

AGRADECIMENTOS

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

Ao CNPq/RHAE, pelo suporte financeiro dado a esta pesquisa.

Ao D.Q.O - Instituto de Química - UFRJ, pelo apoio prestado com a espectroscopia no infravermelho.

BIBLIOGRAFIA

1. MOTHÉ, C. G., MILLFONT Jr, W.de N., Aplicações do LCC (Líquido da casca da castanha do caju), Revista de Química Industrial, nº 695, jan/mar, 1994, pags 15 a 19.
2. RESENDE, N.,S., "Estudo Cinético da Hidrogenação Catalítica do Cardanol", Tese de Mestrado, COPPE-UFRJ, 1985
3. MARCH, J., "Advanced Organic Chemistry, reactions, mechanisms and structure, 3rd edition, 1985, pags 805 e 806.
4. SILVERSTEIN, G.C., BASSLR, T.C., MORRIL "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos" Editora Guanabara, 3ª edição, 1979.
5. MORRISON, R.,T., BOYD, R.,N., "Organic Chemistry", Prentice Hall Editions, 6th Edition, 1992.
6. KOLTHOFF, M., SANDELL, E.,B., Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, The Macmillan Company, Third Edition, 1952.
7. FIESER, L.F., FIESER, M., Organic Chemistry Chapman & Hall, Ltd, Third Edition, 1956, págs. 683 - 685.

Estudo da Cinética da Reação de Complexação entre Metais e Extratantes Orgânicos

Luiz Claudio Kock Cerqueira

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFRJ

Júlio César Guedes Correia

Orientador, Químico Industrial, M.Sc.

Peter Rudolf Seidl

Co-orientador, Químico Industrial, Ph.D.

RESUMO

Com métodos empíricos de modelagem molecular, estuda-se a reação de complexação entre íons Al^{3+} , Ga^{3+} e In^{3+} com o extratante hidroxiquinolina. Procura-se relacionar barreiras de energia decorrentes da aproximação das espécies envolvidas com a energia de ativação de cada etapa da reação. Uma vez conhecidos dados experimentais da cinética de separação Ga/Al, esses são comparados com os dados teóricos, de modo a explicar o fenômeno; em seguida, os dados experimentais são extrapolados ao elemento índio para fins de futura constatação laboratorial.

1. INTRODUÇÃO

No decorrer de uma reação química, as espécies envolvidas se aproximam com uma certa velocidade, ocorrendo uma colisão e a formação de um estágio intermediário entre os produtos e os reagentes. - Durante a aproximação das espécies, ocorre um ligeiro aumento na energia do sistema, devido à repulsão de suas nuvens eletrônicas. Essa barreira de energia deve ser vencida para a formação do complexo ativado que resultará na formação dos produtos.

Quanto maior for a barreira de energia durante a aproximação de duas espécies, menos provável será a ocorrência de uma colisão efetiva que leve à formação do complexo ativado e, posteriormente, dos produtos.

A modelagem molecular é uma área da química teórica que possibilita a simulação de estruturas submicroscópicas e suas interações, levando à formação de estruturas maiores e mais complexas, desde macromoléculas a estruturas cristalinas. Com a modelagem molecular também é possível realizar simulações de ensaios físico-químicos de estruturas previamente

geradas, como a determinação de um espectro de raios X e a medição da área ocupada por uma espécie.

A determinação da barreira de energia decorrente da aproximação de duas espécies químicas é um problema que pode ser modelado computacionalmente, quando se possui equipamentos e programas adequados para utilização da modelagem molecular.

Industrialmente, a obtenção de gálio (1), um elemento com crescente aplicação no mercado, desde a indústria eletro-eletrônica a aeroespacial, é feita através da extração por solventes em uma solução descartada do processo de obtenção de alumínio. Para essa extração, utilizam-se derivados do composto hidroxiquinolina, como o KELEX-100 (2), com grande seletividade e *performance* no processo.

Através de métodos empíricos de modelagem molecular, pode-se relacionar as estruturas envolvidas em uma reação de complexação. Valores numéricos referentes a barreiras de energia durante a aproximação das espécies podem ser relacionados com a cinética da reação envolvida no processo. Da mesma forma, outras informações podem ser avaliadas, envolvendo o desempenho do extratante utilizado em relação aos íons presentes em solução.

Para as simulações, foram levados em conta os íons Al^{3+} , Ga^{3+} e o íon In^{3+} , que, apesar de não existir um estudo qualitativo e quantitativo de sua *performance* em extração com os demais íons, é uma espécie quimicamente semelhante e que pode ser testada futuramente, de forma a comprovar as hipóteses levantadas na simulação. Como extratante, somente a hidroxiquinolina foi utilizada, pois a presença de um radical alquila, cujo caráter é conferir hidrofobicidade à molécula, não é relevante para a simulação em questão, uma vez que os resultados são comparativos.

2. OBJETIVO

Este trabalho procura, através de técnicas de modelagem molecular, estabelecer uma metodologia de avaliação do desenvolvimento de uma reação de complexação, analisando a variação da energia global do sistema e estabelecendo valores relativos de barreiras de energia que as espécies transpassam no decorrer da reação, de forma a explicar informações conhecidas sobre a cinética da reação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Sendo um trabalho de natureza teórica, foram utilizados instrumentos computacionais para a simulação das estruturas envolvidas no processo. Todos os cálculos foram realizados em uma estação de trabalho *Silicon Graphics* com o programa *Cerius2 V1.0* da *Molecular Simulations*.(3)

Como consta em literatura (4), na extração do gálio do liquor de Bayer com um derivado da hidroxiquinolina, primeiramente o extratante se liga ao alumínio na solução, somente depois de decorrido certo tempo que o gálio desloca o alumínio formando o complexo que é devidamente extraído. Este fato demonstra que o complexo com alumínio é cineticamente mais estável que o de gálio, ocorrendo o oposto do ponto de vista termodinâmico.

Em trabalho desenvolvido anteriormente, o aspecto da estabilidade termodinâmica já foi abordado (5), restando a análise da cinética do processo. A inclusão do elemento índio nas simulações se deve ao fato desse elemento ser quimicamente semelhante ao alumínio e ao gálio, podendo com isso ser testada em laboratório a sua *performance* em uma extração para comparar com os resultados teóricos do presente trabalho.

Primeiramente procede-se a simulação da hidroxiquinolina. Por cálculos de mecânica molecular, utilizando o campo de forças *Dreiding 2.11*(3), se determina a estrutura do extratante (Figura 1). Uma vez de posse de tal estrutura, é estudada a primeira etapa da complexação, quando um íon do metal se aproxima da molécula de hidroxiquinolina.(Figura 2)

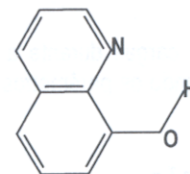


Figura 1 - Estrutura da hidroxiquinolina



Figura 2 - Esquema da aproximação de um íon em solução com a primeira hidroxiquinolina

Devido a quantidade de extratante ser superior à quantidade dos íons a serem extraídos da solução, a segunda etapa da reação de complexação se dá com a aproximação de uma molécula de hidroxiquinolina, com um intermediário de reação formado de uma hidroxiquinolina ligada com um íon de alumínio, gálio ou índio. (Figura 3)

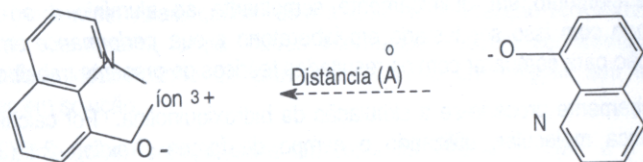


Figura 3 - Esquema da aproximação da segunda hidroxiquinolina ao complexo em formação

Os cálculos de equilíbrio de cargas durante a simulação foram realizados pelo programa *Cerius²*, segundo os parâmetros *Qeq_charged1.1* do módulo *Charges* (3).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira curva levantada durante o trabalho foi a referente a aproximação de um íon H^+ de uma hidroxiquinolina desprotonada (O meio do liquor de Bayer é extremamente alcalino). A energia (Kcal/mol) é plotada contra a distância (angstroms).

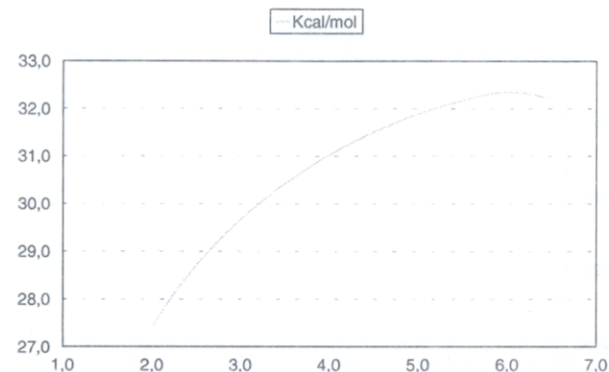


Figura 4 - Barreira de energia relativa a aproximação do íon H^+ à hidroxiquinolina

Como pode-se observar, há uma pequena elevação da energia quando as espécies se aproximam e após uma certa distância diminui, indicando que existe uma pequena barreira de energia a ser transposta.

Para o alumínio, as barreiras da primeira e segunda etapas da complexação estão dispostas a seguir:

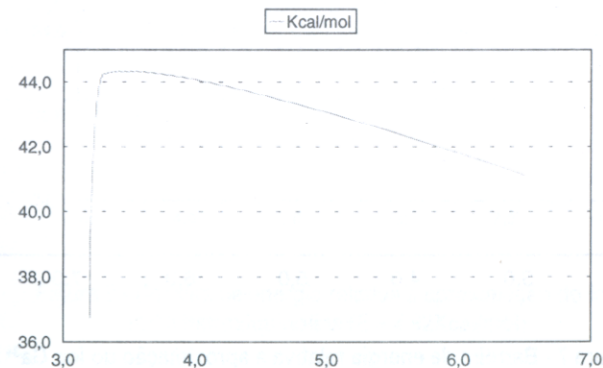


Figura 5 - Barreira de energia relativa a aproximação do íon Al^{3+} à hidroxiquinolina ($E = 3,12Kcal/mol$)

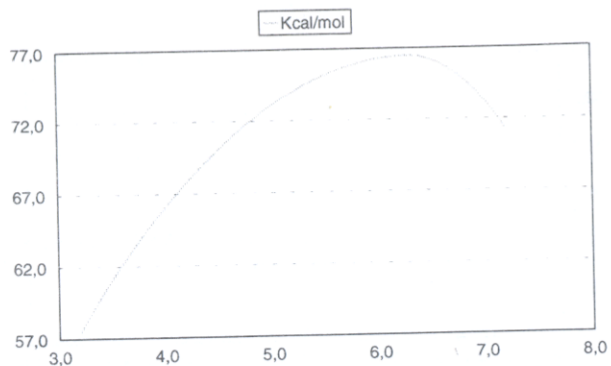


Figura 6 - Barreira de energia relativa a aproximação da segunda hidroxiquinolina ao complexo de alumínio em formação (E = 3,36Kcal/mol)

Para o gálio:

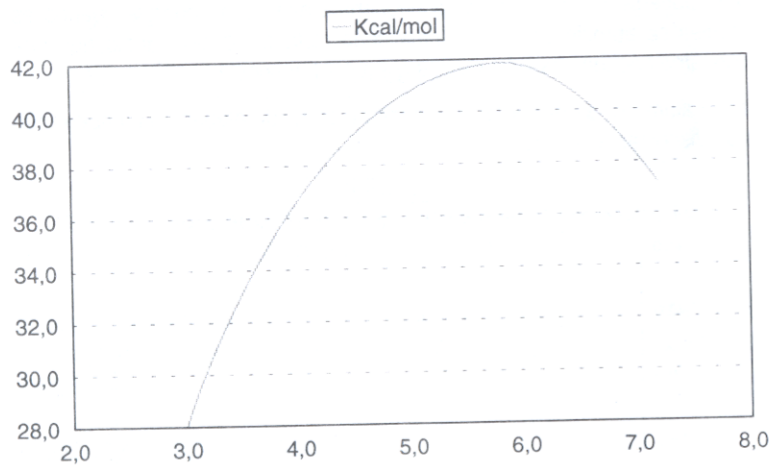


Figura 7 - Barreira de energia relativa a aproximação do íon Ga^{3+} à hidroxiquinolina (E = 4,68Kcal/mol)

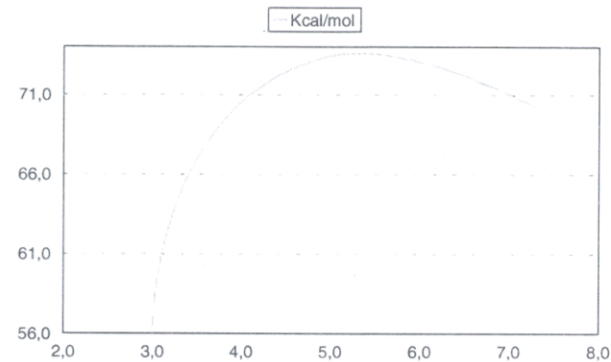


Figura 8 - Barreira de energia relativa a aproximação da segunda hidroxiquinolina ao complexo de gálio em formação (E= 3,22Kcal/mol)

e para o índio:

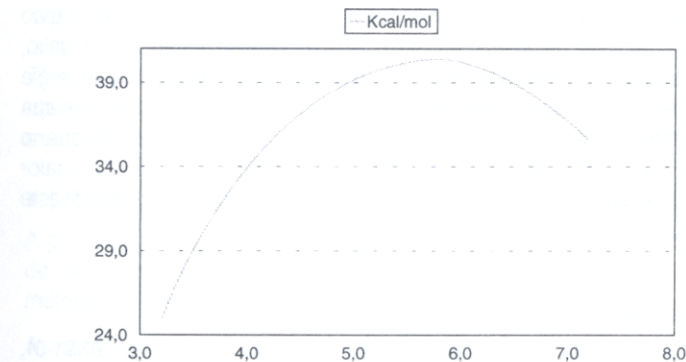


Figura 9 - Barreira de energia relativa a aproximação do íon In^{3+} à hidroxiquinolina (E = 4,82Kcal/mol)

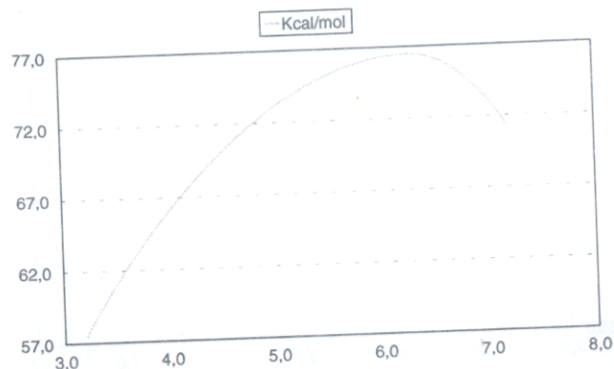


Figura 10 - Barreira de energia relativa a aproximação da segunda hidroxiquinolina ao complexo de índio em formação ($E = 5,31 \text{Kcal/mol}$)

5. CONCLUSÕES

A energia de ativação de cada etapa da reação pode ser relacionada com as barreiras de energia mostradas nos gráficos. Sendo conhecida a informação de que o complexo de alumínio é mais estável cineticamente que o gálio, conforme observado experimentalmente, verifica-se que a barreira de energia da primeira etapa da complexação é maior para o gálio, devendo essa etapa ser a determinante da cinética da reação. Também há indícios que o complexo de índio deve ser o de mais lenta formação, devido à maior barreira de energia na primeira etapa da complexação, necessitando este fato ser comprovado em ensaios laboratoriais.

BIBLIOGRAFIA

1. EXTRATANTES Orgânicos para Tecnologia Mineral; projeto PADCT-QEQ 03/91-01, Centro de Tecnologia Mineral CETEM.
2. MIHAYLOV AND DISTIN, P.A. Gallium Solvent Extraction in Hidrometallurgy - An overview; Hidrometallurgy, 28 (1992) 13-27 Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
3. MOLECULAR SIMULATIONS, INC., User Manual CERIUSt Version 1.0 (1994).
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).
5. CERQUEIRA, L.C.K. Propriedades Estruturais de Extratantes. Anais da 4ª Jornada Interna do CETEM (1996) - Série de Iniciação Científica.

Nova classe de Compostos Orgânicos Capazes de Agir como Extratantes de Metais

Kelley Christina Ramos dos Santos

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

Roberto Ottoni Portela Couto

Orientador, Químico Industrial, BSc.

Arthur Richard Menzel

Co-orientador, Químico Industrial, BSc.

Peter Rudolf Seidl

Co-orientador, Químico Industrial, PhD.

RESUMO

Este projeto consiste no desenvolvimento de uma rota sintética visando a obtenção de extratantes para metais (especialmente gálio), nos quais os componentes ativos são oximas de alto peso molecular. A matéria-prima utilizada nesta síntese é o cardanol, um constituinte do líquido da casca da castanha do caju. A síntese consiste em realizar uma reação de Reimer-Tiemann, seguida da reação de oximação. A eficiência dos extratantes obtidos é, então, avaliada mediante determinação do poder de complexar metais presentes em lixívias industriais.

1. INTRODUÇÃO

A posição de destaque ocupada pelo Brasil, no tocante às reservas naturais de metais com alto valor agregado, exige o estudo e o desenvolvimento de métodos viáveis para a sua recuperação e purificação.

A extração líquido-líquido é uma técnica largamente empregada para este propósito, por sua simplicidade e eficácia.

Muitas classes de substâncias orgânicas comportam-se como excelentes complexantes de metais, sendo usadas como extratantes na extração líquido-líquido. Porém, muitas destas substâncias, apesar de apresentarem baixa solubilidade em água na sua forma livre, tornam-se solúveis quando complexadas com o metal, passando para a fase orgânica. Esse problema pode ser contornado através da utilização de substâncias orgânicas funcionalizadas por grupamentos que aumentem sua hidrofobicidade como, por exemplo, as oximas de alto peso molecular.