

OBTENÇÃO DE EXTRATANTE A PARTIR DO CARDANOL HIDROGENADO

João Botelho M. da Cunha

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química,UFRJ

Roberto Ottoni Portela Couto

Orientador, Químico Industrial, M. Sc.

Peter Rudolf Seidl

Co-orientador, Químico Industrial, Phd

RESUMO

Este projeto baseia-se no desenvolvimento de rota sintética visando a obtenção de extratante para metais, cujo princípio ativo é uma oxima de alto peso molecular.

A matéria prima é o líquido da Casca da Castanha do Cajú (L.C.C.), única fonte vegetal conhecida de fenóis insaturados.

O cardanol (315% em peso do L.C.C.) tem sua concentração elevada para aproximadamente 85%, através da descarboxilação do ácido anacárdico (70-77% em peso do L.C.C.). A

destilação fracionada à vácuo do L.C.C. enriquecido em cardanol, produz o cardanol técnico, submetido a hidrogenação catalítica com C/Pd 10%.

O cardanol hidrogenado reage com clorofórmio e solução de soda cáustica aquosa, segundo a reação clássica de Reimer Tiemann e transforma-se no salicilaldeído correspondente. Este salicilaldeído, por sua vez, reage com cloridrato de hidroxilamina e produz a oxima desejada.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil ocupa uma posição de destaque em termos de reservas e produção de certos metais. Porém essa posição vem sendo ameaçada com o passar do tempo. Isso se deve ao surgimento dos chamados "Novos Materiais", causado pela nítida tendência de países industrializados de procurar meios de diminuir a sua vulnerabilidade a elementos importados.

Como tradicional exportador de produtos de pequeno valor agregado, o Brasil terá reduzida a sua participação no comércio de materiais a menos que

consiga acompanhar as tendências mundiais e aproveitar suas vantagens naturais.

Este projeto foi desenvolvido com a finalidade de identificar elementos cujas aplicações tendem a crescer e desenvolver métodos adequados para obtê-los com a pureza desejada, a partir de minérios existentes no país. Sintetizar novos extratantes, capazes de recuperar uma série de elementos, é um importante passo para a auto-suficiência do país.

Muitas classes de substâncias orgânicas comportam-se como excelentes complexantes de metais, sendo usados como extratantes na extração líquido-líquido. Porém elas tornam-se solúveis ao complexarem com o metal, mesmo não o sendo em sua forma livre. A oxima, devido ao seu radical alquila, é uma molécula extremamente hidrofóbica e ao se complexar com o metal, o retira da camada aquosa e o trás para a camada orgânica (1).

2. HISTÓRICO

De dezembro de 1995 à dezembro de 1998, foi desenvolvido a rota tecnológica para obtenção de oximas a partir do cardanol, sem a preocupação de saturar as olefinas da cadeia lateral. Obteve-se como produto final uma mistura de quatro oximas, cada uma correspondente ao radical alifático e três radicais olefinicos.

A partir de janeiro de 1999 até o presente momento, baseando-se na mesma rota tecnológica, foi produzida uma oxima hidrogenando-se o cardanol e obtendo-se assim, uma única molécula como produto.

3. OBJETIVOS

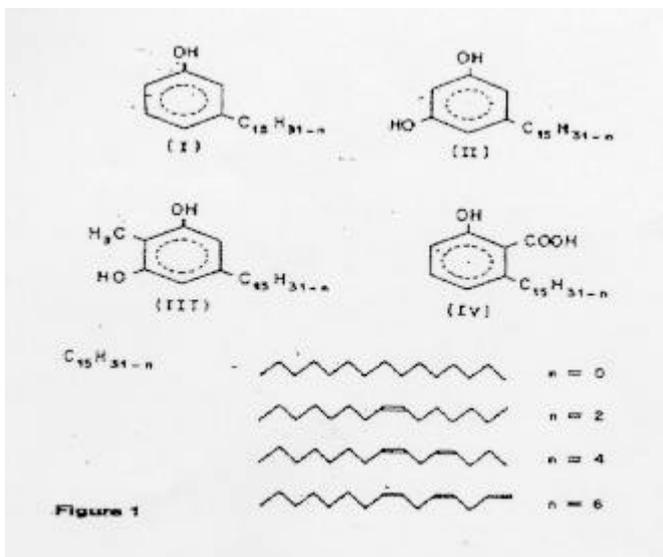
A partir do cardanol hidrogenado extraído por meio de destilação do líquido da casca da castanha do cajú, desenvolver composto orgânico da classe das oximas que tenha atuação satisfatória como extratantes para tecnologia mineral.

Desenvolver o processo de hidrogenação do cardanol, saturando-se totalmente as olefinas presentes na cadeia hidrocarbônica lateral.

Confirmar na prática, o requerimento contido na solicitação de privilégio de Patente de Invenção número 9800783, de 27/02/1998, que já contempla esta rota tecnológica.

4. MATÉRIA PRIMA

A matéria prima utilizada neste processo é o líquido da casca da castanha do caju (L.C.C.) . O L.C.C. é um subproduto do processamento da castanha de caju e, portanto, sua aquisição é muito viável no Brasil, segundo produtor mundial.



Onde, I- Cardanol ; II- Cardol ; III- Metilcardol ; IV- Ácido Anacárdico.

Figura 1: Componentes fenólicos do L.C.C.

A composição química do L.C.C., é bastante diversificada. Contudo, somente o cardanol é efetivamente utilizado nas reações do processo. O cardanol constitui-se de um fenol alquilado, que apesar de estar presente em pequena

quantidade no L.C.C., tem sua concentração aumentada através da descarboxilação do ácido anacárdico (70-77 % em peso)(2). Por aquecimento entre 180- 200 °C, o ácido anacárdico é transformado em cardanol, que passa a representar aproximadamente 85% em peso da composição do L.C.C., conforme mostrado a seguir:

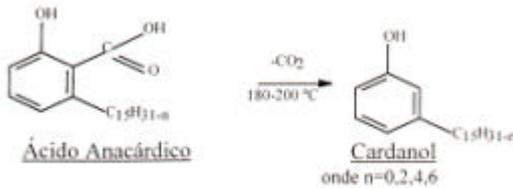
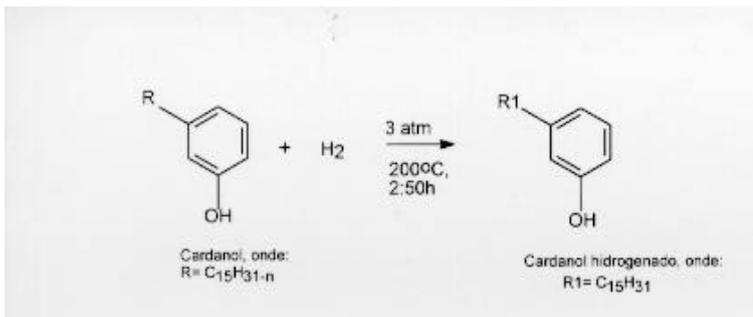


Figura 2: Descarboxilação do ácido anacárdico

5. HIDROGENAÇÃO DO CARDANOL

Nesta fase ocorre a saturação das olefinas das cadeias hidrocarbônicas laterais do cardanol , como pode ser visto a seguir

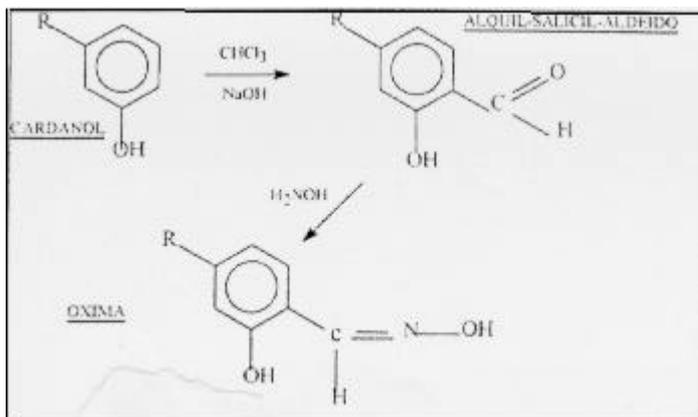


n = 0, 2, 4, 6.

Figura 3: Obtenção do cardanol hidrogenado

6. REAÇÕES ENVOLVIDAS

A rota sintética para a obtenção da oxima envolve duas etapas: a primeira é a reação de Reimer- Tiemann, na qual sintetiza-se um alquilsalicilaldeído a partir do cardanol hidrogenado e a segunda conduz a formação da oxima, como mostra a figura abaixo:

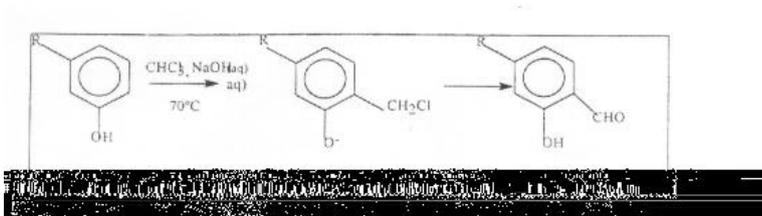


Onde, $\text{R} = \text{C}_{15}\text{H}_{31}$

Figura 4: Obtenção da oxima a partir do cardanol hidrogenado

6.1 Reação de Reimer - Tiemann)

Nesta etapa ocorre a substituição eletrofílica do anel altamente reativo, onde o eletrólito é gerado a partir da reação do clorofórmio com NaOH (3):

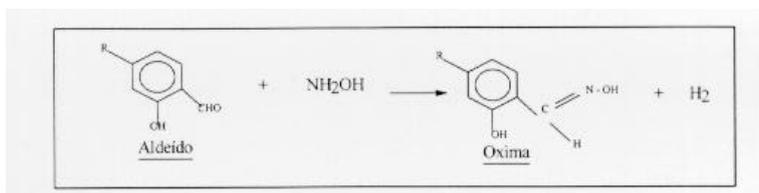


Onde R = C₁₅H₃₁

Figura 5: Reação de Reimer Tiemann

6.2. Reação de Oximação

Nesta segunda etapa o alquilsalicilaldeído obtido na reação anterior reage com hidroxilamina, ocorrendo a condensação desta ao anel aromático, formando - se assim a alquilsalicilaldoxima, a oxima de interesse, como mostrado a seguir:



Onde R = C₁₅H₃₁

Figura 6: Reação de oximação

7. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

7.1. Destilação à vácuo

Foram colocados 200ml do L.C.C. em um balão de destilação de 1000ml. No mesmo balão foram adicionados grãos de sílica para evitar ebulição tumultuosa. O vácuo foi totalmente aberto e o aquecimento da manta aumentado gradativamente, até que começasse a descarboxilação. Após a completa eliminação dos vapores de CO₂ por vaporização, iniciou-se a

destilação da primeira fração do L.C.C. (entre 180 e 200°C). Esta primeira fração foi descartada e a destilação foi reiniciada. O cardanol técnico (um líquido viscoso de coloração amarelada) destilou entre 230 e 250°C.

Para certificar-se da pureza do destilado realizou-se a determinação do índice de refração do mesmo, obtendo-se o valor de 1.5073, comparado com a literatura (4).

7.2. Hidrogenação do cardanol

Foram colocados em um reator de Parr, 150ml de cardanol e 2,32g de catalisador C/Pd 10%. Durante o processo de hidrogenação que durou cerca de 2h e 50 minutos, o cardanol foi submetido a uma temperatura de 200°C e a uma pressão de 3 atmosferas (44 psi). A velocidade do reator foi de 800 rpm nas primeiras duas horas de reação e entre 800-1200rpm até seu final.

O cardanol hidrogenado é um líquido viscoso quando aquecido. À temperatura ambiente, torna-se sólido, com aspecto de cera, e cor marrom clara.

7.3. Filtração do cardanol hidrogenado

Após a hidrogenação, o cardanol foi submetido a uma filtração à vácuo, com o objetivo de separar o catalisador. Foi utilizado um funil de Buchner acoplado a um Kitasato e papel de filtro Whatman, número 42, sobre o qual foi preparada uma camada de terra diatomácea (diatomita), usada como auxiliar de filtração.

7.4. Reação de Reimer-Tiemann

7.4.1. Montagem da aparelhagem:

Sobre uma placa de aquecimento, colocou-se uma cuba de vidro pyrex contendo óleo vegetal. Um balão tritubulado e um termômetro foram imersos neste banho, sendo o balão seguro por uma garra, alocada em sua saída central. Nesta mesma saída, colocou-se o selo mecânico, ao qual foi acoplado o eixo giratório de um agitador. À saída esquerda do balão foi introduzido um funil de adição, à saída direita, um condensador de refluxo.

7.4.2. Procedimento prático

Ao balão adicionou-se 16,875g de clorofórmio (141,314 mmoles), 25 g de cardanol hidrogenado (82,021 mmoles) e 20 ml de álcool etílico como solvente. No funil de adição foram colocados 75 ml de solução de NaOH 4,6N.

O aquecimento foi iniciado, e uma vez atingida a temperatura de 70°C, começou a agitação de 850 rpm e a adição da solução de NaOH (gota a gota). Ao término desta, (1h e 20 min após o início) , o sistema foi deixado em refluxo, com a mesma agitação, e com a temperatura numa faixa de 65 a 75°C (no banho), durante 6h e 30min. Ao final foram introduzidos, 3,56ml de ácido clorídrico P.A no meio reacional, com o objetivo de neutralizá-lo e possibilitar uma boa separação de fases. A fase aquosa foi descartada e a fase orgânica seguiu para segunda etapa do processo.

O peso do aldeído obtido foi de 23,67g e o rendimento teórico foi de 86,8%.

7.5. Reação de Oximação

7.5.1. Montagem da aparelhagem

A aparelhagem utilizada foi bastante semelhante a da primeira etapa. A única diferença entre as duas, foi o fato de que na saída esquerda do balão, o funil de adição foi substituído por um termômetro com adaptação esmerilhada.

Ao balão adicionou-se toda a fase orgânica obtida na primeira etapa e uma solução de cloridrato de hidroxilamina, preparada com solubilização de 6,60g (199,99 mmoles) deste reagente em aproximadamente 26,5ml de água deionizada. Foi iniciado o aquecimento e quando a temperatura atingiu 65°C, foi ligado o agitador mecânico, tendo sido deixado o sistema nesta temperatura por 3:40h. Ao término deste tempo, a mistura reacional foi transferida para um funil de decantação onde procedeu-se a separação de fases. A fase aquosa foi descartada e a fase orgânica foi reservada para caracterização (5).

8. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

Os produtos obtidos durante toda rota sintética (cardanol hidrogenado, aldeído e oxima ,respectivamente) foram caracterizados por espectroscopia na região do infra-vermelho (FTIR) e por análise elementar.O resultado da caracterização por FTIR dos produtos de cada etapa são mostrados a seguir:

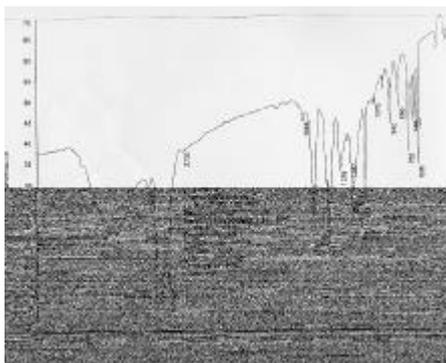


Figura 7: Espectro de infra vermelho- cardanol hidrogenado

A região de $2851\text{-}2952\text{ cm}^{-1}$ mostra os picos de absorção à deformação axial de alifáticos característica da ligação C-H, típica dos grupos CH_2 , CH_3 .



Figura 8: Espectro de infra vermelho- produto da reação de Reimer Tiemann

A presença do aldeído pode ser constatada no espectro acima com o aparecimento de um pico de absorção na região de 1656cm^{-1} , característico da deformação axial da ligação $\text{C}=\text{O}$.

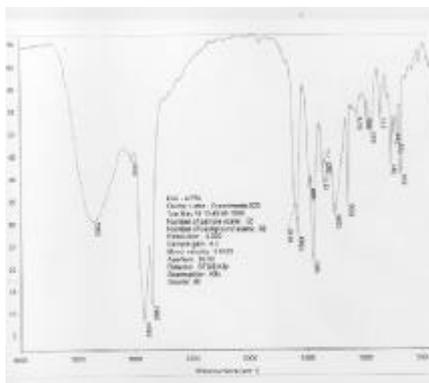


Figura 9: Espectro de infra-vermelho: produto da reação de oximação

A presença da oxima é constatada no espectro acima na região de $1589\text{-}1610\text{cm}^{-1}$, característico da deformação axial da ligação $\text{C}=\text{N}$.

9. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

A oxima obtida a partir do cardanol hidrogenado, mostrou um poder de complexação de $49\text{mg Cu}^{+2}/\text{g}$ de oxima, confirmando a hipótese, segundo a qual, as olefinas saturadas por hidrogenação, conduzem à um extratante com poder de complexação semelhante ao das oximas obtidas à partir do cardanol não hidrogenado.

No futuro imediato, amostras de oxima e de cardanol hidrogenado serão submetidos a determinação de Ressonância Magnética Nuclear de próton e análise elemental para confirmação das estruturas.

10. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pelo apoio representado pela infra-estrutura de laboratório e equipamentos.

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

Ao D.Q.I.- Instituto de Química - UFRJ, pelo apoio prestado com a espectroscopia no infra-vermelho.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1)SEIDL,P.R., **EXTRATANTES ORGÂNICOS PARA TECNOLOGIA MINERAL-PADCT II**, RIO DE JANEIRO: CETEM/CNPQ, JUNHO DE 1997. 18P.(RELATÓRIO A FINEP).
- (2)MOTHÉ, C.G., MILFONT JR., W. DE N., APLICAÇÕES DO L.C.C. (LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA DO CAJU), **REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL**, No.695, JAN/MAR 1994, PÁGS. 15-19.
- (3)MORRISON , R.T., BOYD, R.N.,**ORGANIC CHEMISTRY**, PRENTICE HALL EDITIONS, 6TH EDITION, 1992.
- (4)RESENDE, N.S. DE , **ESTUDO CINÉTICO DA HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO CARDANOL**. ORIENTADOR: MARTIN SCHMAL. RIO DE JANEIRO : UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO/ COPPE, 1985. 129P. DISSERTAÇÃO (MESTRADO EM CIÊNCIAS).
- (5)SANTOS, K.C.R. DOS, **EXTRATANTES ORGÂNICOS PARA TECNOLOGIA MINERAL**, RIO DE JANEIRO: CETEM/CNPQ, NOVEMBRO DE 1998. 10P.(RELATÓRIO DE ATIVIDADES).