

PAINEL 18

Modelagem Molecular Aplicada à Química de Extratantes

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

Peter Rudolf Seidl
Orientador, Químico, D.Sc.

1. INTRODUÇÃO

A modelagem molecular é uma técnica que utiliza ferramentas computacionais para visualização de estruturas tridimensionais e que, associada a sofisticados programas de cálculo de minimização de energia interna (MM2) (1-3), permite a manipulação de moléculas com razoável certeza de dimensionamento e disposição espacial.

O presente trabalho visa uma futura otimização do processo de extração de gálio (4) a partir de refugos de alumínio com a aplicação de técnicas de modelagem molecular. No presente estágio, discute-se a competição de íons de alumínio, gálio e índio para a formação de complexos de extração unicamente pela comparação das estruturas octaédricas (dados fornecidos pelo Departamento de Química Analítica e Instrumental, CETEM) com as moléculas dos extratantes.

2. METODOLOGIA

Utilizando-se as técnicas de modelagem molecular, chegou-se à estrutura provável dos extratantes em questão e pôde-se dispô-los no espaço em volta do elemento (íon) a ser extraído, de modo a formar compostos de geometria octaédrica. O *software* CERIUS é ideal para tal trabalho, pois permite fácil manipulação de estruturas no espaço, bem como realização de cálculos de ajuste (minimização) estrutural para moléculas razoavelmente simples, como no caso dos extratantes em uso. De posse de tais estruturas, compararam-se os complexos de alumínio-KELEX, gálio-KELEX e índio-KELEX, de modo que se teve uma visão de qual complexo parecia ter os quelantes, em volta do íon a ser extraído, melhor posicionados para que favorecessem a estrutura octaédrica do composto.

O processo de obtenção/purificação de certos metais é feito por extração líquido-líquido (extração por solvente), no caso, para a extração de gálio. Exemplos de extratantes utilizados para este processo são os KELEX (7-alkuil-8-hidroxiquinolinas), onde este grupo alkila deve ser uma cadeia apolar relativamente extensa, de modo a melhorar a solubilidade do composto na fase orgânica. Para o estudo, utilizou-se o 7-(4-etil-1-metil-8-octil) 8-hidroxiquinolina, conhecido comercialmente como KELEX-100 (Figura 1).

Outras substâncias de uso potencial como quelantes para tais metais, são as quinoxalinas. Por exemplo, a 5, 8-quinoxalinodiol (Figura 2) e seus derivados alkilados, cuja estrutura em muito se assemelha às 7-alkuil-8-hidroxiquinolinas, só que estas possuem dois centros para a complexação de metais. As bis (8-hidroxiquinolinas-7-alkuil) (Figura 3) também são potenciais complexantes para tais metais; a diferença destas para os KELEX é que, como as quinoxalinas, também possuem dois centros para complexação.

Escolheu-se o KELEX-100 devido a sua atual importância, no processo de extração líquido-líquido de gálio. A mistura KELEX-

100/solvente/ácido orgânico utilizada propicia alta seletividade e grande velocidade — utiliza-se o KELEX-100 dissolvido em querosene onde se pode adicionar álcoois de cadeia longa (1-decanol) para melhorar a separação entre as fases orgânica e inorgânica (impedir a formação de uma emulsão na interface), e também ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácido versático-C10), que aumentam a velocidade de transferência de fase do complexo KELEX-Ga da fase inorgânica para a orgânica (5).

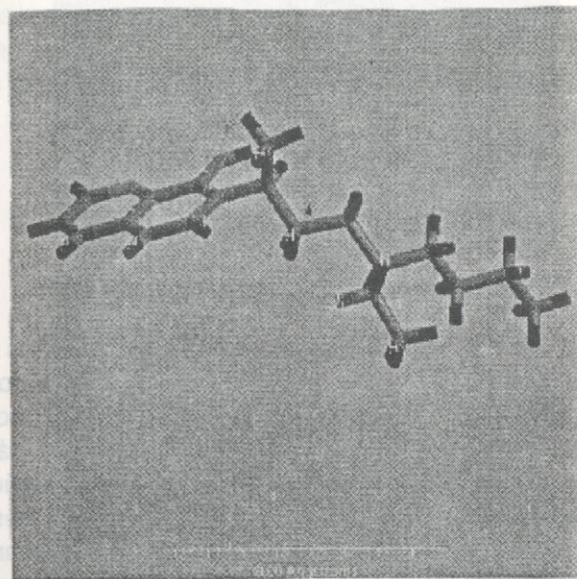


Figura 1- KELEX-100

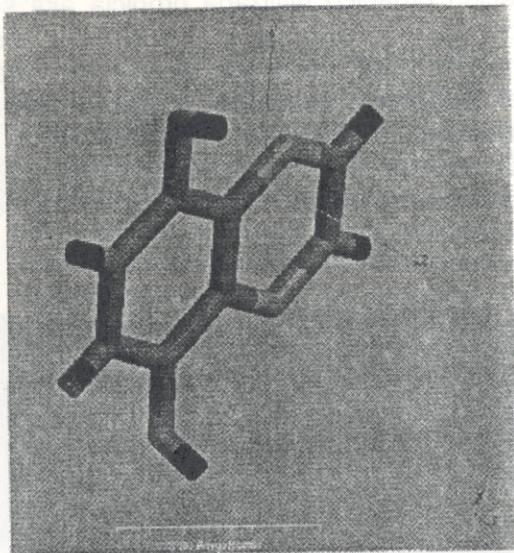


Figura 2 - 5,8 quinoxalinodiol

O *software* CERIUS, adquirido pelo CETEM em meados de março de 1994, foi a ferramenta utilizada para a realização do presente trabalho, uma vez que permite a visualização no espaço tridimensional de estruturas moleculares, bem como cálculos de minimização de energia, de modo a gerar uma disposição espacial dos componentes daquelas de forma o mais realística possível. Foi dispendido um período de quatro semanas, até se alcançar tanto uma razoável base teórica (6, 7) como capacidade operacional (8) que possibilitasse tanto a construção, como a manipulação dos compostos citados.

O trabalho objetiva comparar prováveis estruturas de compostos octaédricos com os íons Ga^{3+} , Al^{3+} e In^{3+} . As moléculas de KELEX-100 devem ser dispostas ao redor dos íons metálicos. Sendo o quelante um derivado da hidroxiquinolina, os átomos que se ligarão ao íon são o oxigênio e o nitrogênio do composto.

Se for considerado um centro de eixos cartesianos X, Y e Z com a origem no centro do íon, o complexo cujos quelantes se dispuserem de modo a melhor orientar as ligações entre seus átomos e o centro do íon nos sentidos $\{(O, Z) \text{ e } (O, -X)\}$, $\{(O, X) \text{ e } (O, -Y)\}$ e $\{(O, Y) \text{ e } (O, -Z)\}$ para formar ângulos retos indicaria uma maior probabilidade da estrutura ocorrer com mais estabilidade. Adotando tal premissa, se consideradas as variações dos ângulos com mudança do íon central, poderia se concluir que metal seria melhor extraído de uma solução como a do processo Bayer, pelo desvio desses ângulos em relação ao teórico ângulo reto, ou seja, o complexo que mais se aproximasse da geometria octaédrica com menores distorções - conseqüentemente mais estável, seria o mais eficiente se considerado o poder de extração no processo.

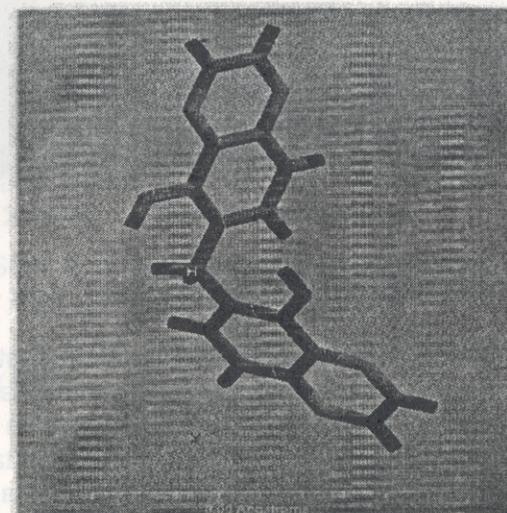


Figura 3 - bis (8-hidroxiquinolina-7-álquil)

3. RESULTADOS OBTIDOS

A Figura 4 permite visualizar como os átomos do quelante se distribuem ao redor do íon no centro do composto, uma comparação dos diferentes raios iônicos.

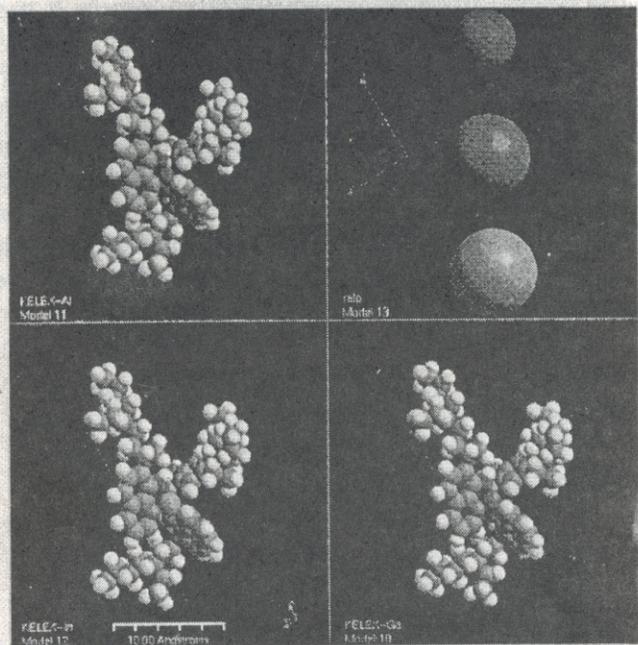


Figura 4- KELEX-Me³⁺

4. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Durante a presente fase da pesquisa, os esforços estão concentrados na determinação da metodologia a ser utilizada no prosseguimento do trabalho. Pelos resultados obtidos com o *software* CERIU, há uma indicação de que as premissas feitas parecem corresponder aos dados reais (o complexo KELEX-Ga é mais estável termodinamicamente que os demais, apesar do complexo de alumínio o ser no que se refere à cinética), visto que, pela análise da geometria dos compostos, o de gálio parece ter suas ligações melhor situadas no sistema de coordenadas citado.

BIBLIOGRAFIA

1. PINTO, P.S.daS. Estudo da solvólise de moléculas policíclicas por mecânica molecular - Tese de Mestrado em Ciências em Química; Instituto Militar de Engenharia IME (1990).
2. PINTO, P.S.daS. Avaliação de Equações Empíricas de Efeitos de Ressonância Magnética Nuclear para Modelos de Moléculas da Família Bis-bisnftalênica; Tese De Doutorado em Ciências em Química, Instituto Militar de Engenharia (1994).
3. VIANA, P.M. Construção, Cálculo e Catalogação de Famílias de Moléculas Covalentes - Pesquisa de Iniciação Científica; Centro de Tecnologia Mineral CETEM.
4. Extratantes Orgânicos para Tecnologia Mineral; projeto PADCT-QEQ 03/91-01, Centro de Tecnologia Mineral CETEM.
5. MIHAYLOV and DISTIN, P.A. Gallium Solvent Extraction in Hidrometalurgia - An Overview; *Hidrometalurgy*, 28 (1992) 13-27 Elsevier Scienc Publishers B.V., Amsterdam.
6. MOLECULAR SIMULATIONS, INC, User Manual CERIU Version 3.2(1994).
7. MORRINSON, R.T. and BOYD, R.N. Organic Chemistry - 4th Edition by Allyn and Bacon, Inc. (1983).
8. RUSSEL, J.B. General Chemistry - Copyright by McGraw-Hill do Brasil (1982).