

Figura 10 - Barreira de energia relativa a aproximação da segunda hidroxiquinolona ao complexo de índio em formação ($E = 5,31 \text{ Kcal/mol}$)

5. CONCLUSÕES

A energia de ativação de cada etapa da reação pode ser relacionada com as barreiras de energia mostradas nos gráficos. Sendo conhecida a informação de que o complexo de alumínio é mais estável cineticamente que o gálio, conforme observado experimentalmente, verifica-se que a barreira de energia da primeira etapa da complexação é maior para o gálio, devendo essa etapa ser a determinante da cinética da reação. Também há indícios que o complexo de índio deve ser o de mais lenta formação, devido à maior barreira de energia na primeira etapa da complexação, necessitando este fato ser comprovado em ensaios laboratoriais.

BIBLIOGRAFIA

1. EXTRATANTES Orgânicos para Tecnologia Mineral; projeto PADCT-QEQ 03/91-01, Centro de Tecnologia Mineral CETEM.
2. MIHAYLOV AND DISTIN, P.A. Gallium Solvent Extraction in Hidrometallurgy - An overview; Hidrometallurgy, 28 (1992) 13-27 Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
3. MOLECULAR SIMULATIONS, INC., User Manual CERIUSt Version 1.0 (1994).
4. BORGES, P.P. AND MASSON, I.O.C. Solvent Extraction of Gallium with KELEX-100 from Brazilian Weak Sodium Aluminate Solution - Centro de Tecnologia Mineral CETEM (1993).
5. CERQUEIRA, L.C.K. Propriedades Estruturais de Extratantes. Anais da 4ª Jornada Interna do CETEM (1996) - Série de Iniciação Científica.

Nova classe de Compostos Orgânicos Capazes de Agir como Extratantes de Metais

Kelley Christina Ramos dos Santos

Bolsista de Inic. Tec. Industrial, Química Industrial, UFRJ

Roberto Ottoni Portela Couto

Orientador, Químico Industrial, BSc.

Arthur Richard Menzel

Co-orientador, Químico Industrial, BSc.

Peter Rudolf Seidl

Co-orientador, Químico Industrial, PhD.

RESUMO

Este projeto consiste no desenvolvimento de uma rota sintética visando a obtenção de extratantes para metais (especialmente gálio), nos quais os componentes ativos são oximas de alto peso molecular. A matéria-prima utilizada nesta síntese é o cardanol, um constituinte do líquido da casca da castanha do caju. A síntese consiste em realizar uma reação de Reimer-Tiemann, seguida da reação de oximação. A eficiência dos extratantes obtidos é, então, avaliada mediante determinação do poder de complexar metais presentes em lixívias industriais.

1. INTRODUÇÃO

A posição de destaque ocupada pelo Brasil, no tocante às reservas naturais de metais com alto valor agregado, exige o estudo e o desenvolvimento de métodos viáveis para a sua recuperação e purificação.

A extração líquido-líquido é uma técnica largamente empregada para este propósito, por sua simplicidade e eficácia.

Muitas classes de substâncias orgânicas comportam-se como excelentes complexantes de metais, sendo usadas como extratantes na extração líquido-líquido. Porém, muitas destas substâncias, apesar de apresentarem baixa solubilidade em água na sua forma livre, tornam-se solúveis quando complexadas com o metal, passando para a fase orgânica. Esse problema pode ser contornado através da utilização de substâncias orgânicas funcionalizadas por grupamentos que aumentem sua hidrofobicidade como, por exemplo, as oximas de alto peso molecular.

É, contudo, de peculiar importância na elaboração de um processo de síntese, que o aspecto econômico esteja intrinsecamente aliado a uma boa performance do produto. Por isso, na escolha das matérias-primas a serem utilizadas, há sempre uma grande preocupação em adotar um produto de partida de baixo custo, fácil aquisição, transporte e manuseio, do qual seja possível extrair, com rendimentos satisfatórios, compostos orgânicos de alto peso molecular, que possam ser transformados nas oximas de interesse.

O líquido da casca da castanha do caju (L.C.C.) adequa-se perfeitamente às especificações mencionadas, por constituir-se na única fonte vegetal conhecida de monômeros fenólicos insaturados, além da viabilidade de sua aquisição no Brasil, segundo produtor mundial dessa matéria-prima.⁽¹⁾

2. OBJETIVO

Desenvolver compostos orgânicos da classe das oximas que apresentem atuação satisfatória como extratantes para tecnologia mineral, utilizando como produto de partida o cardanol, substância extraída do líquido da casca da castanha do caju.

3. REAÇÕES ENVOLVIDAS E SEUS MECANISMOS

A rota sintética para a obtenção da oxima envolve duas etapas: a primeira é a reação de Reimer-Tiemann, na qual sintetiza-se um alquil-salicil-aldeído a partir do cardanol, e a segunda conduz à formação das oximas, como mostra a Figura 1.

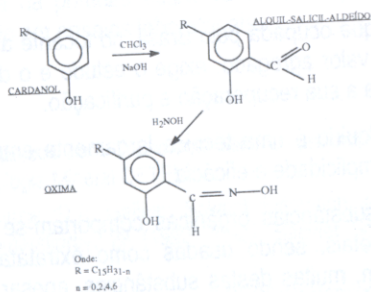


Figura 1 - Rota sintética para obtenção de oximas a partir do cardanol

3.1 Reação de Reimer-Tiemann

Nesta etapa ocorre a substituição eletrofílica do anel altamente reativo, onde o eletrólito é gerado a partir da reação do clorofórmio com o NaOH, como pode ser verificado na Figura 2:

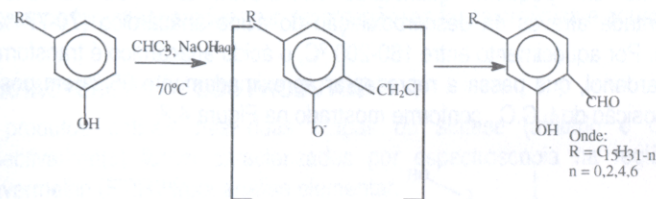


Figura 2 - Reação de Reimer-Tiemann

Geração do eletrólito:



3.2 Reação de Oximação

Nesta segunda etapa, o alquil-salicil-aldeído, obtido na reação anterior, reage com hidroxilamina, ocorrendo a condensação desta ao anel aromático, formando-se as alquil-salicil-aldoximas, as oximas de interesse, conforme mostra a Figura 3:

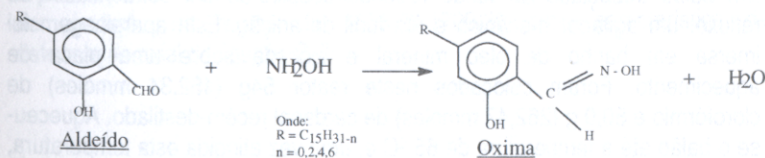


Figura 3 - Reação de oximação

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Beneficiamento do L.C.C.

O cardanol constitui-se de um fenol alquilado aromático que, apesar de estar presente em pequena quantidade no L.C.C., tem sua concentração aumentada através da descarboxilação do ácido anacárdico (70-77 % em peso). Por aquecimento entre 180-200 °C, o ácido anacárdico é transformado em cardanol, que passa a representar aproximadamente 85 % em peso da composição do L.C.C., conforme mostrado na Figura 4.⁽²⁾

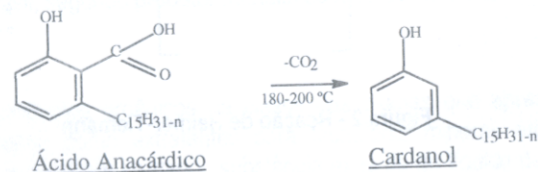


Figura 4 - Descarboxilação do ácido anacárdico

Visando a obtenção de uma oxima com maior grau de pureza, realizou-se, simultaneamente à descarboxilação, uma destilação fracionada, a vácuo, do L.C.C., separando-se o cardanol dos outros componentes da mistura. O destilado foi caracterizado mediante determinação do índice de refração, comparado ao da literatura.⁽²⁾

4.2 Reação de Reimer-Tiemann

Em balão tritubulado de fundo redondo acoplou-se um condensador de refluxo, um agitador mecânico e um funil de adição. Esta aparelhagem foi imersa em banho de óleo mineral e alocada sobre uma placa de aquecimento. Foram colocados neste reator 54g (452,34 mmoles) de clorofórmio e 80,0 g (262,47 mmoles) de cardanol recém-destilado. Aqueceu-se o balão até a temperatura de 65 °C e, uma vez atingida esta temperatura, iniciou-se a agitação a uma velocidade de 640 rpm, em média. Neste ponto, foram lentamente adicionados 240 mL de uma solução de NaOH 4,6 N. Terminada esta adição, o sistema foi deixado em refluxo numa faixa de 65° a 75 °C, durante seis horas e trinta minutos. Ao término deste tempo, o meio foi acidificado com HCl pa. A fase aquosa foi separada da fase orgânica, e esta última foi levada ao reator onde foi realizada a segunda etapa do processo.

4.3 Reação de Oximação

Ao reator adicionou-se toda a fase orgânica obtida na primeira etapa e uma solução de 20 g (606,06 mmoles) de cloridrato de hidroxilamina em 80 ml de água. O pH dessa solução foi ajustado a 4⁽³⁾. O balão foi aquecido até uma temperatura de 65°C, quando, então, a agitação foi iniciada (640 rpm). O sistema foi deixado nessas condições por três horas e trinta minutos. Após este tempo foram separadas, por decantação, as fases orgânica e aquosa.

5. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

Os produtos obtidos nas duas etapas da síntese (aldeído e oxima, respectivamente) foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e por análise elementar.

O resultado da caracterização por FTIR dos produtos de cada etapa de síntese são mostrados a seguir:

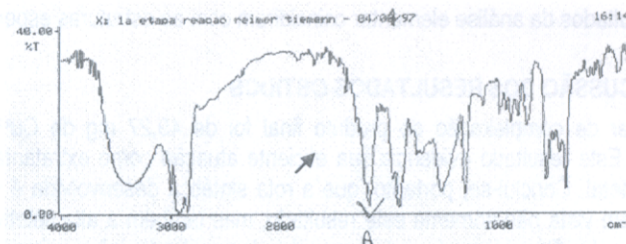


Figura 5 - Espectro de infravermelho - Produto da 1ª etapa de síntese

A presença do aldeído pode ser constatada com o aparecimento de um pico de absorção na região de 1653,20-1700,20 cm⁻¹, característico da deformação axial da ligação C=O

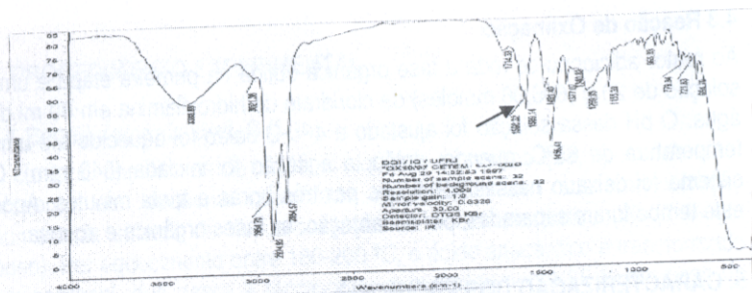


Figura 6 - Espectro de Infravermelho - Produto da 2ª Etapa de Síntese

A presença da oxima pode ser comprovada com o aparecimento de um pico de absorção na região de 1550,0 - 1714,33 cm^{-1} , característico da deformação axial da ligação C=N

Os resultados da análise elementar coincidiram com as estruturas esperadas.

6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

O poder de complexação do produto final foi de 49,27 mg de Cu^{+2}/g de oxima. Este resultado evidencia sua eficiente atuação como extratante para esse metal. Conclui-se, portanto, que a rota sintética desenvolvida é viável, tendo em vista não somente este resultado, mas também a alta seletividade para o gálio. Considerando o desempenho demonstrado pelas oximas como extratantes de metais, uma patente foi solicitada em 27/02/98, preservando os direitos de comercialização do produto.

AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pelo apoio de infra-estrutura laboratorial e equipamentos.

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

Ao D.Q.O - Instituto de Química - UFRJ e a Fundação Joaquim Nabuco, pelo apoio com a espectroscopia no infravermelho e com as análises elementares.

BIBLIOGRAFIA

- MOTHÉ, C. G., W. DE N., MILFONTE 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 à 19.
- RESENDE, N. S. "Estudo Cinético da Hidrogenação Catalítica do Cardanol", Tese de Mestrado, COPPE-UFRJ, 1985
- MARCH, J. "Advanced Organic Chemistry, reactions, mechanisms and structure, 3rd edition, 1985, pags 805 e 806.
- SILVERSTEIN, G. C. BASSLER, T. C. MORRIL "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos" Editora Guanabara, 3ª edição, 1979.
- MORRISON, R. N.; BOYD, R., N. "Organic Chemistry", Prentice Hall editions, 6th edition, 1992.