

Figura 1 - Aparelhagem de preparação

BIBLIOGRAFIA

1. ADAMS, B.A. and HOLMES, E.L. *Soc. Chem. Ind.*, 54, 1 (1955); *British Patents* #50308-9 (1958)
2. BERG, E.W. *Physical and Chemical Methods of Separation*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Chaps. 10, 11 (1963)
3. KUNIN, R. in *Seminário Brasileiro de Catalise*, ed. Int. Brasileiro do Petróleo S.A., pp. 438-449 (1965)
4. WEATON, R.M. and SEAMSTER, A.H. in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Interscience Publishers, Inc., New York, Vol. 1, pp. 8-10 (1963)

PAINEL 10

Preparação de Sílica Organofuncionalizada para Absorção e Complexação de Íons Metálicos

DESTAQUE

Ana Paula Rodrigues Tôrres
Bolsista de Inic. Científica, Química, UFRJ

Rosângela Bezerra da Silva
Orientadora, Química Industrial, M.Sc.

1. INTRODUÇÃO

A sílica gel quimicamente modificada com grupos organofuncionais tem sido objeto de considerável interesse nos últimos dez anos (1-5). O recobrimento da superfície hidrofílica, com moléculas orgânicas através das reações de acoplamento com os grupos silanóis (SiOH) da matriz sólida, tem possibilitado a utilização desses materiais para as mais diversas finalidades, tais como: em reações de catálise (6), cromatografia líquida de alta eficiência (7) e imobilização de enzimas (8).

A importância tecnológica desses materiais tem apresentado grande interesse nos processos de pré-concentração e recuperação (hidrometalurgia) de íons metálicos (9,10).

Os grupos silanóis da superfície da sílica gel reagem com agentes modificadores, conduzindo a uma nova superfície, a qual pode

desempenhar funções variadas. Dessa forma, compostos heterocíclicos de núcleos quinolínicos e quinoxalínicos, através de seus derivados aminados, são passíveis de serem ancorados covalentemente à superfície da sílica, a fim de, de forma seletiva, complexar metais como cobalto, cádmio, níquel, mercúrio, chumbo e prata em soluções aquosas (11).

O presente trabalho tem como objetivo a síntese de derivados aminados de núcleos quinolínicos e quinoxalínicos, através de reações de nitratação/redução, para posterior silanização e funcionalização da sílica gel. Esses materiais viabilizarão processos contínuos de recuperação de metais a partir de soluções aquosas, sendo uma alternativa aos processos convencionais de extração líquido-líquido.

2. METODOLOGIA

Levantamento da literatura relacionada a rotas de síntese e caracterização dos produtos, bem como toxidez de todos os reagentes manipulados.

As reações são acompanhadas por cromatografia em camada fina (ccf) e os produtos, após isolamento, purificados por cromatografia em coluna ou camada fina preparativa e/ou recristalização.

A eliminação do solvente é feita sob pressão reduzida, em evaporador rotatório. Utiliza-se o sistema de médio vácuo e, como fonte de aquecimento, um banho termostaticado.

Ensaio de grupos funcionais, via análise orgânica, são utilizados na caracterização dos produtos intermediários e finais (12).

A pureza do produto final é acompanhada por cromatografia gasosa em aparelho Hewlett Packard 5890 - Série II, usando a coluna SE-54 (IQ/UFRJ).

Os pontos de fusão (P.F.) são determinados em placa aquecedora Koffler, e os valores obtidos corrigidos por curva de calibração (IQ/UFRJ).

Os espectros de massa de baixa resolução (EM) são obtidos a 70 eV em aparelho HP-5987A-CG/MS SYSTEM, com representação automática por computador. Os fragmentos são descritos como relação entre unidades de massa atômica e a carga dos mesmos (m/z), enquanto que a abundância relativa é expressa em porcentagem para cada fragmento (IQ e NPPN/UFRJ).

Os espectros de absorção na região do infravermelho são obtidos em espectrofotômetro Perkin-Elmer (série FT-IR, modelo 1600), usando pastilhas de brometo de sódio anidro comprimidas (amostras sólidas), ou em filmes ou células de cloreto de sódio (amostras líquidas) (CETEM/CNPq).

3. RESULTADOS OBTIDOS

3.1 Síntese dos Derivados 2,3-dihidroxi-quinoxalina e 2,3-dicloro-quinoxalina.

A preparação da 2,3-dihidroxi-quinoxalina foi realizada através de dois procedimentos experimentais: utilizando reações de condensação da o-fenilenodiamina com ácido oxálico (13), ou a condensação da mesma com oxalato de dietila (14), sendo que o primeiro método, além de fornecer maiores rendimentos do produto, foi o mais rápido e simples.

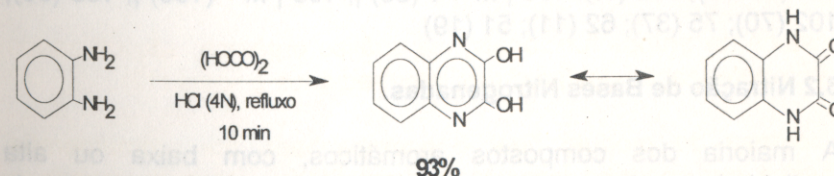


Figura 1 - Esquema da Reação de Obtenção da 2,3-dihidroxi-quinoxalina

Dados Espectrais:

P.F. > 310°C (Literatura (13) : 410°C)

IV $\nu_{\text{máx}}^{\text{KBr}}$, cm^{-1} : 3156, 3106, 3047, 2967, 2881, 1689, 1672, 1613, 1500, 1419, 1391, 854, 752

EM (70 eV), m/z (%): 162 | $M^{+\cdot}$ (60) |; 134 (64); 106 (100); 90 (71); 70 (53); 63 (17); 52 (48)

A 2,3-dicloroquinoxalina foi obtida segundo procedimento de Reddy (15), substituindo-se apenas a base N,N-dietilanilina por piridina, devido à disponibilidade dessa última.

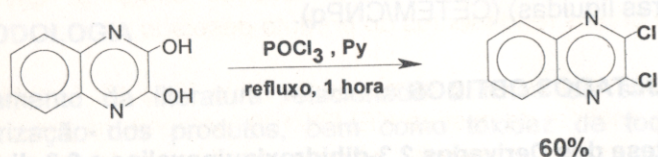


Figura 2 - Esquema da Reação de Obtenção da 2,3-dicloroquinoxalina

Dados Espectrais :

P.F.: 151-152°C (Literatura (15) : 151-153°C)

IV $\nu_{\text{máx}}^{\text{KBr}}$, cm^{-1} : 3103, 3040, 1557, 1529, 1484, 1271, 1179, 990, 767

EM (70 eV), m/z (%): 199 | M^{++1} (63) |; 198 | $M^{+\cdot}$ (100) |; 163 (86); 102 (70); 75 (37); 62 (11); 51 (19)

3.2 Nitração de Bases Nitrogenadas.

A maioria dos compostos aromáticos, com baixa ou alta reatividade, podem ser nitrados devido à ampla variedade de agentes nitrantes disponíveis (16,17). Para compostos menos reativos, tais como alquilbenzenos, benzeno e quinolinas, o reagente mais utilizado é a mistura dos ácidos sulfúrico e nítrico

concentrados. Porém, para substratos mais ativos, como fenóis, pirróis e aminas, as condições reacionais devem ser brandas, podendo utilizar apenas o ácido nítrico diluído em água, ácido acético ou anidrido acético, uma vez que a mistura dos ácidos concentrados ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$) pode oxidar esses substratos.

A nitração de aminas e fenóis, sob condições oxidantes, tais como mistura dos ácidos diluídos nitroso e nítrico, pode ser acompanhada pela reação de nitrosação. Por ser o grupo nitro desativante, é fácil parar a reação no produto mono-nitrado; porém, com a presença de grupos ativantes, no substrato pode ocorrer a formação de produtos de di e tri-nitração.

A preparação dos derivados 2,3-dihidroxi e 2,3-dicloroquinoxalina foi necessária, uma vez que a nitração direta da quinoxalina fornece baixos rendimentos do produto desejado.

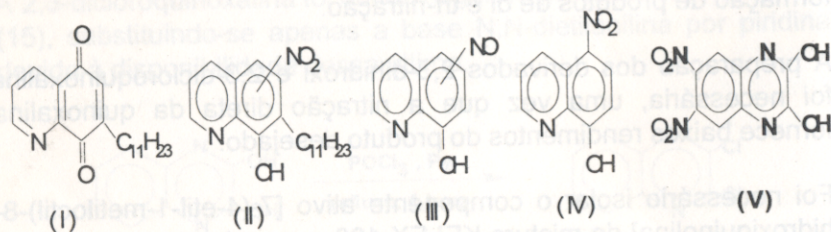
Foi necessário isolar o componente ativo [7-(4-etil-1-metiloctil)-8-hidroxiquinolina] da mistura KELEX-100, presente na proporção de 80% no produto comercial, através da técnica de cromatografia radial (cromatotron), para proceder às reações com o mínimo de produtos indesejáveis.

Desse modo, foram realizadas as reações de nitração para os substratos KELEX-100, 8-hidroxiquinolina e 2,3-dihidroxi-quinoxalina, segundo as condições experimentais descritas na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições Experimentais de Nitração

Bases Nitrogenadas	Agente Nitrante	T (° C)	t (min)	P	R (%)
KELEX 100	A1	0	40	I	30
KELEX 100	A2	t.a.	40	II	30
8-hidroxiquinolina	A3	0	60	III	90
8-hidroxiquinolina	A4	0	30	IV	60
2,3-dihidroquinoxalina	A4	0	60	-	-
2,3-dihidroquinoxalina	A4	100	60	-	-
2,3-dihidroquinoxalina	A3	0	60	V	70

A1 - mistura sulfonítrica; A2 - HNO₃(40% v/v)/dioxana; A3 - sequencial H₂SO₄/HNO₃; A4 - HNO₃(40%v/v); T - temperatura; t - tempo; P - produtos; R - rendimentos; t.a. - temperatura ambiente.



Dados Espectrais:

Produto I

$\nu_{\text{filme}}^{\text{máx}}$, cm⁻¹ : 3018, 2960, 2927, 2859, 1710, 1669, 1624, 1554, 1459, 1380, 1316, 1216, 862, 757

EM (70 eV), m/z (%) : 314 | M⁺+1 (19) |; 313 | M⁺ (21) |; 189 (100); 174 (21); 130 (9); 55 (9)

Produto II

$\nu_{\text{filme}}^{\text{máx}}$, cm⁻¹ : 3509, 3010, 2960, 2914, 2889, 2854, 1530, 1453, 1350, 1289, 1121, 888, 756, 613

EM (70 eV), m/z (%) : | M⁺ - 30 (8) |; 298 (8); 245 (14); 218 (100); 203 (17); 171 (29)

Produto III

P.F. > 310°C

$\nu_{\text{máx}}^{\text{KBr}}$, cm⁻¹ : 3447, 2959, 1645, 1584, 1540, 1345, 1256, 830, 744

Produto IV

P.F. : 178-180°C (Literatura (18) : 179-181°C)

$\nu_{\text{máx}}^{\text{KBr}}$, cm⁻¹ : 3447, 3061, 2826, 1599, 1545, 1498, 1384, 1350, 1299, 1194, 997, 813, 740

EM (70 eV), m/z (%) : 190 | M⁺ (100) |; 160 (71); 144 (14); 132 (9); 116 (55); 89 (43); 78 (9); 63 (18)

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃, TMS, δ) : 7,22 (1H, d, J= 9Hz); 7,74 (1H, dd, J=4 e 9Hz); 8,62 (1H, d, J= 9Hz); 8,89 (1H, dd, J= 2 e 4Hz); 9,36 (1H, dd, J=2 e 9Hz)

Produto V

P.F. : 268-270°C

$\nu_{\text{máx}}^{\text{KBr}}$, cm⁻¹ : 3154, 3073, 2943, 1735, 1706, 1548, 1397, 1379, 1359, 1328, 659

RMN ¹H (200 MHz, C₂D₆CO/AcOEt, TMS, δ) : 8,08 (2H, s)

Os produtos II-V também foram caracterizados por ensaios específicos para grupo NO/NO₂ (12). Tais produtos foram reduzidos em hidrogenador, utilizando-se como catalisador Pd/C e metanol como solvente. As reações foram realizadas à temperatura ambiente, sob pressão de hidrogênio de 40 lb/sq, no período de três horas.

No momento, o trabalho se encontra em fase de caracterização dos produtos de redução, visando posterior silanização e funcionalização em sílica gel.

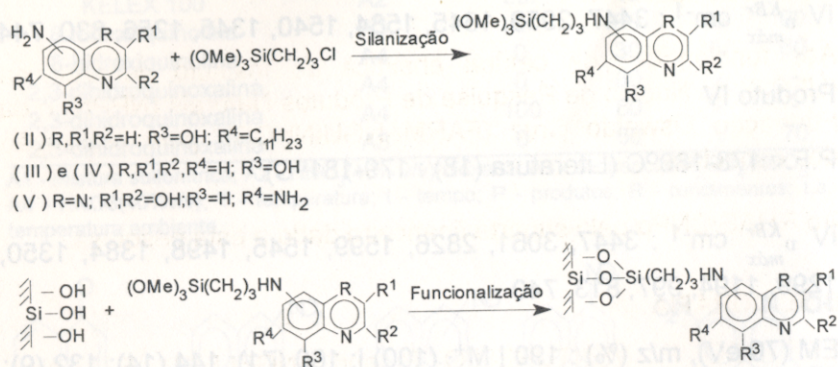


Figura 3 - Esquema da Organofuncionalização da Sílica por Via Homogênea

4. CONCLUSÕES

A 2,3-dihidroxiquinoxalina foi obtida em 93% de rendimento através da reação de condensação da o-fenilenodiamina com o ácido oxálico. Esse procedimento experimental foi o mais simples e rápido em comparação ao método de condensação com o oxalato de dietila, onde o produto foi obtido em 63% de rendimento.

Foi possível a preparação de diferentes produtos a partir da nitração dos sistemas quinolínicos, utilizando-se diferentes condições reacionais. A nitração sob condições oxidantes para a 8-hidroxiquinolina forneceu o produto de nitrosação em 90% de rendimento. Sob condições brandas, observou-se a nitração de ambos os sistemas (8-hidroxiquinolinas e KELEX-100), em rendimentos de 60% e 30%, respectivamente.

Não foi observada a formação do produto de nitração da 2,3-dihidroxiquinoxalina, sob condições brandas, em diferentes temperaturas. Porém, sob condições mais enérgicas, foi possível a

preparação do derivado nitrado no anel benzênico, em 70% de rendimento.

AGRADECIMENTOS

Aos funcionários da central analítica do Instituto de Química (UFRJ), do Núcleo de Pesquisa de Produtos Naturais (NPPN) e da Fundação Oswaldo Cruz (FARMANGUINHOS), pela realização dos espectros.

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

BIBLIOGRAFIA

1. TUNDO, P.; VENTURELLO, P. and ANGELETTI, E. J. *Am. Chemical Soc.*, 104 : 6547-51 (1982)
2. TUNDO, P.; VENTURELLO, P. and ANGELETTI, E. J. *Am. Chemical Soc.*, 104 : 6551-55 (1982)
3. ROSA, S.M. & GUSHIKEN, Y. *Química Nova*, 14 (2): 81 - 82 (1991)
4. GUSHIKEN, Y. *Química Nova*, 14 (3) : 175-78 (1991)
5. COSTA, C.M.M. & PESCO, C. *Química Nova*, 16 (1): 18 - 22 (1993)
6. KAPKA, M.; HETFLEIZ, J. *Collect Czech. Chem. Commun.*, 39: 154 (1974)
7. GRIMPEL, M.; UNGER, K. *Chromatographia*, 17: 200 (1983)
8. SUCKLING, C.J. *Chem. Soc. Rev.*, 6: 215 (1977)
9. MOREIRA, J.C.; PAVAN, L.C.; GUSHIKEN, Y. *Mikrochim. Acta [Wien]*, III: 107 (1990)
10. MOREIRA, J.C. & GUSHIKEN, Y. *Anal. Chim. Acta*, 176: 263 (1985)
11. AZUERO, A.G. et al *Microchemical Journal*, 31: 81-93 (1985)

12. SHRINER, R.L. et al. *The Systematic Identification of Organic Compounds*, 5ª Ed., N.Y., Wiley & Sons (1964)
13. PHILLIPS, M.A. *Journal Chem. Society*: 2393-99 (1928)
14. NEWBOLD, G.T. et al *Journal Chemical Society*, 519-23 (1948)
15. REDDY SASTRY, C.V. *Indian Journal of Chemistry*, 27 (B): 1110-12 (1988)
16. DEWAR, M.J.S. et al. *J. Chem. Soc.:* 2521 (1957)
17. MARCH, J. *Advances Organic Chemistry Reactions; Mechanisms and Structure*, 3ª Ed., John Wiley & Sons, pp 461-80 (1985).
18. ALDRICH Catalog Handbook of Fine Chemicals (1993)

PAINEL

11

Biolixiviação de Ferro e Manganês *Presentes no Talco*

DESTAQUE

José G. Antunes
Bolsista de Inic. Científica, Eng.
Química, UFRJ

Sorele Fiaux de Medeiros
Orientadora, Eng^a Química, M.Sc. -

1. INTRODUÇÃO

O talco é um mineral industrial utilizado nas indústrias de cosméticos, tintas, farmácia e cerâmica, entre outras, tendo cada aplicação uma especificação própria à qual o talco deve atender (1). A presença de certos metais no mineral pode afetar sua qualidade, principalmente no que diz respeito a sua alvura, tornando-o impróprio para utilizações mais nobres. O Brasil é o terceiro produtor mundial de talco, mas somente 4% de sua produção atende às especificações mais rígidas (2).

Existem vários métodos físicos para a remoção de metais e outras impurezas presentes no talco, porém o sucesso desses métodos depende fortemente das propriedades do material que está sendo tratado (3). Os métodos químicos são, em geral, eficientes; no entanto, são onerosos e operam em condições drásticas, podendo causar danos ao meio ambiente. Como alternativa, a capacidade