

PAINEL 1

Catálise Ácida Heterogênea pela Resina de Troca Iônica Amberlyst-15: Um Estudo de Reações de Alquilação Tipo Friedel-Crafts em Sistemas Aromáticos

Alexandre de Andrade Ferreira
Bolsista de Inic. Tenc. Industrial, Química, UERJ

Paulo Roberto Nagipe
Orientador, Químico Industrial, D. Sc.

1. INTRODUÇÃO

Um material trocador de íon pode ser definido, em poucas palavras, como uma matriz insolúvel contendo íons que podem ser trocados por íons presentes no meio (1). O uso de trocadores iônicos no lugar de ácidos e bases minerais nas reações de catálise data de 1911 (2).

A tecnologia moderna sobre troca iônica começou em 1935 com os pesquisadores Adams e Holmes (3), os quais descobriram que polímeros orgânicos sintéticos, mais comumente chamados de resinas, são capazes de executar troca de íons.

O uso dessas resinas em reações de catálise apresenta uma série de vantagens, dentre elas, a redução de custos de processo através da eliminação de etapas e equipamentos necessários à remoção das mesmas do meio reacional.

Uma resina que vem sendo largamente utilizada como catalisador numa grande variedade de reações é a Amberlyst-15. Ela é formada pelo copolímero estireno-divinilbenzeno, que suporta grupamentos ácidos sulfônicos (-SO₃H). Além disso, apresenta uma estrutura de porosidade fixa, o que lhe confere uma grande atividade catalítica; atividade essa que também depende da concentração dos prótons daqueles grupamentos ácidos.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é o estudo qualitativo da eficiência da resina Amberlyst-15 como catalisador em diferentes reações de alquilação de Friedel-Crafts. Além disso, o trabalho visa a prestar um maior esclarecimento acerca da alquilação da 8-hidroxiquinolina, de grande interesse para o CETEM na área de processos hidrometalúrgicos.

3. METODOLOGIA

Vale ressaltar que, como a resina Amberlyst-15 é comercializada sob a forma de sal sódico, foi necessário todo um procedimento para que a mesma adquirisse o caráter ácido indispensável a sua atividade catalítica. Posteriormente, a resina foi submetida à secagem, de modo a manter reduzido o teor de água residual. Além disso, foram determinadas propriedades de textura da Amberlyst-15.

Com relação às reações de alquilação, procurou-se adotar um procedimento padrão. Foi utilizado um balão tribulado de 100 ml, onde fluxo de nitrogênio (promoção de atmosfera inerte), termômetro e condensador de refluxo foram conectados. Em cada reação, o balão foi submetido a um banho de aquecimento de água. A temperatura variou de 80 a 90°C, e o tempo de reação foi de aproximadamente 3 h. Além disso, o sistema foi mantido sob constante agitação magnética.

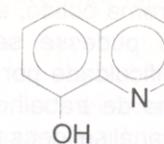
MOLÉCULAS ESTUDADAS



Fenol



Tolueno



8-hidroxiquinolina

Os agentes alquilantes utilizados foram, respectivamente, isopropanol, álcool benzílico e 1-octanol. Em todas as reações, a proporção molar de molécula alquilada para agente alquilante foi de 3:1. Os produtos foram analisados por cromatografia a gás.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na reação do fenol com o isopropanol, a resina, propositadamente, não foi ativada. Ou seja, a mesma foi mantida na forma de sal sódico. A análise cromatográfica nos revelou que praticamente não houve alquilação nessa situação; os picos relativos aos reagentes estavam bem caracterizados em detrimento a qualquer provável produto da reação.

Por outro lado, a alquilação do tolueno pelo álcool benzílico foi bastante pronunciada, haja vista a "floresta" de picos observada nos cromatogramas obtidos; conseqüentemente, houve uma apreciável formação de produtos alquilados. E isso fica melhor evidenciado ao levarmos em conta a diferença obtida entre as duas alíquotas que foram submetidas à cromatografia. Essas alíquotas foram recolhidas em tempos diferentes de reação. A resina, nesse caso, estava na sua forma ácida.

Finalmente, com relação a 8-hidroxiquinolina, não se obteve sucesso na tentativa de alquilação da molécula, mesmo com a resina na sua forma catalítica mais ativa. Não houve a contribuição significativa de nenhum produto alquilado no cromatograma obtido, apesar da variedade de posições onde a alquilação pudesse ser efetivada. Tal fato demonstra uma enorme dificuldade por parte da 8-hidroxiquinolina à alquilação, no sistema de trabalho em questão. Deve-se ressaltar que a base da análise dessa última reação foi o cromatograma do KELEX, um extratante comercial da classe das 7-alkil-8-hidroxiquinolinas.

5. CONCLUSÕES

Uma primeira ressalva a ser feita diz respeito à reduzida atividade catalítica da resina não trocada. Foi claramente observado que a não ativação da Amberlyst-15 compromete muito a sua eficiência, tendo em vista, principalmente, a sua comprovada ação na catálise de reações envolvendo a alquilação de fenol. A concentração dos prótons exerce um papel muito crítico no processo catalítico (4, 5).

A reação do tolueno com o álcool benzílico deixou isso mais claro, explicitando a grande eficiência da resina Amberlyst-15' (na forma ácida) em reações de alquilação tipo Friedel-Crafts de compostos aromáticos, evidenciada também em estudos anteriores (6-8). Nessa reação, entretanto, ainda se faz necessário uma otimização das condições experimentais de modo a promover uma maior seletividade a determinados produtos alquilados e possível separação dos mesmos; não houve essa preocupação devido ao caráter exclusivamente comprobatório da eficiência da resina que a reação apresentou.

Contudo, a eficiência na promoção da alquilação de compostos aromáticos por parte da resina não ficou explícita no caso da reação com a 8-hidroxiquinolina. Tudo leva a crer que a acidez da resina está prejudicando a alquilação do composto na medida em que promove a imediata protonação do nitrogênio

presente na estrutura do mesmo. E isso desativa, e muito, o anel para qualquer substituição aromática. Um outro problema sério é a limitação de temperatura, já que a resina não apresenta uma grande estabilidade térmica; suporta, em geral, até 100°C.

Pode-se supor uma reação onde haja, primeiramente, uma proteção ao nitrogênio da 8-hidroxiquinolina; isso pode envolver, inclusive, rearranjos na molécula envolvendo o átomo em questão. Com relação a limitação de temperatura, a dificuldade poderia ser equacionada trabalhando-se com uma pressão que proporcionasse uma maior interação entre os reagentes bem como entre esses e a resina.

AGRADECIMENTOS

Ao RHAEC/CNPq pelo apoio financeiro a esta pesquisa; à bolsista Luciana de Oliveira Rodrigues, pelo tratamento da resina; ao Instituto de Química da UFRJ, pelo cromatógrafo a gás; e à professora Elizabeth Roditi Lachter (IQ / UFRJ), pela proveitosa orientação.

BIBLIOGRAFIA

1. CHAKRABARTI, A., SHARMA, M.M. Cationic Ion Exchange Resins as Catalyst. *Reactive Polymers*, v. 20, p. 1-45, 1993.
2. TACKE, B., SÜCHTING, H. *Landwirtsch Jahrb.*, 41, 717, 1911; cf. W. Neir, Ion Exchangers as Catalysts, in K. Dorfner (Ed.), *Ion Exchangers*, Walter de Gruyter, Berlin, 1991.
3. ADAMS, B.A., HOLMES, E.L. *J. Soc. Chem. Ind.*, v. 54, n. 1, 1935, *British Patents*, 450, 308-309, 1936.
4. CHAUDHURI, B., SHARMA, M.M. Alkylation of Phenol with α -Methylstyrene, Propylene, Butene, Isoamylene, 1-Octene, and Diisobutylene: Heterogeneous vs Homogeneous Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 30, p. 227-231, julho 1990.
5. CAMPBELL, C.B., ONOPCHENKO, A., SANTILLI, D.S. Alkylation of Phenol by 1-Dodecene and 1-Decanol. A Literature Correction. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 63, p. 3665-3669, dezembro 1990.
6. SANTOS, J.A., LACHTER, E.R. Alquilação do Benzeno e do Tolueno com Álcool isopropílico catalisada por resinas trocadoras de cátions. In: XVI JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 16/ JORNADA DE INICIAÇÃO ARTÍSTICA E CULTURAL, 6, UFRJ.
7. SANTOS, J.A., LACHTER, E.R., TABAK, D. Síntese do Cumeno : alquilação de Benzeno com Isopropanol catalisada por resinas trocadoras de cátions. In: XXXIV CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 34, 1994. Porto Alegre.
8. SILVA, M.S. et al. Benzylation of Benzene, Toluene and Anisole with Benzyl alcohol catalyzed by cation-exchange resins. *Reactive Polymers*, 1995.

PAINEL 2

Estudo Preliminar da Estrutura de Compostos de Gálio, Alumínio e Sódio com Núcleos Quinolínicos

André Silva Pimentel

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

Paulo Roberto Nagipe

Orientador, Químico. Ds.C.

1. INTRODUÇÃO

O gálio é um elemento químico muito importante na indústria opto-eletrônica. Ele pode ser obtido como sub-produto do processamento da bauxita pelo processo Bayer (1). Esse processo é usado na extração da alumina (Al_2O_3) a partir da bauxita e envolve uma lixiviação cáustica do mineral à temperatura e pressão elevadas, seguida pela separação da solução resultante de aluminato de sódio e precipitação seletiva do alumínio sob a forma de alumina hidratada. O liquor Bayer é uma mistura de aluminato de sódio, galato de sódio e hidróxido de sódio. A extração do gálio é feita usando-se compostos quinolínicos, mostrados na Figura 1, alquilados na posição 7 que agem como ligantes. Na figura 1, R = H para 8-hidroxiquinolina e NO_2 para 5-nitro-8-hidroxiquinolina, e R' = grupo alquila para 7-alquil-5nitro-8-hidroxiquinolina ou 7-alquil-8-hidroxiquinolina, e H para 8-hidroxiquinolina ou 5-nitro-8-hidroxi quinolina.

A simulação computacional desse processo é importante e precisa-se de vários parâmetros estruturais dos compostos de