

# **Modelagem Molecular e Síntese de Salicilaldoximas: Extratante Aplicado à Tecnologia Mineral**

**Eurídes Francisco Teixeira Júnior**

Bolsista de Iniciação Científica, Instituto de Química, UFRJ

**Roberto Rodrigues Coelho**

Orientador/CETEM

**Angelo da Cunha Pinto**

Co-orientador/ UFRJ

**Renato Saldanha Bastos**

Co-orientador/UFRJ

## **Resumo**

O Brasil ocupa uma posição de destaque confortável em termos de reservas e produção de minerais. O preparo em grande escala de insumos alternativos nos processos de extração por solvente é estrategicamente importante para o país, daí a necessidade da síntese de novos extratantes, (Couto, 1999) dentre eles a salicilaldoxima substituída. A Salicilaldoxima é uma molécula importante devido ao seu poder complexante com metais. Assim, o aumento da carga na região entre a hidroxila fenólica e o nitrogênio faz com que aumente o efeito extratante de metais. (Fiad, 2000), ou seja, dependendo dos substituintes esta propensão à formação de complexos pode ser maximizada, este trabalho visa a síntese de moléculas com essas características, com a preocupação de eliminar ou reduzir a formação de resíduos.

## **1. Introdução**

Atualmente a nossa sociedade encontra-se extremamente dependente dos metais. Em transportes, estruturas e equipamentos eletrônicos são usadas grandes quantidades de diferentes metais, Em quase todas as aplicações elétricas é utilizado cobre. À nossa volta observa-se uma crescente utilização de alumínio e de outros metais leves – titânio e zircônio (os chamados metais da idade espacial). (Couto, 1999).

De acordo com a metalurgia extrativa existem três métodos para se isolar ou purificar os metais, são estes:

- Pirometalurgia - Uso de altas temperaturas para obtenção do metal livre;
- Eltrometalurgia - Processo mais utilizado no refino de metais;
- Hidrometalurgia (Figura 1) –Onde a extração do metal ocorre usando extratantes diluídos em solventes orgânicos, fazendo com que o metal passe da fase aquosa para a fase orgânica. (Campos, 1981)

Os fundadores da hidrometalurgia são John Stewart Mac Arthur (1871-1908) e Karl Josef Bayer ( 1847-1904), ambos desenvolveram respectivamente os processos de cianidação para ouro e prata e processo Bayer para obtenção do  $Al_2O_3$  puro. (Habashi, 1993).

Mas o primeiro mega projeto de uso da técnica hidrometalurgica se refere ao Projeto Manhattan para obtenção de Urânio que seria usado em bombas atômicas na segunda guerra mundial.

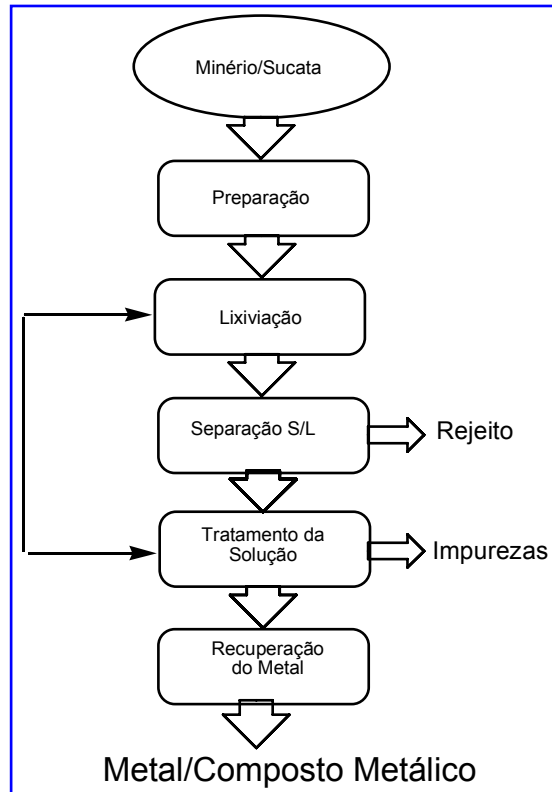


Figura 1. Principais etapas do processo hidrometalúrgico.



Figura 2. Lixiviação em tanque

Sintetizar novos extratantes, capazes de recuperar uma série de elementos minerais é um importante passo para a auto-suficiência do país em relação aos processos de extração por solvente.

Preparar extratantes para cobre, níquel, molibdênio, germânio, paládio, gálio, zinco e terras raras é o intuito desse trabalho. O interesse por gálio tem crescido muito ultimamente, devido às suas propriedades optoeletrônicas, que, em algumas aplicações, substitui com vantagens o silício, já que o arseneto de gálio é cinco

vezes mais rápido do que o silício, no que se refere à propriedade de emitir ou detectar luz (Mothé & Milfont, 1994).

Minerais ricos em gálio são raros, conseqüentemente é quase sempre recuperado industrialmente como subproduto do processamento da bauxita. Assim como o cádmio que se encontra associado ao sulfureto de zinco.

Outras associações:

•Cobalto-Níquel

•Nióbio-Tantalo

•Plutônio-Urânio

•Escândio-Urânio

Uma substância orgânica atuará como extratante se possuir as seguintes propriedades:

•Eficiência em termos de seletividade para o metal e velocidade de transferência de fase;

•Baixa solubilidade em água, tanto na forma livre como na forma complexada;

•Estabilidade na fase orgânica;

•Fácil recuperação do metal de interesse

Na formação de complexos de coordenação existem diversos fatores que influenciam a eficiência da reação, conforme a teoria de Lewis para reações ácido-base (Chagas, 2000), dentre os quais podemos destacar a densidade de carga negativa no sítio da molécula que ataca o metal,. As hidroximas aromáticas são um exemplo de compostos que podem agir como extratantes de metais a partir da formação de um complexo organometálico (Somasundaran, 1987). Na salicilaldoxima, este efeito é aumentado devido a uma concentração de carga na região entre a hidroxila fenólica e o nitrogênio, conforme ilustra a Figura 3.

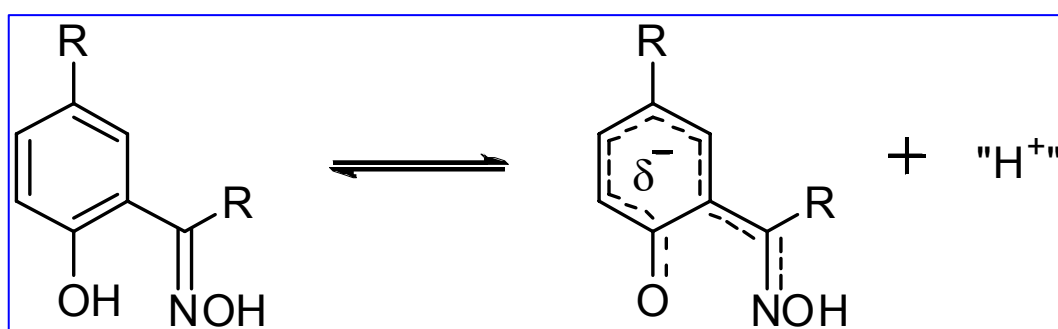


Figura 3. Salicilaldoxima

Dependendo dos substituintes (representados na Figura 1 por R e R'), esta propensão à formação de complexos pode ser maximizada. A rota sintética desenvolvida é curta, rápida e os reagentes são de baixo custo.

A síntese da salicilaldoxima substituída consiste em três etapas. A primeira etapa consiste na alquilação da hidroquinona, o que é feito usando etanol como solvente, brometo de octila como agente alquilante, sob agitação e aquecimento. A etapa intermediária consiste na formilação do material já monoalquilado, usando o método de Reimer Tiemann. A terceira e última etapa consiste na transformação da carbonila aldeídica em oxíma usando cloridrato de hidroxilamina em meio básico.

Diferentes moléculas podem ser obtidas, mudando o tamanho da cadeia hidrofóbica a partir do haleto de alquila, ou ainda mudando a posição desta cadeia, alterando-se o material de partida, por exemplo usando hidroquinona (1-4 benzenodiol) ou o resorcionol (1-3 benzenodiol).

O processo desenvolvido para a síntese de salicilaldoximas é viável sob o ponto de vista econômico, por se tratar de reações simples e envolver reagentes e solventes de baixo custo.

A partir de pesquisa no aplicativo *Science finder* e em outra fontes; fundamentamos e estruturamos esse projeto de acordo com a rota proposta a seguir.

## 2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é desenvolver a síntese de derivados de salicilaldoximas a partir do fenol e de seus derivados, com um estudo criterioso das condições reacionais de cada etapa, buscando a eliminação ou redução de resíduos químicos

## 3. Metodologia

A metodologia deste trabalho de síntese pode ser resumida no seguinte fluxograma das reações abaixo:

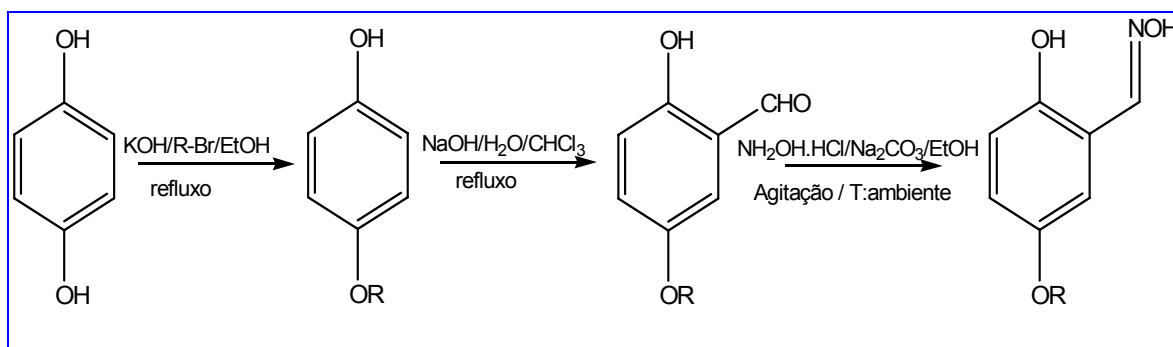


Figura 4. Rota sintética para obtenção da salicilaldoxima substituída.

### 1º etapa – Alquilação da hidroquinona

Primeira etapa da rota sintética é a monoalquilação da hidroquinona, que ocorre sob refluxo pelo tempo de 14 horas com o agente alquilante brometo de octila, em meio básico e etanol como solvente.

A síntese do brometo de octila foi realizada seguindo a metodologia do organic syntheses em que a mistura de ácido bromídrico, ácido sulfúrico e octanol foi refluxada por 6 horas, e depois isolado o brometo de octila.

100 mmol de hidroquinona e 200 mmol de hidróxido de potássio é solubilizado em 200 mL de etanol e refluxado por 14 horas, depois de atingir a temperatura ambiente, essa mistura é acidificada com 500 ml de HCl 1 M, e o material é extraído com clorofórmio, a fase orgânica é seca com agente secante e o solvente removido no rota-evaporador, sendo o solvente recuperado e reutilizado. (Jun, 2006)

Rendimento : 68%

### **2º etapa – Formilação do 4-octiloxi-fenol**

A segunda etapa corresponde a uma reação de formilação, seguindo a metodologia de Reimer-Tiemann, essa etapa ocorre sob refluxo em meio básico com o gotejamento de clorofórmio.

30 mmol de hidróxido de sódio é solubilizado em 50 ml de água, daí adiciona-se 9 mmol de 4 octiloxi-fenol e inicia-se o aquecimento, quando começar o refluxo, adiciona-se 60 mmol de clorofórmio, e mantém-se o refluxo por mais 8 horas. Posteriormente após a reação atingir a temperatura ambiente, acidifica-se fortemente e se extrai com éter, a fase orgânica é seca com sulfato de magnésio e o solvente é evaporado no rota-evaporador, e posteriormente recuperado e reutilizado. (Mano, 1987)

### **3º etapa – Obtenção da oxima a partir do 5-octiloxi-salicilaldeído**

Terceira e última etapa na rota sintética, esta com a vantagem de ocorrer à temperatura ambiente.

10 mmol de carbonato de sódio é solubilizado em 30 ml de etanol junto com 10 ml de 5-octiloxi-salicilaldeído, agitação continua por 8 horas, evapora-se parte do etanol, adiciona-se água gelada, a 5-octiloxi-salicilaldoxima se precipita, e filtra-se.

## **4. Resultados e discussão**

Após cada experimento foi realizada a formação do composto pretendido, e a confirmação do mesmo através de testes como ponto de fusão, cromatografia em camada fina e análises pelos seus respectivos espectros de Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear de Carbono e Hidrogênio. Para purificação do material sintetizado houve necessidade de reações de recristalização e cromatografia clássica em coluna.

## **5. Conclusão**

Após as devidas análises, conclui-se que o projeto de síntese vem cumprindo o objetivo proposto de sintetizar as moléculas requeridas ou o mais próximo possível das mesmas, buscando reações limpas e práticas, de modo a evitar ou eliminar resíduos químicos. A primeira molécula de salicilaldoxima substituída (5-octiloxi-salicilaldoxima) já foi sintetizada e agora entrará na etapa de testes no Centro de Tecnologia Mineral, para verificar sua eficiência como extratante.

## 6. Agradecimentos

Aos professores Angelo da Cunha Pinto e Roberto Coelho pela confiança em mim depositada, ao Doutorando Renato S. Bastos pelo incentivo, aos colegas do laboratório 621 do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, ao Centro de Tecnologia Mineral, e ao CNPQ pelo apoio financeiro.

## 7. Referências bibliográficas

CAMPOS FILHO, M.P. – **Introdução à Metalurgia Extrativa e Siderurgia** – Livros Técnicos e Científicos Editora - 1981, pg 18.

CHAGAS, A.P. O Ensino de Aspectos Históricos e Filosóficos da Química e as Teorias Ácido-Base do Século XX, **Química Nova**, no 23, pp.126-133, 2000.

COUTO, R.O.P. . **Desenvolvimento de processos para obtenção de extratantes orgânicos**. Rio de Janeiro, 1999.Dissertação (Mestrado em Ciências) -Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.p.2-8.

FIAD, E. Otimização Teórica da Capacidade de Complexação com Metais da Salicilaldoxima,

**Jornada de Iniciação Científica CETEM**, 2000.

HABASHI, F., **A textbook of Hydrometallurgy**, Librairie de Presses de l'Université Laval, 1993 pg. 508-530

JUN, L. et al. **J.Mater. Chem.**, 2006, 16, 1431-1438.

LUZ, A. B. **Tratamento de Minérios**. 3º Edição. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. p.10-14.

MANO, ELOISA; SEABRA, AFFONSO; **Práticas de Química Orgânica**, 3a Edição, 1987.

MERVIN, F. & SHRINER R. L. **J. Org. Chem.**, 1957 22, 1320-1322.

MORRISON AND BOYD ; **Química Orgânica**, Edição 8a , 1997.

SOMASUNDARAN, P. and MOUDGIL, B., **Reagents in Mineral Technology**, Marcel Dekker Inc, c.9, pp. 257-327, 1987.

VOGEL, A ; **Química Orgânica - Análise Orgânica Qualitativa- PRÁTICAS** - Volumes I, II, III Ao livro técnico, 1971.