

de quartzo. Esses botrióides têm dimensões em torno de 5-10 micra (Figura 1).

A análise granulométrica não acusa concentração de alguma fase mineral em qualquer granulometria.

### 3. CONCLUSÕES

A caracterização mineralógica deste minério indica que, para ensaios de beneficiamento:

- não ocorre concentração de monazita em determinada faixa granulométrica até 400# (37micra) e
- devido às dimensões muito reduzidas dos botrióides de monazita e ao seu caráter disseminado na matriz de quartzo, sua liberação está restrita a partículas muito finas.

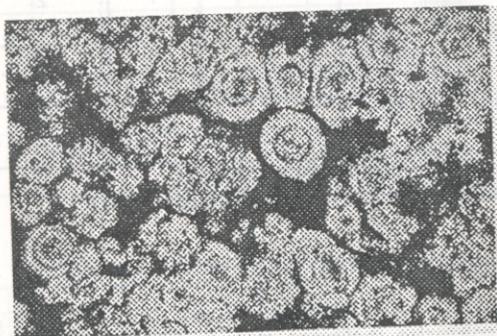


Figura 1 - Imagem de microscópio eletrônico de varredura (MEV, backscattered electrons image), mostrando monazita (clara) na matriz de quartzo (escuro).

# PAINEL 15

## *Estudo do Processo de Obtenção das 7- Alquil/Alquenil-8- Hidroxiquinolinas*

**Marilza Batista Corrêa**

Bolsista de Inic. Científica, Química  
Industrial, UFF

**Florinda Nascimento Cersósimo**

Orientadora, Química Industrial, M.Sc.

### 1. INTRODUÇÃO

A 8-hidroxiquinolina e seus derivados alquilados possuem uma infinidade de aplicações dentro da área da química. Essa classe de substâncias, utilizada como extratante orgânico de uma série de elementos, é conhecida 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 tais insumos orgânicos ocupem lugar de destaque como complexantes em química analítica, e como extratantes em processos de recuperação e purificação de metais a partir de suas principais fontes (jazidas minerais, efluentes, rejeitos industriais etc.).

## 2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo o estudo para obtenção das 7-alquil/alquenil-8-hidroxiquinolinas, visando sua aplicação nas áreas de hidrometalurgia e química analítica.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Preparação da Quinolina.

A quinolina foi preparada através da metodologia clássica de Skraup, obtendo-se um rendimento na faixa de 84-91% (1-3). O produto foi analisado por espectroscopia de infravermelho, e os dados comparados com os da literatura, apresentando as seguintes bandas características:

- deformação axial C-H alifáticos (3055 - 3000 $\text{cm}^{-1}$ );
- deformações axiais C-C e C-N do anel aromático (1619-1431 $\text{cm}^{-1}$ );
- deformações angulares C-H fora do plano (759 - 628 $\text{cm}^{-1}$ ).

### 3.2 Preparação do ácido 8-quinolino sulfônico.

Este intermediário da síntese foi preparado pela sulfonação da quinolina com óleo 40% (3,4). A reação é simples, de alto rendimento (81%), sendo o produto isolado do meio reacional por simples filtração. Nessa reação não se verifica mistura de produtos, uma vez que a posição 8 do anel se encontra mais ativada para substituição eletrofílica.

O produto foi caracterizado por infravermelho, apresentando as seguintes bandas características:

- deformação axial do C-H aromático (3103 - 3000 $\text{cm}^{-1}$ );

- deformações axiais do anel para as ligações C-C e C-N (1624 - 1542 $\text{cm}^{-1}$ );
- deformação assimétrica da ligação S-O (1396 1230 $\text{cm}^{-1}$ );
- deformação axial simétrica da ligação S=O (1188 $\text{cm}^{-1}$ ) e
- deformação angular fora do plano da ligação C-H (766-613  $\text{cm}^{-1}$ )

### 3.3 Preparação da 8-hidroxiquinolina (fusão alcalina).

Esta etapa consiste na fusão do ácido 8-quinolino sulfônico com NaOH a 300 °C. Em seguida, a mistura reacional é digerida com solução ácida por uma hora e posteriormente neutralizada. A mistura reacional é então destilada por arraste a vapor obtendo-se assim o produto (3,5), que foi analisado por:

- cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR), onde observou-se a formação de um único produto, sendo caracterizado por técnica de coinjeção com padrão e
- espectroscopia de infravermelho, tendo apresentado total concordância com o espectro da literatura.

### 3.4 Alquilação da 8-hidroxiquinolina.

A última etapa da síntese consiste na alquilação da 8-hidroxiquinolina, onde três métodos foram estudados:

3.4.1 Por catálise ácida heterogênea, utilizando resina de troca iônica - AMBERLYST 15.

O método utilizado consiste na adaptação, para bases aromáticas nitrogenadas, do procedimento da Hass & Rohn Company para fenóis (6). O produto obtido foi analisado por espectroscopia de infravermelho, apresentando o mesmo perfil do espectro do obtido para o extratante comercial KELEX 100, onde a banda de maior

interesse refere-se a deformação axial C-H alifático (3000 - 2900 $\text{cm}^{-1}$ ).

Esta etapa de alquilação utiliza reagentes de alto custo, como a resina AMBERLYST 15 e a  $\alpha$ -olefina. Entretanto, a resina pode ser utilizada até a perda total de sua atividade, podendo ser efetuada sua recuperação através de um processo simples. As olefinas podem ser obtidas a partir de óleos vegetais de grande abundância e baixo custo comercial.

3.4.2 Por adição nucleofílica de radicais alquila gerados por descarboxilação oxidativa de ácidos por sais de prata (7)

A reação consiste na geração de radicais por descarboxilação oxidativa por prata (II), gerada *in situ*, por adição de persulfato de amônio, e posterior substituição nucleofílica radicalar ao núcleo quinolinico. O sistema foi primeiramente testado com ácido butírico e quinolina, obtendo-se resultados na faixa de 96%. O produto foi analisado por espectroscopia de Infravermelho e CGAR, apresentando resultados condizentes com o esperado. Os ácidos carboxílicos a serem utilizados podem ser de fontes naturais, tais como óleos vegetais, o que viabiliza o processo em termos de custo.

3.4.3 Substituição de radicais alquilas nucleofílicos nas bases nitrogenadas.

Estes radicais são gerados a partir da oxidação do hidroperóxido pelo  $\text{Fe}^{+2}$ . Testes preliminares com quinolina e metil-isobutilcetona não foram comparativamente bons em relação aos demais, uma vez que uma mistura intratável residual foi observada, o que dificulta a purificação do produto. Entretanto, é possível efetuar mudanças no procedimento que minimizem esse problema, tais como a mudança do solvente e mudança da estequiometria da reação.

O produto obtido teve um rendimento de 70%, e apresentou espectro de infravermelho com um perfil que seria o esperado.

Esse método tem sua aplicação restrita, devido ao alto custo das cetonas e sua periculosidade no manuseio de peróxido de hidrogênio.

#### 4. CONCLUSÃO

Podemos no momento avaliar que:

- a) a obtenção de 8-hidroxiquinolina tem um rendimento bom, e a partir de matérias-primas simples e de baixo custo, é possível obter um produto de alto valor de mercado;
- b) na etapa de alquilação, a utilização de resina AMBERLYST 15 demonstrou ser um método promissor para sistemas heterocíclicos, uma vez que a reação é limpa e com o mínimo de produtos indesejáveis e
- c) o método utilizando ácidos carboxílicos tem a vantagem de ter bons rendimentos e emprega como fonte desses ácidos, matérias-primas como óleos vegetais e margarinas. Os produtos obtidos podem ser uma alternativa nacional para substituir os extratantes importados, atualmente utilizados (KELEX) nos estudos desenvolvidos para recuperação de metais de alto valor agregado e nos processos de beneficiamento de minérios.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MANSKE, R.H.F. et alii. The Skraup synthesis of quinolines *Organic React.*, v. 7, n. 59 - 98, 1953.
2. CLARKE, H.T. et alii. Quinoline. *Organic Syntesis*, p. 1478 -482, 1941.
3. RANGHEKAR, D.W. et alii. Technical preparation of 8-hidroxy-quinoline. *Indian Journal of Technology*, v. 13, n. 10 p. 460 - 461, 1975.

4. IVONE, A. et alii. On synthesis of 8-hidroxiquinoline. *Bull. Chem. Soc. Japan*, v. 27, p. 430 - 432, 1954.
5. YASNITSKII, B. G. et alii, *Khim Farm. Zh*, v. 10, n. 8, p. 80-84, 1976.
6. HAAS & ROHN COMPANY. Tech. Bull. *Fluid Process Chemicals*. 1978
7. MINISCI, F. et al., *Tetrahedron*, v. 27, p. 2575-79, 1971
8. MINISCI, F. et al. *Tetrahedron*, v. 26, p. 4083-91, 1970

# PAINEL

# 16

## Beneficiamento de Caulim

### DESTAQUE

**Eduardo A. de Carvalho**  
Bolsista de Inic. Científica, Eng.  
Metalúrgica, UFRJ

**Antônio Marciano Neto**  
Orientador, Eng<sup>o</sup>. de Minas, M.Sc.

### 1. INTRODUÇÃO

O caulim é um mineral industrial composto principalmente do seguinte grupo de minerais: caulinita, dickita, nacrita e haloisita.(3) Além destes, encontra-se uma grande variedade de impurezas, tais como: quartzo, muscovita, biotita, ilmenita, feldspatos e traços de zircônio, turmalina e grafite. Estas impurezas podem representar mais de 15 % do caulim bruto.(2)

A caulinita, principal componente do caulim, pode ser encontrada em 2 intervalos granulométricos: