletividade em reações eletrodicas*. *Química Nova*, n. 2, 1997 (adaptado).

Com base nesse processo, o hidrocarboneto produzido na eletrólise do ácido 3,3-dimetil-butanoico é o

- A) 2,2,7,7-tetrametil-octano.
- B) 3,3,4,4-tetrametil-hexano.
- C) 2,2,5,5-tetrametil-hexano.
- D) 3,3,6,6-tetrametil-octano.
- E) 2,2,4,4-tetrametil-hexano.

16. (ENEM - 2014)

O biodiesel não é classificado como uma substância pura, mas como uma mistura de ésteres derivados dos ácidos graxos presentes em sua matéria-prima. As propriedades do biodiesel variam com a composição do óleo vegetal ou do animal que lhe deu origem, por exemplo, o teor de ésteres saturados é responsável pela maior estabilidade do biodiesel frente à oxidação, o que resulta em aumento da vida útil do biocombustível. O quadro ilustra o teor médio de ácidos graxos de algumas fontes oleaginosas.

Fonte oleaginosa	Teor médio do ácido graxo (% em massa)					
	Mirístico (C14:0)	Palmitico (C16:0)	Estearico (C18:0)	Oleico (C18:1)	Linoleico (C18:2)	Linolênico (C18:3)
Milho	< 0,1	11,7	1,9	25,2	60,6	0,5
Palma	1,0	42,8	4,5	40,5	10,1	0,2
Canola	< 0,2	3,5	0,9	64,4	22,3	8,2
Algodão	0,7	20,1	2,6	19,2	55,2	0,6
Amendoim	< 0,6	11,4	2,4	48,3	32,0	0,9

MA, F.; HANNA, M. A. *Biodiesel Production: a review*. *Bioresource Technology*, Londres, v. 70, n. 1, jan. 1999 (adaptado).

Qual das fontes oleaginosas apresentadas produziria um biodiesel de maior resistência à oxidação?

- A) Milho
- B) Palma
- C) Canola
- D) Algodão
- E) Amendoim

17. (ITA - 2018)

O composto 3,3-dimetil-1-penteno reage com água em meio ácido e na ausência de peróxidos, formando um composto X que, a seguir, é oxidado para formar um composto Y. Os compostos X e Y formados preferencialmente são, respectivamente,

- A) um álcool e um éster.
- B) um álcool e uma cetona.
- C) um aldeído e um ácido carboxílico.
- D) uma cetona e um aldeído.
- E) uma cetona e um éster.

18. (PUC-SP)

Qual dos compostos abaixo, oxidado por KMnO_4 em meio sulfúrico, irá produzir apenas a acetona comum?

- A) Buteno-2
- B) Butino-2
- C) 2-metil-buteno-2
- D) 2,3-dimetil-buteno-2
- E) Butadieno-1,3