

Dinâmica molecular da interface dodecano-água: Impactos da estrutura do extratante

Molecular dynamics of the dodecane-water interface: Impacts of the extractant structure

Alexandre Moni Pereira

Bolsista PCI, Químico

Julio Cesar Guedes Correia

Supervisor, Químico Industrial, D. Sc.

Marcelo Mansur

Supervisor, Engenheiro Químico, D. Sc.

Resumo

Extratantes organofosforados desempenham um papel importante na extração, recuperação e purificação de metais presentes em minerais estratégicos. Propriedades interfaciais regem o mecanismo e a cinética dos processos citados. Usando modelagem molecular é possível caracterizar interfaces em diferentes métricas, mesmo as de difícil caracterização experimental. Compreender como uma variável afeta uma propriedade é essencial para o desenvolvimento de novos reagentes. Sendo assim, optou-se em avaliar o efeito da cadeia lateral de extratantes em propriedades interfaciais, como espessura e tensão interfacial e Concentração Micelar Crítica-CMC. Observou-se que cadeias laterais menos ramificadas promoviam um maior empacotamento e organização da camada de extratantes adsorvida, conseqüentemente diminuindo a tensão e espessura interfacial e aumentando a CMC.

Palavras-chave: extração por solvente; modelagem molecular; interface líquido-líquido; concentração micelar crítica-CMC; estrutura molecular.

Abstract

Organophosphorus extractants play an important role in the extraction, recovery, and purification of metals present in strategic minerals. Interfacial properties govern the mechanism and kinetics of the aforementioned processes. Using molecular modeling, it is possible to characterize interfaces in different metrics, even those of difficult experimental characterization. Understanding how a variable affects a property is essential for the development of new reagents. Therefore, we decided to evaluate the effect of the side chain of extractants on interfacial properties, such as thickness and interfacial tension, and Critical Micellar Concentration-CMC. We observed that least branched side chains promote greater packing and organization of the adsorbed extractant layer, consequently decreasing the tension and interfacial thickness and increasing the CMC.

Key words: solvent extraction; molecular modeling; liquid-liquid interface; critical micelle concentration-CMC; molecular structure.

1. Introdução

A extração de íons metálicos de uma solução aquosa para uma solução orgânica é um processo de separação que possui grande impacto científico e tecnológico, se destacando por seu aspecto sustentável e pela recuperação mesmo em baixas concentrações. A extração por solvente é aplicada na purificação e recuperação de diversos metais, seja de transição ou terras raras, na remediação de resíduos, entre outros (PREMADASA et al., 2022).

O estudo do efeito de extratantes nas interfaces líquido-líquido se mostrou uma tendência na busca para compreender e relacionar propriedades físicas e potencial de extração. Especialmente relacionados com o D2EHPA (ácido bis(2-etil-hexil) fosfórico), mostrado na Figura 1a, seja definindo atividade e relacionando com estrutura (RAATZ; KLAPPER, 2013), calculando estabilidade de membrana, relacionando concentração micelar crítica (CMC) e termoquímica, ou apenas caracterizando a interface (BISWAS; BANU; ISLAM, 2003). É nessa região que ocorre o primeiro contato entre metal e extratante, o que torna essencial a compreensão da interface. PREMADASA et al. (2022) avaliaram a organização do D2EHPA e de seu isômero de cadeia linear, DOP (ácido dioctil fosfórico) Figura 1b, na interface através de espectroscopia SFG e tensões interfaciais. Os resultados mostram um efeito da cadeia carbônica no empacotamento interfacial.

Utilizando modelagem molecular é possível obter informações detalhadas e avaliar propriedades e características físicas de um sistema através de modelos, termodinâmica estatística e mecânica clássica ou quântica. A avaliação da evolução de um sistema ao longo de um tempo definido por modelagem molecular é conhecida como dinâmica molecular (MD). Esta técnica é amplamente utilizada para caracterizar interfaces em métricas de difícil caracterização experimental, como estruturação de espécies, espessura e energia de formação da interface. Outras métricas como tensão interfacial (IFT) também podem ser obtidas.

1.1. Densidade e Espessura da Interface

Na modelagem molecular a obtenção da densidade auxilia não só na caracterização do sistema, como também na consolidação da metodologia. A obtenção de perfis de densidade habilita o estudo de propriedades interessantes como a espessura da interface e concentração pontual de uma molécula.

Para calcular a espessura da interface, são obtidos perfis de densidade para cada uma das moléculas do sistema em relação a direção Z. A espessura é normalmente definida pelo princípio 90-10, que consiste em medir a distância necessária para que a densidade de um grupo mude de 90% para 10% de seu valor. Num sistema com duas fases e um surfactante, dificilmente os valores de espessura da fase orgânica e aquosa convergem, sendo assim, utiliza-se a espessura total que consiste da distância entre o ponto que a solução aquosa possui 90% de sua densidade até o ponto em que a densidade da solução orgânica possui 90% do valor original (JIA et al., 2022).

A altura do pico de densidade do extratante está diretamente relacionada com a concentração do mesmo na interface, o estudo desse pico facilita a maior compreensão da organização na interface e também da concentração micelar crítica CMC.

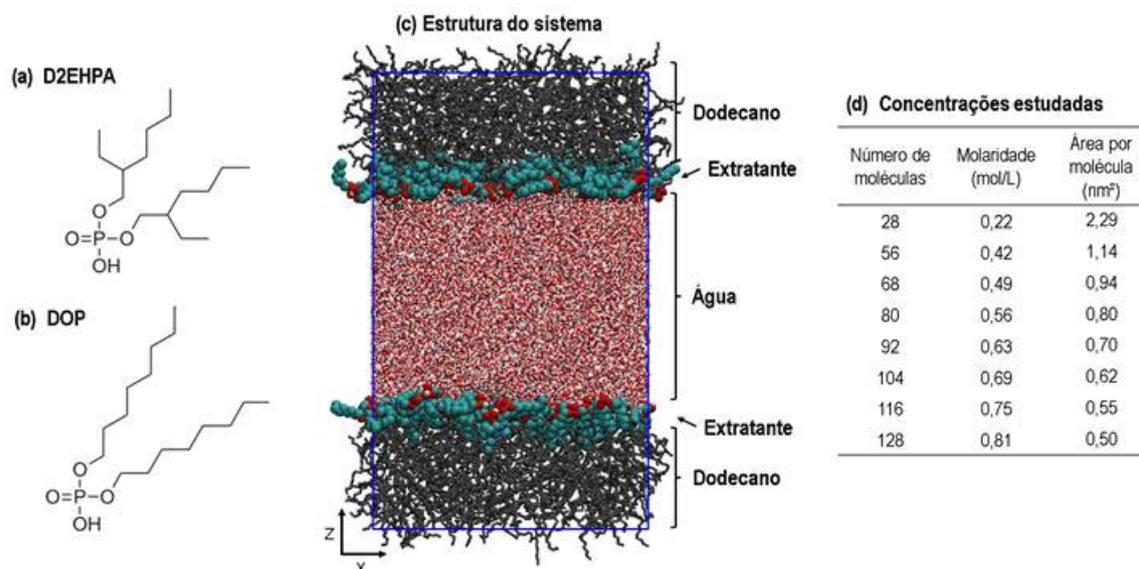


Figura 1. (a) e (b) fórmulas estruturais do D2EHPA e DOP, respectivamente. (c) Estrutura padrão do sistema interfacial água-dodecano com extratantes na interface. (d) Lista de concentrações avaliadas nesse trabalho.

1.2. Tensão Interfacial – IFT (γ)

A tensão interfacial está relacionada a orientação, estrutura e concentração dos extratantes na interface líquido-líquido. Uma menor tensão interfacial promove o contato das soluções e a captura do metal envolvido, entretanto uma tensão baixa demais dificulta a separação das fases. Em MD a tensão é obtida através da diferença de força normal entre o tensor perpendicular as interfaces e os restantes. Para superfícies perpendiculares ao plano Z, como ocorre em nosso sistema (Figura 1) a IFT é obtida a partir da Equação 1 (FU *et al.*, 2022).

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \left(P_{zz} - \frac{P_{xx} + P_{yy}}{2} \right) \quad (1)$$

Onde P_{zz} , P_{xx} e P_{yy} são as pressões em cada uma das direções e L_z é o tamanho do sistema na direção Z.

2. Objetivos

Avaliar o efeito dos radicais hidrocarbônicos em extratantes (D2EHPA e DOP) utilizados na extração por solventes, além de aplicar modelagem molecular na obtenção de propriedades de interfaces líquido-líquido, mais especificamente no sistema dodecano-água.

3. Metodologia Computacional

Modelos otimizados dos extratantes D2EHPA e DOP, além do solvente dodecano foram obtidos pelo *Automated Topology Builder (ATB) database* (MALDE et al., 2011) juntamente com os parâmetros para o campo de força GROMOS. O modelo de água selecionado foi o SPCe. Diferentes sistemas foram então construídos utilizando o *packmol* (MARTINEZ et al., 2009). Caixas de simulação de $L_x = L_y = 8\text{nm}$ foram construídas contendo, $L_z=6\text{nm}$ contendo 12700 moléculas de água, $L_z=2*3\text{nm}$ contendo 1016 moléculas de dodecano e $L_z=2*1\text{nm}$ em cada interface água-dodecano do extratante em diferentes concentrações, segundo a Figura 1. Em seguida, os sistemas foram submetidos a seguinte metodologia computacional:

- Minimização de energia utilizando o método descendente de maior inclinação;
- Termalização de 200 ps de simulação NVT utilizando o termostato *velocity rescale*;
- Restringindo as arestas nas direções x e y foi realizada então uma simulação NPT semisotrópica equilibrando o volume ao longo de 800ps, mantendo o termostato e utilizando o barostato de Berendsen com pressão padrão 1 atm; e
- Uma nova simulação com 10ns, NVT com o termostato Nose-Hoover com passo 2fs foi realizada visando gerar dados estatísticos representativos.

Por fim os resultados foram analisados pelas seguintes métricas: Tensão Interfacial, Espessura da interface, Pico de densidade do extratante na interface.

4. Resultados e Discussão

A Figura 2 mostra os perfis de densidade ao longo da coordenada Z para os sistemas com 28 e 128 moléculas de extratante, sendo eles o mais diluído e o mais concentrado respectivamente. Não há grandes diferenças entre os perfis de mesma concentração em extratantes diferentes, eles divergem apenas na altura dos picos do extratante, que será destacada a seguir. Quando se comparam diferentes concentrações as diferenças são óbvias: Há um aumento na espessura da interface, destacada pelas faixas cinza na figura, e um crescimento e alargamento dos picos laranja, relacionado com a maior concentração de extratantes na interface e na solução. A espessura cresce linearmente com a quantidade de moléculas adicionadas, para o D2EHPA os valores variam de 1.01 nm até 2.42 nm, já para o DOP de 0.96 nm até 2.25 nm.

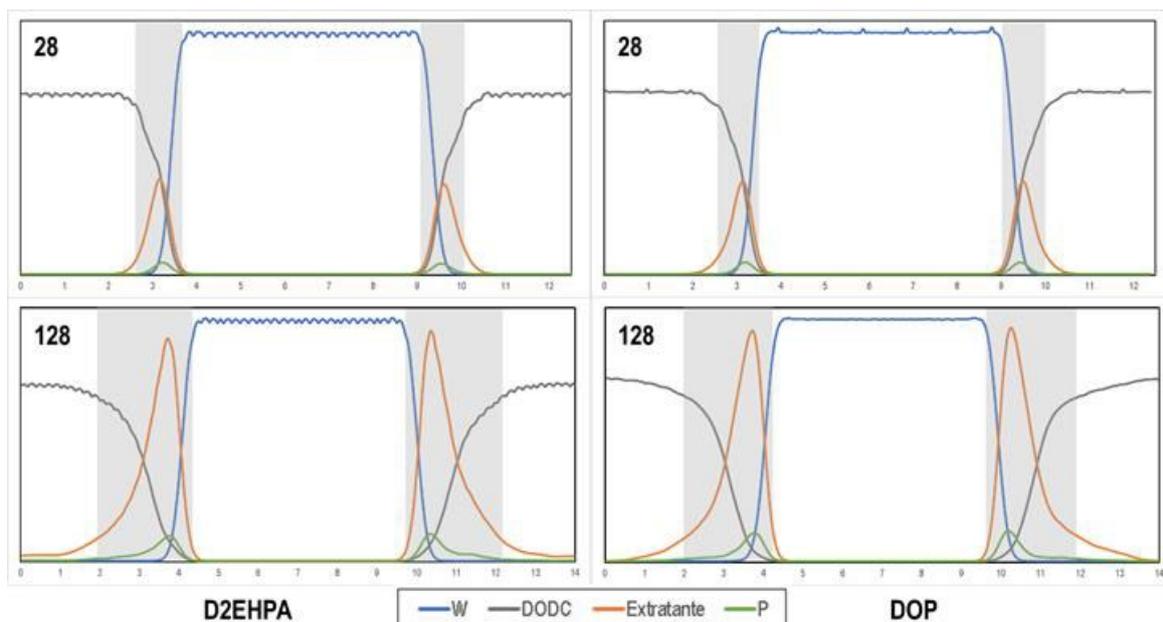


Figura 2. Perfis de densidade em z para o sistema Água (W), Dodecano(DODC),Extratante (D2EHPA-DOP). P – Fósforo.

A altura dos picos de P (fósforo) foram plotadas contra a quantidade de moléculas inicial, o gráfico é apresentado na Figura 3b. Ocorre uma mudança no comportamento das curvas em determinada concentração, destacada pelas linhas tracejadas que são ajustes lineares dos valores antes e depois da mudança. A intercessão dos ajustes é tipicamente identificada como a CMC – Concentração Micelar Crítica. A concentração do DOP na interface é maior que a do D2EHPA ao longo de toda varredura, o radical normal (não ramificado) promove uma melhor compactação e empacotamento das substâncias na interface. Em oposição, a cadeia ramificada do D2EHPA requer uma maior área por molécula, tendo efeitos não só na concentração interfacial, como também na espessura da interface, tornando-a maior, e na tensão interfacial.

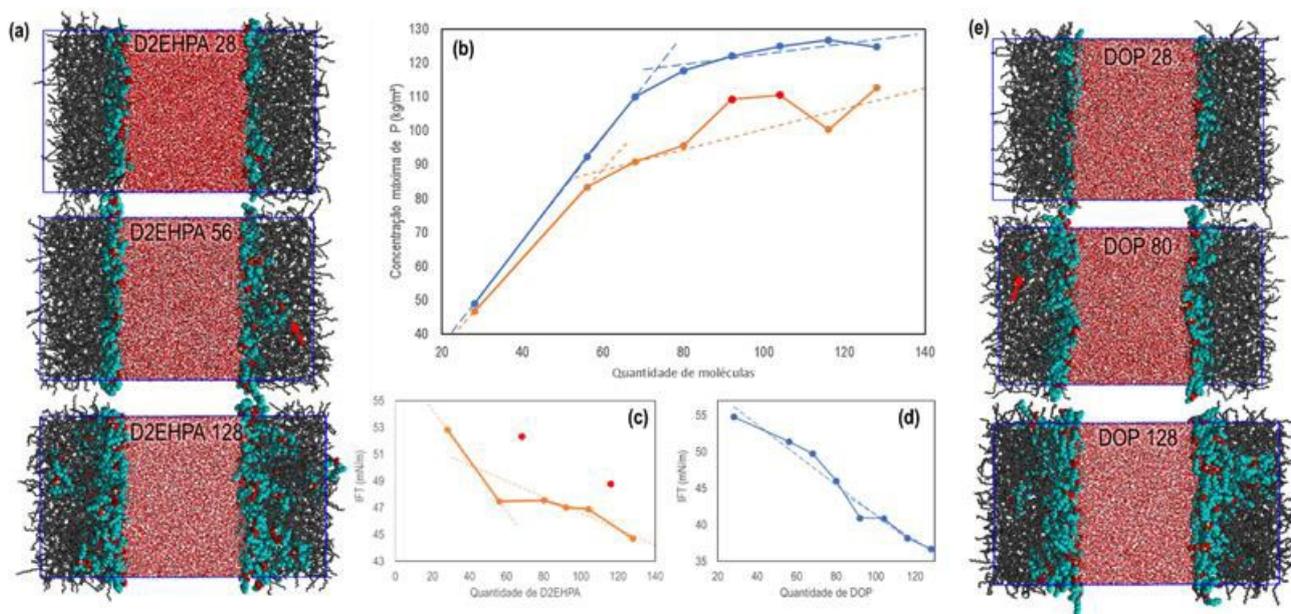


Figura 3. (a) e (e) Sistemas pós simulação dos extratantes D2EHPA e DOP respectivamente; (b) Concentração de P na interface; (c) e (d) IFT teórica dos D2EHPA e DOP. Curvas: D2EHPA-Laranja, DOP-Azul, *Outliers*-Vermelho, e Ajustes- Tracejado.

A partir das simulações foram obtidas as tensões interfaciais, primeiro de um sistema sem surfactantes (dodecano-água) a fim de consolidar a metodologia. Nesse sistema foram utilizados a mesma quantidade de moléculas descritas na metodologia, excluindo apenas o extratante. A IFT obtida na simulação foi 54 mN/m e está de acordo com a literatura, que é 52,55 mN/m (ZEPPIERI; RODRÍGUEZ; LÓPEZ DE RAMOS, 2001). A Figura 3 (c) e (d) mostra os valores de tensão obtidos para os sistemas com surfactantes, há uma tendência de diminuição da tensão com o aumento da concentração, como esperado. Os valores de D2EHPA estão no mesmo intervalo que o trabalho experimental de (BISWAS; BANU; ISLAM, 2003).

Diferente do sistema dodecano-água, os sistemas com surfactantes deveriam possuir íons solúveis e extratantes ionizados de acordo com o pH, tais características foram omitidas da simulação visando avaliar apenas o efeito da cadeia carbônica, fazendo com que os valores obtidos apenas indiquem os experimentais, sem reproduzi-los perfeitamente. Dito isso, observa-se que o D2EHPA foi capaz de diminuir a IFT inicial de 54 mN/m para um valor mínimo de 44,6 mN/m já o DOP alcançou o valor de 36,7 mN/m. Foram realizados ajustes a fim de definir a CMC.

Estruturas equilibradas dos sistemas são mostradas na Figura 3 (a) e (e) dos sistemas mais diluído (28), mais concentrado (128) e no primeiro em que há transporte de dímeros para a fase orgânica: 56 para o D2EHPA e 80 para o DOP. O que indica que a CMC está próxima dos sistemas 56 e 80 para o respectivo extratante. A intercessão dos ajustes do Pico de concentração de P e da tensão interfacial foram 60 e 43 para o D2EHPA e 73 e 98 para o DOP. A diferença entre os valores pode indicar que o sistema precisa evoluir mais, por isso simulações mais longas (tempo > 10ns) serão realizadas visando diminuir o erro e remover *outliers*. Invariavelmente, todos os resultados indicam uma maior CMC do DOP em relação ao D2EHPA, sendo este, a

maior diminuição da IFT e uma menor espessura interfacial os principais efeitos da cadeia carbônica normal. Concentrações entre 28-56 moléculas de D2EHPA estão sendo realizadas dado o indicativo de que a CMC possa estar nesse intervalo.

5. Conclusões

Foi avaliado, por diferentes métricas, o efeito da mudança de radical carbônico de extratantes utilizados na extração por solvente (D2EHPA e DOP) em propriedades interfaciais. Utilizando Modelagem Molecular foram medidas, espessura e tensão interfacial, perfis de densidade e se calculou a Concentração Micelar Crítica. A espessura (menor) e o perfil de densidade (maiores picos) mostraram um maior empacotamento da camada de adsorção interfacial do extratante de cadeia carbônica linear, que foi posteriormente reforçada com os valores de CMC. Segundo LIU et al. (2017), o empacotamento possibilita uma maior diminuição da IFT o que foi também observado nas simulações. Numa ótica voltada para a extração por solventes, a cadeia ramificada seria uma escolha melhor, visto que a maior espessura da interface promove o contato metal-extratante e uma menor IFT proporciona mais facilidade ao separar as fases orgânica e aquosa.

6. Agradecimentos

Ao MCTI e CNPQ pela bolsa de pesquisa, aos colegas do LABMOL, e ao CETEM pela infraestrutura.

7. Referências Bibliográficas

BISWAS, R.K.; BANU, R.A.; ISLAM, M.N. Some physico-chemical properties of D2EHPA Part 2. Distribution, dimerization and acid dissociation constants in n-hexane/1 M (Na⁺,H⁺)SO₄²⁻ system, interfacial adsorption and excess properties. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 69, n. 1-3, p. 157-168, 2003.

FU, Lipei et al. Molecular dynamics simulation of enhancing surfactant flooding performance by using SiO₂ nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 367, 2022.

JIA, Jihui et al. Molecular Dynamics Study on Performance of Olefin Sulfonate at the Decane–Water Interface: Effect of Molecular Architecture. **Fuel**, [s. l.], v. 308, 2022.

LIU, Zi Yu et al. Characterizing the impact of surfactant structure on interfacial tension: a molecular dynamics study. **Journal of Molecular Modeling**, [s. l.], v. 23, n. 4, 2017.

MALDE, Alpeshkumar K et al. An Automated Force Field Topology Builder (ATB) and Repository: Version 1.0. **Journal of Chemical Theory and Computation**, [s. l.], v. 7, n. 12, p. 4026-4037, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ct200196m>.

MARTINEZ, L. et al. PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. **Journal of Computational Chemistry**, [s. l.], v. 30, n. 13, p. 2157-2164, 2009.

PREMADASA, Uvinduni I. et al. Understanding Self-Assembly and the Stabilization of Liquid/Liquid Interfaces: The Importance of Ligand Tail Branching and Oil-Phase Solvation. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 609, p. 807-814, 2022.

RAATZ, Simone; KLAPPER, Peter. Using interfacial tension measurements to analyze the mechanism of zinc extraction with D2EHPA. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 134-135, p. 19-25, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.01.007>.

ZEPIERI, Susana; RODRÍGUEZ, Jhosgre; LÓPEZ DE RAMOS, A.L. Interfacial tension of alkane + water systems. **Journal of Chemical and Engineering Data**, [s. l.], v. 46, n. 5, p. 1086-1088, 2001.