

# DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE CÁLCULO PARA ESTUDO DA INTERAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS COM MINERAIS

## DEVELOPMENT OF CALCULATION METHODOLOGY FOR STUDY OF THE INTERACTION OF ORGANIC COMPOUNDS WITH MINERALS

**Thaís da Silva Lima**

Aluna de Graduação de Engenharia Química, 5º período,  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ  
Período PIBIC/CETEM: Setembro de 2017 de início a julho de 2018,  
thais.ima@hotmail.com

**Julio César Guedes Correia**

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

**Alexandre Nelson Martiniano Carauta**

Co-orientador, Químico, D.Sc  
ancarauta@gmail.com

### RESUMO

A utilização de resinas em rochas ornamentais possui o objetivo de melhorar sua qualidade e a conservação de matéria prima. Modelagem molecular é uma técnica computacional que permite a construção e visualização de determinadas substâncias. Por meio do uso desta técnica, o presente trabalho visa realizar o estudo de três diferentes resinas (cardanol, ácido ricinoleico e epóxi) com o mineral albita, avaliando a eficiência dos campos de força utilizados frente a interação das resinas com o mineral. Os resultados obtidos mostraram-se satisfatórios, indicando que através da modelagem molecular foi possível comprovar que as três resinas analisadas são capazes de interagir com o mineral, garantindo-lhe melhor durabilidade ao longo do tempo. Dentre as três, a resina orgânica epóxi apresentou maior valor para energia de estabilização do sistema,  $-211,3288 \text{ kcal.mol}^{-1}$  contra  $-198,9158 \text{ kcal.mol}^{-1}$  e  $-198,3978 \text{ kcal.mol}^{-1}$  das demais resinas. Através da análise destes valores foi possível identificar a ocorrência do processo de adsorção química ou quimissorção.

**Palavras-chave:** resinas, adsorção química, modelagem molecular.

### ABSTRACT

The use of resins in ornamental rocks has the objective of improving the quality of the rock and the conservation of its raw material. Molecular modeling is a computational technique that allows the construction and visualization of certain substances. Making use of this technique, the present work aims to perform the study of three different resins (cardanol, ricinoleic acid and epoxy) with the mineral albite, evaluating the efficiency of the force fields used in the interaction of the resins analyzed with the mineral. The obtained results were satisfactory, indicating that through the molecular modeling it was possible to prove that the three resins analyzed are capable of interacting with the mineral, guaranteeing better durability over time. Among the three, the epoxy resin presented the highest value for the stabilization energy of the system,  $-211.3288 \text{ kcal.mol}^{-1}$  against  $-198.9158 \text{ kcal.mol}^{-1}$  and  $-198.3978 \text{ kcal.mol}^{-1}$  of the other resins. Through the analysis of these values it was possible to identify the occurrence of the chemical adsorption or chemisorption process.

**Keywords:** resin, chemical adsorption, modeling molecular.

## 1. INTRODUÇÃO

Modelagem molecular faz parte de um ramo da química computacional, no qual aborda a previsão de estruturas, espectroscopia, propriedades físico-químicas, dinâmica de reações químicas (MAGALHÃES, 2004). Dentre os métodos utilizados para obtenção destes assuntos estão presentes os métodos de mecânica molecular e dinâmica molecular, provenientes da mecânica clássica e modelos semi-empíricos, com base em química quântica. Através da mecânica molecular é possível realizar uma análise conformacional, com a finalidade de obter a conformação mais estável para o sistema analisado. Esta estrutura é obtida através de uma série de cálculos iterativos, ajustando ângulo de ligação, comprimento de ligação, ângulo diédrico e interações de van der Waals (WILLIANSON & MASTERS, 2005). O somatório destas e outras combinações de deformações configuram um campo de força, que é parametrizado para cada tipo de átomo. Para obter a estrutura de menor energia, também denominada estrutura de mínimo local são utilizados algoritmos matemáticos. Com uso de dinâmica molecular, é possível realizar a varredura do espaço conformacional. Ela descreve cada conformação obtida por determinada estrutura em dado intervalo de tempo, utilizando como coordenadas iniciais a estrutura obtida através da mecânica. Nestes casos, a superfície da energia é explorada pela resolução das leis de movimento de Newton para o sistema analisado. Para isso, faz-se uso de um *ensemble* estatístico, um conjunto de dados que devem permanecer constantes durante a realização da dinâmica e que fornecem o estado do sistema (NAMBA *et al.*, 2008), ou seja, fornece a trajetória realizada pela dinâmica.

O principal problema encontrado nos métodos de mecânica clássica é a incapacidade de utilizá-los em processos nos quais ocorre quebra e formação de ligações, apesar de atualmente já existir um potencial reativo, ReaxFF Force Field, que leva em consideração a ocorrência de ligações químicas. No entanto, de maneira geral, os métodos clássicos não incluem informações sobre elétrons e propriedades eletrônicas. Logo, não é possível, através deste método computacional, obter análises a respeito de energia de ativação, estados de transição, entalpias de formação ou propriedades similares. Esta análise é realizada fazendo uso de cálculos de química quântica, no qual leva em consideração a existência de elétrons e núcleo (PESSOA *et al.*, 2016). Um dos métodos utilizados para tal são os métodos semi-empíricos, onde são levados em consideração os elétrons da camada de valência. É um método quântico que usa aproximações empíricas.

Albita é um mineral que faz parte da família dos feldspatos alcalinos. Epóxi é um grupo de compostos orgânicos caracterizados por sua facilidade de interação. Devido a sua larga aplicação, vários estudos estão sendo realizados sobre seus sistemas (WU & XU, 2006). A resina cardanol é monofenol obtido através do processamento da castanha de caju. Através de reações de hidrogenação, suas ligações são saturadas, levando ao cardanol hidrogenado (SILVA, 2014). Ácido Ricinoleico é um ácido graxo, constituinte majoritário do óleo de mamona. Devido à presença de seu grupo funcional hidroxila, que demonstram uma característica singular suas propriedades físicas, como elevada viscosidade e massa específica (CARDOSO, 2007). A aplicação industrial deste estudo seria no processo de resinagem, que consiste na aplicação de um sistema de resinas sobre a superfície do material polido, proporcionando maior resistência mecânica e física (PAZETO, 2017).

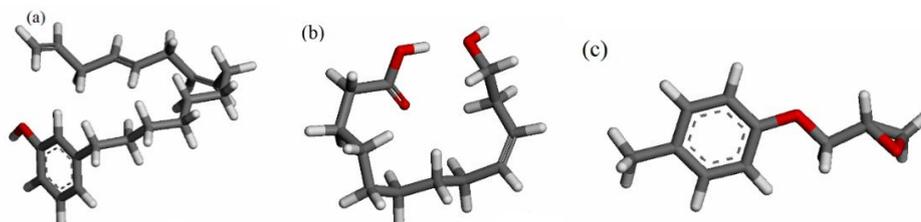
## 2. OBJETIVOS

Estudar a interação entre resinas orgânicas e minerais através de modelagem molecular, verificando a eficiência de campos de força, assim como avaliação de resultados utilizando o método quântico semiempírico.

## 3. METODOLOGIA

A construção das moléculas iniciais foi realizada utilizando o software *Materials Visualiser*, parte do pacote *Materials Studio* versão 4.3.0.0. Em seguida, foi feita a correção destas estruturas por mecânica molecular. O campo de força escolhido para a realização deste cálculo

foi o COMPASS, devido aos seus parâmetros validados para uma série de grupos funcionais orgânicos. A otimização das estruturas iniciais foi realizada em duas etapas. Primeiramente, fez-se uso do algoritmo matemático *Steepest Descent*, método de otimização ligeiramente simples. Em seguida, foi utilizado o método *Conjugate Gradient*, devido a sua maior precisão. O algoritmo *Conjugate Gradient* pode resultar em conformações instáveis quando a molécula em análise encontra-se muito distante de seu ponto de mínimo local, por isso há necessidade da utilização do algoritmo utilizado inicialmente. Na Figura 1, é possível observar as estruturas otimizadas das três resinas estudadas.



**Figura 1:** Estruturas otimizadas: (a) Cardanol; (b) Ácido Ricinoleico; (c) Epóxi.

Após a realização dos cálculos de otimização de geometria, foi realizado o estudo da evolução temporal das moléculas em questão, através de cálculos de dinâmica molecular. Para tal, é necessária a utilização de um *ensemble* estatístico. No projeto em questão foi utilizado o ensemble canônico NVT, no qual temperatura, número de átomos e volume são mantidos constantes, considerado ideal para varredura conformacional. Utilizou-se uma temperatura de 298K, tempo de dinâmica de 1000 ps. Após a varredura conformacional, a evolução energética foi avaliada. Em seguida, foram selecionadas as 10 primeiras estruturas de menor energia, para que fosse dado início aos cálculos quânticos, com uso do Software *Gaussian 09W*. Logo, utilizando o método semi-empírico PM6, foi possível realizar análise de frequências vibracionais, onde frequências negativas são consideradas estados de transição e, portanto descartadas, enquanto frequências positivas são vistas como pontos de mínimo, logo podendo realizar a interação com o mineral.

Montou-se a estrutura periódica de contorno, definida como uma parcela do mineral, que possui as mesmas características físico-químicas. A partir deste foi possível simular a interação do sistema resina-albita. Para a simulação deste sistema, foi fixada uma distância de 4 Angstroms entre a resina e o mineral. A partir disso, a albita permaneceu fixada, com a finalidade de obter uma aproximação condizente com um material cristalino em estado sólido. Com o sistema montado, foi realizado um cálculo de otimização utilizando o método semi-empírico PM6.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fazendo uso dos valores de energia obtidos através do método semi-empírico, foi possível obter a variação de energia de estabilização do sistema, que pode ser encontrada utilizando da equação abaixo:

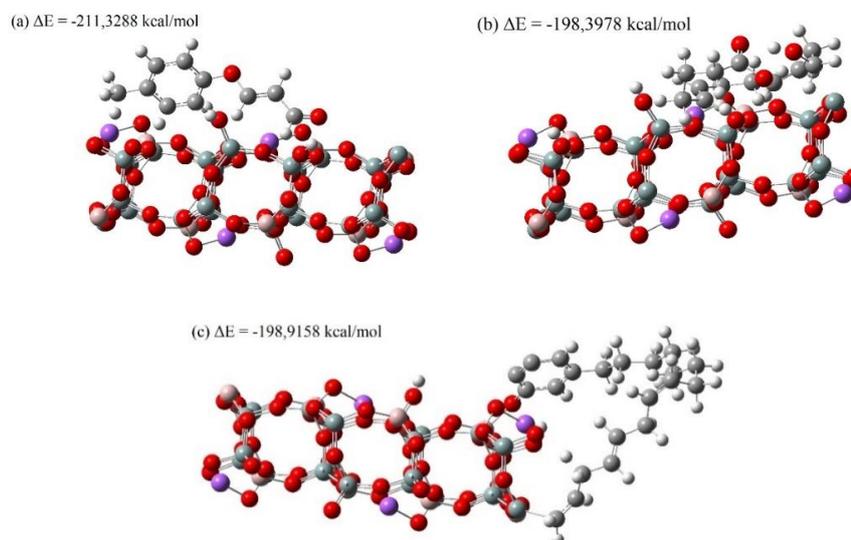
$$\Delta E = E_{\text{ligado}} - E_{\text{não-ligado}}$$

Os valores obtidos para cada interação são mostrados na tabela 1:

**Tabela 1:** Variação de energia de estabilização do sistema.

Sistema	$\Delta E$ (kcal/mol)
Albita – Ricinoleico	-198,3978
Albita – Cardanol	-198,9158
Albita – Epóxi	-211,3288

Os resultados da interação podem ser vistos na Figura 2:



**Figura 2:** Interação dos sistemas resinas – albita com suas respectivas variações de energia de estabilização: (a) sistema albita – epóxi; (b) sistema albita – ácido; (c) sistema albita – cardanol.

A partir da análise das estruturas acima e de suas variações de energia, é possível perceber que as resinas apresentam-se muito próximas, sendo possível observar a ocorrência de uma transferência de prótons entre a resina e a albita. Além disso, foram obtidos valores elevados para a variação de energia do sistema. Estas afirmações podem ser vistas como características do processo de adsorção química, ou quimissorção, no qual moléculas permanecem retidas na superfície de um sólido através de ligações químicas entre as moléculas adsorvidas, que neste caso equivalem as resinas orgânicas, e o adsorvente por meio das valências livres destas moléculas (MELO, 2009). As variações de energia nos permitem perceber que o sistema epóxi – albita é considerado mais estável, seguido dos demais sistemas, cujos valores foram aproximados. No entanto, para resultados com maior precisão, será necessário realizar cálculos que utilizem como base a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), que leva em consideração a presença de elétrons da camada interna em seus cálculos.

## 5. CONCLUSÕES

Com base no que foi descrito no seguinte projeto, é possível perceber que através de modelagem é possível obter uma análise eficiente no processo de adsorção de superfícies. Desta forma, os resultados obtidos podem ser considerados satisfatórios. No entanto, visando a obtenção de resultados mais precisos, serão realizados cálculos quânticos baseados na teoria do funcional de densidade.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, ao CETEM pela infraestrutura, aos integrantes do LABMOL, ao Prof. Peter Seidl da Escola de Química (UFRJ) pela concessão do programa *Materials Studio* e em especial a química Kelly Pessoa (UFRJ), pelo apoio concedido.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CARDOSO, O.R. **Preparação de resinas de poliuretana à base de óleo de mamona e dietanolamina**. 2007. 96p. Dissertação (Mestrado). Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal (Brasil).
- MAGALHÃES, D.R.B. **Cálculos quânticos, modelo SAR e modelo estatístico aplicados à investigação de relações entre fragrância almiscarada e frequências vibracionais no infravermelho**. 2014. 241p. Tese (Doutorado). Instituto de Química. Universidade de Brasília, Brasília (Brasil).
- MELO, C.R. **Síntese de zeólita tipo 5a a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. 89p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (Brasil).
- NAMBA, A. M.; SILVA, V. B.; SILVA, C. H. T. P. **Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos**. Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, out. 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/eq/v33n4/v33n4a02.pdf>> Acesso em: 26 jun. 2018.
- PAZETO, A.A. **Caracterização experimental de soluções de reforço para placas de rochas ornamentais**. 2007. 176p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação e área de concentração em Geotecnia. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Paulo (Brasil).
- PESSOA, K.F. et al. **Estudos da utilização de resina vegetal no beneficiamento de rochas ornamentais por meio de modelagem molecular**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2016. 28p.
- SILVA, F.C. **Análise do cardanol como substituto renovável do nonilfenol utilizando prospecção tecnológica**. 2014. 76p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).
- WILLIAMSON, K.L.; MASTERS, K.M. **Macroscale and Microscale Organic Experiments**. 7ed. Boston, MA, USA: Cengage Learning, 2016. 816p.
- WU, C; XU, W. **Atomistic molecular modelling of cross linked epoxy resin**. Hunan University. Hunan. Jul. 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386106007282?via%3Dihub>> Acesso em: 21 mai. 2018.