

ESTUDO DA INTERAÇÃO ALBITA-ÁCIDO RICINOLÉICO POR DINÂMICA MOLECULAR

DANIELLE DA SILVA ROSA

Aluno de Graduação de Química 9º período, FTSM.

drosa@cetem.gov.br

JULIO CESAR GUEDES CORREIA

Orientador, Químico Industrial, D.Sc.

jguedes@cetem.gov.br

ALEXANDRE CARAUTA

Co-orientador, Químico, D.Sc., FTSM

ancarauta@uol.com.br

1. INTRODUÇÃO

A resinagem no beneficiamento das rochas ornamentais é um processo muito importante para a estruturação e qualidade da chapa final. Além disso a resina apresenta um fator preponderante na possibilidade de extinguir qualquer imperfeição que possa existir na superfície da chapa (LOPES, 2003). A maioria das empresas no mundo utiliza na etapa de resinagem de suas chapas a resina epóxi. A estrutura molecular do ácido ricinoléico é composta por três grupos funcionais altamente reativos: o grupo carbonila no primeiro carbono, a dupla ligação no 9º carbono e o grupo hidroxila no 12º carbono. Esses grupos funcionais fazem com que o óleo de mamona possa ser submetido a diversos processos químicos (CANGEMI, 2006). A resina epóxi por ser tóxica, nos levou a pesquisar uma resina vegetal atóxica e biodegradável, a resina da mamona, a qual tem o ácido ricinoléico como principal componente.

2. OBJETIVO

Este trabalho teve como finalidade avaliar o processo de interação entre o ácido ricinoléico e um dos minerais pertencente a família dos feldspatos, um dos constituintes principais das rochas ornamentais a albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), por meio de análises conformacionais a partir da otimização da geometria da estrutura molecular do ácido ricinoléico seguida de dinâmica molecular.

3. METODOLOGIA

3.1 Modelagem da estrutura

A construção das estruturas foi realizada no software *HyperChem 8.0*. As estruturas do ácido ricinoléico em análise foram desenhadas conforme representação proposta no artigo *Revolução Verde da Mamona* (2009). O procedimento de construção da molécula foi realizado manualmente no software, então no início do procedimento foram adicionados cada átomo para a formulação da molécula. Em seguida, realizaram as verificações das ligações, modificando-as se necessário. Posteriormente, adicionaram os hidrogênios, respeitando a valência de cada átomo. Finalizada a construção, a molécula foi submetida a uma rápida otimização de geometria.

3.2 Energia de estabilização

Usando a mecânica molecular, as moléculas construídas foram inicialmente submetidas à otimização para relaxação das estruturas. Em todas as simulações, foi utilizado o campo de força MM+, após a obtenção da estrutura minimizada, foi realizada a dinâmica molecular, a fim de encontrar a melhor conformação espacial. Essa análise foi obtida através do gráfico E (Kcal/mol) x número da estrutura, gerado pelo arquivo de cada estrutura que foi submetida à dinâmica. Através do mapeamento energético, foram descartados os primeiros 9 ps, considerados como tempo de relaxação do sistema e busca de equilíbrio termodinâmico.

Descartado esse tempo, os valores de energia foram organizados em ordem crescente para a seleção das estruturas mais estáveis. De acordo com o gráfico, esses valores possuem correspondência a um número da estrutura. Esse número foi posteriormente transcrito para verificação da conformação da estrutura. Os arquivos gerados foram armazenados. As estruturas mais estáveis foram novamente minimizadas por MM+. A otimização seguiu o mesmo padrão das condições aplicadas inicialmente para cada estrutura e os valores das energias, obtidos pela segunda otimização, foram tabelados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta as energias relativas(ΔE) encontradas para os cinco confôrmeros de mais baixa energia obtidos pela dinâmica molecular após a última otimização da geometria.

Tabela 1. Energias relativas entre os confôrmeros.

Estruturas mais estáveis	$\Delta E(\text{kcal/mol})$
Óleo DM C	0,00
Óleo DM E	0,15
Óleo DM B	0,86
Óleo DM D	0,90
Óleo DM A	0,98

A área chamada de mínimo local corresponde ao ponto onde a força sobre o átomo do sistema encontra se balanceada, estes são pontos estacionários da função da energia. Após minimizar o sistema, as estruturas passam por simulações da dinâmica molecular a fim de obter a melhor geometria da molécula que é especificada de acordo com as suas coordenadas atômicas. A minimização geralmente leva ao mínimo local mais próximo e não ao mínimo global representado na Figura 1 abaixo.

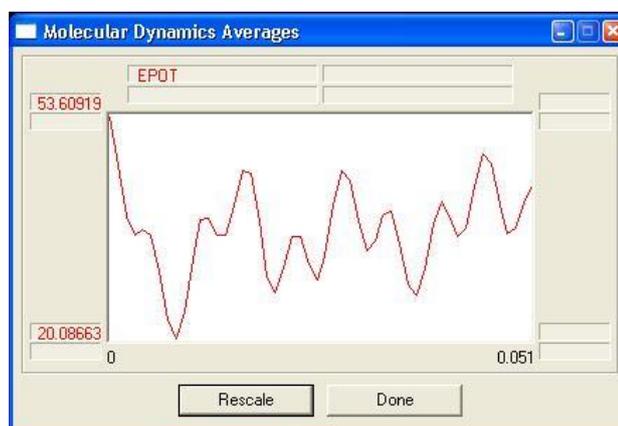


Figura 1. Trajetória calculada pela dinâmica molecular (Energia Potencial X Tempo)

Em seguida os cálculos de dinâmica molecular simularam o movimento baseado em cálculos de energia potencial usando o campo de força (MM+) considerando cada átomo uma partícula. A dinâmica molecular foi capaz de ultrapassar as pequenas barreiras energéticas, sendo mais eficiente que a minimização simples na localização de um mínimo local mais profundo chegando à estrutura de mais baixa energia obtida representada na Figura 2.

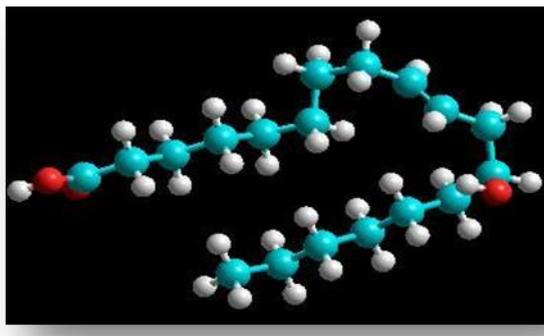


Figura 2. Estrutura mais estável do Ácido ricinoléico.

A análise conformacional de estruturas muito flexíveis é sempre complexa devido ao elevado grau de liberdade dos átomos na molécula, por isso a opção por analisar apenas um ácido graxo ao invés do triglicerídeo completo se justifica. A Figura 3 mostra os cinco confôrmeros juntos com o objetivo de mostrar as diferenças conformacionais em detalhes a fim de identificar aquelas posições que estabilizam mais a estrutura. Da esquerda para a direita, temos as estruturas A, B, C, D e E, respectivamente. Pode-se notar que em todas as estruturas calculadas, a cadeia do ácido ricinoléico dobrou na posição do átomo de carbono que se liga a hidroxila no meio da cadeia, mostrando que essa conformação é mais estável do que a cadeia reta. No entanto, a alteração mais significativa e que provavelmente é a determinante para a diferença na estabilidade das estruturas, está na posição relativa do plano da carboxila em relação ao plano da cadeia carbônica na qual, este grupo funcional, está diretamente ligado. Na estrutura C, que é a de mais baixa energia, o plano da carboxila está paralelo ao plano da cadeia carbônica, enquanto nas demais estruturas esse plano da carboxila não se encontra paralelo em relação ao plano da cadeia carbônica. As demais diferenças conformacionais são típicas de rotações dos grupos $-CH_2-$ e normalmente não trazem diferenças energéticas substanciais em cadeias carbônicas longas.

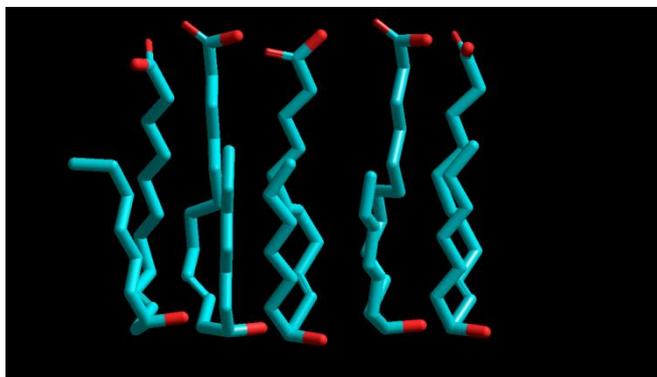


Figura 3. As cinco estruturas mais estáveis do ácido ricinoléico. Da esquerda para a direita: estruturas A, B, C, D e E.

4.1 Interação do ácido ricinoléico com a albita

A partir do banco de dados cristalográficos, a estrutura periódica da albita foi montada (Figura 4a). A estrutura de partida para o cálculo da interação ácido ricinoléico-albita também foi construída a partir dos dados cristalográficos do mineral e dos dados obtidos pelo cálculo de mecânica e dinâmica molecular para o ácido ricinoléico descrito acima (Figura 4b). Os cálculos das energias desses sistemas estão em curso.

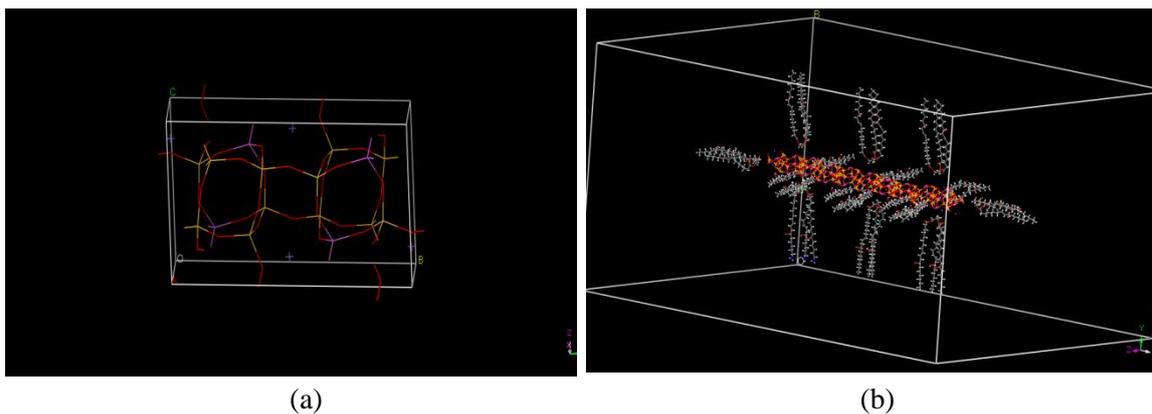


Figura 4. (a) Estrutura periódica da albita e (b) Estrutura inicial da interação albita-ácido ricinoléico.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CETEM pela infraestrutura oferecida; a CATE e a Profa. Dra. Elaine Maia da UnB.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, C.A, **Modelagem Aplicada ao desenvolvimento de sistemas Nanoscópicos Bioativos**, Tese de doutorado- Universidade Federal de Itajubá, MG, 2008.

CALDARA, J.A, **Modelagem Molecular do Óleo de Mamona para Uso de Polimento de Rochas Ornamentais**, XIX Jornada de Iniciação Científica, CETEM, Rio de Janeiro (2011).

CANGEMI, J.M. **Biodegradação de Poliuretano derivado do Óleo de Mamona**. 2006. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

FRASCÁ, M.H.B. DE O, **Caracterização tecnológica de rochas ornamentais e de revestimento: estudo por meio de ensaios e análises e das patologias associadas ao uso**. In: III Simpósio sobre Rochas Ornamentais do Nordeste, Anais, Recife, PE. 2002

MACHADO, C. C. et al. **Análise Técnico econômica do Uso dos Óleos de Mamona (*Ricinus communis*, L.) e mineral como lubrificantes do conjunto de corte de motosserras**. Revista *Árvore*, v.22, n.1, p.123-134, 1998.

NETO, S.C, SANTOS, A.M, CANGEMI, J.M, **A Revolução Verde da Mamona**, Revista *Química Nova na Escola*, Vol. 32, N° 1, fevereiro de 2010.

NETO, S.C., **Usos e Aplicações do Óleo de Mamona**, III Congresso Brasileiro de Mamona, Salvador, BA, Brasil, 2008.

RACHELE. K.G, **Utilização de Modelagem Molecular como Ferramenta para Avaliação da Interação entre Resinas e Rochas Ornamentais no Processo de Resinagem**, XVI Jornada de Iniciação Científica, CETEM, Rio de Janeiro (2008).

COELHO, L.W; JUNQUEIRA, G.M.A; HERRERA,J.O.M; MACHADO,S.P, **APLICAÇÃO DE MECANICA MOLECULAR EM QUIMICA INORGANICA**, Departamento de química Inorganica, Instituto de química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, dezembro de 1998.