

**ESTUDO DA INTERAÇÃO DO TRIETOXISILANO COM O ÁCIDO
LINOLÉICO COMO HIDROFUGANTE EM ROCHAS ORNAMENTAIS VIA
MODELAGEM MOLECULAR**

**STUDY OF THE INTERACTION OF TRIETHOXY SILANE WITH LINOLEIC
ACID AS A HYDRO-REPELLENT IN ORNAMENTAL ROCKS VIA
MOLECULAR MODELING**

Luan Vieira Brito de Campos

Aluno de Graduação CST Processos Químicos, 5º período, IFRJ
Período PIBIC/CETEM: janeiro de 2016 a julho de 2017
lcampos@cetem.gov.br

Julio Cesar Guedes Correia

Orientador, Químico Industrial, D.Sc.
jguedes@cetem.gov.br

Alexandre Nelson Martiniano Carauta

Co-orientador, Bacharel em Química, D.Sc.
ancarauta@gmail.com.br

RESUMO

O presente trabalho visou, utilizando o composto trietoxisilano, que pode ser sintetizado a partir de etanol e silício metálico, e o álcool octadecanol proveniente da hidrogenação e redução do ácido linoléico, encontrado no óleo de pinhão manso, via modelagem molecular, estudar as interações entre estes compostos a fim de utilizar posteriormente o resultado obtido para a síntese na prática do composto trietoxi (octadecoxi)silano, que pode ser considerado sustentável, pois grande parte da sua matéria prima pode vir de fontes renováveis como a cana de açúcar e o óleo de pinhão manso. Devidamente desenhado para cumprir com sua função específica de ser utilizado como hidrofugante na proteção de rochas ornamentais, o composto trietoxioctadecilsilano possui três grupos alcóxi para um eficiente ancoramento no substrato rochoso e polimerização natural promovida pelo contato com o ar atmosférico, após a aplicação na rocha ou monumento, possui também um radical de cadeia longa saturada hidrofóbica do tipo C18, que tanto evita a absorção de água por capilaridade, quanto protege contra intempéries físicas, químicas e biológicas que possam se apresentar devido à ação do tempo e da absorção de água.

Palavras chave: Organossilano, Hidrofugante, Rocha Ornamental.

ABSTRACT

The present work aimed, using the compound triethoxysilane, which can be synthesized from ethanol and silicon metal, and the octadecanol which can come from the hydrogenation and reduction of linoleic acid found in jatropa oil, through molecular modeling, study the interactions between these compounds to subsequently use the results obtained for the synthesis of the triethoxy(octadecoxy)silane compound, which can be consider sustainable since much of its raw material can come from renewable sources like sugarcane and jatrophacurca's oil. Duly designed to fulfill the specific function of be used as a water repellent in the protection of ornamental stones. With three ethoxy groups for the anchorage in the stone substratum and natural polymerization after application in the stone or monument, and a C18 type hydrophobic saturated long chain group which avoids the absorption of water by capillarity and protects against physical, chemical and biological weathering that may occur due to the action of time and the absorption of water.

Key words: Organossilane, Hydro-repellent, Ornamental Stone.

1. INTRODUÇÃO

A Dow Corning foi pioneira no desenvolvimento da tecnologia de organossilanos há mais de 50 anos oferecendo uma nova classe de materiais com características físicas e propriedades químicas novas, são eles os siloxanos e os silanos. Esta pesquisa conduziu o mercado para uma nova indústria com base na sinergia entre a química orgânica e a inorgânica. O valor dos agentes de acoplamento do silano foi descoberto pela primeira vez na década de 40 com o desenvolvimento de compósitos de poliéster reforçados com fibra de vidro. Quando fabricados inicialmente, esses compósitos eram muito fortes, mas sua força diminuía rapidamente durante o envelhecimento do material. Este enfraquecimento era causado por uma quebra da ligação entre o vidro e a resina. Buscando uma solução, pesquisadores descobriram os silanos organofuncionais, compostos químicos híbridos de silício que contém tanto uma parte orgânica quanto uma inorgânica na mesma molécula. Uma quantidade muito pequena de um alcoxissilano organofuncional interagindo na interface vidro-resina não só aumentou significativamente a força inicial do composto, mas também resultou em uma retenção dessa força ao longo do tempo. Posteriormente, outras aplicações para os organossilanos foram descobertas. Por exemplo: no tratamento mineral e de enchimento para reforço de compósitos, adesão de tintas, desenvolvimento de hidrorrepelentes e proteção de superfícies. As rochas ornamentais, por suas variedades de cores, são amplamente utilizadas pela indústria como matéria prima na confecção de estátuas, monumentos etc. Essas rochas, principalmente em ambientes externos, sofrem de intemperismos, que nada mais é do que o desgaste da rocha causado por fatores externos, sejam eles físicos, químicos ou biológicos. O principal problema causado pelo intemperismo é a absorção de água, seja através do contato direto durante eventuais chuvas, por capilaridade e/ou pela adsorção das partículas de água presentes no ar. (BARBUTTI *et al*, 2014). Por isso o desenvolvimento de um produto que atue como um protetivo para a rocha torna-se necessário, uma vez que a característica fundamental deste protetivo é tornar a superfície da rocha hidrofóbica, e, além disso, ser também capaz de diminuir drasticamente o desgaste natural do mineral sem alterar as suas características físicas.

Dentro da modelagem molecular existem diversos métodos de cálculo, entre eles: *ab initio*, DFT (*Density Functional Theory*), semi-empírico ou empírico. A escolha dos métodos depende das propriedades atômicas ou moleculares que se pretende melhor descrever e também do tempo de cálculo desejado. Neste trabalho, foi usado um método empírico com o campo de força COMPASS para a primeira otimização das moléculas, sendo esse método totalmente parametrizado com valores obtidos experimentalmente e que considera apenas a mecânica clássica. Um método semi-empírico ainda contém alguns parâmetros experimentais, sendo que a diferença para o empírico está no fato de que alguns dos seus parâmetros energéticos são calculados em nível quântico. Entre os métodos semi-empíricos, estão o AM1, funcional largamente utilizado, e o PM6 que é um funcional mais novo e possui parâmetros para diversos átomos de elementos mais pesados.

2. OBJETIVOS

Estudar a interação entre o composto trietoxissilano e o álcool derivado do ácido linoleico (octadecanol) para a geração do produto trietoxi(octadecoxi)silano para o uso como hidrofugante na proteção contra intempéries sofridas por rochas ornamentais, via modelagem molecular.

3. METODOLOGIA

3.1. Construção e Otimização das Estruturas

As estruturas foram desenhadas com o pacote gráfico *GaussView 5.0.8* Após a construção foram submetidas a uma otimização de geometria através do método de mecânica molecular, com o uso do campo de força *DREIDING*, no módulo *FORCITE*, presente no programa *Materials Studio 4.3.0.0*.

1.2. Dinâmica Molecular

Após a otimização de geometria, foi realizada a dinâmica molecular para cada estrutura nas seguintes condições: temperatura fixa em 298 K, tempo de dinâmica de 1000 ps e campo de força *DREIDING*. Na análise da trajetória calculada pela dinâmica molecular, as 1000 primeiras estruturas que correspondem ao início da dinâmica, onde o sistema ainda está energeticamente instável, foram descartadas. As outras estruturas foram colocadas em ordem crescente de energia, selecionando-se as dez estruturas que possuíam menor energia, isso para cada molécula alvo desse estudo.

3.3. Cálculo de Frequência e Otimização por Métodos Quânticos

As dez estruturas selecionadas foram novamente submetidas a uma segunda otimização de geometria para a seleção da estrutura mais estável, além da realização do cálculo de frequência. A frequência e otimização de cada estrutura foram calculadas pelo método semi-empírico PM6, no software MOPAC2016. O cálculo da frequência foi necessário para garantir que as estruturas eram mínimos de energia e não estados de transição. Após essa segunda otimização obteve-se a estrutura de menor energia de cada molécula.

3.4. Interação Trietoxissilano - octadecanol

Com as estruturas mais estáveis já selecionadas na etapa anterior, foram construídos sistemas em que estas moléculas estivessem juntas no mesmo ambiente reacional e em posições diferentes a partir de aproximações orientadas entre as estruturas com distâncias sempre iguais a 5Å entre as estruturas. A seguir, foi realizado com os sistemas, um cálculo semi-empírico, no software MOPAC2016, utilizando o hamiltoniano PM6.

2. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 mostra o resultado da energia total calculada para cada molécula estudada nesse trabalho além do sistema com as duas juntas. De acordo com a variação da energia (ΔE) obtida, a interação entre os compostos octadecanol e o trietoxissilano é favorável.

Tabela 1: Energias obtidas pelo método PM6.

Moléculas	Energia (Kcal/mol)	Energia (Kcal/mol)
Trietoxissilano	-247,70	-
Octadecanol	-134,62	-
Sistema Trietoxissilano + Octadecanol	-387,31	-4,99

Foram testadas também diferentes posições de interação entre os reagentes (Figuras 1, 2 e 3) e todos os seus respectivos resultados indicam que a molécula do trietoxissilano tende a girar para sofrer um ataque nucleofílico por parte do octadecanol, justamente do lado oposto ao hidrogênio ligado ao silício. O comprimento das ligações, que também foi avaliado, indica que a ligação entre o silício e o oxigênio ligado ao radical C18 tem menor comprimento em relação à ligação dos oxigênios dos grupos etóxi com o mesmo silício, isso provavelmente devido ao grande efeito indutivo do radical C18. Além disso, a liberdade de movimentação que a ligação Si-O permite ao radical C18 aumenta seu poder hidrofóbico, pois esses movimentos tanto de enovelamento da cadeia, quanto aleatórios em todas as direções blindam ainda mais o substrato em que os grupos trietoxi estão adsorvidos.

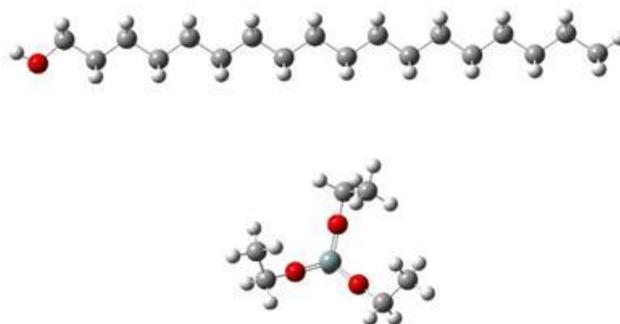


Figura 1: Primeira posição testada da interação entre o octadecanol acima na figura e o trietóxisilano abaixo. Não houve conversão no cálculo.

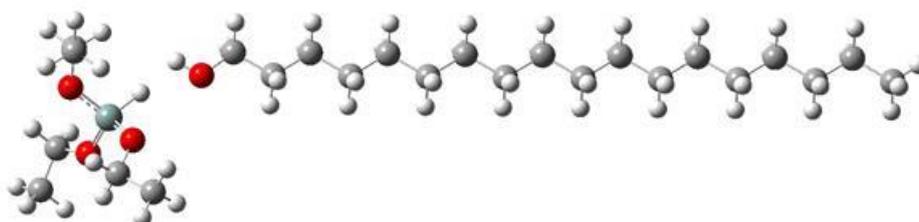


Figura 2: Segunda posição testada da interação entre o octadecanol a direita e o trietóxisilano a esquerda.

Pode-se notar que o hidrogênio do trietóxisilano está propositalmente virado para a hidroxila do octadecanol. Houve conversão, a energia total obtida foi $-385,7474 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ e foi observada uma tendência do trietóxisilano a girar, indicando que a melhor interação seria no lado oposto ao hidrogênio ligado ao silício.

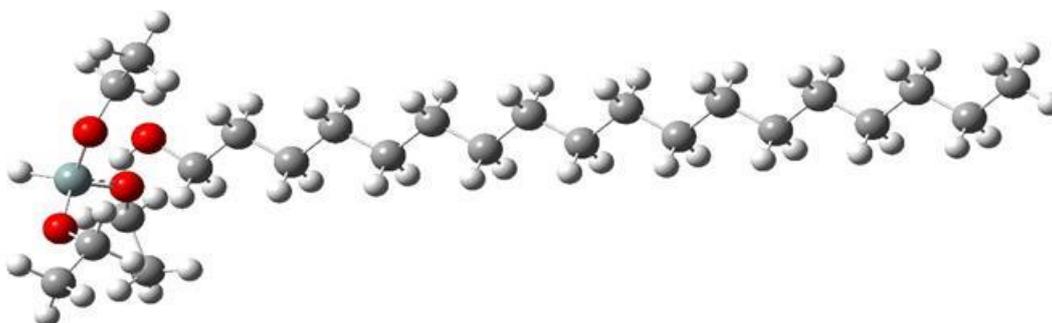


Figura 3: Terceira posição testada da interação entre o octadecanol a direita e o trietóxisilano a esquerda.

Nota-se que desta vez o hidrogênio ligado ao silício está virado para o lado oposto a hidroxila do octadecanol. Houve conversão, a energia total obtida foi de $-387,3171 \text{ Kcal.mol}^{-1}$, foi novamente observada a tendência de reação pelo lado oposto ao hidrogênio ligado ao silício, dessa vez pela diferença energética.

Foi calculada também a entalpia de reação baseada nos valores de entalpia obtidos, incluindo um cálculo com o produto final, o trietoxi (octadeco) silano (Figura 4).

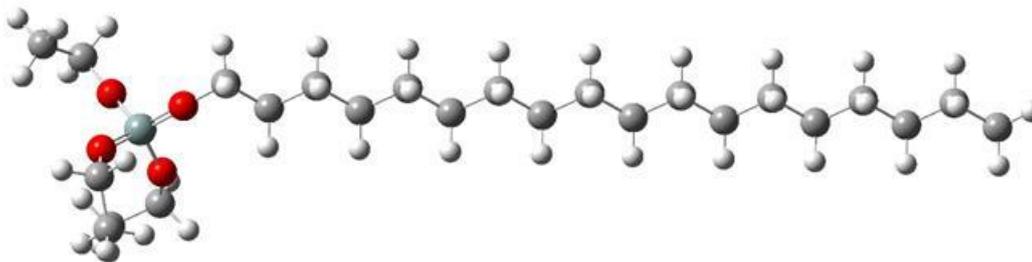


Figura 4: Trietoxi (octadecoxi) silano.

3. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicam um possível mecanismo para a produção do hidrofugante Trietoxi(octadecoxi)silano, a partir do composto trietoxisilano e o álcool derivado do ácido linoléico (octadecanol), outros cálculos estão sendo realizados para avaliar a interação entre o hidrofugante proposto, neste estudo e substratos rochosos.

4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CETEM pela infraestrutura oferecida, a CATE, especialmente aos integrantes do laboratório de modelagem molecular (LABMOL) e ao CNPq pela Bolsa de Iniciação Científica.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARBUTTI, D.S.; SILVA, R. E. C. da; RIBEIRO, R.C.da C. **Estudo da Interação de Protetivos e Minerais no Restauro de Monumentos Pétreos.** XXII Jornada de Iniciação Científica do CETEM , 2014.
- OKAMOTO, M. ; YAMAMOTO K. ; SUZUKI E. ; ONO Y. Seletive synthesis of trialkoxysilanes by the reaction of metallic silicone with alcohols using copper (I) chloride as the catalyst ; Department of chemical engineering, Tokyo, Japan, 1993.