

# Simulações de dinâmica molecular de interfaces orgânico-aquosas sob influência de extratantes organofosforados

## Molecular dynamics simulations of organic-aqueous interfaces under influence of organophosphorus extractants

**Alexandre Moni Pereira**

Bolsista PCI, Químico

**Julio Cesar Guedes Correia**

Supervisor, Químico Industrial, D. Sc.

### Resumo

Extratantes organofosforados são essenciais para a extração, recuperação e purificação eficiente de metais presentes em minerais estratégicos. A cinética e o mecanismo desses processos dependem das propriedades da camada interfacial. A modelagem molecular oferece uma maneira prática de identificar interfaces em uma variedade de métricas, incluindo algumas de difícil caracterização experimental. Para desenvolver novos reagentes, é essencial compreender como diferentes fatores afetam tais propriedades. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi examinar como a cadeia lateral dos extratantes podem afetar variáveis importantes como espessura, tensão e estrutura interfacial além da Concentração Micelar Crítica (CMC) e outras. Os resultados obtidos estão em acordo com a literatura existente. Algumas características discordam do padrão esperado considerando a ramificação. O que pode ser atribuído à dinâmica de partição e aos mecanismos de estabilização.

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

### Abstract

Organophosphorous extractants are essential for the efficient extraction, recovery, and purification of metals from key minerals. These processes' kinetics and mechanism depend on the properties of the interfacial layer. Molecular modeling provides a practical way to identify interfaces on a variety of metrics, including some that could be difficult to characterize experimentally. In order to design new reagents, it is essential to understand how different factors affect various properties. Therefore, the goal of this work was to examine how the side chain of the extractants affected important variables as interfacial thickness, tension, structure, and Critical Micelle Concentration (CMC), among others. The resulting results are consistent with the existing literature. Some characteristics behave differently from the expected branching trend shown. This may be attributed to partitioning dynamics between phases and energy stabilization mechanisms.

**Keywords:** 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 fase orgânica é um processo de separação de grande relevância científica e tecnológica, notável pelo seu aspecto sustentável e pela capacidade de recuperação mesmo em concentrações baixas. A extração por solvente é amplamente empregada na purificação e recuperação de diversos metais, bem como na remediação de resíduos, entre outras aplicações (PREMADASA et al., 2022).

O estudo do efeito dos extratantes nas interfaces líquido-líquido tem sido uma tendência crescente na busca por compreender e estabelecer relações entre propriedades físicas e potencial de extração. Esse interesse se concentra, em particular, no composto D2EHPA (ácido bis(2-etilhexil) fosfórico), abrangendo desde a definição da atividade e a relação com a estrutura (Raatz; Klapper, 2013), até o cálculo da estabilidade da membrana, correlação com a concentração micelar crítica (CMC) e termoquímica, ou simplesmente a caracterização da interface (BISWAS; BANU; ISLAM, 2003). É nessa região que ocorre o primeiro contato entre o metal e o extratante, o que ressalta a importância do entendimento da mesma.

Em um estudo recente, Premadasa et al. (2022) investigaram a organização do D2EHPA e do seu isômero de cadeia linear, o DOP (ácido dioctilfosfórico), na interface por meio de espectroscopia SFG e medição de tensões interfaciais. Os resultados indicaram um efeito significativo da cadeia de carbono no empacotamento interfacial.

Através da modelagem molecular, é possível obter informações detalhadas e avaliar as propriedades e características físicas de um sistema, utilizando modelos baseados em termodinâmica estatística, mecânica clássica ou quântica. A avaliação da evolução de um sistema ao longo de um tempo definido por meio da modelagem molecular é conhecida como dinâmica molecular (MD). Essa técnica é amplamente empregada para caracterizar interfaces em métricas que muitas vezes são difíceis de determinar experimentalmente, como a estruturação de espécies, a espessura e a energia de formação de interface. Além disso, outras métricas como a tensão interfacial (IFT) também podem ser obtidas.

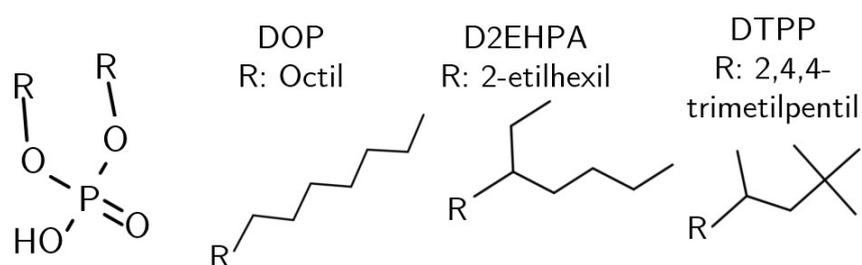


Figura 1. Fórmulas estruturais dos compostos estudados.

## 2. Objetivo

Avaliar o impacto em nível molecular das cadeias laterais de carbono de extratantes organofosforados nas propriedades interfaciais por meio de simulações de dinâmica molecular.

### 3. Material e Métodos

Os modelos otimizados de DODC (dodecano), D2EHPA (ácido di-2-etilhexil fosfórico), DOP (ácido dioctil fosfórico) e DTPP (ácido di-2,4,4-trimetilpentil fosfórico) foram obtidos no banco de dados *Automated Topology Builder* (ATB) (MALDE et al., 2011), juntamente com os parâmetros do campo de força GROMOS. Para água foi utilizado o modelo SPC/E.

Para as dimensões X, Y e Z, foi utilizado um tamanho de caixa de 8x8x15 nm como configuração inicial. Para manter a área interfacial, as dimensões X e Y foram mantidas constantes ao longo das simulações. Apenas a dimensão em Z foi alterada, segundo as metodologias propostas na literatura (JIA et al., 2022; LIU et al., 2017).

O pacote Packmol (MARTINEZ et al., 2009), juntamente com o programa GEMS-PACK (SILVA; CORREIA, 2020), foi usado para construir os sistemas composto por: 12.700 moléculas de água e 1.016 DODCs, segundo mostrado na Figura 2. Nas interfaces, foram adicionadas concentrações variadas de cada extratante. A quantidade de extratantes variou de 0 a 128 moléculas. Os valores molécula/nm<sup>2</sup> das concentrações interfaciais correspondentes foram 0, 0,44, 0,66, 0,88, 1,06, 1,25, 1,44, 1,62, 1,81 e 2,0.

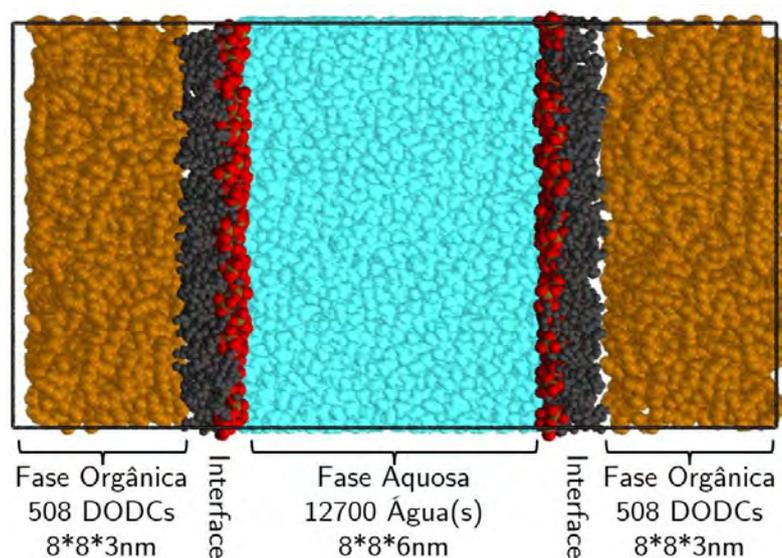


Figura 2. Esquema do sistema estudado, o número e tipo de extratantes na interface varia.

O programa GROMACS 2023.1 (BEKKER et al., 1993) foi utilizado para realizar as simulações. O algoritmo de *steepest descend* foi usado para minimizar a energia em cada modelo. O termostato *velocity rescale* foi então usado para realizar uma etapa de termalização de 1 ns sob condições NVT. Uma simulação NPnAT de 2 ns (pressão e temperatura constantes com uma área interfacial invariante) foi executada usando o barostato Berendsen em conjunto com o termostato anterior para atingir o equilíbrio do volume do sistema. Uma simulação NVT de 60 ns foi executada para a fase de produção e usando o termostato Nosé-Hoover. As seguintes configurações foram aplicadas a cada simulação: 1,4 Å cut-off das interações de van der Waals, temperatura de 298 K e as interações eletrostáticas calculadas com o método Particle Mesh Ewald (PME). A simulação NPT é executada a uma pressão de 1 atm.

#### 4. Resultados e Discussão

A Função de Distribuição Radial (RDF) do átomo central P em relação aos átomos de P vizinhos e os perfis de densidade 1D e 2D superpostos de D2EHPA, DOP e DTPP, respectivamente, estão entre os principais dados estruturais das simulações e são exibidos na Figura 4. Em todas as concentrações, o D2EHPA apresenta os picos RDF mais elevados, sugerindo que agrega mais e deixa mais lacunas na interface. Os outros dois têm aproximadamente a mesma altura, mas o DOP, sendo o linear apresenta maior agregação. As distâncias dos átomos P-P em cada extratante em função da concentração interfacial são exibidas na figura 3.

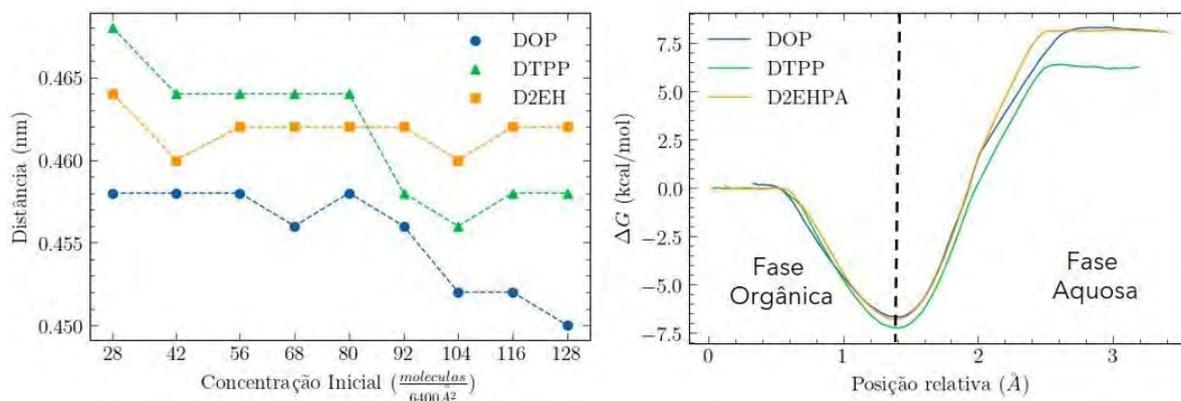


Figura 3. Na ordem de leitura, (1) Distância média dos átomos P-P em função do extratante e concentração e (2) Energia livre de Gibbs medida na transição dodecano-água.

A figura 3 mostra as distâncias dos átomos P-P em cada concentração e em baixas concentrações é possível observar uma correlação com o grau de ramificação dos extratantes: DTPP>D2EHPA>DOP. Níveis diferentes de concentração são observados nas curvas do DTPP e DOP, o que está relacionado com o saturamento da concentração interfacial, para o D2EHPA esse efeito é pouco observado, o que indica uma saturação em concentrações menores causando um menor impacto na tensão interfacial, como será discutido a seguir. Essa diferença entre os extratantes está principalmente relacionada com a solubilidade e migração dos extratantes em solução, efeito observado na energia livre de Gibbs de migração água-octano na Figura 3, e nas diferenças dos perfis de densidade da figura 4.

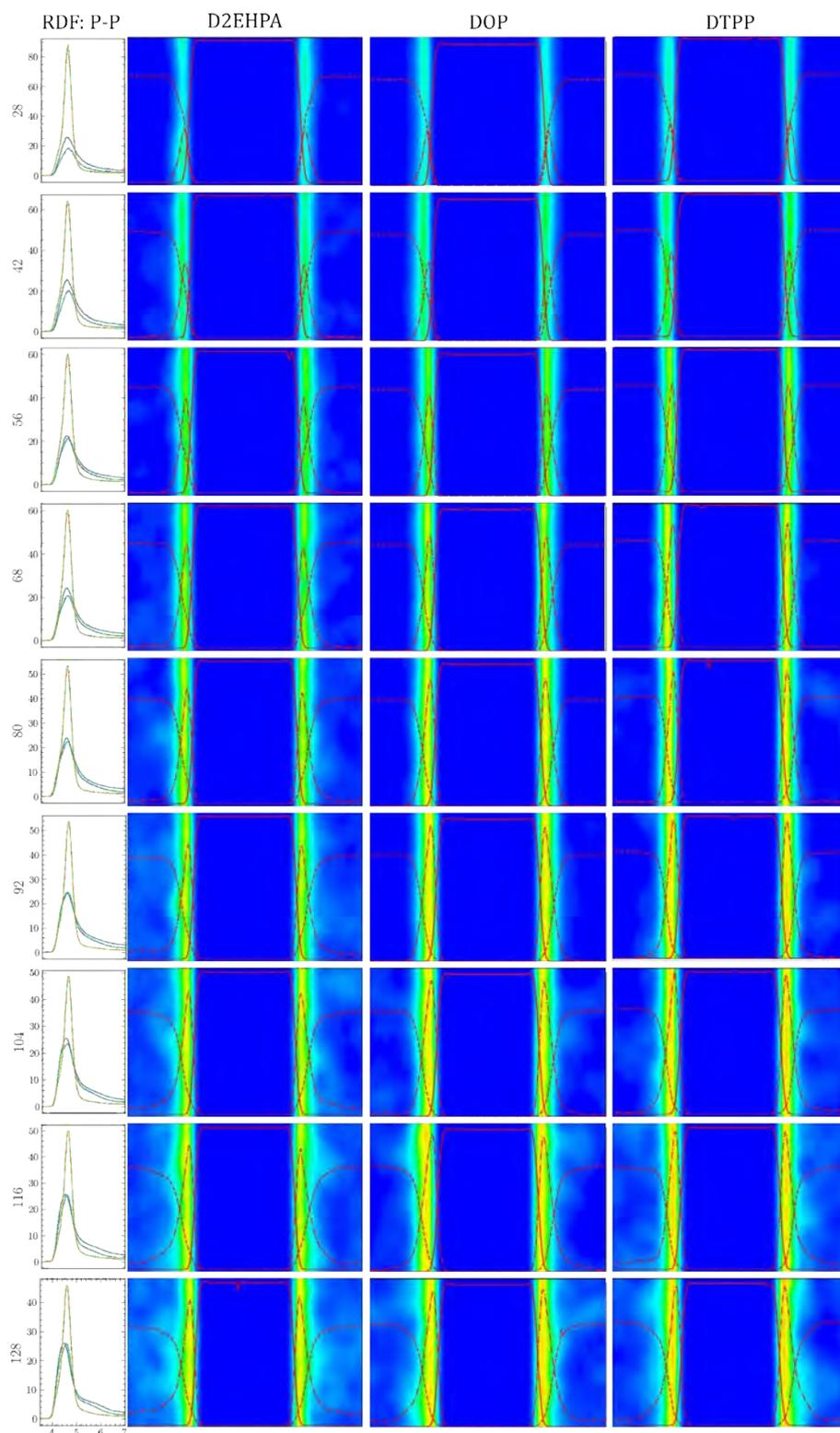


Figura 4. Na ordem de leitura, (1) RDFs P-P para os extratantes seguindo as cores por extratante dos gráficos anteriores, (2, 3 e 4) Perfis de densidade 1D e 2D superpostos de D2EHPA, DOP e DTPP, respectivamente.

Como observado na figura 4, à medida que a concentração aumenta, os picos da RDF alargam-se. O composto D2EHPA exibe fracamente esse comportamento, indicando agregação limitada na interface. Ele tende a migrar primeiro para a fase orgânica, influenciando conseqüentemente tanto os valores de Tensão Interfacial quanto a concentração interfacial, mostrados na figura Z.

Para DOP, D2EHPA e DTPP, os valores calculados da Concentração Crítica de Micelas (CMC) foram 74,29, 67,09 e 69,89 moléculas, respectivamente. Obtivemos valores de 86,14 Å<sup>2</sup> para DOP, 95,4 Å<sup>2</sup> para D2EHPA e 91,57 Å<sup>2</sup> para DTPP após conversão do CMC de número de moléculas para Å<sup>2</sup>. Num estudo sobre D2EHPA, Biswas et al. (2003) definiram experimentalmente a CMC em n-hexano como 94,7 Å<sup>2</sup>, o que é consistente com nosso valor teórico.

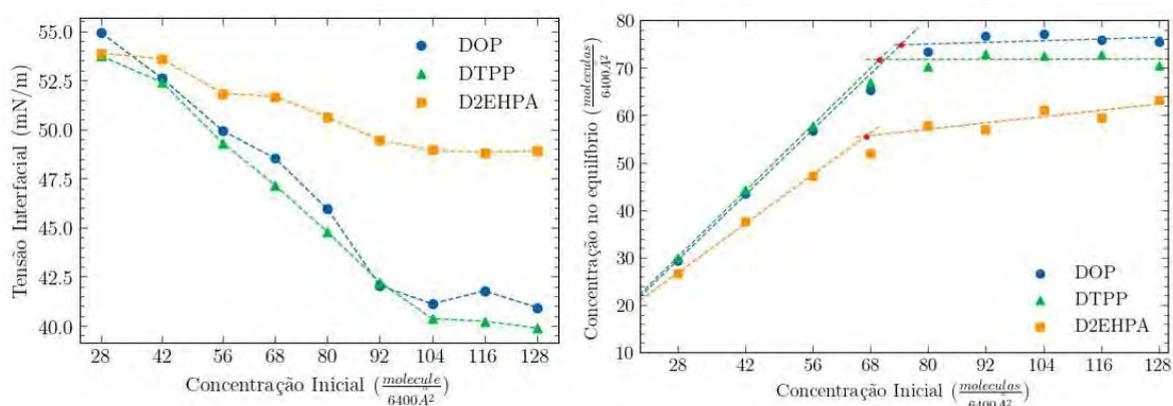


Figura 5. Na ordem de leitura, (1) Medidas de tensão interfacial e (2) concentração interfacial no equilíbrio, ambos em função do extratante e concentração.

## 5. Conclusão

Foram fornecidos esclarecimentos sobre os efeitos moleculares das cadeias laterais de carbono em extratores de solvente nas propriedades interfaciais. Diferenças notáveis foram encontradas quando o D2EHPA foi comparado a outros extratantes. Mais aglomeração, uma migração para a fase orgânica mais ampla e um impacto menor na tensão interfacial são vistos no D2EHPA. Estas características explicam a consolidação do D2EHPA como um poderoso extrator na extração por solvente. Apesar de correlacionadas, apenas as informações estruturais não explicam completamente o mecanismo de extração, informações de solubilidade e migração dos extratantes em solução se mostram essenciais para compreender esse complexo sistema.

## 6. Agradecimentos

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

## 7. Referências Bibliográficas

BEKKER, Henk et al. Gromacs : A parallel computer for molecular dynamics simulations. **Physics computing** 92, [s. l.], n. November 2019, p. 252-256, 1993.

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<sup>+</sup>,H<sup>+</sup>)SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> system, interfacial adsorption and excess properties. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 69, n. 1-3, p. 157–168, 2003.

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, p. 122013, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236121018895>.

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.

SILVA, Lucas A; CORREIA, Julio C G. GEMS-Pack: A Graphical User Interface for the Packmol Program. **Journal of Chemical Information and Modeling**, [s. l.], v. 60, n. 2, p. 439-443, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00740>.