

Controle de Qualidade de Matérias-primas, Intermediários e Produtos de Síntese

Paulo Roberto Lemos Martins

Bolsista de Iniciação Científica, Química Industrial, UFRJ

Roberto Ottoni Portela Couto

Orientador, Químico Industrial, BSc.

Arthur Richard Menzel

Co-orientador, Químico Industrial, Bsc.

Laurindo de Salles Leal Filho

Co-orientador, Eng. de Minas, Dsc.

RESUMO

Este trabalho refere-se à seleção de procedimentos analíticos que permitam um acompanhamento da rota sintética escolhida para obtenção de oximas, capazes de agir como complexantes de metais recuperados de lixívia industriais.

1. INTRODUÇÃO

Durante o desenvolvimento de uma rota sintética, a nível de escala de bancada laboratorial, é necessário desenvolver métodos analíticos que permitam acompanhar as transformações físicas e químicas que ocorrem no processo, através da caracterização das matérias-primas, intermediários e produtos de síntese.

2. OBJETIVO

Certificar-se quanto ao grau de pureza desejado da matéria-prima, dos intermediários e produtos de síntese, nos aspectos físicos, químicos e funcionais.

3. ROTA SINTÉTICA ESCOLHIDA

A rota sintética observada foi a obtenção de oximas, partindo-se do cardanol, fenol extraído da casca da castanha de caju (LCC).

O LCC é constituído de uma mistura de fenóis alquilados com a seguinte composição, em peso: ácido anacárdico (70-77%), cardol e 2-metil-cardol (15-20%) e cardanol (3-15%), conforme mostrado na Figura 1.

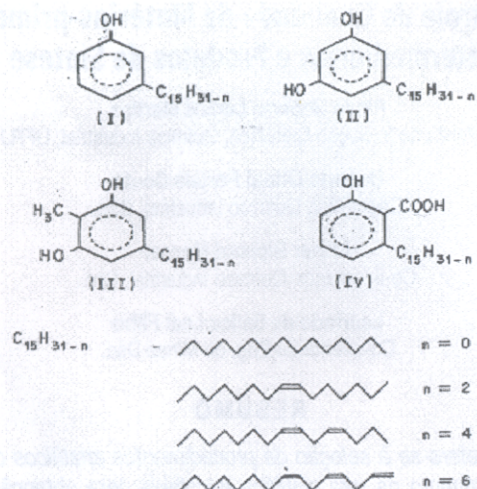


Figure 1

Figura 1 - Estruturas dos compostos presentes no LCC descarboxilado

Por aquecimento entre 180-200 °C, o ácido anacárdico é transformado em cardanol, que passa a representar 85% em peso do LCC, conforme mostrado na Figura 2.

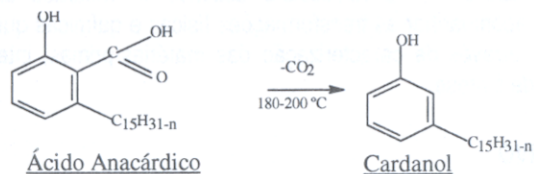


Figura 2 - Descarboxilação do ácido anacárdico

Simultaneamente à descarboxilação, procedeu-se a uma destilação fracionada do LCC, separando-se o cardanol dos outros componentes da mistura. O cardanol assim purificado foi submetido à reação de REIMER-TIEMANN, que consiste na introdução de um grupo carbonila na posição orto do anel aromático, em relação à oxidrila, conforme mostrado na Figura 3.

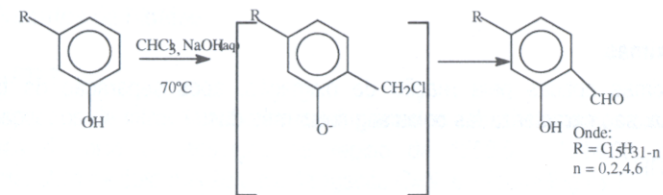


Figura 3 - Reação de Reimer-Tiemann

Os intermediários obtidos, alquil-salicil-aldeídos, após separação do meio reacional por decantação, foram submetidos a uma reação de oximação, com hidroxilamina, para a introdução de uma ligação C=N, transformando os aldeídos em oximas, conforme Figura 4.

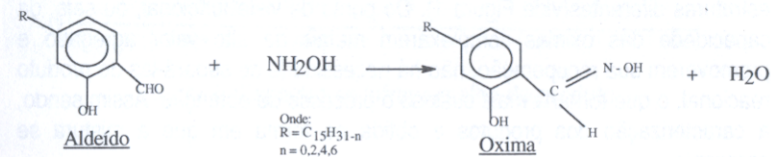


Figura 4 - Reação de oximação

4. CARACTERIZAÇÃO DOS INSUMOS, INTERMEDIÁRIOS E PRODUTOS

4.1 Insumos

O cardanol é uma substância que se oxida em contato com o oxigênio do ar, razão pela qual determina-se o índice de refração imediatamente após sua obtenção por destilação fracionada. O índice de refração obtido é comparado com a literatura. ⁽³⁾

O valor obtido nos dá uma indicação do grau de pureza do cardanol. A cor, odor, viscosidade e ponto de ebulição são características físicas observadas.

4.2 Alquil-Salicil-Aldeídos

O intermediário obtido na primeira etapa de síntese, após separação da mistura reacional por decantação, é caracterizado por FTIR.

4.3 Oximas

As oximas obtidas pela reação de oximação, após separação da fase aquosa, são caracterizadas pelos seguintes métodos:

- FTIR
- Análise Funcional (determinação do poder de complexação)

5. COMPOSIÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS E PRODUTOS

É importante salientar que, tendo em vista que o cardanol é constituído de uma mistura de fenóis aromáticos, contendo 1 (um) radical alquila e 3 radicais alquenila, conseqüentemente os intermediários (aldeídos) e produtos de síntese (oximas) constituem-se de uma mistura de, pelo menos, quatro estruturas diferentes (vide Figura 1). Do ponto de vista funcional, ou seja, da capacidade das oximas complexarem metais de alto valor agregado e promoverem sua recuperação, não há necessidade de separá-las do produto reacional, o que tornaria mais custoso o processo de obtenção. Assim sendo, a caracterização dos produtos é obtida na forma em que a mistura se apresenta.

6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

6.1 Matéria-Prima

O índice de refração fornece uma indicação razoável da pureza do cardanol.

A cor (amarelo-claro) e a viscosidade aparente (não-medida) também são indicadores importantes.

O odor característico (desagradável, pungente) é observado e indica sua pureza.

O ponto de ebulição da fração rica em cardanol (200-230 °C) é observado durante o processo de destilação fracionada, a vácuo (aprox. 25 mmHg).

6.2 Intermediários

O espectro de infravermelho permite saber se ocorreu a reação de carbonilação do fenol, através do aparecimento de um pico de absorção na região de 1684-1700 cm^{-1} , característico da deformação axial da ligação C=O.

6.3 Produtos de Síntese

6.3.1 FTIR

Os espectros de infravermelho mostram claramente a presença das oximas, através do pico de absorção na região de 1550.0 - 1714,33 cm^{-1} , característico da deformação axial da ligação C=N, conforme Figura 5.

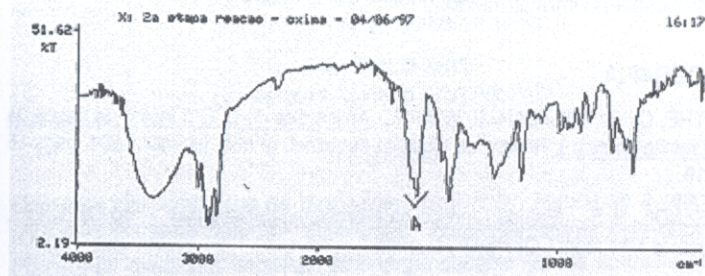


Figura 5 - Espectro de infravermelho do produto

6.3.2 Análise Funcional

O produto (mistura de oximas), depois de separado da mistura reacional, foi testado quanto ao poder de complexação, utilizando-se uma solução de cobre de concentração conhecida. O cobre remanescente na solução, após a complexação, foi titulado volumetricamente com solução padronizada de EDTA.

O poder complexante do produto final foi de 46 mg de Cu^{2+} /g de oxima., que corresponde a 1,72 mmol/g.

7. CONCLUSÕES

Para verificar a confiabilidade do método desenvolvido, foi determinado o teor de nitrogênio, através do método de Kjeldahl., apresentando o valor de 1,17 mmol/g.

Comparando-se os valores obtidos 1,17 e 1,72 mmol/g por métodos diferentes, podemos concluir que a concordância é bem razoável, na ordem de grandeza. Houve criação de um grupo funcional complexante, o qual contém nitrogênio.

AGRADECIMENTOS

Ao CETEM, pelo apoio representado pela infra-estrutura de laboratório e equipamentos.

Ao CNPq/RHAE, pelo suporte financeiro dado a esta pesquisa.

Ao D.Q.O - Instituto de Química - UFRJ, pelo apoio prestado com a espectroscopia no infravermelho.

BIBLIOGRAFIA

1. MOTHÉ, C. G., MILLFONT Jr, W.de N., Aplicações do LCC (Líquido da casca da castanha do caju), Revista de Química Industrial, nº 695, jan/mar, 1994, pags 15 a 19.
2. RESENDE, N.,S., "Estudo Cinético da Hidrogenação Catalítica do Cardanol", Tese de Mestrado, COPPE-UFRJ, 1985
3. MARCH, J., "Advanced Organic Chemistry, reactions, mechanisms and structure, 3rd edition, 1985, pags 805 e 806.
4. SILVERSTEIN, G.C., BASSLER, T.C., MORRIL "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos" Editora Guanabara, 3^a edição, 1979.
5. MORRISON, R.,T., BOYD, R.,N., "Organic Chemistry", Prentice Hall Editions, 6th Edition, 1992.
6. KOLTHOFF, M., SANDELL, E.,B., Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, The Macmillan Company, Third Edition, 1952.
7. FIESER, L.F., FIESER, M., Organic Chemistry Chapman & Hall, Ltd, Third Edition, 1956, págs. 683 - 685.

Estudo da Cinética da Reação de Complexação entre Metais e Extratantes Orgânicos

Luiz Claudio Kock Cerqueira

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFRJ

Júlio César Guedes Correia

Orientador, Químico Industrial, M.Sc.

Peter Rudolf Seidl

Co-orientador, Químico Industrial, Ph.D.

RESUMO

Com métodos empíricos de modelagem molecular, estuda-se a reação de complexação entre íons Al^{3+} , Ga^{3+} e In^{3+} com o extratante hidroxiquinolina. Procura-se relacionar barreiras de energia decorrentes da aproximação das espécies envolvidas com a energia de ativação de cada etapa da reação. Uma vez conhecidos dados experimentais da cinética de separação Ga/Al, esses são comparados com os dados teóricos, de modo a explicar o fenômeno; em seguida, os dados experimentais são extrapolados ao elemento índio para fins de futura constatação laboratorial.

1. INTRODUÇÃO

No decorrer de uma reação química, as espécies envolvidas se aproximam com uma certa velocidade, ocorrendo uma colisão e a formação de um estágio intermediário entre os produtos e os reagentes. Durante a aproximação das espécies, ocorre um ligeiro aumento na energia do sistema, devido à repulsão de suas nuvens eletrônicas. Essa barreira de energia deve ser vencida para a formação do complexo ativado que resultará na formação dos produtos.

Quanto maior for a barreira de energia durante a aproximação de duas espécies, menos provável será a ocorrência de uma colisão efetiva que leve à formação do complexo ativado e, posteriormente, dos produtos.

A modelagem molecular é uma área da química teórica que possibilita a simulação de estruturas submicroscópicas e suas interações, levando à formação de estruturas maiores e mais complexas, desde macromoléculas a estruturas cristalinas. Com a modelagem molecular também é possível realizar simulações de ensaios físico-químicos de estruturas previamente