

BIBLIOGRAFIA

1. VIANA, P. M.; SEIDL, P. R. Hipertexto para Apresentação de Fundamentos Minerai. In Jornada de Iniciação Científica, 3, 1995, Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro: CETEM, 1995.
2. RUSSELL, J. B. General Chemistry. MacGraw-Hill, 1982.
3. GRAY, H. B.; HAIGHT, G. P. JR. Princípios Básicos de Química. Editorial Reverté, S. A., 1975.
4. ALLINGER, N. L. Molecular Mechanics. American Chemical Society, 1992.
5. HOFFMANN and TORRENCE. Chemistry Imagined. Smithsonian, 1993.
6. SANTOS, G. C. Hipertexto & Inteligência Artificial e Suas Aplicações. Rio de Janeiro: Departamento de Ciência da Computação/ UFRJ, 1994. Tese (Projeto Final de Curso).
7. RIBEIRO, A. B. Hiperbase - PC/DOS. Módulo de Navegação. Rio de Janeiro: Departamento de Ciência da Computação/ UFRJ, 1992. Tese (Projeto Final de Curso).
8. SALGADO, A.; SIMÕES, E.; MEIRA, S. Sistemas Hipermídia: Hipertexto e Banco de Dados. Gramado: Departamento de Informática/ UFPE, 1992. Tese (Bolsa de Pesquisa).

PAINEL 24

Propriedades Estruturais de Extratantes

Luiz Claudio Kock Cerqueira
Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFRJ

Peter Rudolf Seidl
Orientador, Químico Industrial, Ph.D.

1. INTRODUÇÃO

A modelagem molecular é uma área da química que procura visualizar as estruturas de determinadas espécies, analisando a posição no espaço dos átomos que as compõe, podendo com isso compreender e prever certas propriedades físicas e químicas dessas moléculas.

Fatores como distâncias de ligação, ângulos de ligação, ângulos de torção, entre outros, podem ser traduzidos como funções que ditam o comportamento da energia interna de moléculas, cujos parâmetros dependem dos átomos que estão ligados. O conjunto de tais informações compõe um determinado campo de forças, que deve adaptar-se a cada situação em particular. De posse de um campo de forças, pode-se moldar uma estrutura, visando minimizar a energia dos diversos tipos de interações entre os átomos que a compõe e analisá-la, relacionando sua estrutura com propriedades que o composto possa ter.

O gálio é um metal cujo interesse na indústria eletro-eletrônica se torna cada vez maior, devido às propriedades de um *chip* de arseneto de gálio, muito mais eficiente que os tradicionais de silício. Um método muito usado na obtenção de gálio é a

extração por solvente. Esse processo envolve transferência de substâncias de uma fase polar para uma apolar. O gálio se encontra solubilizado em uma solução fortemente alcalina (pela adição de NaOH) e é extraído dessa fase por um agente complexante, que também apresenta certa solubilidade nessa fase, porém é mais solúvel na apolar. Sabe-se também que o complexo íon-extratante apresenta tal comportamento.

2. OBJETIVO

Um fator que pode influenciar no processo de extração é a estrutura do complexo íon-extratante. A modelagem molecular visa relacionar a estrutura desse centro com a possibilidade de melhoria do processo, por meio do conhecimento e posterior manipulação dessa estrutura. O objetivo do trabalho centra-se nesse contexto.

3. METODOLOGIA

Alguns agentes quelantes muito utilizados nas operações de extração de metais são os da família dos KELEX (7-alquila-8-hidroxiquinolina, no qual este grupo alquila é uma cadeia apolar grande). Tomou-se como base a hidroxiquinolina, pois o estudo restringe-se ao centro de complexação íon-extratante, não se levando em consideração os efeitos do radical alquila que confere hidrofobicidade ao complexo.

Sabe-se que um dos fatores que influenciam no processo de extração é a forma pela qual o extratante se liga ao íon que se deseja extrair. Através da modelagem molecular é possível simular tal interação. Após escolhido o agente quelante, o mesmo foi simulado, obedecendo-se alguns critérios referentes às condições do meio em que se desenvolve o processo; sendo o pH do liquor de Bayer bastante elevado, o hidrogênio do radical OH da hidroxiquinolina deve ser abstraído da estrutura, ficando o oxigênio com carga negativa. Esse tipo de informação é importante para o modelo aproximar-se mais da realidade. Outro critério que deve ser sempre obedecido é o de balanço de cargas dentro das estruturas, principalmente, se

existe o interesse de relacionar essa estrutura com outra qualquer.

Deve-se observar também que muitos dos dados fornecidos por certas simulações não apresentam uso imediato, ou precisam de dados experimentais para terem sentido físico, o que exige muita cautela durante a realização dos experimentos.

A primeira fase do trabalho visou relacionar as estruturas de diversos complexos, geradas por um *software* comercial contendo os íons Ga^{3+} , Al^{3+} , In^{3+} e Na^+ com a probabilidade desses serem melhor extraídos, se feita uma extração competitiva entre eles com um determinado conjunto extratante/solvente. O *software* CERIOUS (1) da *Molecular Simulations* foi utilizado como ferramenta para realizar os cálculos na simulação tanto dos extratantes como dos complexos.

Os cálculos de mecânica molecular realizados seguiram os parâmetros do campo de forças *dreiding*.

A metodologia de estudo dividiu-se em quatro partes, a saber:

- (a) energia de ligação do complexo que tivesse menor valor, indicaria que ele é mais estável e se formar em preferência aos demais;
- (b) pela comparação direta da estrutura dos complexos simulados, se verifica como as formas pelas quais as diferenças estruturais entre os vários complexos, influenciam tanto na sua formação, quanto no processo de extração;
- (c) verificação das forças eletrostáticas envolvidas na formação do núcleo de complexação, possibilitando verificar com qual dos íons o extratante se liga de forma mais coesa;
- (d) tentar prever mudanças na distribuição de cargas no extratante com a adição de radicais no anel quinolinico.

Até então, não se tinha uma idéia exata das estruturas dos complexos (octaédrica, bi-piramidal ou tetraédrica). Fez-se necessário conduzir uma pesquisa para determinar quais as reais estruturas dos complexos estudados. Um bolsista de iniciação científica do CETEM (2) desenvolveu tal trabalho, determinando que os complexos de Al^{3+} e Ga^{3+} possuem estrutura octaédrica, ligando-se a três moléculas do extratante, e o Na liga-se a somente uma molécula do mesmo. Os resultados conferem com a literatura (3).

Com todas as informações necessárias à construção do complexo, as moléculas do agente quelante foram dispostas ao redor do íon, orientadas de forma que os átomos iguais das garras do extratante formem planos tangentes entre si (Figura 1).

Para fins de posterior comprovação do método foram feitos os estudos também para o In^{3+} , admitindo-se que ele se comporta de forma semelhante ao gálio e ao alumínio, devido às suas semelhanças químicas.

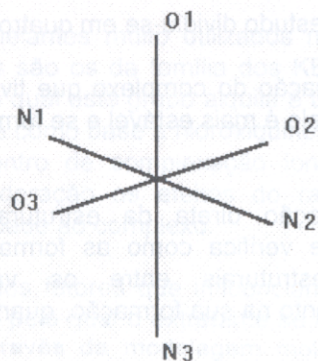


Figura 1 - Os índices de cada átomo representam a qual das três moléculas de extratante cada um pertence.

4. RESULTADOS OBTIDOS

De acordo com o primeiro passo descrito na metodologia, alguns compostos diferiam de valores menores que 1 kcal/mol, o que impossibilitou uma abordagem conclusiva para o problema seguindo esse aspecto, pois tal diferença é muito pequena para justificar diferenças tão expressivas no processo de extração desses elementos (4).

No segundo passo, algumas conclusões puderam ser tiradas. O complexo de hidroxiquinolona com sódio deixa grande parte do íon exposto, o que representa que haveria uma parte do complexo, com forte característica polar, em contato com a solução. Essa particularidade não acontece com os demais complexos, que por serem octaédricos, estão com os íons no interior do complexo, impossibilitando seu contato com a solução alcalina, o que é esperado para o sucesso da operação.

Com a terceira abordagem do caso, pode-se diferenciar os complexos de Ga^{3+} , Al^{3+} e In^{3+} (Tabela 1). As cargas no interior da estrutura são muito mais intensas no complexo de gálio que no de índio e, por último, no de alumínio. As distâncias entre os átomos e as garras do agente quelante não são diferentes o suficiente para inverter o efeito de atração das cargas (Tabela 2).

Tipos de elementos:

átomo 31 = íon metálico (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+});

átomo 7 = oxigênio da primeira molécula de extrator;

átomo 22 = oxigênio da segunda molécula de extrator;

átomo 45 = oxigênio da terceira molécula de extrator;

átomo 8 = nitrogênio da primeira molécula de extrator;

átomo 23 = nitrogênio da segunda molécula de extrator;

átomo 34 = nitrogênio da terceira molécula de extrator.

Tabela 1 - Cargas dos átomos

Complexo de Al ³⁺	Complexo de Ga ³⁺	Complexo de In ³⁺
Al= 1,2012	Ga= 2,3345	In= 1,9672
O7= -0,5132	O7= -0,6163	O7= -0,5556
O22= -0,5573	O22= -0,6534	O22= -0,5937
O45= -0,5005	O45= -0,6046	O45= -0,5581
N8= -0,3116	N8= -0,4361	N8= -0,3594
N23= -0,2574	N23= -0,3781	N23= -0,3246
N34= -0,2030	N34= -0,3297	N34= -0,2846

Tabela 1 - Distâncias (angstrons)

Átomo 1	Átomo 2	Distância (Al ³⁺)	Distância (Ga ³⁺)	Distância (In ³⁺)
O7	31	1,7220	1,8703	2,0481
O22	31	1,7172	1,8618	2,0271
O45	31	1,7163	1,8615	2,0282
N8	31	1,7350	1,8786	2,0451
N23	31	1,7340	1,8679	2,0253
N34	31	1,7360	1,8711	2,0270

Pode-se verificar que, apesar dos valores expressivos, a carga total dos complexos é nula, pois o metal apresenta carga +3 e as hidroxiquinolinas, por estarem em meio básico, carga -1.

Quanto à adição de radicais no anel quinolínico, foram testados os seguintes: NO₂, NH₂, CH₃ e COOH. De todas as posições disponíveis no anel, quando os substituintes foram colocados na posição 3 do anel, houve um aumento da carga do nitrogênio e uma redução da carga do oxigênio.

Nas simulações em que os substituintes NH₂ e CH₃ foram usados, o aumento da carga do nitrogênio foi mais intenso que a redução observada no oxigênio. Com o COOH, o efeito foi menos intenso que nos anteriores; e com o NO₂, o efeito de redução da carga foi mais expressivo que o aumento.

5. CONCLUSÃO

O critério de avaliação que leva em consideração a forma, as cargas e as distâncias de ligação do núcleo de complexação, parece conseguir explicar o fenômeno (3). O complexo que melhor isola o íon metálico, escondendo a carga em seu interior e cujos elementos do centro de complexação apresentem maiores cargas e com distâncias entre eles que não sejam muito grandes, deve ser mais estável que os demais. Considerando-se essa diferença de estabilidade como determinante da capacidade de um determinado extratante de capturar um certo íon, em relação a outros presentes numa mesma solução, torna-se possível prever o resultado de uma extração, uma vez conhecidas as espécies envolvidas no ensaio.

O efeito da presença de substituintes no anel indica que o processo pode ser melhorado, mas faz-se necessária a realização de ensaios laboratoriais para comprovar a teoria e também estabelecer a viabilidade da síntese dos compostos.

BIBLIOGRAFIA

1. MOLECULAR SIMULATIONS, INC, User Manual CERIU Version 3.2 (1994).
2. PIMENTEL, A.S. Estudo Preliminar da Estrutura de Compostos de Gálio, Alumínio e Sódio com Núcleos Quinolínicos. Anais da 3 Jornada Interna do CETEM (1995) - Série de Iniciação Científica.
3. SCHIMIDBAUR, H. et al. of Chem. Sciences, v. 46, n. 7 p. 9011-911 (1991).
4. BORGES, P.P. and MASSON, I.O.C. Solvent Extraction of Gallium with KELEX-100 from Brazilian Weak Sodium Aluminate Solution - Centro de Tecnologia Mineral CETEM (1993).