

PAINEL 25

Desenvolvimento de Métodos Analíticos para Derivados da Quinolina

Débora da Fonseca

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFRJ

Roberto Ottoni Portela Couto

Orientador, Químico Industrial, B.Sc.

Arthur Richard Menzel

Co-orientador, Químico Industrial, B.Sc.

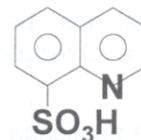
1. INTRODUÇÃO

O Projeto Extratantes Orgânicos para Tecnologia Mineral tem como objetivo sintetizar substâncias que atuam como quelantes (compostos orgânicos com alto poder de complexação de metais) em processos de recuperação e purificação de metais, tais como a 7-alkil, 8-hidroxiquinolina.

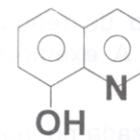
O trabalho utiliza a técnica de extração líquido-líquido, empregada atualmente pela metalurgia extrativa para recuperação de metais com alto valor agregado, a partir de rejeitos industriais oriundos do beneficiamento de minérios, através de processo de lixiviação.

O desenvolvimento de métodos analíticos é essencial para o progresso do projeto, pois através deles é possível obter o controle cinético, de massa e de rendimento das reações envolvidas em todos os processos desenvolvidos, podendo serem citados como exemplos a Sulfonação da quinolina e a Fusão Alcalina do ácido sulfonicoquinolínico.

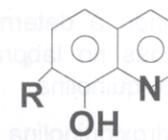
A seguir são apresentadas algumas das substâncias sintetizadas no laboratório.



Ácido Sulfonicoquinolínico



8-Hidroxiquinolina



7-Alquil, 8-Hidroxiquinolina

2. METODOLOGIA

Iniciou-se o trabalho através de métodos clássicos de via úmida para o controle de matérias-primas, produtos intermediários e finais das reações, considerando-se sua boa reprodutibilidade e a disponibilidade de reagentes e equipamentos.

Tentou-se o método da bromação para determinar a concentração da 8-hidroxiquinolina e o método de Kjeldahl para a determinação do teor de nitrogênio na quinolina e derivados.

Entretanto, esses métodos não deram resultados satisfatórios devido às seguintes razões:

- o método da bromação consome muito tempo;
- o método Kjeldahl apresentou valores mais baixos do que os esperados.

Diante desses fatos, o estudo do desenvolvimento analítico foi direcionado para as análises instrumentais, visando-se a otimização do tempo e mantendo-se a precisão e exatidão dos resultados.

Iniciou-se essa etapa com a caracterização das substâncias sintetizadas no laboratório, exemplificando a 8-hidroxiquinolina, através do espectrofotômetro PERKIN

ELMER MOD. 1600-FTIR. Optou-se por esse método pelo fato de já serem conhecidos espectros padrões dessas substâncias.

Foi feito também o levantamento de curvas de calibração no espectrofotômetro PERKIN ELMER UV/VIS Lambda 12, permitindo a determinação do rendimento total das reações realizadas no laboratório. A exemplo tem-se a obtenção da 8-hidroxiquinolina.

A 8-hidroxiquinolina sintetizada no laboratório é purificada pelo processo de destilação por arraste de vapor d'água. Essa tem uma solubilidade em água de 0,5 g/100mL em pH mínimo de 7,4 (1) e devido a essa solubilidade, há necessidade de se quantificar o teor da mesma nas águas de cristalização.

Por meio de uma varredura feita no espectrofotômetro-UV, foi determinado o comprimento de onda de melhor absorção para a 8-hidroxiquinolina. Verificou-se que o comprimento de onda de 243,8nm foi o mais adequado, pois apresenta a melhor banda de absorção.

Os resultados obtidos constam na Tabela 1 e na curva de calibração, Figura 1.

Tabela 1 - Concentração (%) da solução 8-hidroxiquinolina/EtOH e absorbância no comprimento de onda 243,8 nm

Concentração (%) (8-HQ/EtOH)	Absorbância
0,00025	0,743
0,00050	1,608
0,00075	2,227
0,00100	2,923

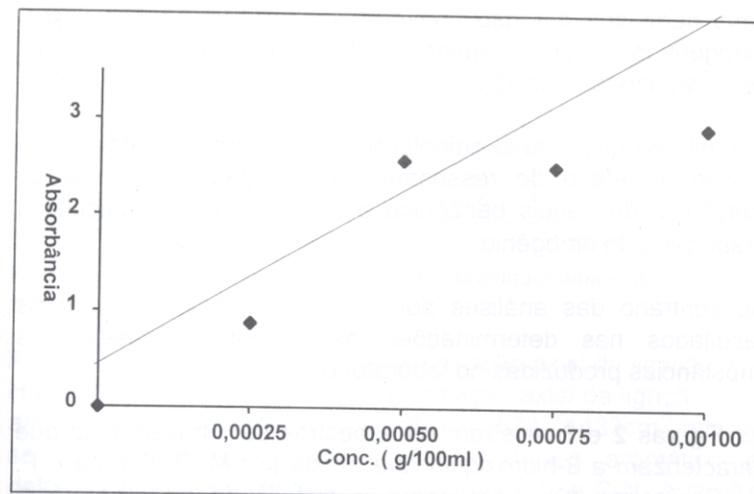


Figura 1 - Curva de calibração do espectrofotômetro para determinação da concentração da 8-hidroxiquinolina.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método de Kjeldahl consiste na conversão de todo nitrogênio dos compostos presentes na amostra em amônia, que é quantificada por titulometria Ácido-Base.

Foram realizados experimentos, cujos resultados encontram-se apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados obtidos através do método Kjeldahl.

Massa de N ₂ (mg)	EXP I	EXP II	EXP III	EXP IV
Teórico	148,59	148,43	148,15	148,56
Obtido	1,4006	2,2403	1,5372	1,5943
Obtido /Teórico (%)	0,94	1,51	1,04	1,07

Conclui-se que o método Kjeldahl não se aplica à quinolina e seus derivados por não converter em amônia os compostos nitrogenados, tipo amina, nitrocompostos, hidrazonas, semicarbazonas, etc. (2).

Acredita-se que o anel quinolínico possua grande estabilidade devido ao efeito de ressonância da camada eletrônica da ligação π , dos anéis benzênico e piridínico, o que dificulta a reatividade do nitrogênio.

Ao contrário das análises por via úmida, obtiveram-se bons resultados nas determinações espectrofotométricas-IV das substâncias produzidas no laboratório.

As Figuras 2 e 3 mostram os espectros de infravermelho que caracterizam a 8-hidroxiquinolina obtida por M. B. Correa e F. N. Cersosimo (6), bem como a sintetizada no laboratório, respectivamente.

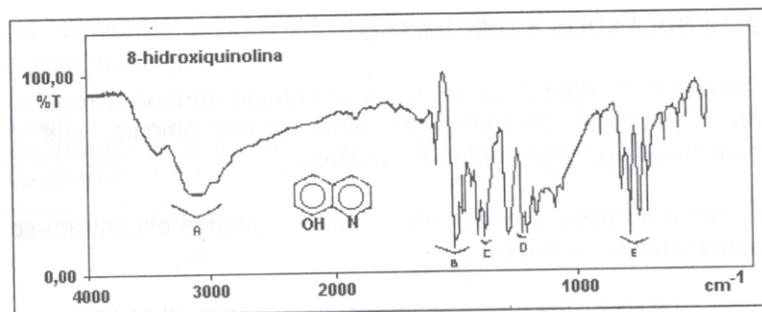


Figura 2 - Espectro de infravermelho da 8-hidroxiquinolina obtido por M. B. Correa e F. N. Cersosimo

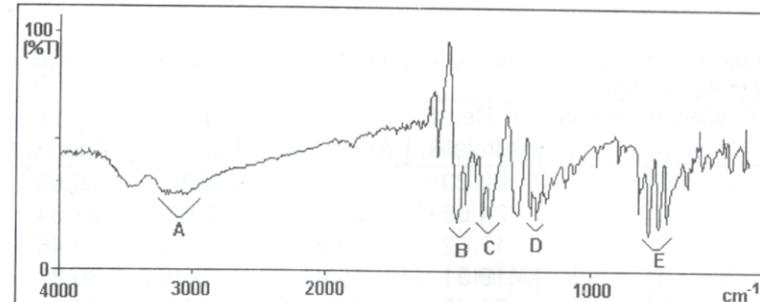


Figura 3 - Espectro de infravermelho da 8-hidroxiquinolina sintetizada no laboratório

A região **A** do espectro indica a deformação axial da ligação O-H associado em 3478cm^{-1} e a deformação axial da ligação C-H aromático em 3047cm^{-1} . A região **B**, em $1578 - 1433\text{cm}^{-1}$ refere-se à vibração da ligação C=C de núcleo aromático e deformações axiais do anel para ligações C-C e C-N. A região **C** indica a deformação angular da ligação O-H em 1380cm^{-1} . A região **D**, em 1223cm^{-1} refere-se à deformação axial da ligação C-O e a região **E**, em $780 - 710\text{cm}^{-1}$ indica a vibração angular fora do plano da ligação C-H aromática.

Dando prosseguimento às análises instrumentais com o auxílio das curvas de calibração feitas para o espectrofotômetro-UV, obtiveram-se também bons resultados na quantificação da 8-hidroxiquinolina nas águas de cristalização, conforme resultados apresentados na Tabela 3.

Procedeu-se com a leitura da absorbância da água de cristalização no comprimento de onda $243,8\text{ nm}$. Com o auxílio da curva, chegou-se à concentração, e ao rendimento total da reação.

Tabela 3 - Resultados obtidos com a utilização da curva de calibração da 8-hidroxiquinolina

Fusões Alcalinas	1º Rend. Parcial(%)	Abs. Água-mãe	2º Rend. Parcial(%)	Rend. Total(%)
1ª	22,20	0,720	3,36	25,56
2ª	24,66	0,519	2,68	27,34
3ª	17,62	1,932	14,84	32,46
4ª	19,91	1,442	10,45	30,37
5ª	21,40	1,299	3,04	24,43
6ª	47,68	1,003	2,83	50,51
7ª	48,62	2,098	7,60	56,23

4. CONCLUSÃO

Avaliando-se os resultados encontrados nas análises por via úmida e via seca nas determinações das substâncias, observa-se que, pelos métodos instrumentais aplicados, foram obtidos resultados satisfatórios com confiabilidade e precisão.

AGRADECIMENTOS

Ao Programador Rodrigo Brouck Amarante pelo incentivo e o suporte na área de Informática; Ao Químico Maurílio Fonseca Menezes pelo auxílio nas análises espectrofotométricas; ao CETEM pelo apoio representado pelas instalações e equipamentos; e ao RHAEC/CNPq pelo suporte financeiro dado a esta pesquisa.

BIBLIOGRAFIA

1. KOLTHOFF, I.M. SANDEL, E.B. ; Text Book Quantitative Inorganic Analysis, p. 86 - 3th Ed., The MacMillan Company, 1952.
2. MANUAL DO MEIO AMBIENTE - FEEMA, V.2, p. 45, 1983.
3. SHRINER, Rh. ; FUSON, R.C. and CURTIN, D.Y. , Systematic Identification of Organic Compounds, 5th Ed., J. Wiley and Sons. Inc., 1964.
4. ALLINGER, N.L. ; Química Orgânica, 2^{sd} Ed., Guanabara Koogan, 1978.
5. MORRISON, R.T.; BOYD, R.N., Organic Chemistry, 5th Ed., Allyn and Bacon Inc., 1987.
6. CORREA, M. B.; CERSOSIMO, F. N. Síntese de Kelex 7-alquil 1-alquenil 8-hidroxiquinolina. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1993 (RE-3/93).