

ESTUDO QUÍMICO QUÂNTICO DE EXTRATANTES DE LANTANÍDEOS 3 OXI-DIGLICOLAMIDAS

Gabriel Marinho Silva

Aluno de Graduação em Engenharia Química,
6º período, UFRJ
Período BIC/CETEM: Setembro de 2013 a
Maio de 2014, gmsilva@cetem.gov.br

Roberto Rodrigues Coelho

Orientador, Eng. Química, D.Sc.
coelho@cetem.gov.br

1. Introdução

Minerais são corpos naturais sólidos em ambientes geológicos classificados e denominados com base em sua composição química e na estrutura cristalina dos elementos químicos que os compõem. Elementos do grupo dos lantanídeos (números atômicos entre 57 e 71) junto com escândio e ítrio formam os minerais de terras raras, assim chamados por terem sido, inicialmente, isolados como óxidos e por serem de difícil separação. Estes minerais podem conter elementos químicos de interesse para ramos da indústria e/ou como alternativas mais ecológicas e eficientes a diversos processos industriais já existentes. Para obtê-los é necessária a utilização de extratantes que formem complexos com o elemento mineral correspondente e, posteriormente, sua retirada por solventes. Este trabalho visa aplicar a química quântica para calcular um número de moléculas de extratantes com respectivas propriedades físico-químicas. A análise comparativa do conjunto das variáveis calculadas de cada extratante permitirá selecionar os mais eficazes e eficientes no processo de extração.

2. Objetivos

Estudar, teoricamente, propriedades químicas e físico-químicas de extratantes minerais comerciais existentes no mercado, no vácuo, visando selecionar aqueles que apresentem melhores rendimentos na obtenção de elementos químicos minerais de terras raras, para produção e comercialização.

3. Metodologia

Os seguintes compostos foram estudados: N,N'-dimethyl-N,N'-diphenyl-3-oxa-diglycolamide (DMDPhDGA), N,N'-dimethyl-N,N'-didecyl-3-oxa-diglycolamide (DMDDDGA), N,N'-dimethyl-N,N'-dihexyl-3-oxa-diglycolamide (DMDHDGA), N,N'-dimethyl-N,N'-dioctyl-3-oxa-diglycolamide (DMDODGA). As propriedades físico-químicas dos extratantes selecionados foram calculadas, no vácuo, pelos métodos químico-quânticos ab initio HF 6-31G com fator de correção 0.9043 ± 0.0407 (Karl et al., 2005), utilizando os softwares: Hyperchem 7.0, da Hypercube Inc. e GAUSSIAN 03 W Revision C.02 da Gaussian Inc.

4. Resultados e discussão

Estudamos os extratantes 3-Oxy-diglycolamides (Figura 1), que possuem uma parte polar, para reagir com o mineral, e outra parte apolar, que é útil para a retirada do complexo molecular por meio de um solvente também apolar.

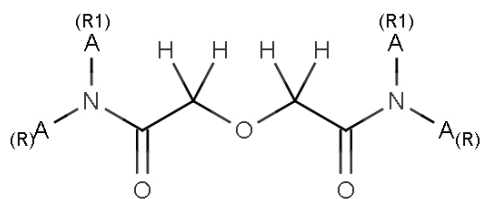


Figura 1: Fórmula estrutural geral dos grupos 3-oxi-diglycolamides, onde R e R1 são grupos químicos para cada composto estudado.

Calculado através do programa ‘Hyperchem’, o calor de formação é a variação da entalpia (ΔH_f^0) necessária para a formação de um mol da substância a uma atmosfera, a partir de seus elementos constituintes. É possível verificar na Tabela 1 que o ΔH_f^0 , das substâncias estudadas, são negativos, indicando formação exotérmica (há liberação de energia). Além disso, é notável a diferença de energia entre as moléculas, devido ao tamanho de cada uma. No caso da molécula “DMDPhDGA” observa-se a existência de anéis aromáticos que contribuem para o fenômeno de ressonância (Tabela 1).

Os dados de entalpia e entropia dos extratantes em estudo foram calculados pelo programa Gaussian, e estão organizados de forma crescente na Tabela 1. Podemos observar que entalpia e entropia do composto DMDPhDGA são as menores entre as moléculas analisadas.

A entropia, em geral, aumenta com o aumento da massa molar e complexidade da molécula (Tabela 1). O extratante DMPPhDGA tem o valor de entropia igual a 157,9 (cal/mol-Kelvin) enquanto o DMDDDGA, nas mesmas condições termodinâmicas, tem o valor da entropia igual a 258,8 (cal/mol-Kelvin), indicando que o valor do DMDDDGA tem uma massa molar maior do que DMPPhDGA. Tais dados podem ser utilizados para indicar que DMDDDGA é mais complexo e maior que DMPPhDGA.

Na tabela 2, destacamos o orbital ocupado com maior energia (HOMO) e o orbital desocupado com menor energia (LUMO) e suas diferenças (gap). Estes orbitais são os que interagem normalmente quando trabalhamos a reação química, pois são os orbitais que ficam mais próximos, permitindo uma interação mais forte. Suas diferenças dizem muito sobre as reações químicas, pois quanto mais distantes forem os orbitais, mais energia será necessária para a reação ocorrer. Verificamos que, comparando os extratantes, os orbitais mais próximos em energia são os da molécula DMDPhDGA (Tabela 2).

Tabela 1: Valores termodinâmicos de entalpia, entropia e calor de formação calculados para as moléculas dos extratantes em estudo.

Extratantes	Cálculo pelo Programa Gaussian		Cálculo pelo Programa Hyperchem
	Entalpia (KCal/Mol)	Entropia (Cal/Mol-Kelvin)	Calor de formação (kcal/mol)
DMDPhDGA	251.566	157.935	-339.260.187
DMDHDGA	376.864	197.112	-1.653.243.261
TBDGA	417.070	205.528	-1.814.631.835
DMDODGA	456.766	226.458	-1.940.451.485
DMDDDGA	536.947	258.830	-2.207.126.737

Tabela 2: Orbitais HOMO e LUMO e suas diferenças em energia nos extratantes em estudo

	HOMO	LUMO	Diferença
DMDPhDGA	-8,93471	0,096932	-9,03164
TBDGA	-9,33461	1,327664	-10,6623
DMDDDGA	-9,51813	1,242982	-10,7611
DMDHDGA	-9,51328	1,254363	-10,7676
DMDODGA	-9,56454	1,210337	-10,7749

Em seguida, calculou-se as moléculas dos extratantes utilizando o software *Hyperchem* para obter as cargas dos átomos correspondentes (Figura 2).

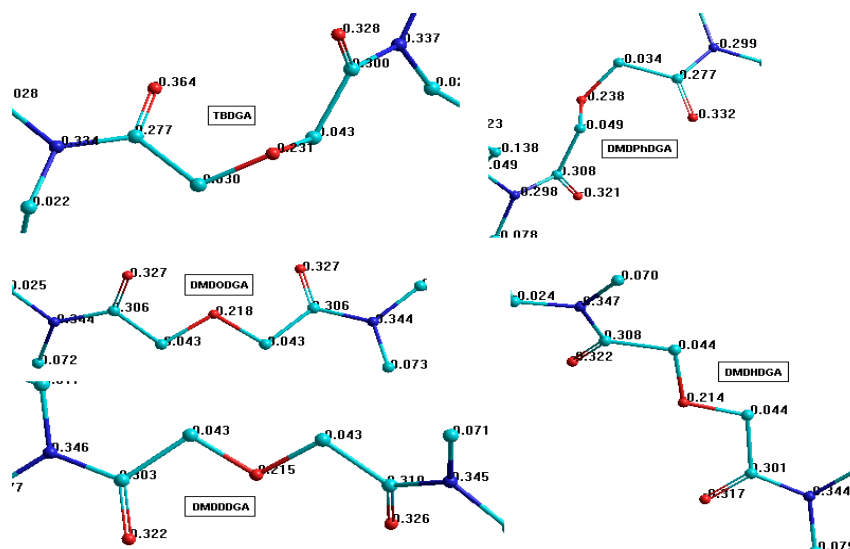
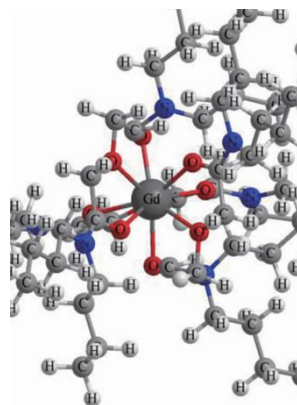


Figura 2: Densidade de cargas calculadas pelo Hyperchem para os extratantes: DMDPhDGA, TBDGA, DMDDDGA, DMDHDGA e DMDODGA.

A densidade de carga na região onde ocorrerá o ataque do metal indica o melhor extratante na reação química pois ocorrerão três ligações entre o metal e os oxigênios de três moléculas, gerando uma carga positiva +3, como no caso do TBDGA (Figura 3).



(f) $[Gd \cdot 3TBDGA]^{3+}$

Figura 3: Captura do Gadolínio por três moléculas de TBDGA

As densidades de carga dos átomos dos extratantes na região onde ocorre a ligação com o metal a ser extraído são listadas na Tabela 3. Porém, pouco se pode concluir, visto que as moléculas de extratantes estudadas têm densidades de carga semelhantes no vácuo, o que em meio aquoso seria diferente.

Tabela 3: Densidade de carga, no vácuo, dos átomos dos extratantes

Extratante	Densidade de carga
DMDPhDGA	-0,891
DMDHDGA	-0,853
TBDGA	-0,923
DMDODGA	-0,872
DMDDDGA	-0,863

5. Conclusões

Em conclusão, as análises teóricas, no vácuo, dos dados termodinâmicos de entropia e entalpia, leva-nos a considerar que, entre os cinco compostos estudados, o extratante DMDPhDGA, seria o mais eficiente para extração de lantanídeos. A fim de obter de forma mais completa a eficiência operacional dos extratantes estudados é necessário utilizar solventes e reações diretas de extração com os elementos e óxidos de terras raras.

6. Agradecimentos

Ao orientador do projeto, Roberto Rodrigues Coelho, pela confiança e por guiar e incentivar o projeto, ao CETEM pelos excelentes laboratórios de computadores e pelo ambiente de trabalho e ao CNPq, pela bolsa de iniciação científica concedida.

7. Referências bibliográficas

IVESON, P.B.; DREW M.G.B.; HUDSON, M.J.; MADIC, C. Structural studies of lanthanide complexes with new hydrophobic malonamide solvent extraction agents. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p.3605-3610, 1999.

KARL, K.I.; RUSSEL, D.J.III; RAGHU, N.K. Uncertainties in Scaling Factors for Ab Initio Vibrational Frequencies, **Journal of Physics Chemistry**, v. 109, p.8430-8437, 2005.

OCHTERSKI JW. Thermochemistry in Gaussian, Gaussian Inc. <http://barrett-group.mcgill.ca/tutorials/Gaussian%20tutorial.pdf>. (Acesso em 06 de Maio de 2014).

YANG J.; CUI Y.; SUN G.; NIE Y.; XIA G.; ZHENG G. Extraction of Sm(III) and Nd(III) with *N,N,N',N'*-tetrabutyl-3-oxy-diglycolamide from hydrochloric acid, **J. Serb. Chem. Soc.** v. 78, p.93–100, 2013.