

**ESTUDO COMPUTACIONAL DA INTERAÇÃO DE EXTRATANTES
ORGANOFOSFORADOS COM METAIS DE TERRA RARA (La, Pr, Nd) POR
TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE**

**COMPUTATIONAL STUDY OF THE INTERACTION OF
ORGANOPHOSPHORUS EXTRACTANTS WITH RARE EARTH METALS
(La, Pr, Nd) BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY**

Thayane Prado Wandermurem

Aluno de Graduação da Engenharia Química, 5º período,
Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: maio de 2016 a julho de 2018,
thay.wandermurem@gmail.com

Julio César Guedes Correia

Orientador, Químico Industrial, D.Sc.
jguedes@cetem.gov.br

Maurício Tavares de Macedo Cruz

Co-orientador, Químico Industrial, D.Sc.
cruzmtmr@gmail.com

RESUMO

Os estudos envolvendo a separação e purificação dos elementos de terras raras (ETR's) vêm aumentando consideravelmente. Esses elementos são importantes para a química de materiais avançados. Com o avanço da tecnologia, nota-se a importância cada vez maior de extrair e separar os ETR's de forma eficiente. Compostos organofosforados são bastante usados como extratantes, apresentando alto fator de extração, embora tendam a formar complexos insolúveis em diluentes orgânicos. Uma das saídas para evitar este problema, é a introdução de substituintes volumosos. Sendo assim, fez-se o estudo de dois substituintes volumosos: fenil e ciclohexil, usando como metais os La^{3+} , Pr^{3+} e Nd^{3+} . Os complexos com o substituinte fenil, exceto o Pr, apresentaram uma maior energia de estabilização quando comparados aos complexos com ciclohexil. Além disso, observou-se o aumento da interação metal-ligante do metal mais leve para o mais pesado ($\text{La} < \text{Pr} < \text{Nd}$).

Palavras chave: terras raras, extratante, modelagem molecular, organofosforados.

ABSTRACT

The studies involving the purification and separation of rare earth metals have been improving considerably. These elements are important to advanced chemical materials. Due to technology development, it is observed more and more the importance to extract and to separate the rare earth the mode more efficient. Organophosphates compounds are quite used as extractants, for example bis(2-ethylhexil)phosphoric acid (DEHPA). Although its has an high extraction factor, the complex formed tends to be insoluble in different organics solvents. One of solutions to avoid to the complex formed be insoluble in different organics solvents, it is abulk substituents addiction. Therefore, two bulky substituents were studied: phenyl and cyclohexyl and the metals used were the La^{3+} , Pr^{3+} e Nd^{3+} . The complexes with the substituent phenyl, except the Pr^{3+} , presented higher stabilization energy when compared with cyclohexyl complexes. In addition, the increase of interaction between metal-ligant occurred from the lighter metal to the heavier metal ($\text{La} < \text{Pr} < \text{Nd}$).

Keywords: rare earth, extractant, molecular modeling, organophosphates.

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. O Brasil ocupa uma posição de destaque em relação às reservas naturais desses metais, que em sua ampla maioria apresenta elevado valor agregado (SANTOS et al., 1999). Consequentemente, estudos voltados para separação e purificação destes metais têm aumentado consideravelmente nas últimas décadas (ABREU & MORAIS, 2011, CHANDRASEKAR, 2018, JING et al., 2017). Na maioria dos estudos, ésteres de ácidos fosfóricos e outros organofosforados são os compostos mais utilizados como extratantes. Estudos da relação entre potencial de extração de metais TR's e estrutura molecular dos extratantes têm sido realizados com o objetivo de otimizar o processo de hidrometalurgia (ISHIDA et al. 1995). Embora exista um número razoável de trabalhos direcionados para o entendimento da relação estrutura/performance para diferentes tipos de extratantes frente a diferentes ETR's, tal questão ainda está longe de ser bem definida (JING et al. 2017).

Já é sabido na literatura que o bom potencial de extração de extratantes organofosforados depende diretamente da basicidade do oxigênio do grupo fosfato e da natureza dos substituintes ligados ao átomo de fósforo (CHANDRASEKAR, 2018). Assim, boa parte dos extratantes utilizados atualmente nas separações de ETR's é realizada por solventes organofosforados, como o bisalquil hidrogenofosfato, especialmente o D2HPA (ácido di(2-etil-hexil) fosfórico). Embora esses extratantes tenham um excelente fator de separação entre ETR's adjacentes, o complexo do metal extraído está apto a polimerizar, originando um gel que é insolúvel em diluentes orgânicos, com aproximadamente 50% de saturação. Isto limita bastante o uso efetivo desses extratantes. Uma das aproximações para o designer das moléculas de extratantes que não levem à formação do gel pode ser a introdução de substituintes volumosos, os quais odem impedir a aproximação dos complexos de metais pela polimerização (YOSHIKAWA et al. 1995).

2. OBJETIVOS

Objetivo Principal: Obter informações relevantes sobre a relação entre a magnitude da interação extratante-TR e parâmetros estruturais e eletrônicos de extratantes organofosforados para contribuir no entendimento do mecanismo de extração de TR's.

Objetivos Específicos: Otimização estrutural, por meio do método computacional DFT, de um grupo de complexos de metais de terra rara M—Ligante (M=lantânio, praseodímio e neodímio) variando características estruturais dos ligantes utilizados. Obtenção de parâmetros de cálculo estruturais, como comprimento e ângulo de ligação M—Ligante; eletrônicos (cargas atômicas e transferências de carga M—Ligante) e energéticos (energias de ligação M—ligante e energias de estabilização) nos complexos otimizados.

3. METODOLOGIA

Neste trabalho avaliou-se, em nível da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), a interação entre uma unidade molecular (L) do grupamento $O=PO(OR)_2$ (presente em extratantes comumente usados na extração de TR's) e três diferentes cátions metálicos M ($M = La^{3+}, Pr^{3+}$ e Nd^{3+}), para R igual a fenil e ciclohexil. Tais estruturas $M(L)_1$ foram otimizadas com o uso do funcional M06 (ZHAO et al., 2008). Os elétrons dos átomos de carbono e de hidrogênio foram descritos pelo conjunto base D95V (DUNNING JR, 1976), enquanto que dos átomos de fósforo e de oxigênio, pelos conjuntos base 6-31G(d) (HEHRE, DITCHFIELD & POPL, 1972) e 6-311+G(d) (MCLEAN et al, 1980), respectivamente. Para os íons La^{3+} , Pr^{3+} e Nd^{3+} , os elétrons foram representados pelo conjunto base segmentado do tipo Stuttgart, contendo potencial de caroço efetivo relativístico para os 28 elétrons mais internos (Stuttgart RSC segmented/ECP). Após a obtenção das estruturas de mínimo de energia de $M(L)_1$, os processos de transferência eletrônica M—L foram avaliados por meio de cálculos dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO) (FOSTER & WEINHOLD, 1980). O pacote computacional Gaussian09W (FRISCH et al., 2009) foi utilizado para realização de todos os cálculos e o GaussView 3.0 para a

visualização das estruturas e dos orbitais NBO. As simulações foram realizadas no Laboratório de Química Computacional do Instituto de Química da UERJ (LQC-UERJ) em conjunto com o laboratório LABMOL/CETEM.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após o processo de otimização estrutural para as estruturas $M(L)_1$, o cálculo da energia de estabilização indica que a força da ligação $M-L$ cresce do TR mais leve para o mais pesado, ou seja, do La^{3+} para o Nd^{3+} . Este resultado pode ser comprovado observando as energias de estabilização relativas mostradas na Tabela 1. Quando o substituinte R é trocado de fenil para ciclohexil, também pode ser verificado uma diminuição na energia da ligação $M-L$, diminuindo assim a estabilidade do complexo formado, com exceção para o complexo de Pr^{3+} , onde a presença do ciclohexil estabiliza mais o complexo. Sendo assim, o complexo $Nd(O=PO(OR)_2)$ para R = fenil apresenta a maior energia de estabilização entre todos calculados, sendo cerca de $47,82 \text{ kcal mol}^{-1}$ mais estável que o complexo menos estável ($La(O=PO(OR)_2)$, R=ciclohexil).

Tabela 1: Parâmetros estruturais de distância ($M-O$ e $P-O$, em Å) e ângulo de ligação ($O-M-O$ e $O-P-O$, em °), cargas NBO (\bar{e}) sobre o metal M, sobre o átomo de fósforo e sobre os átomos de oxigênio (diretamente coordenados a M) e energia de estabilização e energia envolvida na transferência eletrônica $M \rightarrow$ Ligante (em kcal mol^{-1}) para os complexos otimizados ML_1 (M=La, Pr e Nd e L=Fenil (FEN) e Ciclohexil (CHEX)).

Ligantes	Ligante isolado		M = La		M =Pr		M =Nd	
	FEN	CHEX	FEN	CHEX	FEN	CHEX	FEN	CHEX
M-O			2,184	2,159	2,146	2,119	2,368	2,103
O-M-O			65,033	66,495	66,197	67,726	60,400	68,362
P-O	1,469	1,525	1,570	1,584	1,567	1,587	1,511	1,590
O-P-O	130,466	104,947	97,206	96,673	96,810	96,146	107,878	95,999
q_M			+2,529	+2,479	+2,464	+2,414	+1,985	+2,388
$q_{O(1),O(2)}$	-1,096, -1,107	-0,814, -0,814	-1,177, -1,195	-1,199, -1,199	-1,156, -1,157	-1,169, -1,169	-1,188, -1,208	-1,157, -1,157
q_P	+2,591	+2,639	+2,724	+2,728	+2,718	+2,723	+2,669	+2,718
$E_{\text{estab(rel)}}$			3,47	0,00	23,72	31,79	47,82	37,16
E_{NBO}			39,69	43,42	45,67	49,82	30,32	48,48

Quanto ao comportamento da carga NBO sobre o metal, observa-se que esta torna-se menos positiva do La^{3+} para o Nd^{3+} , um possível indicativo do aumento da transferência eletrônica $O \rightarrow M$ neste sentido. Tal hipótese é corroborada pelos resultados de energia envolvida na transferência eletrônica por meio da sobreposição dos orbitais naturais de ligação do metal com os átomos de oxigênio diretamente ligados a ele. Esta energia apresenta um aumento do La^{3+} para o Pr^{3+} e para o Nd^{3+} os valores se mantêm bem próximos ao do anterior. Na presença de R=ciclohexil há um aumento na transferência eletrônica $O \rightarrow M$, comparado ao fenil. Este fluxo de elétrons $O \rightarrow M$ parece contribuir para a estabilização dos complexos. No entanto, para o

complexo $\text{Nd}(\text{O}=\text{PO}(\text{OR})_2)$ com $\text{R} = \text{fenil}$, M apresenta a carga menos positiva de todas (+1,985 \bar{e}) e uma energia NBO menor que todas as outras, indicando que possivelmente outro fator além da sobreposição de orbital deve estar influenciando na carga e conseqüentemente na sua estabilização. As Figuras 1 (c,d) mostram a sobreposição entre os orbitais envolvidos na transferência $\text{O}(5d_{xz}) \rightarrow \text{M}(2p_x)$. As cargas sobre os átomos de oxigênio e fósforo variam menos com a mudança do metal e do ligante, não apresentando uma tendência bem definida, o que pode ser conseqüência de uma compensação eletrônica promovida por um fluxo entre os átomos do ligante. Quando comparados os valores de carga com os ligantes isolados (Figuras 1 (a,b)), observa-se que a carga sobre os oxigênios torna-se mais negativa, sendo esta variação maior em $\text{R} = \text{ciclohexil}$ e a carga sobre o fósforo torna-se mais positiva. Tal apontamento indica um fluxo de elétrons $\text{P} \rightarrow \text{O}$.

Pela análise dos parâmetros estruturais dos complexos formados, verifica-se que a distância $\text{M}-\text{O}$ diminui do La^{3+} para o Nd^{3+} , sendo mais um indicativo do aumento da interação $\text{M}-\text{L}$ do TR mais leve para o mais pesado. Os demais parâmetros, ângulos $\text{O}-\text{M}-\text{O}$ e $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ e distância $\text{P}-\text{O}$, apresentam variações mais suaves, com valores na faixa de $65-68^\circ$, $96-97^\circ$ e $1,567-1,590 \text{ \AA}$. Em relação aos ligantes otimizados isoladamente, observa-se um aumento na distância $\text{P}-\text{O}$ e uma diminuição no ângulo $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ para os dois substituintes com a presença do metal. Para o complexo $\text{Nd}(\text{O}=\text{PO}(\text{OR})_2)$ para $\text{R} = \text{fenil}$, entretanto, todos os parâmetros geométricos diferem em relação às tendências verificadas para os demais complexos. Este resultado indica uma distorção maior na sua geometria, o que pode estar relacionado à maior estabilidade deste complexo.

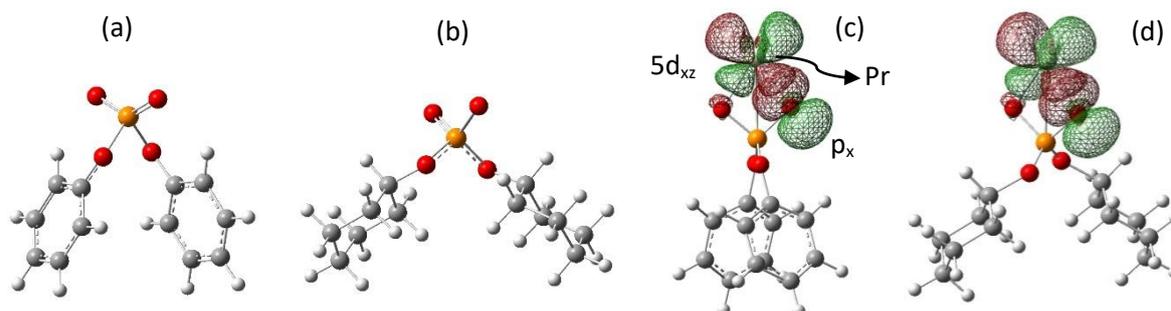


Figura 1: Representação molecular para o extratante $\text{O}=\text{PO}(\text{OR})_2$, (a) $\text{R} = \text{fenil}$ e (b) $= \text{ciclohexil}$, e orbitais responsáveis pela transferência eletrônica extratante $\rightarrow \text{M}$ dentro dos complexos $\text{M}(\text{L})_1$ para (c) $\text{L} = \text{fenil}$ e (d) ciclohexil . Representação dos átomos: hidrogênio = branco; carbono = cinza; oxigênio = vermelho; fósforo = laranja.

5. CONCLUSÕES

Por meio do estudo da interação de ligantes organofosforados $\text{O}=\text{PO}(\text{OR})_2$ ($\text{R} = \text{fenil}$ ou ciclohexil) com metais de terra rara (La , Pr e Nd) foi possível a obtenção de alguns parâmetros estruturais, energéticos e eletrônicos que podem auxiliar no melhor entendimento do processo de extração do metal. Os resultados apontam para um aumento da interação ligante-metal do metal mais leve para o mais pesado ($\text{La} < \text{Pr} < \text{Nd}$), sendo a interação mais forte para o complexo $\text{Nd}(\text{O}=\text{PO}(\text{OR})_2)$ com $\text{R} = \text{fenil}$. Transferências eletrônicas $\text{O} \rightarrow \text{M}$ contribuem para a estabilização dos complexos. Observa-se que os complexos com $\text{R} = \text{fenil}$ possuem energia de estabilização maior do que com $\text{R} = \text{ciclohexil}$, exceto para Pr^{3+} . Estudos complementares estão em andamento para avaliar o efeito do aumento do número de ligantes e de outros grupos substituintes R .

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao apoio do professor Mauricio Cruz, UERJ, e a sua aluna de doutorado Letícia Maia. Agradeço também ao CNPQ pela bolsa e ao CETEM pelo espaço.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
- ANDRAE, D.; HÄUBERMANN U.; DOLG, M.; STOLL, H.; PREUß, H. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements. **Theoretica Chimica Acta**, v.77, p123-141, 1990.
- CAO, x.; DOLG, M. Valence basis sets for relativistic energy-consistent small-core lanthanide pseudopotentials. **J. Chem. Phys.**, v.115, p7348, 2001.
- CHANDRASEKAR, A.; RAO, B.; SUNDARARAJAN, M.;GHANTY, T.K.; SIVARAMAN N. Remarkable structural effects on the complexation of actinides with h-phosphonates: a combined experimental and quantum chemical study. **Dalton Transactions**, v.47, p3841-3850, 2018.
- 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.
- 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. **J. Chem. Phys.**, v.56, p.2257–2261, 1972.
- ISHIDA, K.; TAKEDA, S.; TAKAHASHI, T.; SATO, T. Extraction behaviors of rare earth elements in solvent extraction with single and mixed extractant systems. **Shigen-to-sozai**, vol.111, p114-118, 1995.
- JING, Y.; CHEN, J.; CHEN, L.;SU, W.; LIU, Y.; LI, D. Extraction behaviors of heavy rare earths with organophosphoric extractants: the contribution of extractant dimer dissociation, acid ionization and complexation. A quantum chemistry study. **The Journal of Physical Chemistry**, v.121, p2531-p2543, 2017
- M. FRISCH, G. TRUCKS, H.B. SCHLEGEL et al., Gaussian 09 (Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2009)
- MCLEAN, A. D.; CHANDLER, G. S. **J. Chem. Phys.** 72, 5639 (1980).
- 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.
- YOSHIZUKA, K.; KOSAKA, H.; SHINOHARA, T.; OHTO, K.; INOUE, K. Structural effect of phosphoric esters having bulky substituents on the extraction of rare earth elements. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v.69(3), p589-596, 1996.
- ZHAO, Y.; TRUHLAR, D.G. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06 Functionals and Twelve Other Functionals, *Theor. Chem. Acc.* 120, 215, 2008.