



ESTUDO POR MODELAGEM MOLECULAR DA INTERAÇÃO DE AMINAS GRAXAS E ETERAMINAS NA FLOTAÇÃO DO QUARTZO

CORREIA, J.C.G.¹, MOREIRA, A.B.F.¹, FÉRES, G.A.¹,
SILVA, L.A.¹, CARAUTA, A.M.N.²

¹Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), COPTM,

Laboratório de Modelagem Molecular (LABMOL). E-mail: jguedes@cetem.gov.br;

²Fundação Técnico-Educacional Souza Marques (FTESM). Email: ancarauta@uol.com.br;

RESUMO

Minerais metálicos ocorrem, em geral, agregados a silicatos, sendo necessária sua separação. A flotação é um dos métodos mais utilizados para realizar esta operação. O conhecimento sobre os reagentes utilizados é importante para garantir a viabilidade técnica e econômica do processo. Aminas são amplamente empregadas nesse método, sendo assim, uma comparação entre uma amina graxa, dodecilamina (DDA), e uma eteramina (EDA), mostra-se um teste relevante para a área. Dessa forma, este trabalho traz uma contribuição de química computacional para a área; foi utilizada uma sequência de métodos de simulação clássicos e quânticos para estudar o comportamento adsorptivo das aminas sobre o quartzo. Realizaram-se análises conformacionais e vibracionais e estudou-se a variação da interação em relação à distância entre os componentes do sistema. Os resultados indicam que ambas adsorvem espontaneamente, mas a eteramina (EDA) se mostrou mais favorável energeticamente. Este resultado vai de encontro a diversos estudos experimentais quanto à eficiência de flotação, comprovando a eficácia do método aqui usado e sua aplicação em tecnologia mineral.

PALAVRAS-CHAVE: Aminas, Quartzo, Modelagem Molecular, Flotação.

ABSTRACT

Metallic minerals occur, in general, in aggregates with silicates, being necessary their separation. Flotation is one of the most widely used methods to perform this operation. Knowledge about the reagents is important to ensure the technical and economic viability of the process. Amines are widely employed in this method, thus, a comparison between the fatty amine dodecylamine (DDA) and an etheramine (EDA) is shown to be a relevant test for the area. Thus, this work brings a contribution of computational chemistry to the area; a sequence of simulation methods based on both classical and quantum physics was used to study the adsorptive behavior of amines on quartz. Conformational and vibrational analyzes were carried out and the variation of the interaction in relation to the distance between the components of the system was studied. The results indicated that both adsorbed spontaneously, but the etheramine (EDA) showed more favorable energetics. This result is in agreement with several experimental studies on flotation efficiency, proving the effectiveness of the method employed here and its application in mineral technology.

KEYWORDS: Amines, Quartz, Molecular Modeling, Flotation.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Flotação reversa de minério de ferro

Uma das tecnologias mais utilizadas para a recuperação de ferro de minérios complexos e finos é a flotação por espuma, especialmente a flotação reversa (Weng et al. 2013). Na flotação reversa, os minerais de ganga (comumente silicatos) são fixados a bolhas de ar subindo até o topo e descarregadas como rejeito, enquanto os minerais ricos em Fe permanecem na célula de flotação como o concentrado. A separação de minerais é baseada na adsorção seletiva de moléculas coletoras no mineral desejado de forma a tornar sua superfície hidrofóbica. Como resultado, as partículas sólidas hidrofóbicas se anexam às bolhas de ar dispersas no meio aquoso, e ao subir para a superfície acima do seio do líquido, podem ser facilmente removidas (Rath et al. 2014).

As aminas são amplamente empregadas como coletores na flotação de silicatos. Apresentam uma cadeia apolar, normal ou ramificada, composta por 10 a 12 carbonos, ligada ao grupo amino ($-NH_2$). As aminas possuem propensão à hidrólise ou à dissociação governada pelo pH em meio aquoso. Sua atividade de superfície é afetada pela predominância da espécie iônica ou molecular, sendo que, na maioria das vezes, a ação coletora é exercida pela forma iônica (Rodrigues, Araujo, & Peres 2010).

A adsorção das aminas sobre silicatos é governada por atração eletrostática inicial entre a cabeça polar catiônica do coletor e a superfície mineral com carga negativa, seguida da formação de hemimicelas por ligações de van der Waals entre as cadeias apolares do coletor (Peres & Araujo 2006). Fenômenos relacionados à adsorção do coletor como a extensão de adsorção, orientação das espécies adsorvidas, e as naturezas da camada adsorvida afetam o processo de flotação. Portanto, torna-se muito importante entender os fundamentos da interação coletor-mineral durante o desenvolvimento de um coletor para um processo. Aminas graxas como a dodecilamina (DDA) e várias eteraminas (EDA) são utilizadas como agentes coletores do quartzo no processo de flotação. Seu custo é elevado, sendo, assim, de fundamental importância estudar a eficiência destes coletores, visando à redução nos custos do processo de flotação e de seu impacto ambiental. A Figura 1 mostra a uma amina graxa e uma eteramina, ambas com caudas de doze carbonos.

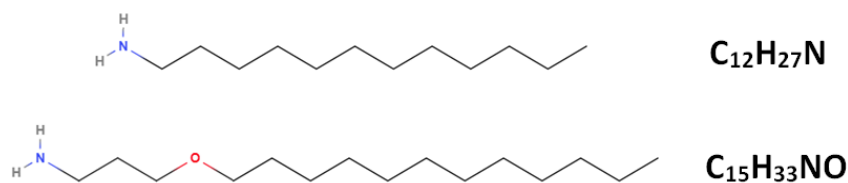


Figura 1. Formulas da 1-dodecanamina e da 3-dodecyloxy-1-propanamina.

1.2. Modelagem e simulação molecular

A grande área da modelagem molecular comporta áreas muito diversas entre si. Estudos envolvendo Mecânica Molecular, abordagens semi-empíricas e *Ab initio* abriram uma nova porta para o desenvolvimento de reagentes para minerais específicos. Esses cálculos podem ser usados para determinar a mudança de energia para várias possíveis

interações entre coletores e minerais e assim, estabelecer a interação mais favorável (Rath et al. 2014). É possível dividir esta área em duas grandes famílias de métodos:

- Métodos clássicos, que utilizam de física clássica para representar os sistemas de partículas e não trata explicitamente os elétrons. Podemos citar Mecânica Molecular e Dinâmica Molecular.
- Métodos quânticos, que utilizam formalismo de física quântica, tratando os elétrons explicitamente. Podemos citar os métodos semi-empíricos e *Ab initio*.

Mecânica Molecular (MM) trata sistemas moleculares através de potenciais clássicos chamados campos de força. São funções que definem a hipersuperfície de energia potencial de um sistema. Já Dinâmica Molecular (MD) é o termo usado para descrever a solução das equações clássicas do movimento (equações de Newton) para um conjunto de moléculas (Allen & Tildesley 2017). As equações do movimento são numericamente integradas em pequenos intervalos de tempo e as forças de interação entre as partículas são calculadas.

Métodos quânticos (QM) *Ab initio* se baseiam em princípios teóricos e calculam as equações de Hartree-Fock e Roothaan-Hall em sua totalidade (Leach 2001). Os numerosos métodos têm a mesma abordagem, mas diferem nas aproximações matemáticas utilizadas. Apesar de poderosos, os tempos de processamento são bastante longos. Já os métodos semi-empíricos reduzem o custo computacional de métodos *Ab initio* usando aproximações e parâmetros, como por exemplo, considerar explicitamente apenas os elétrons de valência, enquanto os elétrons internos são considerados como parte do núcleo (Leach 2001).

2. METODOLOGIA

Com o objetivo de avaliar molecularmente uma amina graxa primária e uma éter monoamina quanto à energética de sua adsorção em quartzo, e, portanto, potencial para ser o melhor reagente no processo de flotação de silicatos, foram realizadas simulações da interação entre os reagentes coletores e uma amostra representativa do quartzo- α . As aminas escolhidas foram a 1-dodecanamina (dodecilamina ou DDA) e a 3-dodecyloxy-1-propanamina (EDA), ambas com caudas de doze carbonos, já apresentadas na Figura 1.

A rigor, a capacidade de interação entre duas espécies químicas é expressa pela energia de interação, ΔE_{int} , que é função das diversas forças que atuam no meio. Desta forma o critério utilizado para medição da capacidade das aminas em adsorver na superfície do mineral foi a redução da energia proporcionada pela interação, ou seja, quanto menor for ΔE_{int} , mais espontânea a adsorção. A energia de interação é definida pela Equação 1:

$$\Delta E_{int} = E_{complexo} - \sum_{i=1}^n E_i \quad (1)$$

Onde: ΔE_{int} é a energia de interação entre duas espécies; $E_{complexo}$ é a energia do complexo formado pelas duas espécies em contato; E_i é a energia da espécie i individualmente; n é o número de espécies. Neste caso, o complexo é formado pela amina em contato com o quartzo e, como tal, $n = 2$.

Para chegar ao cálculo de ΔE_{int} percorreu-se um caminho composto de métodos clássicos e quânticos, de forma a refinar o resultado a cada etapa. A Figura 2 ilustra a metodologia utilizada.

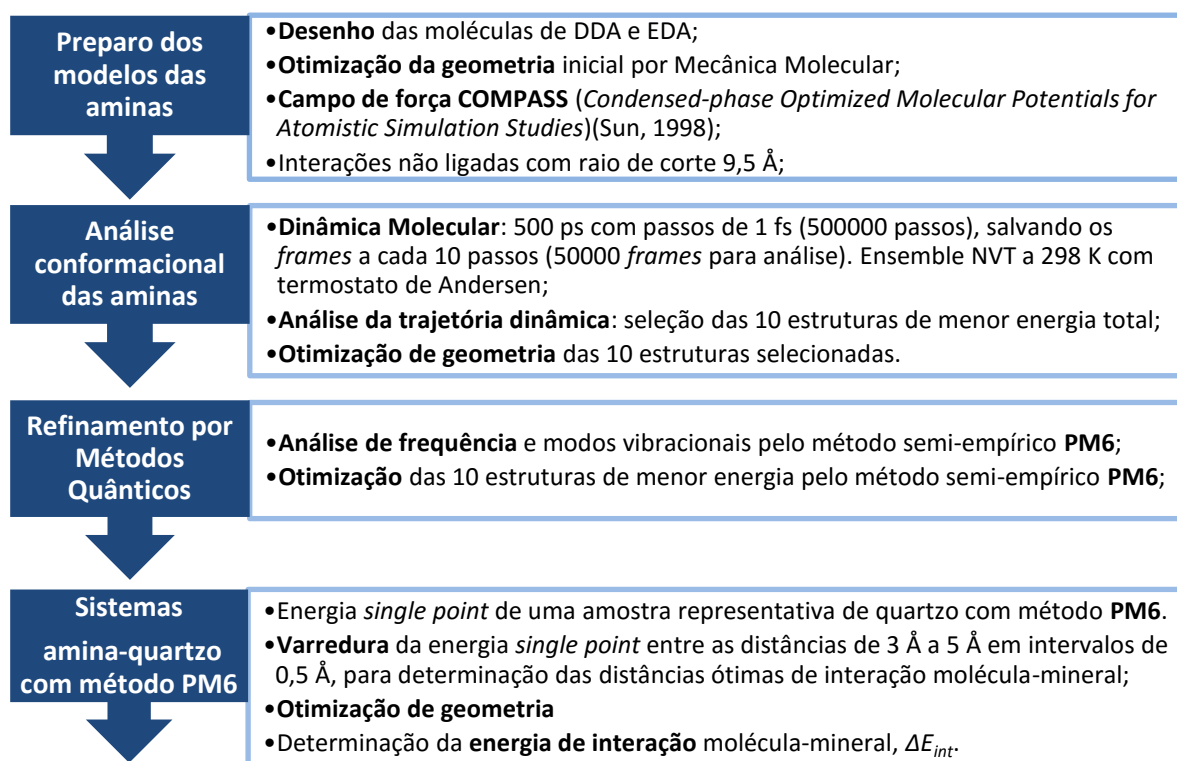


Figura 2. Metodologia de modelagem, simulação e análise.

A análise conformacional por Dinâmica Molecular teve por objetivo conduzir as moléculas a um mínimo global de energia potencial, analisando o máximo de possibilidades conformacionais possíveis. Esta análise é importante, pois uma otimização na estrutura inicial leva a um mínimo local de energia apenas, e não necessariamente ao mínimo global.

A análise de frequências vibracionais com método quântico teve o objetivo de avaliar se as estruturas não configuravam estados de transição ou estruturas temporárias, existentes em tempos infinitesimalmente pequenos. No caso de se tratar de um fenômeno deste tipo, alguns dos modos vibracionais apresentariam valores negativos.

O cálculo da energia *single point* é uma metodologia bastante eficiente para a determinação da distância ótima de interação entre duas espécies. Isto é interessante, pois garante que a otimização energética conduza o sistema a uma energia mínima mais rapidamente. As distâncias de 3 Å a 5 Å utilizadas na varredura correspondem a distâncias médias das interações intermoleculares envolvidas.

Para a representação do quartzo, considerou-se uma célula unitária do mineral, que foi obtida de uma base de dados de acordo com os dados de Levien, Prewitt, & Weidner, (1980), como representativa do mineral. Tal estrutura foi então submetida à otimização estrutural e energética com o método PM6 e seu valor de energia foi então considerado para análises posteriores.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Tabelas 1 e 2 resumem os resultados energéticos das aminas:

Tabela 1. Energias das simulações com a eteramina (EDA).

frame	COMPASS		PM6
	Energia Total (kcal/mol)	Energia Potencial (kcal/mol)	Energia Potencial (kcal/mol)
	Dinâmica Molecular	Otimização de Geometria	Otimização de Geometria
6679	20,3151	-53,0669	-105,3222
6680	20,2906	-53,0669	-105,3222
17682	19,5789	-54,5311	-105,3222
17683	19,7783	-54,5311	-105,3222
17684	19,8347	-54,5311	-104,3347
17685	19,7508	-54,5311	-105,0729
35929	18,8710	-52,9484	-105,0729
35930	18,9016	-52,9484	-104,7402
35931	18,8922	-52,9484	-104,7402
35932	18,8031	-54,3279	-104,7402

Tabela 2. Energias das simulações com a dodecilamina (DDA).

frame	COMPASS		PM6
	Energia Total (kcal/mol)	Energia Potencial (kcal/mol)	Energia Potencial (kcal/mol)
	Dinâmica Molecular	Otimização de Geometria	Otimização de Geometria
20064	11,1481	-47,0128	-59,1398
20065	11,2776	-47,0128	-59,1398
20066	11,2829	-47,0128	-59,1398
20067	11,2584	-47,0128	-59,1398
23565	9,4875	-46,9423	-56,6916
23566	9,5312	-46,9423	-56,6916
23567	9,5235	-46,9423	-56,6916
31082	10,5115	-46,8347	-56,3953
31083	10,4252	-46,8347	-56,3953
31084	10,6322	-46,8347	-56,3953

Dado que cada conjunto de estruturas numericamente próximo foi originado de *frames* seguidos na análise de dinâmica molecular, estas apresentam orientações no espaço quase idênticas, o que se estende para suas possibilidades rotacionais e torsionais. Esta análise permitiu verificar indícios de que se tratam de estruturas equivalentes onde estas pequenas diferenças nos arranjos espaciais são compensadas por rearranjos das nuvens eletrônicas que ainda mantêm o mínimo possível de energia, de forma semelhante ao que ocorre em estruturas de ressonância. Cabe ressaltar que os valores de energias encontrados por cada método não precisam ser iguais em valor absoluto, pois métodos diferentes se baseiam em referenciais diferentes dependendo da estrutura e parâmetros dos modelos.

As análises de frequências com método PM6 permitiram verificar a existência de 114 modos vibracionais para a DDA e 144 para a EDA e que nenhum deles apresentou valores negativos, o que garantiu que nenhuma das estruturas configurava um estado de transição.

A otimização pelo método PM6 levou a grupos definidos de estruturas com mesma energia. As estruturas referentes à última coluna da Tabela 1 e da Tabela 2 foram organizadas de acordo com sua percentagem de ocorrência, como mostram a Figura 3 e a Figura 4.

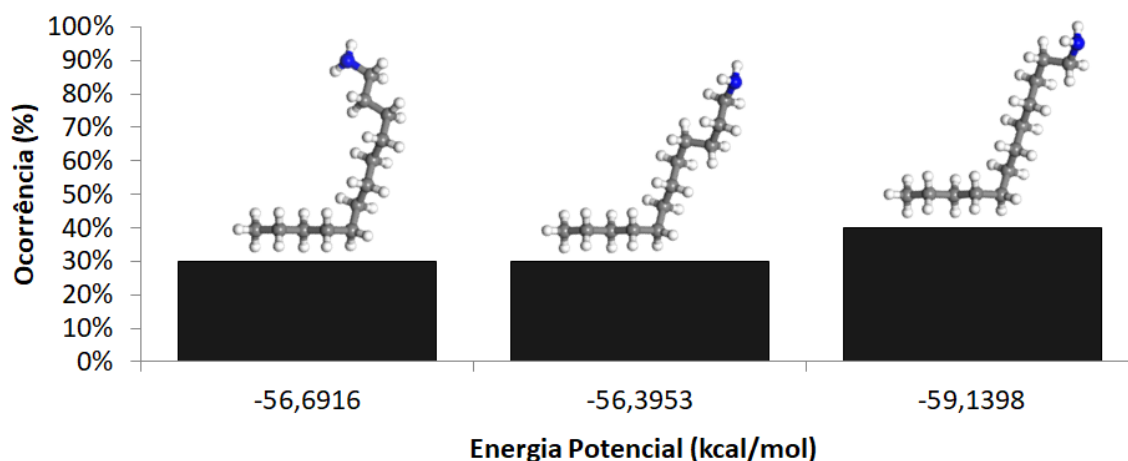


Figura 3. Ocorrência das estruturas da dodecilamina (DDA) otimizadas com PM6.

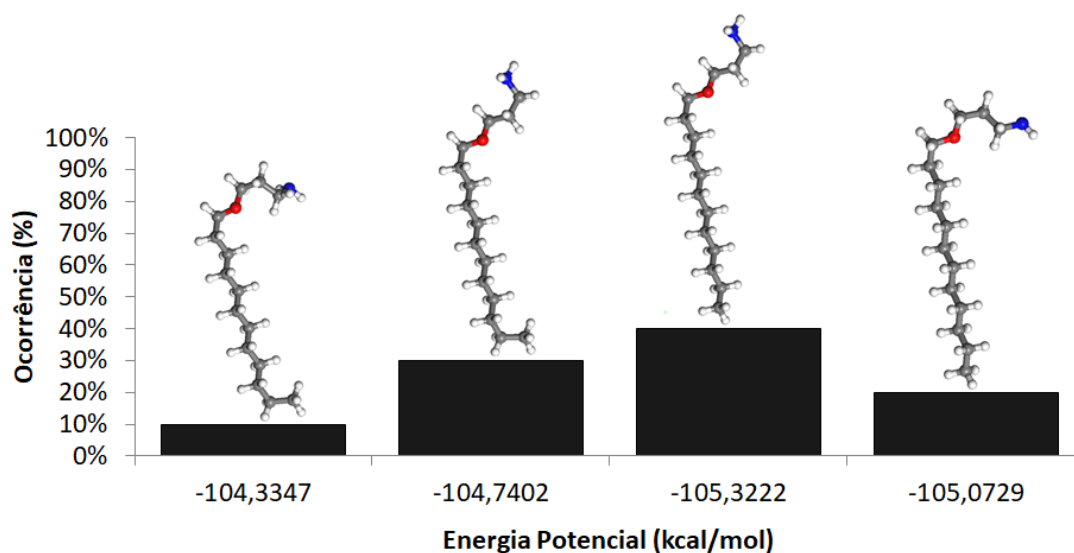


Figura 4. Ocorrência das estruturas da eteramina otimizadas com PM6.

Como mostra a Fig. 3, houve três conformações possíveis para o DDA. Sendo que, todas as estruturas apresentaram a mesma configuração após o quinto carbono, apenas variando o ângulo dos diedros de carbonos anteriores. Já na Figura 4, a eteramina mostrou alterações comuns em dois diedros (Carbono 1 – Oxigênio e Carbono 12 – Carbono 15), levando a quatro conformações. O diedro Carbono 1 – Oxigênio apresentou um ângulo parecido na segunda e terceira estruturas e divergiu nas restantes. Enquanto o diedro Carbono 12 – Carbono 15 tendeu a um ângulo parecido na primeira e segunda estruturas e divergiu nas demais.

Observou-se como se deu a variação das energias *single point* em função das distâncias consideradas, e pôde-se observar um mínimo na distancia de 3,5 Å para o sistema EDA-Quartzo e 5,0 Å para o sistema DDA-Quartzo. A Tabela 3 resume os resultados desta etapa e a Figura 5 mostra as estruturas com suas distâncias ótimas de interação.

Tabela 3. Energias *single point* para os sistemas amina-mineral com método PM6.

Distância (Å)	Energia Potencial (Kcal/mol)	
	Sistema EDA-Quartzo	Sistema DDA-Quartzo
3,0	-415,3529	-383,2993
3,5	-419,5887	-390,4553
4,0	-419,3899	-395,0070
4,5	-417,7585	-396,0040
5,0	-419,2891	-396,0804

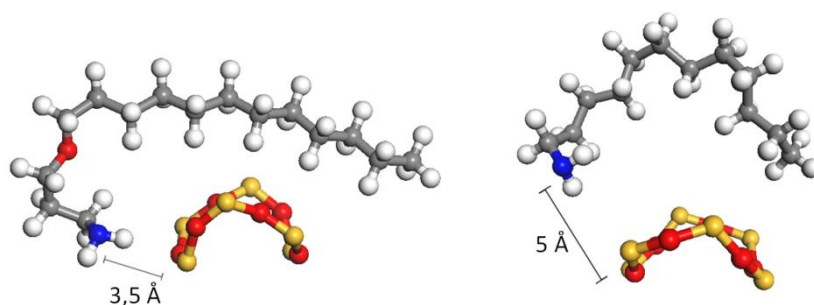


Figura 5. Aminas interagindo com quartzo na posição ótima.

A Tabela 4 explicita os resultados da otimização estrutural e energética realizada nos sistemas já na distância ótima recém-discutida, e mostra também o valor da energia de interação calculada através da Eq. 1.

Tabela 4. Energias após otimização com método PM6 e valores de ΔE_{int} .

Estruturas	Energia Potencial (Kcal/mol)
Quartzo	90,5742
DDA	-59,13977
EDA	-105,3221
Quartzo-DDA	-439,9746
Quartzo-EDA	-515,6175
Sistemas	ΔE_{int} (Kcal/mol)
ΔE_{int} (Quartzo-DDA)	-471,4091
ΔE_{int} (Quartzo-EDA)	-500,8695

Observou-se que a variação energética dada por ΔE_{int} , em ambos os processos apresenta valores negativos, o que confirma que ambos são espontâneos, mas o valor para o sistema EDA-Quartzo é o mais negativo, o que aponta que esta adsorção é a mais forte.

Os resultados obtidos neste estudo concordam com diversos estudos experimentais que investigaram a flotação de minérios de ferro com aminas coletoras de quartzo. Papini, Brandão, & Peres, (2001) verificaram que as eteraminas são coletores muito mais eficientes que aminas graxas em flotação catiônica reversa. Filippov et al. (2010), observaram que uma éter-diamina é um coletor mais forte que uma monoamina primária. A presença do grupo éter hidrofílico melhora a solubilidade do reagente, facilitando seu acesso às interfaces sólido-líquido e líquido-gás, aumenta a elasticidade do filme líquido ao redor das bolhas e também afeta o momento dipolar da cabeça polar (Araujo, Viana, & Peres 2005). No âmbito

computacional, Rath et al. (2014) estudaram a adsorção de aminas sobre quartzo por Teria do Funcional de Densidade (DFT) e observaram a mesma tendência, com a eteramina sendo mais favorável que a amina graxa.

4. CONCLUSÕES

Através de uma sequência de métodos clássicos e quânticos de simulação molecular, foram investigados o espaço conformacional e os modos vibracionais das aminas DDA e EDA. Foi possível também simular a interação direta das aminas com quartzo. Calculou-se a energia de interação das aminas, obtendo-se os valores de -471,4091 e -500,8695 kcal/mol para DDA e EDA, respectivamente. Os valores negativos confirmam a adsorção espontânea para ambas, mas o valor obtido para a EDA foi mais negativo, o que configura que esta amina adsorve melhor no quartzo. Este resultado de adsorção pode ser entendido como um indicativo de que a EDA seja mais eficiente no processo de flotação.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos colaboradores, especialmente ao CNPq e à Dr.^a Elaine R. Maia do Instituto de Química da UnB.

6. REFERÊNCIAS

- Allen, M. P. and D. J. Tildesley. 2017. *Computer Simulation of Liquids*. 2nd ed. Oxford University Press.
- Araujo, A. C., P. R. M. Viana, and A. E. C. Peres. 2005. "Reagents in Iron Ores Flotation." *Minerals Engineering* 18(2 SPEC. ISS.):219–24.
- Filippov, L. O., I. V. Filippova, and V. V. Severov. 2010. "The Use of Collectors Mixture in the Reverse Cationic Flotation of Magnetite Ore: The Role of Fe-Bearing Silicates." *Minerals Engineering* 23(2):91–98.
- Leach, Andrew R. 2001. *Molecular Modelling : Principles and Applications*. 2nd ed. Prentice Hall.
- Levien, Louise, Charles T. Prewitt, and Donald J. Weidner. 1980. "Structure and Elastic Properties of Quartz at Pressure." *American Mineralogist* 65:920–30.
- Papini, R. M., P. R. G. Brandão, and A. E. C. Peres. 2001. "Cationic Flotation of Iron Ores: Amine Characterization and Performance." *Mining, Metallurgy & Exploration* 18(1):5–9.
- Peres, A. E. C. and A. C. Araujo. 2006. "A Flotação Como Operação Unitária No Tratamento de Minérios." Pp. 1–29 in *Teoria e Prática do Tratamento de Minérios: Flotação - O Estado da Arte no Brasil.*, edited by A. P. CHAVES. São Paulo: Signus Editora.
- Rath, Swagat S., Hrushikesh Sahoo, Bisweswar Das, and Barada K. Mishra. 2014. "Density Functional Calculations of Amines on the (1 0 1) Face of Quartz." *Minerals Engineering* 69:57–64.
- Rodrigues, Otávia Martins Silva, Armando Corrêa de Araujo, and Antônio Eduardo Clark Peres. 2010. "Microflotação de Caulinita Utilizando Aminas." *Rem: Revista Escola de Minas* 63(4):661–66.
- Sun, H. 1998. "COMPASS: An Ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds." *The Journal of Physical Chemistry B* 102(38):7338–64.
- Weng, Xiaoqing, Guangjun Mei, Taotao Zhao, and Ying Zhu. 2013. "Utilization of Novel Ester-Containing Quaternary Ammonium Surfactant as Cationic Collector for Iron Ore Flotation." *Separation and Purification Technology* 103:187–94.