

# **Modelagem Molecular como ferramenta na elucidação de fenômenos de superfície na flotação de quartzo**

## **Molecular Modeling as a tool for the elucidation of surface phenomena in quartz flotation**

**Lucas Andrade Silva**  
Bolsista PCI, Eng. Químico.

**Julio Cesar Guedes Correia**  
Supervisor, Químico Industrial, D. Sc.

### **Resumo**

Aminas são os principais coletores utilizados na flotação de silicatos, garantindo caráter hidrofóbico a estes. Tendo o ferro como uma das maiores commodities minerais brasileiras e de grande importância mundial, se fazem necessários estudos relacionados a maior seletividade e eficiência dos coletores conhecidos, além de casos de uso combinado de reagentes coletores. Neste trabalho avaliou-se a interação de uma éter monoamina com uma éter diamina utilizando DFT-D. Os cálculos mostraram que a tendência geral é que as combinações das diferentes aminas, nas variadas formas de protonação, são em geral mais favoráveis. Os valores de energia livre de interação indicam que os complexos M(0)-D(+) (-8.29 kcal/mol), D(0)-D(+) (-7.74 kcal/mol) e M(+)-D(0) (-8.66 kcal/mol) são os mais termodinamicamente favorecidos e portanto, vão de encontro aos resultados experimentais conhecidos e explicam a natureza do favorecimento, que está na reorganização dos coletores de forma a minimizar vizinhos éter-éter e maximizar vizinhos éter-amina ou amina-amina, especialmente quando o grupo amino está protonado.

**Palavras chave:** Modelagem Molecular; Teoria do Funcional de Densidade (DFT); aminas; flotação; sinergia.

### **Abstract**

Amines are the main collectors used in silicate flotation, guaranteeing hydrophobic character to them. With iron as one of the largest Brazilian mineral commodities and of great importance worldwide, studies related to greater selectivity and efficiency of known collectors are necessary, in addition to combined use of collecting reagents. In this work, the interaction of an ether monoamine with an ether diamine was evaluated using DFT-D. Calculations have shown that the general trend is that the combinations of the different amines, in the various forms of protonation, are in general more favorable. Interaction free energy values indicate that the complexes M(0)-D(+) (-8.29 kcal/mol), D(0)-D(+) (-7.74 kcal/mol) and M(+)-D(0) (-8.66 kcal/mol) are the most thermodynamically favored and therefore confirms the known experimental results and explain the nature of the favorability, which is in the reorganization of the collectors in order to minimize ether-ether neighbors and maximize ether-amine or amine- amine neighbors, especially when the amino group is protonated.

**Key words:** Molecular Modeling; Density Functional Theory (DFT); amines; flotation; synergy.

## 1. Introdução

O minério de ferro é uma *commodity* de extrema importância nacional e mundial. Ele é encontrado naturalmente junto a silicatos como quartzo e caulinita, o que demanda sua separação por flotação, operação baseada na diferença de hidrofobicidade. A escolha do sistema de reagentes é crucial na eficiência da flotação. Reagentes coletores adequados garantem caráter hidrofóbico a certas superfícies minerais no processo de separação e, no caso da flotação reversa de minério de ferro, os coletores catiônicos atuam sobre os silicatos (ganga). As aminas são os principais coletores de silicatos utilizados em diferentes variações de estrutura química. Há ainda os casos de uso combinado de reagentes coletores a fim de buscar maior eficiência de separação e seletividade (LIU et al., 2020).

Neste trabalho avaliou-se a interação de uma éter monoamina com uma éter diamina. Doravante, a éter monoamina será denominada M(0) para a espécie neutra e M(+) para a espécie catiônica; seguindo a mesma convenção, a éter diamina será denominada D(0) para a espécie neutra e D(+) para a espécie catiônica.

Baseado em resultados de flotação experimentais desenvolvidos no CETEM pelos grupos do Laboratório de Interações Superficiais Nanométricas (LS-NANO) e do Laboratório de Química de Superfície (LQS) que mostram que o uso combinado dos dois tipos de amina gera melhores resultados na eficiência e seletividade da flotação reversa de minério de ferro, a hipótese investigada aqui é que a flotação de quartzo é favorecida pelo uso combinado das duas aminas devido a interações mais favoráveis entre essas espécies em nível molecular, já que sua natureza química e resultados experimentais mostram que o mecanismo de interação de cada uma individualmente com o quartzo é similar, baseado principalmente na eletrostática.

Nas últimas décadas, muitos trabalhos no campo da química de flotação têm usado modelagem molecular para explorar a natureza físico-química de sistemas em escala atômica (LEAL FILHO et al., 2000; LIU et al., 2015; RATH et al., 2014; YANG et al., 2018). A Teoria do Funcional de Densidade (DFT), é a técnica de química quântica computacional mais popular das últimas décadas devido a sua excelente relação entre custo computacional e precisão (BECKE, 2014; MARDIROSSIAN; HEAD-GORDON, 2017). Essas abordagens permitem, entre outras coisas, o estudo de geometrias moleculares, energias de interação e distribuição de carga. Assim, elas são muito adequadas para problemas comuns relacionados a reagentes no processamento mineral, como o abordado neste estudo.

## 2. Objetivos

Objetivo geral: Avaliar as interações entre éter monoamina e éter diamina usando modelagem molecular.

Objetivos específicos:

- Decompor as componentes da energia livre de interação entre os pares de aminas, identificando as principais forças motrizes do processo de interação;
- Avaliar a distribuição de cargas nas espécies através de mapas de potencial eletrostático (MEP) gerados a partir da densidade eletrônica resultante dos cálculos DFT.

### 3. Metodologia

#### 3.1. Cálculos de química de solução

Primeiramente, cálculos de química de solução foram realizados usando o aplicativo web *Chemicalize* disponível gratuitamente (CHEMAXON, 2020) para a estimativa dos valores de pKa das aminas e distribuição de microespécies de acordo com o pH. Esta informação é importante para a escolha adequada de modelos moleculares nos estados de protonação corretos de acordo com o pH 10,5 da prática experimental e industrial.

#### 3.2. Modelagem Molecular e Cálculos DFT

O desenho de estruturas e as otimizações de mecânica molecular iniciais foram realizadas usando o *software Avogadro* (HANWELL et al., 2012) e o campo de força **MMFF94s** (HALGREN, 1999). Posteriormente, cálculos DFT foram realizados usando o pacote de química quântica **GAMESS** (SCHMIDT et al., 1993). As otimizações de geometria, análises eletrônicas, energéticas e de carga foram feitas aplicando a abordagem **B3LYP-D3(BJ)** com a base **6-311++G(d,p)** em conjunto com o solvente implícito **C-PCM** (*conductor-like polarizable continuum model*) para contabilizar o efeito do meio aquoso.

Energias de interação,  $\Delta E_{int}$ , foram calculadas da seguinte forma pela Equação 1:

$$\Delta E_{int} = E_{complexo} - (E_a + E_b) \quad (1)$$

onde  $E_i$  é a energia da espécie  $i$ ;  $a$  e  $b$  denotam uma das possíveis espécies  $M(0)$ ,  $M(+)$ ,  $D(0)$  e  $D(+)$ ; e "complexo" denota um dos possíveis complexos moleculares ou ionomoleculares que surgem da combinação par a par das quatro espécies acima mencionadas. Tal cálculo de interação foi feito para a energia interna ( $U$ ), energia livre ( $F$ ) e a componente de interações dispersivas de van der Waals ( $E_{disp}$ ). Fez-se também o mesmo cálculo para a energia de interação entre as moléculas e o solvente, energia livre de solvatação ( $E_{solv}$ ) e suas componentes. Para  $\Delta F$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta E_{disp}$ , quanto menor o valor absoluto, mais favorável ou estável é a interação (mais negativo, melhor); já para  $\Delta E_{solv}$  e suas componentes, quanto menor o valor absoluto, melhor a interação com o meio, ou seja, mais desfavorável para a interação entre as moléculas. Do ponto de vista dos complexos, a análise é feita de forma inversa quando olhamos a interação com o solvente, valores absolutos maiores, indicam melhor interação das moléculas no complexo. As componentes energéticas de  $\Delta E_{solv}$  se relacionam da seguinte forma: Eletrostática se relaciona com as cargas da molécula em relação ao dielétrico do meio; Cavidade se relaciona ao volume molecular e como isso afeta o solvente; Dispersiva e repulsiva se relacionam com a área superficial molecular exposta ao solvente e suas interações de van der Waals e repulsão nuclear. A Equação 2 é a expressão que computa  $\Delta F$  enquanto a Equação 3 expressa  $\Delta E_{solv}$ :

$$\Delta F = \Delta U + \Delta E_{solv} \quad (2)$$

$$\Delta E_{solv} = \Delta E_{eletrostática} + \Delta E_{cavidade} + \Delta E_{dispersão} + \Delta E_{repulsão} \quad (3)$$

Outras análises visuais e geração dos MEPs foram feitas com **wxMacMolPlt** (BODE; GORDON, 1998).

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Cálculos de Química de Solução

Os cálculos mostraram que ambas as aminas estão presentes na forma de uma mistura de espécies catiônicas e neutras em pH 10,5. A monoamina mostrou pKa 10,14 enquanto a diamina mostrou pKa1 8,10 e pKa2 10,35. A principal espécie catiônica da diamina é aquela em que o grupo amino secundário se encontra protonado.

### 4.2. Cálculos DFT

Os cálculos DFT revelaram que as interações M-M são as menos favorecidas e que as interações D-D e M-D são mais energeticamente favorecidas. Além disso, em geral, as interações envolvendo pelo menos um grupo protonado são as mais fortes. A Figura 1 mostra os valores das energias de interação. Os valores de energia livre de interação ( $\Delta F$ ) indicam que os complexos M(0)-D(+) (-8.29 kcal/mol), D(0)-D(+) (-7.74 kcal/mol) e M(+)-D(0) (-8.66 kcal/mol) são os mais termodinamicamente favorecidos.

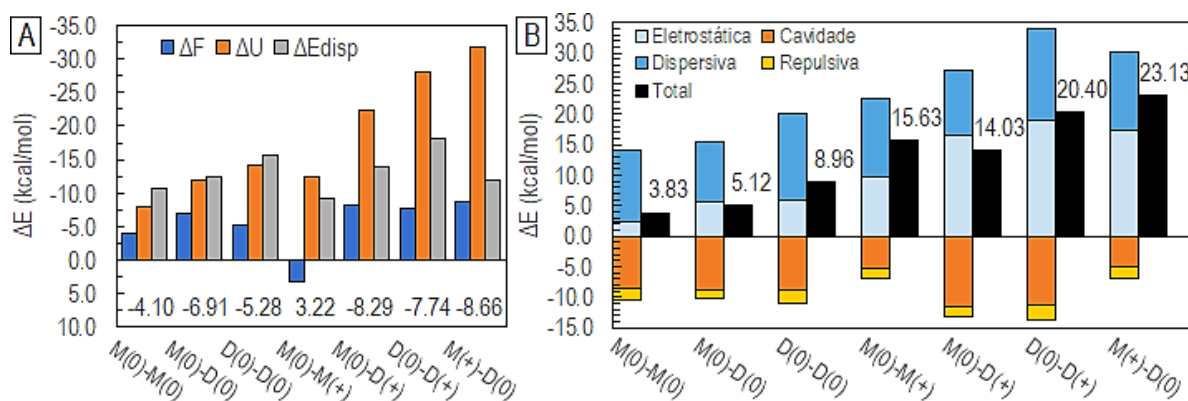


Figura 1. (A) Energias de interação ( $\Delta F$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta E_{disp}$ ) entre coletores. Os valores dentro do gráfico se referem a  $\Delta F$ . (B) Energia de interação com o solvente ( $\Delta E_{solv}$ ) total e suas componentes. Os valores dentro do gráfico se referem a  $\Delta E_{solv}$  total.

Os MEPs na Figura 2 mostram as regiões de maior e menor carga parcial (eletronegatividade). Cumpre observar que nos complexos, há uma óbvia evidência visual da repulsão entre éter-éter, aparecendo na forma de uma espécie de cavidade ou descontinuidade na superfície de contato entre as moléculas. Ao observar as geometrias, podemos ver que o local de interesse é o átomo número 5 contando a partir do nitrogênio da cabeça (**NcccO-R** e **NcccN-R**). Ao considerar os coletores adsorvidos, formando uma monocamada, hemimicela, ou mesmo ilhas, para monoaminas temos uma predominância de vizinhos éter-éter, enquanto para diaminas temos não apenas éter-éter, mas também vizinhos amina-amina e para a combinação dos dois, temos vizinhos éter-amina. Os dois últimos casos são altamente propensos a formar ligações de hidrogênio, enquanto o primeiro caso configura interação repulsiva. Tomando por base o código de cores, interações de regiões azuis (negativas) com vermelhas (positivas) são favorecidas eletrostaticamente, enquanto as regiões verdes também se atraem, mas por forças dispersivas fracas. A Tabela 1 analisa qualitativamente a interação entre os grupos funcionais presentes nos coletores.

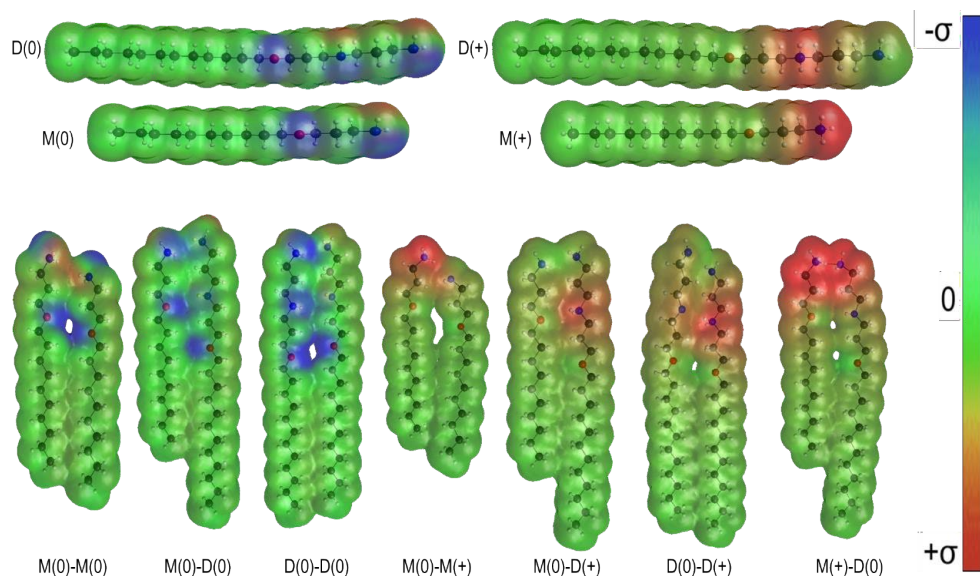


Figura 2. Mapas de Potencial Eletrostático dos coletores em forma neutra, catiônica e os referentes complexos. Escala de cores relativa para melhor visualização.

Tabela 1. Análise qualitativa das interações entre os diferentes grupos funcionais presentes nos coletores.

Grupo 1	Grupo 2	Tipo de interação	Natureza principal da interação
Amônio	Amônio	muito repulsiva	repulsão eletrostática
Éter	Éter	repulsiva	repulsão por cargas parciais negativas
Alcano	Alcano	atrativa fraca	interações dispersivas
Éter	Alcano	atrativa fraca	interações dispersivas
Amina	Alcano	atrativa fraca	interações dispersivas
Amônio	Alcano	atrativa fraca	interações dispersivas
Amina	Amina	atrativa	ligação de hidrogênio
Amina	Éter	atrativa	ligação de hidrogênio
Amônio	Amina	muito atrativa	eletrostática e ligação de hidrogênio
Amônio	Éter	muito atrativa	eletrostática e ligação de hidrogênio

## 5. Conclusão

Cálculos DTF revelaram que a melhor performance na flotação de quartzo a partir do uso combinado de éter monoamina e éter diamina pode ser explicada pelo favorecimento energético ao se considerar as interações par a par dos coletores em forma neutra e protonada. Tanto  $\Delta F$  quanto  $\Delta U$  apresentaram a mesma tendência geral, em que as interações nos complexos com grupos protonados foram mais fortes do que nos complexos neutros. Os valores de energia livre de interação indicam que os complexos M(0)-D(+) (-8.29 kcal/mol), D(0)-D(+) (-7.74 kcal/mol) e M(+)-D(0) (-8.66 kcal/mol) são os mais termodinamicamente favorecidos e portanto, vão de encontro aos resultados experimentais conhecidos e explicam a natureza do favorecimento, que está na reorganização dos coletores de forma a minimizar vizinhos éter-éter e maximizar vizinhos éter-amina ou amina-amina, especialmente quando o grupo amino está protonado.

## 6. Agradecimentos

Ao MCTI/CNPQ pela concessão da bolsa de pesquisa, aos colegas do LABMOL, aos grupos do LS-NANO e do LQS e ao CETEM por toda a infraestrutura para o desenvolvimento desta pesquisa.

## 7. Referências Bibliográficas

BECKE, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 140, n. 18, p. 18A301, 2014.

BODE, B. M.; GORDON, M. S. Macmolplt: a graphical user interface for GAMESS. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 16, n. 3, p. 133–138, 1998.

CHEMAXON. Chemicalize. Disponível em: <<https://chemicalize.com/>>.

HALGREN, T. A. MMFF VI. MMFF94s option for energy minimization studies. **Journal of Computational Chemistry**, v. 20, n. 7, p. 720–729, 1999.

HANWELL, M. D.; CURTIS, D. E.; LONIE, D. C.; et al. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics**, v. 4, n. 1, p. 17, 2012.

LEAL FILHO, L. S.; SEIDL, P. R.; CORREIA, J. C. G.; CERQUEIRA, L. C. K. Molecular modelling of reagents for flotation processes. **Minerals Engineering**, v. 13, n. 14–15, p. 1495–1503, 2000.

LIU, A.; FAN, J. C.; FAN, M. Q. Quantum chemical calculations and molecular dynamics simulations of amine collector adsorption on quartz (0 0 1) surface in the aqueous solution. **International Journal of Mineral Processing**, v. 134, p. 1–10, 2015.

LIU, A.; FAN, P. P.; QIAO, X. X.; et al. Synergistic effect of mixed DDA/surfactants collectors on flotation of quartz. **Minerals Engineering**, v. 159, n. August, p. 106605, 2020.

MARDIROSSIAN, N.; HEAD-GORDON, M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: An overview and extensive assessment of 200 density functionals. **Molecular Physics**, v. 115, n. 19, p. 2315–2372, 2017.

RATH, S. S.; SAHOO, H.; DAS, B.; MISHRA, B. K. Density functional calculations of amines on the (1 0 1) face of quartz. **Minerals Engineering**, v. 69, p. 57–64, 2014.

SCHMIDT, M. W.; BALDRIDGE, K. K.; BOATZ, J. A.; et al. General atomic and molecular electronic structure system. **Journal of Computational Chemistry**, v. 14, n. 11, p. 1347–1363, 1993.

YANG, X.; HUANG, Y.; LIU, G.; et al. A DFT prediction on the chemical reactivity of novel azoethione derivatives as chelating agents: Implications for copper minerals flotation and copper corrosion inhibition. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 93, p. 109–123, 2018.