

ESTUDO COMPUTACIONAL DA INTERAÇÃO ENTRE O ELEMENTO DE TERRA RARALANTÂNIO E OS EXTRATANTES DEHPA E P507

COMPUTATIONAL STUDY OF THE INTERACTION BETWEEN LANTHANUM RARE EARTH ELEMENT AND DEHPA AND P507 EXTRACTANTS

Thayane Prado Wandermurem

Aluna de Graduação de Engenharia Química, 3º período, Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ

Período PIBIC/CETEM: maio de 2016 a julho de 2017

tprado@cetem.gov.br

Fernanda Barbosa Da Silva

Orientadora, Química Industrial, D.Sc.

fbarbosa@cetem.gov.br

RESUMO

Os elementos terras raras (ETR's) são extremamente importantes na área dos materiais avançados e sua aplicação na indústria aumenta a cada ano. Devido a esta demanda, a separação e purificação destes elementos ganharam relevância considerável nas últimas décadas. Compostos funcionalizados por grupamentos que aumentam a hidrofobicidade da molécula ligante, como hidrocarbonetos de cadeia longa, lineares ou ramificados, têm sido aplicados. O uso dos ligantes DEHPA (ácido di(2-etilhexil) fosfórico) e P507 (2-etil-hexil fosfônico éster mono-2-etilhexil) têm contribuído para a extração de metais de terras raras leves. Resultados experimentais indicam que a eficiência de extração de lantânio com o extratante DEHPA é superior ao P507. Entretanto, os fatores responsáveis pela maior interação La-DEHPA permanecem ainda em discussão. Neste trabalho, cálculos em nível do Funcional de Densidade (DFT) apontam que a interação de La^{3+} com DEHPA envolve uma energia superior ao de P507 ($-174,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ contra $-165,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$). O cálculo dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO) mostra que a transferência eletrônica $\text{O} \rightarrow \text{La}$ com o extratante DEHPA é ligeiramente superior ao P507.

Palavras chave: extratante, terras raras, modelagem molecular.

ABSTRACT

The rare earth elements (REE's) are highly important in the advanced materials area and its application in industry increases year by year. Due to this demand, the separation and purification of these elements have gained considerable relevance in the last decades. Compounds functionalized by groupings that increase the hydrophobicity of the ligand molecule, such as linear or branched long chain hydrocarbons, have been applied. The use of DEHPA (di (2-ethylhexyl)phosphoric acid) and P507 (2-ethylhexylphosphonic acid mono (2-ethylhexyl) ester) ligands has contributed to the extraction of light rare earth metals. Experimental results indicate that the efficiency of extraction of lanthanum with DEHPA extractant is higher than with P507. However, the factors responsible by the higher La-DEHPA interaction are still under debate. In this work, Density Functional (DFT) level calculations point that the interaction of La^{3+} with DEHPA involves an energy superior than with P507 ($-174,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ against $-165,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Natural Bond Orbital (NBO) calculation shows that the $\text{O} \rightarrow \text{La}$ electron transfer with DEHPA extractant is slightly superior than with P507.

Keywords: extractant, rare earth, molecular modeling.

1. INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETR's) são extremamente importantes na área dos materiais avançados e sua aplicação na indústria aumenta a cada ano. Devido a esta demanda, a separação e purificação destes elementos ganharam relevância considerável nas últimas décadas (ABREU & MORAIS, 2011). O Brasil ocupa uma posição de destaque em relação às reservas naturais de metais com elevado valor agregado, o que exige estudo e desenvolvimento de métodos viáveis para sua recuperação e purificação (SANTOS *et al.*, 1999). A utilização de extratantes altamente seletivos e estáveis para um metal específico é fundamental para a redução do custo de produção, melhoria da qualidade do produto e minimização do impacto ambiental (HOANG *et al.*, 2015). Geralmente, a separação dos ETR's é realizada pela técnica de extração por solventes (ABREU, 2011). Uma série de classes de substâncias orgânicas podem atuar como complexantes de metais de terras raras. Entretanto, apesar de várias destas classes apresentarem baixa solubilidade em água na sua forma livre, tornam-se completamente solúveis quando complexadas com ETR's. Isto impossibilita a aplicação das mesmas em processos de extração por solvente, visto que os complexos com ETR formados não passariam para a fase orgânica. Para resolver tal problema, compostos funcionalizados por grupamentos que aumentam a hidrofobicidade da molécula ligante, como hidrocarbonetos de cadeia longa, lineares ou ramificados, têm sido aplicados (SEIDL *et al.*, 2004). Neste sentido, o uso dos ligantes D2EHPA (ácido di(2-etil-hexil) fosfórico, Figura 1a) e P507 (2-etil-hexil fosfônico éster mono-2-etilhexil, Figura 1b) tem contribuído para a extração de metais de terras raras leves, conforme o mecanismo da reação de complexação descrito na Reação 1 (SANCHEZ *et al.*, 1999), abaixo:

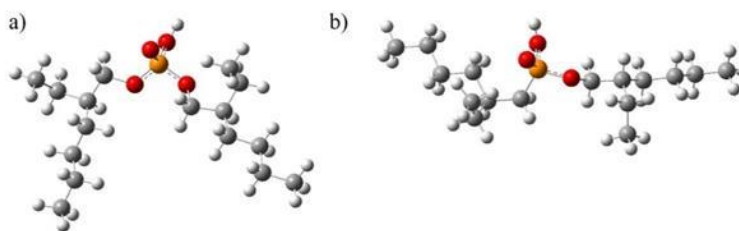


Figura 1: a) DEHPA (ácido di(2-etilhexil)fosfórico) e b) P507 (2-etil-hexil fosfônico éster mono-2-etilhexil).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral: Desenvolvimento de extratantes mais eficientes, econômicos e com base em tecnologias mais limpas, a partir da validação de um modelo teórico computacional implementado.

2.2. Objetivos Específicos: Otimização de complexos de lantânio com os extratantes DEHPA e P507 por meio do método computacional DFT. Obtenção de parâmetros de cálculo eletrônicos (cargas atômicas), geométricos (comprimentos de ligação La—átomo do ligante) e energéticos (energias de ligação La—ligante e energias de estabilização);

3. METODOLOGIA

As estruturas moleculares propostas para os complexos de La^{3+} foram otimizadas com o uso do funcional híbrido B3LYP (BECKE, 1992; LEE, YANG & PARR, 1988). Os elétrons dos átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio foram descritos pelo conjunto base D95V (DUNNING JR & HAY, 1976) e dos átomos de fósforo, pelo conjunto base 6-31G(d) (HEHRE, DITCHFIELD & POPLE, 1972). Para o cátion La^{3+} , os 18 elétrons mais externos são descritos pelo conjunto base D95V, enquanto os demais elétrons por um potencial de caroço LANL2DZ (HAY & WADT, 1985). Após a obtenção das estruturas de mínimo de energia para os complexos de La^{3+} propostos, os processos de transferência eletrônica La—O nos complexos

foram obtidos por meio de cálculos dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO) (REED, CURTISS & WEINHOLD, 1988; REED & WEINHOLD, 1985; FOSTER & WEINHOLD, 1980). O pacote computacional Gaussian03W (FRISCH *et al.*, 2004) foi utilizado para realização de todos os cálculos. O pacote Gauss View 3.0 foi utilizado para a visualização das estruturas e dos orbitais NBO. As etapas de construção das estruturas e elaboração dos inputs foram desenvolvidas no Laboratório de Modelagem Molecular do CETEM (LABMOL/CETEM). As simulações computacionais foram realizadas no Laboratório de Química Computacional do Instituto de Química da UERJ (LQC-UERJ).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A literatura aponta resultados experimentais que indicam que a eficiência de extração de lantânio com o extratante DEHPA é superior ao P507 (NASCIMENTO, 2014). Entretanto, os fatores responsáveis pela maior interação La–DEHPA permanecem ainda em discussão. Morais e Ciminelli (2004) apontam que a extração de La, Pr e Nd obtidas com DEHPA são significativamente superiores às obtidas com o extratante P507. Esse resultado é discutido com base nas teorias ácido-base de Pearson (PEARSON, 1963) e de Lewis (LEWIS, 1923). DEHPA e P507 são extratantes ácidos de troca catiônicas, portanto, razoável analisar o comportamento de extração considerando suas bases conjugadas. Pela teoria de Pearson, o cátion La^{3+} é um ácido duro e, conseqüentemente, terá maior afinidade por bases mais duras. A simetria dos quatro átomos de oxigênio em torno do átomo de fósforo faz da base conjugada de DEHPA mais dura do que a de P507. Assim, DEHPA complexaria mais fortemente com La^{3+} . Entretanto, resultados experimentais mostram que DEHPA é um ácido mais forte que P507 (pKa 3.2 e 4.4 à 298 K, respectivamente) (BUTLER, 1964). Por tanto, segundo a teoria de Lewis, DEHPA apresenta base conjugada mais fraca, e por esta teoria, deveria ser esperado maiores extrações com P507. Por tais motivos mencionados, uma avaliação mais detalhada da interação La–extratante faz-se necessária.

Neste trabalho, inicialmente, foram obtidas as estruturas de mínimo de energia para as bases conjugadas dos extratantes isolados DEHPA e P507 (Figuras 1a e 1b). Sobre tais estruturas otimizadas, pôde-se comparar a basicidade da base conjugada de ambos extratantes, tanto por Pearson (PEARSON, 1986), quanto por Lewis, por meio das energias dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO calculadas. Entretanto, os resultados não apontam diferenças significativas que justificasse o melhor desempenho considerável de extração de DEHPA, apontado por Morais e Ciminelli (2004). Assim, uma investigação mais aprofundada da interação de ambos os extratantes com o cátion La^{3+} foi realizada.

No processo de complexação entre cátions metálicos duros e bases duras, além da interação predominantemente eletrostática metal-ligante (caráter iônico), um efeito *eletrônico*, consequência da sobreposição dos orbitais do metal e do ligante (caráter covalente), e outro, de natureza *estérica*, consequência do tamanho da cadeia carbônica presente no ligante, devem contribuir para a estabilidade do complexo formado. É importante observar que os ligantes DEHPA e P507 (Figuras 1a e 1b) são diferenciados apenas pela presença de um átomo de oxigênio a mais, ligado no átomo de fósforo, presente na estrutura de DEHPA. Para se ter uma avaliação da consequência do efeito eletrônico promovido por este oxigênio, reduziu-se ao máximo o tamanho da cadeia carbônica, trabalhando-se inicialmente apenas com uma metila no lugar da mesma (R1, Figuras 2a e 2b). Para avaliação do efeito *estérico*, adicionou-se uma segunda metila às estruturas (R2, Figuras 2c e 2d).

Para avaliar a intensidade da interação La–extratante calculou-se a *energia de ligação* média do cátion La^{3+} nos ligantes R1 para DEHPA e P507. Os resultados apontam que a interação de La^{3+} com DEHPA envolve uma energia superior ao de P507 ($-174,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ contra $-165,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$, Figuras 2a e 2b). Esta observação está de acordo com dados experimentais que apontam maior eficiência de extração com o ligante DEHPA (MORAIS & CIMINELLI, 2004). Com o aumento da cadeia carbônica (R2), a interação La–extratante aumenta de intensidade para ambos os ligantes, porém se mantém superior para DEHPA ($-182,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ contra $-173,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$, Figuras 2c e 2d).

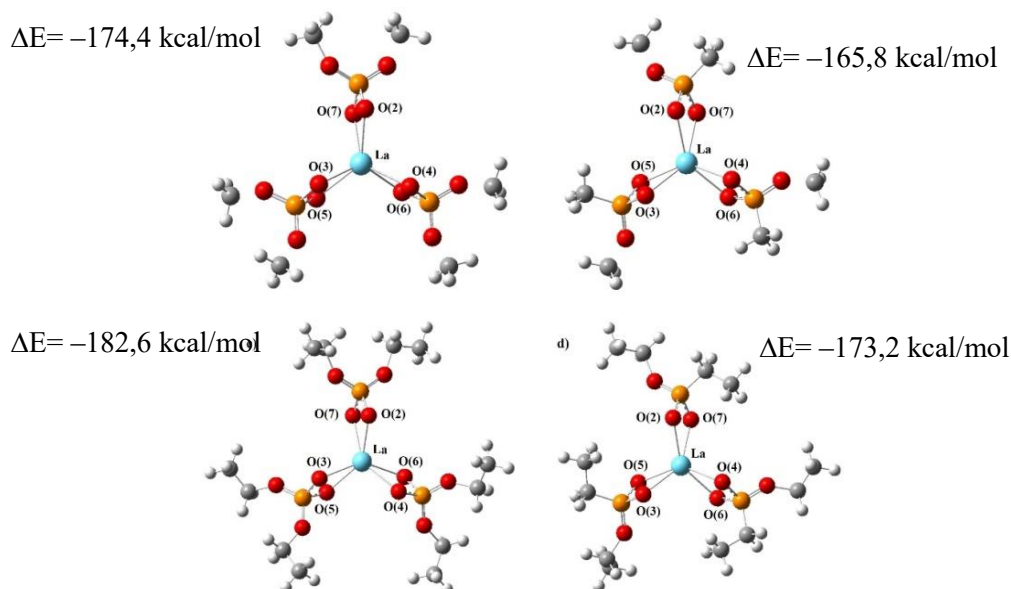


Figura 2: a) Complexo La–DEHPA com R1 e b) Complexo La–P507 com R1, c) Complexo La–DEHPA com R2 e d) Complexo La–P507 com R2.

Tabela 1: Distância La–O (Å), cargas atômicas (\bar{e}) e energia (E_D , kcal.mol⁻¹) envolvida na doação eletrônica O→La nos complexos de La³⁺ com os ligantes DEHPA e P507.

	$d(\text{La}-\text{O})$				$q(\text{La})$				$q(\text{O})$				$E_D(\text{O}\rightarrow\text{La})$			
	DEHPA		P507		DEHPA		P507		DEHPA		P507		DEHPA		P507	
	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2
(2)	2,542	2,525	2,538	2,536	+2,207	+2,190	+2,200	+2,181	–	–	–	–	13,74	11,74	10,78	9,90
(3)	2,529	2,528	2,543	2,534					0,820	0,834	0,835	0,837	11,12	13,91	11,61	12,33
(4)	2,524	2,524	2,539	2,536					–	–	–	–	10,36	12,70	10,43	10,72
(5)	2,542	2,526	2,537	2,532					0,833	0,834	0,833	0,837	11,70	12,55	12,22	12,84
(6)	2,541	2,531	2,538	2,529					0,828	0,838	0,836	0,838	8,81	13,71	11,97	12,74
(7)	2,519	2,523	2,540	2,527					0,826	0,834	0,834	0,840	13,18	12,10	12,26	12,25
Média	2,533	2,526	2,539	2,532					0,840	0,835	0,833	0,841	11,48	12,79	11,42	11,80
									–	–	–	–				
									0,830	0,834	0,834	0,839				

Os resultados NBO mostram que a transferência eletrônica O→La com o extratante DEHPA é ligeiramente superior ao P507 para R1 (–11,5 kcal.mol⁻¹ contra –11,4 kcal.mol⁻¹). Para R2, há um pequeno aumento nas energias envolvidas no processo de doação para ambos os ligantes DEHPA e P507 (–12,8 kcal.mol⁻¹ contra –11,8 kcal.mol⁻¹), mostrando que o aumento da cadeia carbônica pouco influencia a intensidade das transferências eletrônicas.

É importante ressaltar que dependendo da concentração de extratante utilizada e da natureza da fase orgânica diluente, formas monoméricas e diméricas do extratante podem coexistir em equilíbrio no meio (SANCHEZ *et al.*, 1999). A discussão sobre até que ponto a presença de ambas as formas influencia no mecanismo de extração de terras raras ainda permanece na literatura (YIN *et al.*, 2015). O trabalho aqui apresentado, prossegue em desenvolvimento, não somente com o aumento da cadeia carbônica, mas também com a simulação da interação entre La³⁺ e os extratantes DEHPA e P507, ambos na forma dimérica.

5. CONCLUSÕES

Os resultados teóricos apontam um caráter básico muito similar para as bases conjugadas dos ácidos DEHPA e P507. Entretanto, o cátion La^{3+} apresenta energia de ligação com o extratante DEHPA com valor, aproximadamente, $9,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ superior a de P507. Quando o caráter covalente da interação La–extratante é avaliado, são verificadas transferências eletrônicas $\text{O} \rightarrow \text{La}$ ligeiramente superiores para o DEHPA, cujos valores são pouco influenciados pelo tamanho da cadeia carbônica.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida, ao CETEM pela oportunidade de desenvolver o trabalho, ao pesquisador Ysrael Marrero (CETEM) e, em especial, ao professor Maurício Cruz (UERJ) e a sua aluna de doutorado Letícia Maia.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, R.D. **Estudo do fracionamento de terras raras a partir da monazita: separação do cério por oxidação e precipitação e do térbio por extração por solventes**. 2011. 96p. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte (Brasil).
- ABREU, R. D.; MORAIS, C.A. Estudo fracionamento de elementos terras raras pesados por extração por solventes com ênfase na separação de térbio. In: ENTMME, 24, 2011, Salvador, Brasil.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry.I. The effect of the exchange-only gradient correction. **The Journal of Chemical Physics**, v.96, p.2155-2160, 1992.
- BUTLER, J. N. Ionic equilibrium – A Mathematical Approach. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing, 1964, p.27–70.
- DUNNING JR, T. H.; HAY, P. J. Modern Theoretical Chemistry. New York: Schaefer III, 1976.
- FOSTER, J. P.; WEINHOLD, F. Natural hybrid orbitals. **Journal of the American Chemical Society**, v.102, p.7211–7218, 1980.
- FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 03, Revision E.01**, 2004.
- HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. **The Journal of Chemical Physics**, v.82, p.270–283, 1985.
- HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; POPLE, J. A. Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v.56, p.2257–2261, 1972.
- HOANG, A. S.; TRAN, T. H.; NGUYEN, H. N.; VU, H. S.; VO, T. P.; PHAN, C.; NGUYEN, T. V. Synthesis of oxime from a renewable resource for metal extraction. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v.32, p.1598-1605, 2015.
- LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v.37, p.785–789, 1988.
- LEWIS, G. N. Valence and the structure of atoms and molecules. New York: The Chemical Catalog Company Inc., 1923.
- MORAIS, C. A.; CIMINELLI, V. S. T. Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction. **Hydrometallurgy**, v.73, p.237–244, 2004.
- NASCIMENTO, M.; VERA, Y.M.; VALVERDE, B. M.; GOMES, R. C. Estudo de separação de terras raras usando sistemas extratantes organofosforados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20, 2014, Florianópolis, Brasil.

- PEARSON, R. G. Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v.83, p.8440–8441, 1986.
- PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **Journal of American Chemical Society**, v.85, p.3533–3539, 1963.
- REED, A. E.; CURTISS, L. A.; WEINHOLD, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. **Chemical Reviews**, v.88, p.899–926, 1988.
- REED, A. E.; WEINHOLD, F. Natural localized molecular orbitals. **The Journal of Chemical Physics**, v.83, p.1736–1740, 1985.
- SANCHEZ, J. M.; HIDALGO, M.; SALVAD, V.; VALIENTE, M. Extraction of neodymium(III) at trace level with di(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid in hexane. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v.17, p. 455–474, 1999.
- SANTOS, K. C. R.; COUTO, R. O. P.; MENZEL, A. R.; SEIDL, P. R. Nova classe de compostos orgânicos capazes de agir como extratantes de metais. In: JIC, 9, 1999, Rio de Janeiro, Brasil: CETEM/CNPq, 1999.
- SEIDL, P. R.; MENZEL, A. R.; COUTO, R.O.P. **Process for preparation of oximes and resulting products**, U.S. Patent, 6,673,969, 2004.
- YIN, S.; LI, S.; ZHANG, B.; PENG, J.; ZHANG, L. Mass transfer kinetics of lanthanum (III) extraction in the presence of two complexing agents by D2EHPA using a constant interfacial area cell with laminar flow. **Chemical Engineering Research and Design**, v.104, p. 92–97, 2015.