

# Estudo comparativo de extratantes para a indústria mineral por Modelagem Molecular

## Comparative study of extractants for the mineral industry by Molecular Modeling

**Fernanda Barbosa da Silva**

Bolsista Capacitação Institucional, Química Industrial, D.Sc.

**Julio Cesar Guedes Correia**

Supervisor, Químico Industrial, D.Sc.

### Resumo

Elementos Terras Raras (ETR) compõem um grupo de elementos químicos da série dos Lantanídeos que apresentam comportamentos químicos similares. Entre as principais aplicações dos compostos de terras raras estão: ímãs permanentes para motores miniaturizados e turbinas para energia eólica, catalisadores de automóveis, refino de petróleo, dentre outros. A obtenção dos ETR com elevado grau de pureza geralmente exige um grande número de estágios de separação em circuito em contracorrente. Estudos de extração por solventes têm sido extensivamente realizados em diferentes meios e extratantes, no entanto, apenas alguns destes têm sido utilizados industrialmente. Este trabalho teve como objetivos avaliar a interação entre o Lantânio e dois tipos de extratantes, D2EHPA e P507, por Modelagem Molecular. Os resultados preliminares dos cálculos NBO mostraram que os átomos de oxigênio do extratante doam elétrons para o lantânio, sendo o responsável pela ligação.

Palavras chave: Terras raras, lantanídeos, extratantes, Modelagem Molecular.

### Abstract

Rare Earth Elements (REE) are a group of chemical elements of the lanthanide series that have similar chemical behavior. Among the main applications of rare earth compounds are: permanent magnets for miniature engines and turbines for wind power, automobile catalysts, petroleum refining, among others. The obtaining of REE with high purity generally requires a large number of separation stages in countercurrent circuit. Solvent extraction studies have been extensively conducted in different media and extractants, however, only some of these have been used industrially. This study aimed to evaluate the interaction between Lanthanum and two types of extractants, D2EHPA and P507, for Molecular Modeling. Preliminary results of NBO calculations showed that the oxygen atoms of the extractant donate electrons to lanthanum, being responsible for the bond.

Key words: Rare earths, lanthanides, extractants, Molecular Modeling.

## 1. Introdução

Os elementos de Terras Raras (lantânio, cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário, európio, gadolínio, térbio, disprosio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio) apresentam propriedades químicas e físicas singulares que lhes conferem múltiplas possibilidades de uso industrial de elevado conteúdo tecnológico (CGEE, 2013). Esses elementos são encontrados na natureza geralmente na forma de óxidos, cuja aparência terrosa deu origem à expressão terras raras (TR), com exceção do promécio que é produto de fissão (artificial) (CHEPCANOFF, 2006). As aplicações mais comuns das TR's são em ímãs permanentes, circuitos eletroeletrônicos, catalisadores de gases de escapamento, equipamentos de laser, telefones celulares, corantes em vidros e cerâmicas, lentes de alta refração e ligas metálicas (ROCIO *et al*, 2012). Dentre os mais de 250 minerais conhecidos que contêm esses elementos, monazita ((La,Ce,Th)PO<sub>4</sub>), bastnasita ((La,Ce,Nd)CO<sub>3</sub>F) e xenotima ((Y,Dy,Yb)PO<sub>4</sub>) são os mais importantes e de maior demanda industrial (SOUSA FILHO & SERRA, 2014).

O Brasil ocupa uma posição de destaque em relação às reservas naturais de metais de Terras Raras com elevado valor agregado. Tal fato impulsiona o desenvolvimento de métodos viáveis para a recuperação e purificação desses metais (SANTOS *et al.*, 1999). Por se apresentarem, em maior parte, no estado de oxidação 3+ e por possuírem raios iônicos bastante próximos, a substituição de um metal de Terra Rara por outro é livre de impedimentos em diversos retículos cristalinos. Desta forma, é bastante comum a ocorrência simultânea de vários metais em um mesmo mineral (FILHO & SERRA, 2014). Entretanto, a grande similaridade química entre os lantanídeos, principalmente em relação à solubilidade de seus compostos ou à formação de complexos, acarreta numa grande dificuldade de separação desses metais para a obtenção dos elementos isolados.

A extração por solventes é uma técnica amplamente empregada na Indústria Mineral para extração e recuperação de metais valiosos (FLETT, 1999; HOANG *et al.*, 2015). 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). A eficiência de extração com extratantes ácidos organofosforados como DEHPA e IONQUEST®801 obedece a seguinte ordem: La<Ce<Pr < Nd<Sm<Eu<Gd<Tb<Dy<Ho<Er<Tm<Yb< Lu, ou seja, aumenta com o aumento do número atômico dos elementos ao longo da série lantanídica (ABREU & MORAIS, 2011). Neste contexto, a síntese de novos produtos capazes de recuperar uma série de elementos minerais é um importante passo para a auto-suficiência do país em relação aos processos de extração por solvente (TEIXEIRA JR. *et al*, 2009).

A Modelagem Molecular é uma ferramenta computacional auxiliar importante no desenvolvimento de compostos moleculares extratantes mais específicos e eficientes na extração e recuperação de elementos de Terras Raras de minerais. Este método permite prever propriedades moleculares quantitativas ou tendências qualitativas dessas propriedades e explicar a natureza da ligação química metal—ligante (MORGON & CUSTODIO, 1994). Dentre os métodos na Modelagem Molecular, a Teoria do Funcional de Densidade, DFT, é um método mecânico-quântico que tem se mostrado eficiente no tratamento de metais de transição, uma vez que esses sistemas, na maioria das vezes, são grandes e complexos. No entanto, os métodos teóricos mecânico-quânticos

apresentam limites em relação ao elevado custo computacional e a necessidade de se levar em conta o efeito de correlação eletrônica no estudo de certos sistemas químicos (ABREU, 2004).

## 2. Objetivos

Objetivo Geral: Validar uma metodologia computacional que permita o desenvolvimento de extratantes mais eficientes e econômicos.

Objetivos Específicos:

1. Otimização de complexos entre lantânio e os extratantes DEHPA e P507 por meio do método computacional DFT;
2. Obtenção de parâmetros de cálculo eletrônicos (ex: cargas atômicas, orbitais híbridos e ocupação eletrônica), geométricos (ex: comprimentos de ligação La—átomo do Ligante) e energéticos (ex: energias de ligação La—Ligante e energias de estabilização);
3. Análise Comparativa dos parâmetros de cálculo obtidos para os complexos otimizados de La com DEHPA (Figura 1) e P507 (Figura 2).

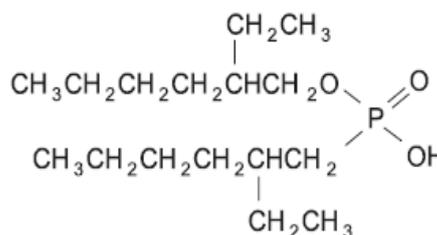
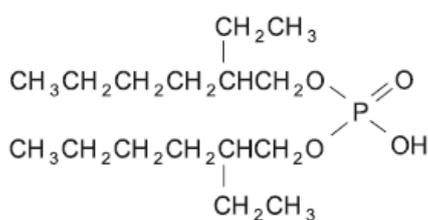


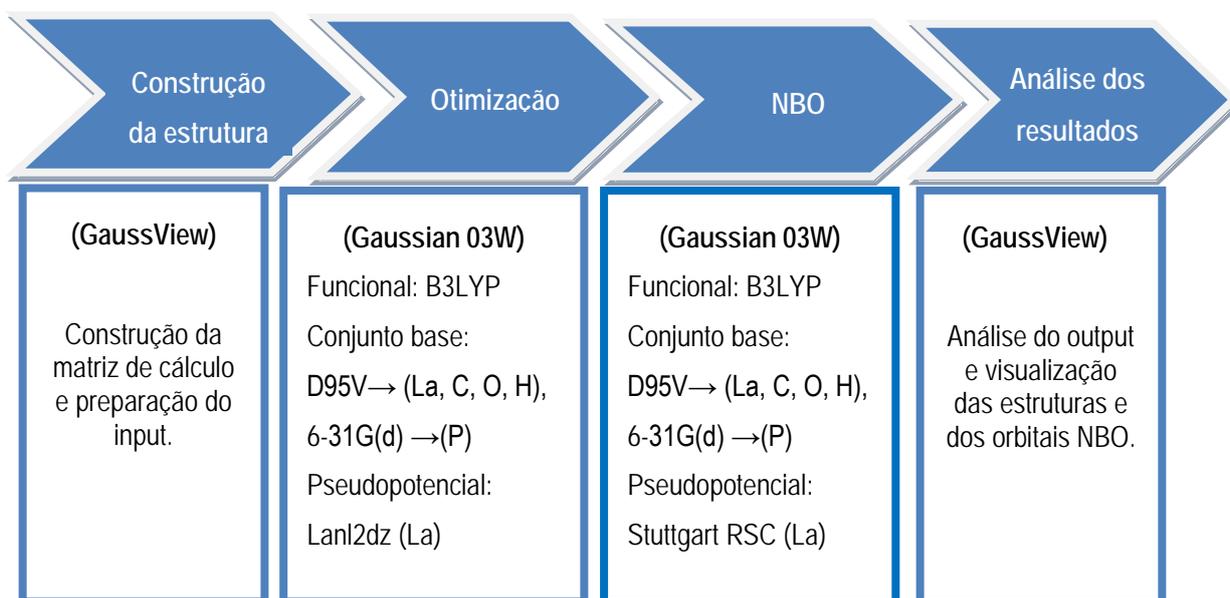
Figura 1. D2EHPA (ácido di(2-etil-hexil) fosfórico)      Figura 2. P507 (2- etil hexil fosfônico éster mono-2-etilhexil)

## 3. Metodologia

A primeira etapa deste trabalho foi a construção dos modelos dos complexos La-D2EHPA e La-P507. Para cada complexo foi proposto inicialmente a presença de 3 ligantes bi-dentados (NC=6) coordenados ao cátion de lantânio (III).

Adicionalmente, outro modelos foi construído contendo duas moléculas de água coordenadas ao metal, totalizando número de coordenação 8. Todas as estruturas moleculares propostas para os complexos foram então otimizadas fazendo uso da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) empregando o funcional híbrido B3LYP (BECKE, 1992). Os elétrons dos átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio foram descritos pelo conjunto base D95V (DUNNING JR & HAY, 1976) e dos átomos de fósforo, o conjunto base 6-31G(d) (HEHRE, DITCHFIELD & POPLE, 1972). Já para o cátion  $\text{La}^{3+}$  os 18 elétrons mais externos são descritos pelo conjunto base D95V, enquanto os demais elétrons com um potencial de caroço LANL2DZ (HAY & WADT, 1985). Após a otimização, cálculos *single-point* dos Orbitais Naturais de Ligação (REED, CURTISS & WEINHOLD, 1988; REED

& WEINHOLD, 1985; FOSTER & WEINHOLD, 1980) foram realizados para a avaliação dos processos de transferência eletrônica La—O nos complexos. Para os cálculos NBO, manteve-se a descrição para os elétrons dos átomos não metálicos usados na etapa de otimização. Entretanto, os elétrons do cátion lantânio foram descritos pelo conjunto base de Stuttgart RSC (CAO & Dolg, 2001) devido a necessidade de descrição dos orbitais *f* e *g*. O pacote computacional Gaussian 03W (FRISCH et al., 2004) foi utilizado para realização de todos os cálculos e a interface gráfica GaussView 3.0, para a visualização das estruturas. 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). A metodologia aplicada pode ser resumida de acordo com o Esquema 1.



Esquema 1. Metodologia adotada nos cálculos computacionais

#### 4. Resultados e Discussão

As estruturas mais estáveis para modelos propostos dos complexos La-D2EHPA e La-P507 foram obtidas, como mostram as Figuras 3 e 4, respectivamente. O resultado preliminar da otimização do modelo La-D2EHPA adicionando duas moléculas de água na esfera de coordenação mostra que a uma das moléculas se afasta do metal ligante (5.578 Å) (Figura 5) e a outra se mantém. Este cálculo ainda está em andamento.

O cálculo NBO mostra a interação do átomo de lantânio (1) com os átomos de oxigênio dos ligantes diretamente coordenados a ele (2, 4, 6, 8, 10 e 12). Ocorre um processo de transferência eletrônica de doação O→La. Para o complexo La-D2EHPA, a doação preferencial ocorre entre o lantânio e átomos de oxigênio de dois ligantes que interagem entre si por ligação de hidrogênio e envolve energias de 35.2 kcal/mol e 15.2 kcal/mol (Tabela 1), com sobreposição dos orbitais  $5d_{xz}$ , centrados no lantânio, e  $2sp^{0,53}$  e  $2sp^{0,58}$ , centrados nos oxigênios (4) e (12), respectivamente, como mostra a Figura 6. No complexo La-P507, a transferência eletrônica O→La preferencial

envolve os oxigênios (10) e (6) com valores de energia de 37.7 kcal/mol e 13.0 kcal/mol e orbitais  $2sp^{0.67}$  e  $2sp^{0.69}$  centrados nos oxigênio e  $5d_{yz}$  centrado no lantânio, respectivamente.

A análise das cargas NBO mostra que o lantânio se mantém carregado positivamente e esta não varia com a mudança do ligante. Os átomos de oxigênio, entretanto, mantêm cargas negativas e estas, de uma forma geral, são suavemente maiores no complexo La-P507. Os menores comprimentos de ligação La—O observados envolve o oxigênio (6) e os maiores, o oxigênio (8), em ambos os complexos.

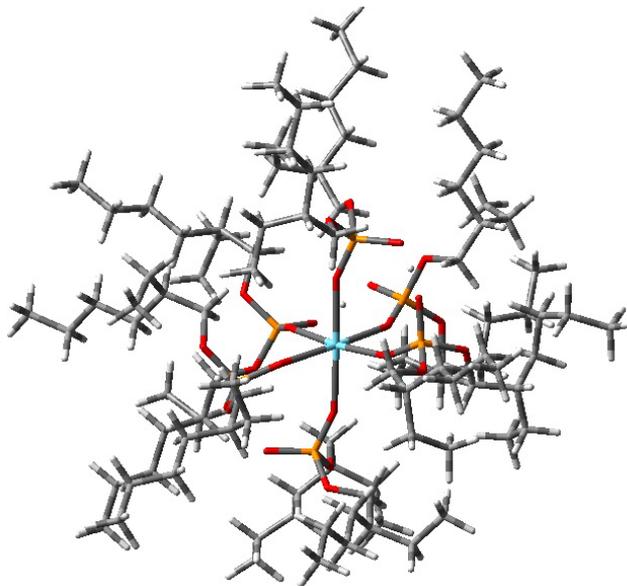


Figura 3. Complexo La-D2EHPA

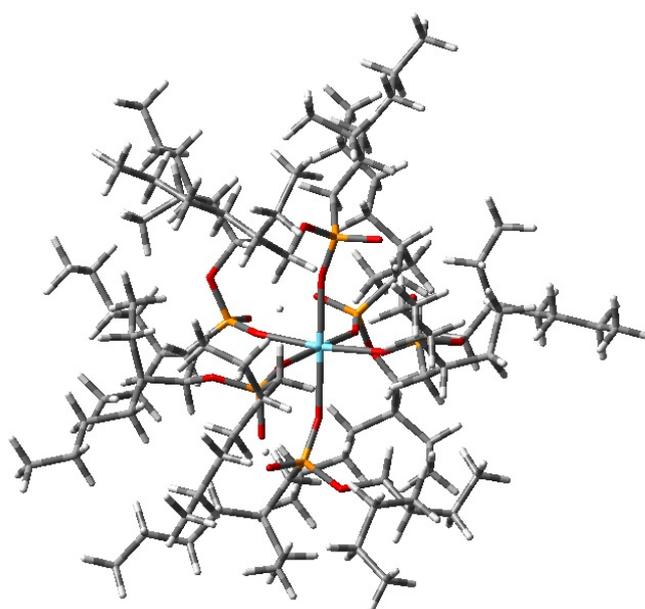


Figura 4. Complexo La-P507

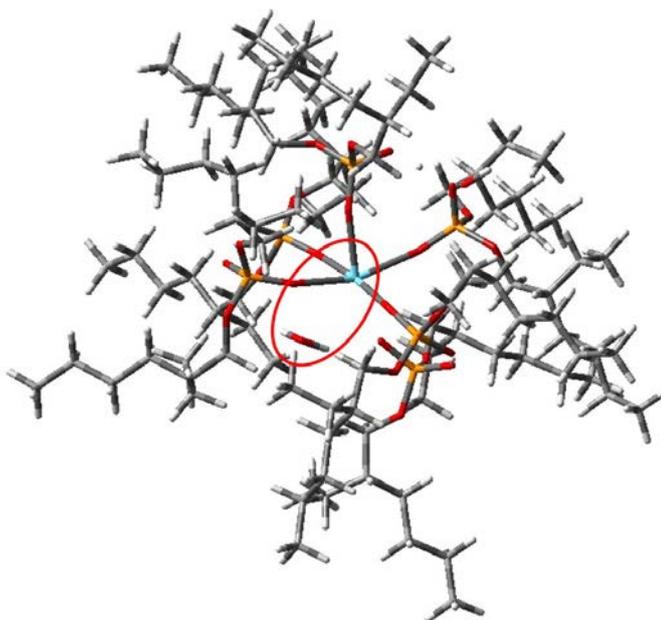


Figura 5. Complexo La-H<sub>2</sub>O-D2EHPA

Tabela 1. Comprimento de ligação La—O (Å), cargas NBO ( $\bar{e}$ ) e análise NBO do efeito de doação eletrônica O→La (Energia de perturbação de segunda ordem,  $E_D$ , kcal.mol<sup>-1</sup>).

O	La—O		$q_{La}$		$q_O$		$E_D$ (O→La)	
	D2EPHA	P507	D2EPHA	P507	D2EPHA	P507	D2EPHA	P507
(2)	2.444	2.430	+2.012	+2.013	-1.183	-1.186	18.62	32.03
(4)	2.442	2.440			-1.178	-1.189	35.24	36.54
(6)	2.426	2.428			-1.185	-1.186	31.95	12.98
(8)	2.460	2.450			-1.176	-1.179	30.39	24.95
(10)	2.449	2.449			-1.174	-1.179	33.73	37.68
(12)	2.428	2.449			-1.184	-1.172	15.24	31.83

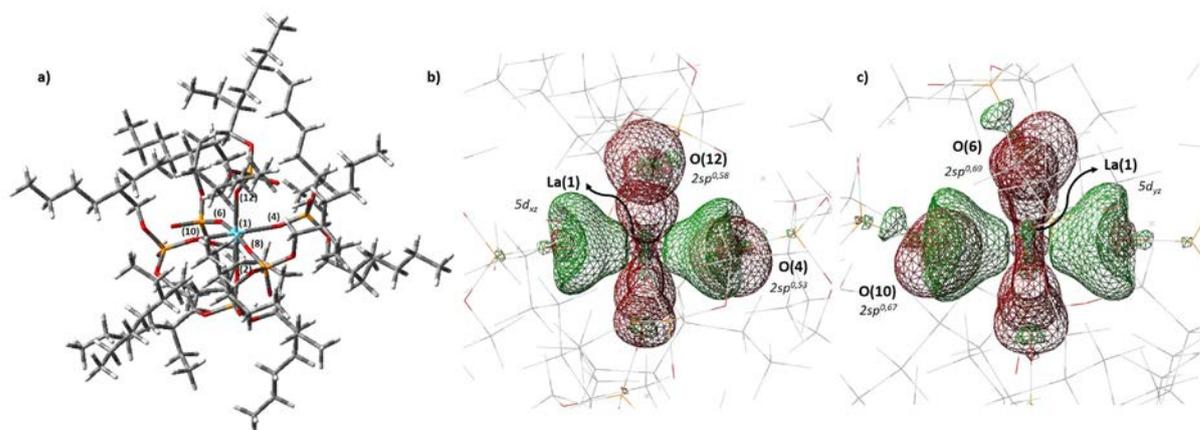


Figura 6. Numeração dos oxigênios coordenados ao La nos complexos La-D2EHPA e La-P507 (a), doação eletrônica preferencial O→La em La-D2EHPA (b) e La-P507 (c).

Cálculos de energia de ligação do La em ambos os complexos estão sendo realizados para a avaliação da interação metal-extratante. Até o momento, obteve-se uma energia de ligação de -170.43 kcal/mol na interação do La com um ligante P507.

## 5. Conclusão

A avaliação das estruturas mais estáveis mostrou que no modelo La-D2EHPA com a adição de duas moléculas de água ocorreu afastamento de uma das moléculas, não sendo possível NC=8. Este cálculo será repetido para confirmação. De acordo com os dados de NBO, tem-se que apenas os átomos de oxigênio doam elétrons para o lantânio, sendo o somatório das energia envolvidas 50.5 kcal/mol e 50.7 kcal/mol em La-D2EHPA e em La-P507. Cálculos posteriores são necessários para avaliar o caráter iônico das ligações entre os ligantes e o cátion metálico.

## 6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa concedida, ao CETEM, ao pesquisador Ysrael Marrero (CETEM) e aos professores Maurício Tavares (UERJ) e Alexandre Carauta (FTESM) pelas valiosas contribuições.

## 7. Referências Bibliográficas

- ABREU, H. A. **Estudo de sistemas químicos aplicando-se a Teoria do Funcional de Densidade**. Tese de Doutorado. Belo Horizonte, 2004.
- ABREU, R. D.; MORAIS, C.A. **Estudo fracionamento de elementos terras raras pesados por extração por solventes com ênfase na separação de térbio**. XXIV ENTMME, Salvador - Bahia, 2011.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction. *J. Chem. Phys.*, v. 96, p. 2155-2160, Feb. 1992.
- CAO, X.; DOLG, M. Valence basis set for relativistic energy-consistent small-core lanthanide pseudopotentials. *The Journal of Chemical Physics*, v. 115, n. 16, p. 7348–7355, aug. 2001.
- CHEPCANOFF, V. **Desenvolvimento de uma metodologia para a separação de samário e európio a partir de mistura de óxidos de terras raras por redução eletroquímica/precipitação**. São Paulo, 2006.
- DUNNING JR, T. H.; HAY, P. J. **Modern Theoretical Chemistry**. New York: Schaefer III, 1976.
- FLETT, D. S., J. New reagents or new ways with old reagents. *Chem. Technol. Biotechnol.* 99-105, 1999.
- FOSTER, J. P.; WEINHOLD, F. Natural hybrid orbitals. *Journal of the American Chemical Society*, v. 102, n. 24, p. 7211–7218, set. 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, n. 1, p. 270, 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, n. 5, 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 J. Chem. Eng.*, 32(8), 1598-1605, 2015.
- MORGON, N.; CUSTÓDIO, R. **Teoria do Funcional de Densidade**. Química Nova, São Paulo, 1994.
- REED, A. E.; CURTISS, L. A.; WEINHOLD, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews*, v. 88, n. 6, p. 899–926, set. 1988.
- REED, A. E.; WEINHOLD, F. Natural localized molecular orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, v. 83, n. 4, p. 1736–1740, 1985.
- ROCIO, M. A. R.; SILVA, M. M.; CARVALHO, P. S. L.; CARDOSO, J. G. R. **Terras-raras: situação atual e perspectivas**. BNDES Setorial, n.35, p.369-420, 2012.
- 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**. JIC - CETEM, Rio de Janeiro, 1999.
- SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. **Terras Raras no Brasil: Histórico, Produção e Perspectivas**. Química Nova, Vol. 37, No. 4, 753-760, 2014.
- TEIXEIRA JR., E. F.; COELHO, R.R.; PINTO, A.C.; BASTOS, R.S. **Modelagem molecular e síntese de salicilaldoximas: Extratante Aplicado à Tecnologia Mineral**. JIC - CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2009.