

PAINEL 26

Sufonação da Quinolina

Inês Teodoro Sant'Anna

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UERJ

Roberto Ottoni Portela Couto

Orientador, Químico Industrial, BSc.

Peter Rudolf Seidl

Co-orientador, Químico, DSc.

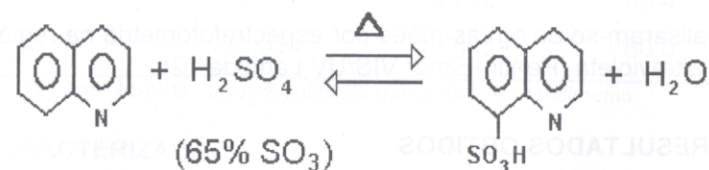
1. INTRODUÇÃO

O preparo em escala industrial de insumos usados nos processos de extração líquido-líquido é estrategicamente importante para o país. As indústrias minero-metalúrgicas precisam investir em processos modernos e econômicos que gerem, como produtos, materiais de alto valor agregado.

O projeto em desenvolvimento, "Extratantes Orgânicos para a Tecnologia Mineral", tem o objetivo de sintetizar insumos orgânicos pertencentes à classe das 7-alkil-8-hidroxiquinolinas, conhecidas, comercialmente como Kelex. O poder de quelação dessas substâncias com diferentes metais, tanto os representativos como os de transição e terras-raras, faz com que ocupem lugar de destaque como extratantes em processos de recuperação e purificação de metais a partir de suas principais fontes (rejeitos industriais).

O presente trabalho aborda resultados e discussões referentes à obtenção do ácido 8-sulfônico-quinolínico, composto intermediário na formação do Kelex, empregando-se como rota sintética a sulfonação da quinolina.

A reação envolve a geração inicial de trióxido de enxofre, com posterior ataque eletrofilico, preferencialmente, na posição de maior densidade eletrônica do anel aromático.



2. MATERIAIS E MÉTODOS

Identificou-se o produto através da determinação do ponto de fusão em placa aquecedora Kofler e por espectros de absorção na região do infravermelho, gerados em espectrofotômetro Perkin-Elmer (SÉRIE FTIR, MOD. 1600), usando-se pastilhas de brometo de potássio anidro.

Os reagentes utilizados foram: quinolina (Reagen-Quimibrás Indústrias Químicas S.A.), oléum 65% SO_3 (Bayer) e água destilada.

2.1. METODOLOGIA

Os experimentos consistiram, primeiramente, na adição da quinolina ao oléum, sendo feita de forma lenta em banho de gelo sob vigorosa agitação. Tais condições foram necessárias devido ao fato da reação ser altamente exotérmica. Em seguida, manteve-se a mistura à temperatura de 140°C durante

o intervalo de 2 h, obtendo-se o ácido 8-sulfônico-quinolínico por cristalização em água a 15°C.

Empregou-se os reagentes na proporção de 1:3,5 p/p (quinolina : oléum), passando a 1:4 p/p a partir da 4ª reação.

As reações foram acompanhadas por controle de temperatura (10 em 10 min), e os produtos purificados por recristalização. Posteriormente, foram filtrados sob pressão reduzida, utilizando-se o sistema de médio vácuo, e secos por evaporação em estufa.

Analisaram-se as águas-mães por espectrofotometria na região do ultravioleta (Perkin-Elmer VIS/UV Lambda 12).

3. RESULTADOS OBTIDOS

Os resultados e as respectivas condições experimentais à síntese do ácido 8-sulfônico-quinolínico estão apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 - Condições experimentais das reações para obtenção do ácido 8-sulfônico-quinolínico.

Reação	Adição Quinolina		T. Média (°C) M.R.
	t (min.)	ΔT (°C)	
1	48	14 - 35	126,90
2	38	70 - 17	151,00
3	44	30 - 55	133,16
4	14	30 - 27	141,60
5	10	30 - 50	145,88
6	90	40 - 80	175,07
7	44	30 - 45	142,00

t - tempo ; T - temp. M.R. - massa reacional ΔT - faixa de temp.

Tabela 2 - Rendimento do processo de síntese do ácido 8-sulfônico-quinolínico

Reação	Q (g)	Ác-8SQ	R (%)
1	25,162	18,011	44,4
2	12,253	7,645	38,8
3	12,034	7,188	37,2
4	3,829	2,629	46,9
5	60,170	44,906	46,1
6	94,800	89,222	58,4
7	12,034	11,542	60,0

Q - quinolina; Ác-8SQ - ácido 8-sulfônico-quinolínico; R - rendimento

CARACTERIZAÇÃO

PF : 310 - 311°C (Literatura : 311 - 312°C)

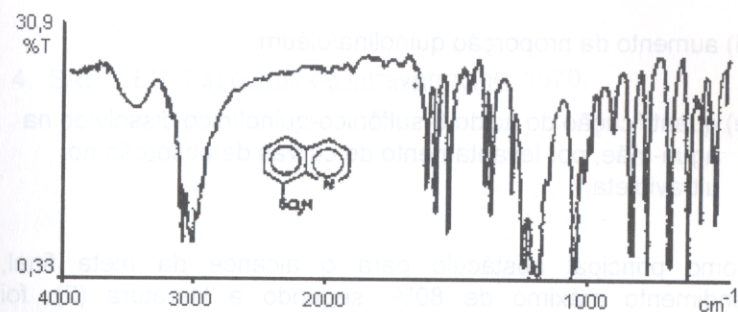


Figura 1 - Espectro do ácido 8-sulfônico-quinolínico

IV u / KBr / Máx, cm⁻¹: 3006, 3085, 3104 (deformação axial de C-H aromático); 1624, 1591, 1542 (deformação axial de C-C e C-N); 1396, 1375, 1253, 1247 (deformação axial assimétrica de S=O); 1186 (deformação axial simétrica de S=O); 767 (deformação angular fora do plano de C-H aromático).

O espectro da Figura 1 foi confirmado com o padrão de acordo com a literatura (4).

4. CONSIDERAÇÕES GERAIS

O processo encontra-se em fase de otimização, tendo atingido um rendimento máximo de 60%. Os fatores relevantes para o progresso da reação são explicitados a seguir:

- (a) melhor controle da temperatura, mantendo-a na faixa de 30-60°C, e agitação mais intensa durante a adição da quinolina, evitando assim o desprendimento do gás trióxido de enxofre e a cristalização do oléum no balão;
- (b) temperatura da massa reacional situada em torno de 140°C, sendo esta a condição necessária para que a reação ocorra no tempo esperado;
- (c) maior tempo de repouso da massa reacional, após cristalização do produto;
- (d) aumento da proporção quinolina/oléum.
- (e) quantificação do ácido 8-sulfônico-quinolínico dissolvido na água-mãe, por levantamento de curvas de absorção no ultravioleta.

Como principal obstáculo para o alcance da meta final, rendimento máximo de 80%, segundo a literatura (2), foi observada a perda de trióxido de enxofre por evaporação através do condensador. Para resolver essa questão, está sendo adquirido um refrigerador de água circulante, que permitirá um melhor controle do refluxo.

AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pelo apoio material e ao RHAEC/CNPq pelo suporte financeiro dado a esta pesquisa.

BIBLIOGRAFIA

1. ALLINGER, N.L. Química orgânica. 2. ed., p. 315 - 317. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1978.
2. RANGNEKAR, D.W., and SUNTHANKAR, S.V., Technical preparation of 8-hidroxiquinoline. Indian Journal of Technology, V. 13, p. 460 - 461, 1974.
3. SILVA, R.B., CORREA, M.B., SOUZA, F.A.G. Síntese de extratantes de metais parte II: 7-alkil - 8-hidroxiquinolinas (Kelex). Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1992 (RT 2/92).
4. SADTLER. Espectros de infravermelho. 1970.