

Estudo de avaliação dos depressores utilizados na flotação de minérios de ferro e de fosfato por meio de modelagem molecular

Evaluation study of depressants used in flotation of iron and phosphate ore by molecular modeling

Lucas Andrade Silva
Bolsista PCI, Eng. Químico.

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

Resumo

Minerais de ferro e fosfato são encontrados junto a carbonatos e silicatos, o que faz necessária sua separação por flotação, operação baseada na diferença de hidrofobicidade. Reagentes depressores adequados garantem caráter hidrofílico a certas superfícies minerais no processo de separação. Para avaliar tal característica, o ângulo de contato foi obtido por simulações de dinâmica molecular em superfícies de quartzo, amilose e celulose em contato com água em três distintas condições para cada superfície. Além disso, foram desenvolvidos programas para a análise dos resultados e obtenção de mapas de densidade. Os resultados mostraram que amilose e celulose são hidrofílicas, com valores de θ na faixa 37 a 57 para amilose e 22 a 30 para celulose, confirmando assim seu papel como reagente depressor. Quartzo também se mostrou hidrofílico em dois dos três casos simulados; a exceção foi o caso em que sua superfície foi modelada desprovida de cargas. Os resultados são coerentes com a literatura experimental e computacional, validando os modelos e métodos aplicados.

Palavras chave: dinâmica molecular, flotação, ângulo de contato, depressores.

Abstract

Iron and phosphate minerals are found together with carbonates and silicates, which requires their separation by flotation, an operation based on the difference of hydrophobicities. Suitable depressant reagents provide hydrophilic character to certain mineral surfaces in the separation process. To evaluate this characteristic, the contact angle was obtained by molecular dynamics simulations on quartz, amylose and cellulose surfaces in contact with water in three different conditions for each surface. In addition, programs were developed for analyzing the results and obtaining density maps. The results showed that amylose and cellulose are hydrophilic, with values of θ in the range 37 to 57 for amylose and 22 to 30 for cellulose, thus confirming their role as a depressant reagent. Quartz also proved itself hydrophilic in two of the three simulated cases; the exception was the case where its surface was modeled without charges. The results are consistent with the experimental and computational literature, validating the models and methods here applied.

Key words: molecular dynamics, flotation, contact angle, depressants.

1. Introdução

Os minerais de ferro e fosfato são normalmente encontrados junto a outros, como carbonatos e silicatos, sendo estes presentes em 90% da crosta terrestre. Dessa forma, mostra-se necessário separar a ganga do mineral de interesse. Na flotação, minerais são seletivamente separados com base em sua hidrofobicidade. Apesar da maioria das espécies minerais serem naturalmente hidrofílicas, esse comportamento pode ser bastante alterado pela introdução de substâncias adequadas no sistema (CHAVES et al., 2010). Os reagentes usados como depressores na flotação são substâncias capazes de proporcionar um caráter hidrofílico acentuado a determinadas superfícies minerais e de inibir a ação de coletores sobre essas superfícies. A hidrofobicidade de um sólido pode ser avaliada diretamente pelo ângulo de contato θ entre as fases sólida, líquida e gasosa (MONTE; PERES, 2010). Para medir tal parâmetro, uma alternativa ou complemento aos métodos experimentais é a utilização de simulação computacional. Através de simulação molecular é possível estudar o comportamento da matéria a nível atômico, podendo observar diretamente os efeitos das propriedades microscópicas sobre as macroscópicas.

Dinâmica Molecular (MD) é o termo usado para descrever a solução das equações clássicas do movimento de Newton para um conjunto de moléculas (ALLEN; TILDESLEY, 2017). As equações do movimento são numericamente integradas em curtos passos de tempo e as forças de interação entre as partículas são computadas, sendo estas provenientes de expressões chamadas campos de força, que definem o potencial energético no sistema de partículas. Esse tipo de simulação permite observar os mais diversos fenômenos em nano escala, além de permitir também, através do formalismo da termodinâmica estatística, computar propriedades físico-químicas como densidade, viscosidade, entalpia e energia livre de processos.

2. Objetivo

Objetivo geral: Validar uma metodologia para estudo de propriedades interfaciais através de simulações de dinâmica molecular, a fim de permitir a elucidação de fenômenos e projeto de reagentes e materiais.

Objetivos específicos:

- Implementar e validar programas para pós-processamento dos dados das simulações;
- Estudar a molhabilidade de diferentes superfícies de importância na separação por flotação de minérios de ferro e fosfato de gangas silíceas através de simulações de dinâmica molecular.

3. Materiais e Métodos

Foi realizada uma busca bibliográfica acerca dos principais tipos de depressores de minério de ferro e fosfato. Nesta etapa do trabalho, escolheu-se trabalhar com amilose e celulose, polissacarídeos representativos da maioria dos depressores orgânicos mais utilizados na indústria, como amidos e celulosas modificadas.

A avaliação feita tratou do ângulo de contato, θ , de água nas superfícies de:

- Quartzo, em três diferentes estados da superfície (001) (pH = PZC, pH alcalino e superfície apolar);
- Amilose, em três diferentes configurações de superfície (estirada, perfil ao longo e contra as hélices);
- Celulose, em três planos cristalográficos (planos (100), (010) e (110)).

A Figura 1 esquematiza a metodologia aplicada quanto às etapas de modelagem, simulação e análise.

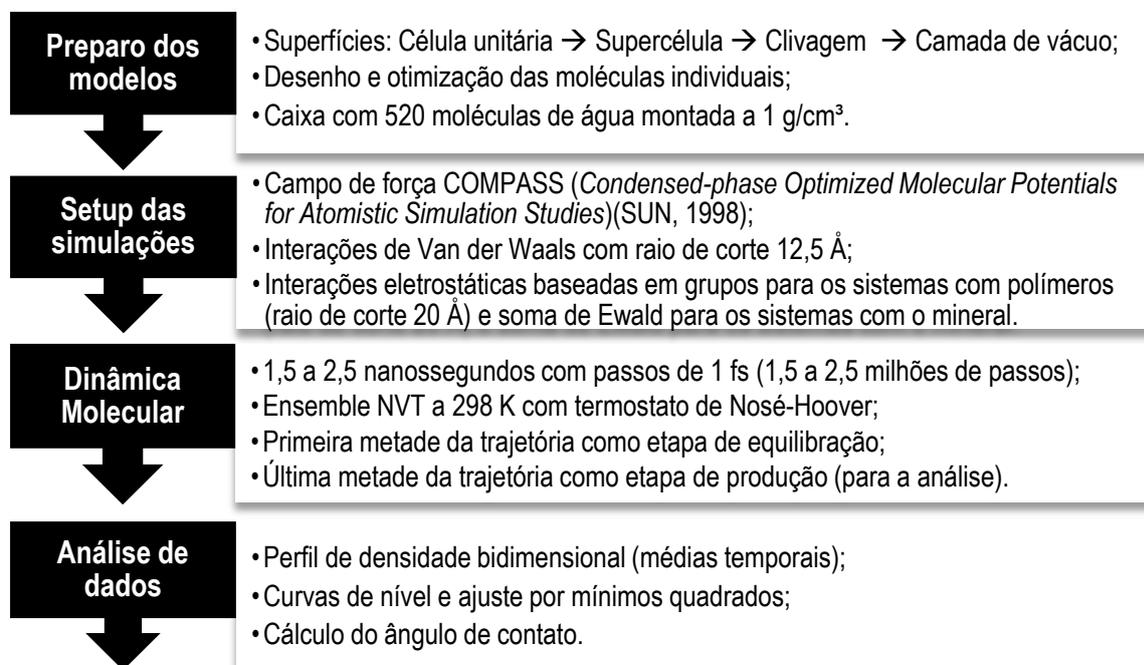


Figura 1. Metodologia de modelagem, simulação e análise utilizada neste trabalho.

Vale ainda ressaltar os seguintes detalhes: os sistemas foram construídos de forma pseudo-bidimensional, isto é, uma de suas três dimensões é muito menor que as outras duas. Esta estratégia foi utilizada para atingir três objetivos: economia de custo computacional, pois o sistema é menor; facilitar as análises, pois há uma dimensão a menos; evitar interferências de tensões de linha. Como explicado por Weijs et al. (2011), em nano escala, uma gota tridimensional sofre com tensões de linha, que interferem no valor de θ , enquanto gotas cilíndricas não sofrem o mesmo efeito de escala.

Nas análises dos resultados foram utilizados programas próprios desenvolvidos na linguagem *Python*. Para obter o perfil de densidade bidimensional, as caixas de simulação foram cortadas em vários *bins* em duas direções, formando uma espécie de malha. Os átomos dentro de cada *bin* são contados e um histograma 2D é formado, gerando um mapa de densidade. Esses perfis de densidade bidimensionais possuem duas principais finalidades:

- Propiciar um olhar sobre a microestrutura das nano gotas;
- Transformar as coordenadas moleculares, que são pontos discretos, em algo contínuo, para posteriormente ser possível estimar o ângulo de contato.

Tomou-se por premissa que a interface líquido-vapor corresponde à região em que a densidade da gota é equivalente à média entre a densidade da água líquida e do vapor, ou seja, $\cong 500 \text{ kg/m}^3$ (WEIJS et al., 2011; ZHANG et al., 2016). Isolou-se então a curva de contorno referente a esse valor de densidade e seus pontos foram ajustados à equação de uma circunferência (Equação 1) por regressão não linear por mínimos quadrados. Com os parâmetros da circunferência, calculou-se o ângulo através da Equação 2.

$$(y - a)^2 + (z - b)^2 = r^2 \quad (1)$$

$$\cos \theta = \frac{h - b}{r} \quad (2)$$

Onde y e z são as coordenadas horizontal e vertical, respectivamente, dos pontos que compõem a curva; a e b são as coordenadas (y, z) do centro da circunferência; h é a altura da base da gota; r é o raio da circunferência; θ é o ângulo de contato. A Figura 2 esquematiza a geometria do problema.

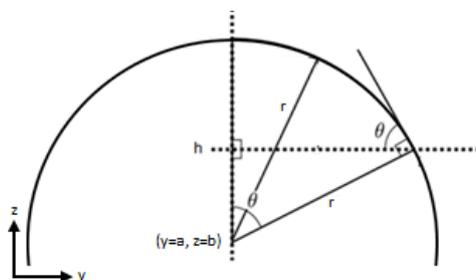


Figura 2. Esquema geométrico e variáveis utilizadas no cálculo de θ .

4. Resultados e Discussão

Os resultados permitiram a observação da microestrutura das nano gotas. Em sua maioria, formou-se uma camada mais densa em sua base (regiões de cor entre amarelo e vermelho na Figura 3), em contato com a superfície. Isto pode ser associado ao filme precursor (YUAN; ZHAO, 2010), uma camada compacta, reflexo da interação forte com a superfície. É notável que tal fato fosse mais evidente nos sistemas água-quartzo, sendo que para o quartzo no PZC, totalmente hidroxilado, esse filme atingiu uma densidade cerca de 50% maior que a do *bulk*. Os sistemas envolvendo os polissacarídeos, apesar da molhabilidade favorável, não demonstraram a presença do filme precursor com a mesma intensidade. Tal fato pode ser produto da natureza anfífila das superfícies orgânicas, que, apesar de carregadas de hidroxilas e permitem molhamento por água, ainda são polímeros carbônicos, e como tal não atraem a água tão fortemente quanto as cargas atômicas de um mineral. Uma questão geométrica também pode contribuir, visto que na superfície mineral, seus grupos hidrófilos são praticamente perpendiculares à superfície, em direto contato com a água, enquanto nos polímeros, os grupos hidroxila estão distribuídos entre posições bem expostas e oclusas. A Figura 3 mostra os resultados.

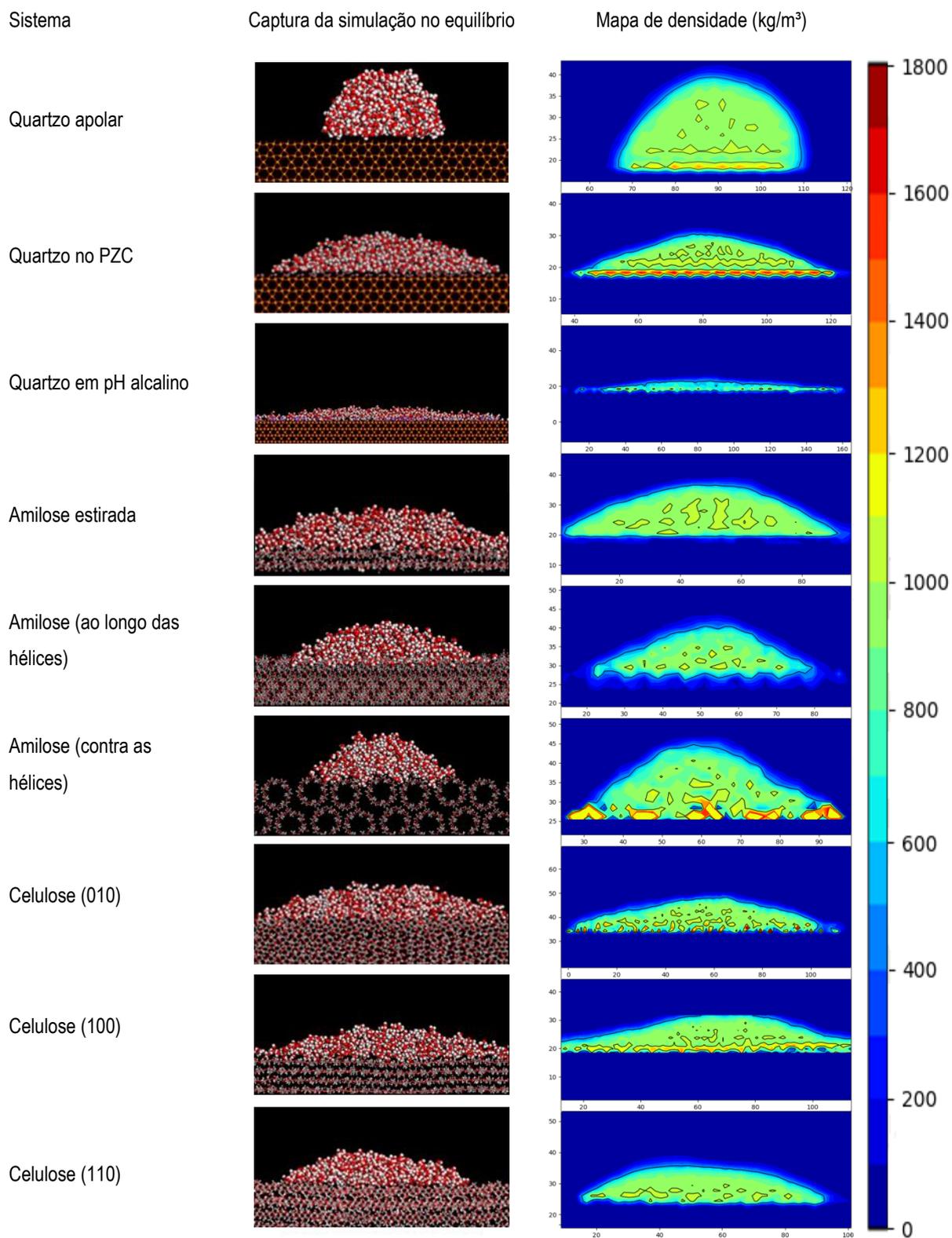


Figura 3. Visualização das configurações de equilíbrio e respectivos mapas de densidade para cada sistema.

Os valores de ângulo de contato obtidos são apresentados na Tabela 1. Foi possível observar a forte influência dos fatores superficiais no valor deste parâmetro, mesmo quando se tratou do mesmo substrato.

Tabela 1. Valores de ângulo de contato e parâmetros dos ajustes de dados.

Sistema	Ângulo de contato	R ² do ajuste	a	b	r
Celulose					
Plano 010	24,24	0,96	55,57	-83,13	130,17
Plano 100	22,75	0,94	62,28	-109,66	140,71
Plano 110	29,75	0,98	52,98	-45,19	81,06
Amilose					
Estirada	37,54	0,99	46,61	-36,99	73,13
Ao longo das hélices	42,35	0,94	51,07	-2,94	42,27
Contra as hélices	56,99	0,93	61,90	12,16	35,01
Quartzo					
Superfície apolar	80,92	0,95	88,83	15,82	22,43
pH = PZC	32,01	0,97	81,02	-42,52	71,91
pH alcalino	6,42	0,91	87,04	-563,95	586,14

Valores experimentais para o ângulo de contato água-quartzo variam bastante, mas encontram-se comumente na faixa de 25° a 50° (DENG et al., 2018). Zhang et al. (2016), usando dinâmica molecular e outro campo de força, obtiveram ângulo de contato entre água e quartzo de 29°. Giovambattista et al. (2007) estudaram via dinâmica molecular o efeito da polaridade da superfície do quartzo na sua molhabilidade e mostraram que quanto mais polar a superfície, menor é θ . Também há variedades de valores reportados na literatura para os polissacarídeos, mas é senso comum serem hidrofílicos. Malaspina e Faraudo (2019) por dinâmica molecular e outro campo de força encontraram valores entre 16° e 23° para a celulose, enquanto Grundke et al. (1996) reportaram valores experimentais entre 18° e 20°. Bastos et al. (2013) reportou valores entre 20° e 50° para filmes de amido. Nota-se que os valores encontrados neste trabalho vão de encontro com outros estudos computacionais e experimentais sobre os mesmos sistemas, o que valida os resultados e a metodologia. Cabe ressaltar que todas as superfícies aqui estudadas são complexas em suas formas nativas, sendo suas origens, conteúdo de impurezas e forma de preparo nos experimentos os fatores mais cruciais para discrepâncias entre diferentes estudos. Apesar de ambas terem demonstrado molhabilidade por água, a celulose demonstrou valores de θ menores que a amilose em todos os casos comparados. A estrutura polimérica linear e a posição relativa de grupos -OH da celulose permitem maior contato com a água, enquanto a estrutura da amilose em hélices não só cria uma topografia irregular em nano escala, como também deixa oclusa boa parte de seus -OH.

5. Conclusão

Dinâmica molecular foi utilizada com sucesso para simular a formação de nano gotas d'água sobre diferentes superfícies. Foi possível observar a microestrutura das gotas e calcular o ângulo de contato, cujos valores obtidos foram condizentes com a literatura. Os programas desenvolvidos para as análises se mostraram

eficientes e adaptáveis. Evidenciou-se também que, apesar de ambas apresentarem boa molhabilidade, a celulose mostrou valores de θ menores que a amilose. A continuidade deste trabalho está ocorrendo através de: novas metodologias de análise e rotinas computacionais de tratamento de dados; modelagem de sistemas contendo minerais de ferro e fosfato; métodos de simulação para avaliação dos pares reagente-mineral.

6. Agradecimento

O autor agradece ao CNPq pelo financiamento, ao CETEM pela infraestrutura, aos colegas do LABMOL pelo suporte e a todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

7. Referências Bibliográficas

- ALLEN, M.P.; TILDESLEY, D.J. **Computer simulation of liquids**. 2º ed. Oxford: Oxford University Press, 2017.
- BASTOS, D.C.; SANTOS, A.E.F.; DA FONSECA, M.D.; SIMÃO, R.A. Inducing surface hydrophobization on cornstarch film by SF6 and HMDSO plasma treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 2, p. 675-681, 2013.
- CHAVES, A.P.; FILHO, L.DE S.L.; BRAGA, P.F.A. Flotação. In: A.B. LUZ; J.A. SAMPAIO; S.C.A. FRANÇA (Orgs.); **Tratamento de Minérios**. 5º ed, p.465-513, 2010. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC.
- DENG, Y.; XU, L.; LU, H.; WANG, H.; SHI, Y. Direct measurement of the contact angle of water droplet on quartz in a reservoir rock with atomic force microscopy. **Chemical Engineering Science**, v. 177, p. 445-454, 2018.
- GIOVAMBATTISTA, N.; DEBENEDETTI, P.G.; ROSSKY, P.J. Effect of surface polarity on water contact angle and interfacial hydration structure. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 32, p. 9581-9587, 2007.
- GRUNDKE, K.; BOGUMIL, T.; WERNER, C.; et al. Liquid-fluid contact angle measurements on hydrophilic cellulosic materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 116, n. 1-2, p. 79-91, 1996.
- MALASPINA, D.C.; FARAUDO, J. Molecular insight into the wetting behavior and amphiphilic character of cellulose nanocrystals. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 267, p. 15-25, 2019.
- MONTE, M.B.D.M.; PERES, A.E.C.P. Química de Superfície na Flotação. In: A.B. LUZ; J.A. SAMPAIO; S.C.A. FRANÇA (Orgs.); **Tratamento de Minérios**. 5º ed, p.399-461, 2010. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC.
- SUN, H. 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**, v. 102, n. 38, p. 7338-7364, 1998.
- WEIJS, J.H.; MARCHAND, A.; ANDREOTTI, B.; LOHSE, D.; SNOEIJER, J.H. Origin of line tension for a Lennard-Jones nanodroplet. **Physics of Fluids**, v. 23, n. 2, p. 1-11, 2011.
- YUAN, Q.; ZHAO, Y.P. Precursor film in dynamic wetting, electrowetting, and electro-elasto- capillarity. **Physical Review Letters**, v. 104, n. 24, p. 16-19, 2010.
- ZHANG, C.; LIU, Z.; DENG, P. Contact angle of soil minerals: A molecular dynamics study. **Computers and Geotechnics**, v. 75, p. 48-56, 2016.