

Estudo da Interação entre o mineral Albita com a Resina Epóxi e com o Cardanol

Kelly Fernandes Pessoa¹, Leticia Maia Prates¹, Prof^o D.Sc Alexandre Nelson M. Carauta¹, D.Sc Júlio Cesar Guedes Correia²

RESUMO

A resinagem é uma das etapas fundamentais no processo de beneficiamento de rochas ornamentais. A resina epóxi é o produto mais utilizado para esta finalidade devido a um conjunto de propriedades dificilmente encontrado em outras substâncias que promovem a proteção dos materiais pétreos contra danos causados por agentes externos e possíveis defeitos. O interesse da chamada química verde por matérias primas renováveis e a abundância da castanha de caju fazem do LCC (líquido da casca da castanha de caju), uma opção viável e de baixo custo para realizações de pesquisas de produtos poliméricos para a produção de resinas, já que ele possui propriedade de filme excelente, é resistente à água e a produtos químicos. Devido a importância desse setor para a indústria mineral é importante o estudo dos processos que levam a adesão de uma resina à superfície de uma rocha, o que pode ser feito através da modelagem molecular que se utiliza de métodos computacionais para a simulação de sistemas o mais próximo possível do real.

Palavras-chave: Resinas. LCC. Epóxi. Modelagem Molecular.

1. INTRODUÇÃO

Rochas ornamentais são definidas como tipos litológicos extraídos em blocos ou chapas, que podem ser cortados em formas diversas e beneficiados através de esquadrejamento, polimento e lustro (COSTA et al, 2002).

¹. (QUÍMICA-FTESM). ². (CETEM).

Possuem como condições básicas, beleza estética, ou seja, homogeneidade na textura e na estrutura, com características tecnológicas dentro de padrões aceitáveis pelas normas técnicas (MATTOS, 2002). Podem ser utilizados como peças decorativas, em ambientes internos como pisos, revestimentos de balcões, azulejos e em ambientes externos, como no calçamento, edificações e estruturas funerárias (CARRISSO et al, 2005).

Comercialmente, as rochas ornamentais são classificadas em dois grupos básicos: os granitos e os mármore e são distinguidos com base na sua composição mineralógica. Os granitos são rochas ígneas e abrangem as rochas silicatadas, ou seja, formadas por minerais estruturalmente constituídos por tetraedros de SiO_4 , principalmente quartzo e feldspato ao passo que os mármore são rochas metamórficas e incluem as rochas de composição carbonáticas, como o calcário e a dolomita. Foi escolhido o mineral albita por ser um importante mineral constituinte neste tipo de rocha ígnea, o granito.

Devido à importância da resinagem para o setor industrial mineralógico é interessante o estudo a nível molecular de como ocorre o processo de aderência, identificando quais os sítios e qual tipo de energia contribui mais para a interação entre o mineral e a resina.

Para este contexto a modelagem molecular apresenta-se como uma ferramenta importante à medida que é capaz de fornecer modelos de estruturas e permitir a sua manipulação e com isso facilita a compreensão dos sistemas representados. Para isso, são feitos cálculos para proposição e otimização das estruturas com o objetivo de se chegar o mais próximo possível do real.

Neste trabalho, será realizado um estudo da interação entre a resina epóxi, do Cardanol, principal constituinte do LCC e a albita, um dos componentes dos granitos através da modelagem molecular.

2. RESINAGEM

A concepção geral de uma resina é a de um corpo não cristalino, insolúvel em água. Em sua maior parte solúvel no álcool, em óleos essenciais e éter. As resinas são polímeros preparados via processo de polimerização por adição ou por condensação.

A resinagem constitui uma das etapas de beneficiamento de rochas ornamentais, sendo responsável pela proteção da superfície da rocha contra possíveis danos físicos ou químicos causados por intempéries, processos de corrosão ou ainda durante transporte e manipulação. O uso da resina além de aumentar a resistência da estrutura, conserta pequenos defeitos como trincas ou rachaduras, proporciona um melhor acabamento estético a mesma, conferindo maior brilho (LOPES,2003) e uma superfície menos áspera ao toque e ainda diminui a aderência de sujidades facilitando o processo de limpeza. A proteção é possibilitada devido à capacidade da resina de se infiltrar por entre os poros presentes na superfície do mineral fazendo uma espécie de vedação que diminui a adsorção de água e preenche as cavidades reforçando a estruturação da peça.

A resina mais utilizada atualmente é a resina epóxi, um líquido incolor e viscoso com alta resistência térmica e química, alta adesão e alta força mecânica que confere ao produto resinado boa resistência a impacto e impermeabilização. Como esta resina é tóxica e o próprio processo de síntese pode causar danos ao meio ambiente. Estudos são realizados numa busca de um polímero vegetal que possa substituir os protetivos industriais mais utilizados na resinagem de rochas ornamentais com a mesma eficiência.

3. A RESINA EPÓXI

3.1 Estrutura

As resinas epóxi correspondem a estruturas poliméricas que possuem um ou mais grupos epóxi. O grupo epóxi é um anel formado por dois átomos de carbono ligados a um átomo de oxigênio e este grupo pode estar ligado à molécula da resina no meio ou no final da estrutura. O termo resina epóxi conceitualmente refere-se ao monômero ou oligômero, entretanto também utiliza-se para sistemas já curados, onde passa a ser classificada como um polímero termorrígido (HERNÁNDEZ, 2010).

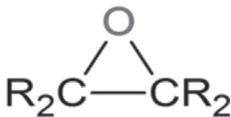


Figura 1: Grupo epóxi (FLORENCIO, 2014).

3.2 Síntese

Existem várias formas de síntese de resinas epóxi e essa variedade de métodos e reagentes iniciais fazem com que possam ser obtidas resinas com características diferentes, o que possibilita as mais variadas aplicações.

Os sistemas curados de resina epóxi possuem três componentes principais na sua estrutura: a resina base, ou seja, o monômero da resina epóxi, os agentes de cura, que são as substâncias responsáveis pela reticulação entre as cadeias e que irão definir diversas propriedades do material e os modificadores ou aditivos (BOYLE et al, 2001).

A base é sintetizada a partir de moléculas que possuem ligação insaturada carbono-carbono que é convertida no grupo epóxi. Esse processo pode ser feito através de dehidrohalogenação de uma halodrina intermediária ou epoxidação direta via perácido (BOYLE et al, 2001).

As resinas epóxi podem ser divididas em três classes primárias: éteres glicidil fenólicos, aminas glicidil aromáticas e cicloalifáticos (BOYLE et al, 2001).

Grande parte das resinas epóxi fabricadas são éteres glicidil fenólicos, que são resultantes da reação de condensação entre epicloridrina e grupos fenólicos. As mais comuns são derivadas da reação entre bisfenol A e epicloridrina, que forma o produto diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) (BOYLE et al, 2001).

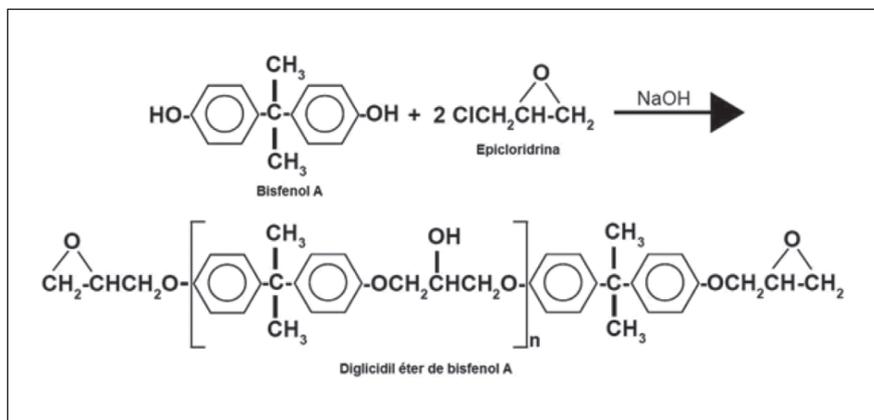


Figura 2: Mecanismo simplificado de síntese do DGEBA (AUGUSSTSON, 2004, adaptada).

Existem algumas variações desse tipo de resina que são a resina epóxi bisfenol A hidrogenada, tetrabromo bisfenol A e diglicidil éter de bisfenol F, por exemplo (BOYLE et al, 2001).

Entre as resinas derivadas de outros grupos aromáticos destacam-se os fenóis ou cresóis novolacs que são obtidos através da reação entre fenóis ou cresóis com formaldeído produzindo um polifenol que reage com a epícloridrina formando a resina (BOYLE et al, 2001).

Outros tipos de resina epóxi são comercializadas através de várias modificações que podem ser feitas nos processos já citados como mudança das proporções ou inclusão de outros agentes.

3.2.1 Agentes de cura

O processo de cura é denominado como a etapa na qual a resina epóxi será endurecida, formando um material termorrígido através de ligações cruzadas tridimensionais entre as cadeias, ou seja, reticulação. Ocorre através de reações entre os grupos epóxi presentes nos monômeros, homopolimerização, ou entre um grupo epóxi e outro grupo reativo na molécula, reação de adição, o que dependendo do caso pode ocorrer com ou sem catalisadores (BHATNAGAR, 1996).

As reações de cura são exotérmicas, irreversíveis e não há formação de subprodutos. O tempo de reação pode variar de segundos a dias o que depende do tipo de agente de cura usado. Isso também influencia na durabilidade que a resina pode ter durante a sua aplicação (AUGUSTSON, 2004).

Há agentes de cura que reagem em temperatura ambiente, como aminas alifáticas, poliamidas e amidoaminas, que reagem em temperatura igual ou mais elevada que a ambiente, como complexos de BF₃ e imidazóis e aqueles que reagem em altas temperaturas, como aminas aromáticas e anidridos (BOYLE et al, 2001).

3.2.2 Aditivos

Os aditivos ou modificadores servem para conferir características específicas tanto à resina base quanto à resina já curada e incluem-se nesse grupo os corantes, diluentes, retardadores de chama, borrachas, termoplásticos e enchimentos (fillers) (BOYLE et al, 2001).

3.3 Propriedades

As múltiplas possibilidades de combinações dos componentes para a formulação da resina epóxi fazem com que sejam conferidas a elas diversas propriedades e por esse motivo consegue-se tantas formas de empregabilidade. As principais características, segundo AUGUSSTSON (2004) são: Capacidade de adesão, Capacidade de isolamento elétrico, Densidade de difusão, Estabilidade à luz, Força mecânica, Impermeabilidade à água, Modificabilidade, Pequeno encolhimento durante a cura, Resistência química e Resistência ao calor.

3.4 Aplicações

As resinas epóxi podem ser aplicadas em diferentes áreas, como: Construção civil, Manutenção industrial, Indústria eletroeletrônica, Compósitos, Indústria aeroespacial, Fabricação de moldes e pequenas peças (AUGUSSTSON, 2004; BOYLE et al, 2001).

4. LCC

O fruto do cajueiro, a chamada castanha de caju, é recheado por um líquido escuro, cáustico e inflamável presente na casca da castanha do caju (LCC) ou como é referido internacionalmente como cashew nut shell liquid (CNSL). O Brasil é um dos grandes produtores comerciais do cajueiro sendo produzido principalmente no nordeste por conta da vegetação e do clima propícios. As indústrias de beneficiamento da castanha centralizam-se no Ceará onde emprega mais de 20 mil pessoas (MAZZETTO et al, 2009). Outros países tropicais também há o cultivo desta árvore como na Índia, Moçambique, República Malgaxe, Tanzânia, Filipinas.

O baixo custo das amêndoas e da mão de obra aliados as vastas possibilidades de exploração desta matéria-prima, vinculando-se a busca por fontes renováveis, fazem do LCC uma alternativa bastante atrativa para a indústria de resinas vegetais.

4.1 Composição química do LCC

É um dos líquidos mais ricos em lipídeos fenólicos não-isoprenoides de origem natural, e sua aplicação dependerá das características de seus produtos isolados.

O LCC possui caráter anfílico, isto é, ele solubiliza tanto em solventes com polaridade mediana quanto nos apolares, isso ocorre por causada parte polar do LCC representada pelo anel completamente hidrofílica, e pelo comprimento da cadeia carbônica ligada a ele, totalmente apolar e consequentemente hidrofóbica. (MOREIRA et al, 1998), conforme figura 3.

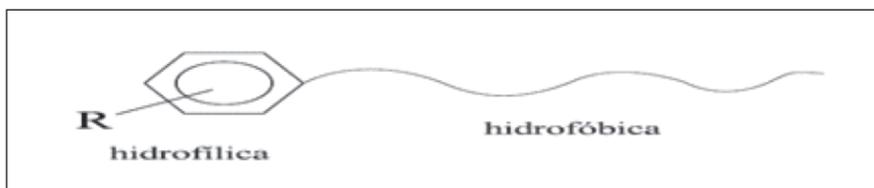


Figura 3: Fórmula geral dos compostos anfílicos (MOREIRA et al, 1998).

A constituição do LCC naturalmente possui quatro componentes: o ácido anacárdico, cardanol, cardol e o 2-metil cardol. Eles são ácidos fenólicos com um hidrocarboneto na posição meta do anel. Podem ser observadas na figura 4.

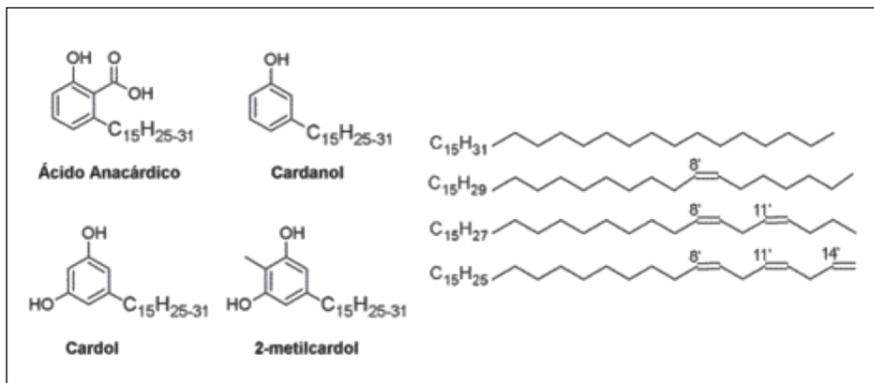


Figura 4: Principais componentes do LCC (MAZZETTO et al 2009).

4.2 Aplicações

Sua principal aplicação está na produção de derivados poliméricos e resinas (KUHLMANN,2004), desde a produção de resinas de troca iônica, materiais a prova d'água e retardantes de chama. O LCC é um possível substituto aos derivados do petróleo, junto ao etanol e o biodiesel.

Na química fina, que é uma atividade exercida para obter compostos químicos que se caracterizam pela síntese e produção industrial de produtos químicos de altíssimo valor agregado em pequenas quantidades. Na produção de aditivos antioxidantes tais como flavorizantes, hidrorrepelentes e ainda possui uma grande capacidade bactericida e fungicida (GEDAM,1986). O LCC pode ser natural ou técnico. Esta classificação será influenciada pelo método de extração escolhido para retirar o óleo da castanha.

4.3 Processos para extração do LCC

Vários processos são utilizados para se obter LCC, tais como a extração a frio através de prensas e extração por solventes no caso do LCC natural, e o processo térmico-mecânico. Neste último caso o ácido anacárdico sofre reação de descarboxilação convertendo-se em cardanol, gerando o chamado LCC técnico, conforme figura 5 (MAZZETTO et al, 2009).

Comparando-se a composição do LCC natural com o técnico verificou-se uma importante diferença entre eles. O LCC natural apesar de conter uma grande quantidade do ácido anacárdico não apresentou material polimérico em sua composição, já o técnico não só apresentou como mostrou uma grande quantidade de cardanol. (GEDAM, 1986). Esse processo de

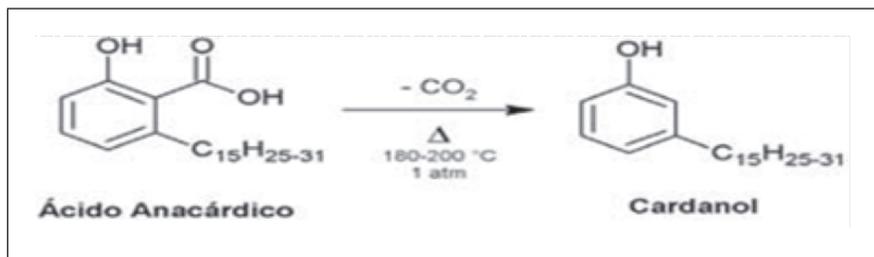


Figura 5: Processo de descarboxilação do ácido anacárdico (MAZZETTO et al 2009).

descarboxilação é inevitável durante processos industriais de recuperação da amêndoa para comercialização, produzindo uma grande quantidade de cardanol. Por isso apresenta-se como um dos mais importantes e promissores componentes do óleo.

4.4 Cardanol

O cardanol é um líquido viscoso amarelo que não possui forte odor, possui baixa volatilização. Sua principal característica como matéria-prima renovável e intermediário químico ecológico é a sua não toxicidade. Sua estrutura molecular possui características químicas e físicas específicas principalmente relacionadas com suas insaturações. A posição de suas duplas ligações, incluindo as do anel, conferem ao cardanol funções antioxidantes, hidrofóbicas e até mesmo uma certa resistência ao fogo.

4.4.1 Reatividade do cardanol

O processo de síntese do cardanol é complicado por conta da posição meta da cadeia lateral alifática, pois é o grupo fenol é que dirige qualquer outra substituição seja ela orto ou para. Para realizar alterações satisfatórias de modo a obter propriedades específicas para se fazer polímeros, deve se realizar estas mudanças no grupo hidroxila sobre o anel aromático ou na própria cadeia lateral (VOIRIN et al, 2014).

De acordo com GEDAM, (1986) estudos realizados por Loev e Dawson, mostraram que a instauração olefínica em componentes cardanol tem uma configuração cis em vez de trans.

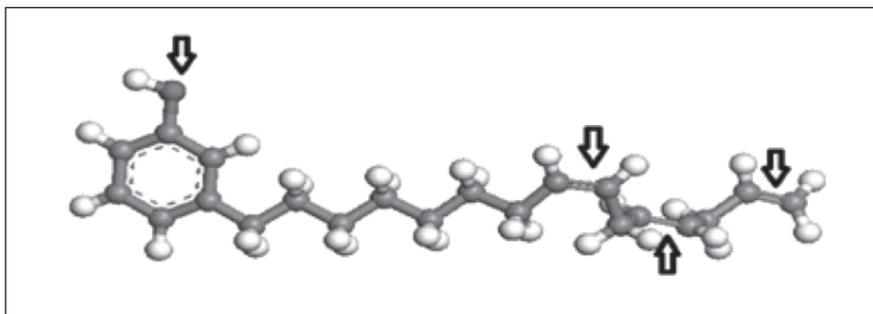


Figura 6: Principais sítios reacionais do cardanol.

4.4.2 Resina do cardanol

As resinas derivadas do LCC apresentam características diferenciadas das resinas do mercado, porque são mais maleáveis e exibem grande solubilidade em compostos orgânicos. Seu caráter hidrofóbico concede resistência a bases e ácidos, por causa da cadeia alifática de 15 carbonos na posição meta do anel.

O Cardanol já foi utilizado até mesmo com a resina epóxi, uma das mais utilizadas hoje em processos de resinagem das rochas ornamentais, onde comprovou-se que o produto da síntese entre eles foi mais eficiente do que a própria epóxi. Por serem solúveis em solventes comuns como o NAFTA e o benzeno, os revestimentos podem secar ao ar livre e não precisam do endurecedor de alto custo, aplicado normalmente com as resinas epóxis. As resinas derivadas desta síntese podem ser utilizadas em encapsulamento de componentes elétricos e eletrônicos (VOIRIN et al, 2014).

5. MODELAGEM MOLECULAR

5.1 Conceito

A modelagem molecular é uma ferramenta computacional que permite a simulação de sistemas com o objetivo de estudar o seu comportamento representando-os o mais próximo possível do que é encontrado na natureza.

Com a utilização dos softwares específicos, é possível a construção, adição de parâmetros e análise de moléculas ou conjuntos delas fazendo com que seja possível, através dessa simulação, a previsão de geometria molecular, características de estado de transição e equilíbrio de reações, propriedades termodinâmicas, entre outros (CARVALHO, 2012).

A técnica apresenta como principal vantagem a diminuição do tempo e do custo com métodos experimentais, visto que com a compreensão de determinadas propriedades ou possíveis tendências pode-se descartar etapas de bancada.

A modelagem molecular apresenta métodos baseados na mecânica clássica, denominados modelos de mecânica molecular e outros baseados na teoria quântica, que são os métodos quânticos sendo divididos em classes, métodos ab initio e semi-empíricos.

A escolha do método mais adequado deve levar em conta alguns requisitos, como o tamanho do sistema a ser estudado, analisando-se a quantidade de átomos envolvidos, a precisão necessária e o custo computacional, verificando-se a disponibilidade de recursos, hardware, disponíveis para efetuar todos os cálculos com precisão.

5.2 Métodos empíricos: Mecânica molecular

O método de mecânica molecular é fundamentado nas leis da mecânica clássica considerando a molécula como um conjunto de esferas e molas, onde as esferas são os núcleos e as molas, cada qual com uma constante elástica, são as ligações entre esses núcleos. A eletrosfera não é considerada, o que faz com esse método seja mais simples (RODRIGUES, 2001).

Por não considerar os elétrons, apenas levando em conta a posição dos núcleos na simulação, a mecânica molecular é um método mais rápido o que é vantajoso, pois reduz os custos computacionais, entretanto não é possível de ser utilizada quando se deseja obter propriedades que dependam do nível eletrônico, como formação e quebra de ligação.

Essa desconsideração é baseada na aproximação de Born-Oppenheimer considerando que os elétrons estão em uma distribuição ótima em torno dos núcleos, que por terem maior massa, se movimentam mais devagar que os elétrons e por isso o movimento dos núcleos, suas vibrações e rotações, podem ser estudados a parte e os elétrons tendem a se ajustar a esses movimentos por serem mais rápidos (RODRIGUES, 2001).

Existe um conjunto de forças que atuam sobre as moléculas e a este é dado o nome de campo de força que é base para os cálculos em mecânica molecular. O campo de força é usado para calcular a energia potencial total e geometria de uma molécula e é formado por uma série de componentes e através do somatório das energias potenciais referentes a cada componente é obtida a energia total do sistema.

A equação da energia potencial total é dada por:

$$E_{\text{total}} = E_s + E_a + E_t + E_{\text{vdW}} + E_{\text{cl}} + E_{\text{cross}} \quad (1)$$

Onde:

E_{total} = Energia potencial total do sistema;

Es = Energia de estiramento de uma ligação;

Ea = Energia de deformação angular;

Et = Energia de torção;

EvdW = Energia de van der Waals;

Eel = Energia eletrostática;

Ecross = Energia de ligações cruzadas.

Obs.: EvdW e Eel corresponde à energia entre átomos não ligados.

Todos os valores de cada termo de energia são calculados durante cada etapa da simulação e comparados com os obtidos experimentalmente para determinada estrutura que estão inseridos dentro de um banco de dados do software utilizado. Quando mais esse valor se distancia do real, maior é a penalidade energética associada e maior será a energia potencial total para aquela conformação (CARVALHO, 2012).

A escolha do campo de força é uma etapa fundamental para a simulação, pois eles precisam estar devidamente parametrizados para um determinado composto para que os resultados sejam os mais próximos possíveis do real. O fato de não considerar os elétrons não é uma limitação ao uso de mecânica molecular desde que haja uma correta escolha do campo de força e das demais variáveis, podendo ser aplicada para moléculas que contenham desde algumas centenas até poucos milhares de átomos e reproduzindo resultados satisfatórios.

5.3 Métodos quânticos

Os métodos quânticos são baseados nas leis da mecânica quântica e se diferem da mecânica clássica por tratar a matéria através de outra abordagem. Os elétrons passam a ser considerados e as propriedades do sistema podem ser calculadas através da aplicação desta teoria.

A interpretação da equação de Schrödinger (Equação 2) permite o cálculo da energia total do sistema e a determinação da região de probabilidade de se encontrar uma partícula e é aplicada aos cálculos utilizados nos métodos quânticos.

$$\hat{H}\varphi = E\varphi \quad (2)$$

Onde \hat{H} é o operador hamiltoniano utilizado para aplicar operações a ψ podendo ser desmembrado em termos para energia cinética e energia potencial, ψ é a função de onda que permite a descrição de informações sobre o sistema e E é a energia total. O quadrado da função de onda permite a obtenção da probabilidade de se encontrar a partícula em um dado espaço (ATKINS & PAULA, 2013).

Por considerar os elétrons, os cálculos em mecânica quântica são mais complexos e a sua utilização para sistemas com um grande número de átomos introduz um alto custo computacional. Por esse motivo foram desenvolvidos vários métodos, alguns contendo simplificações que permitem a aplicação a sistemas variados.

5.4 Métodos semi-empíricos

Os métodos semi-empíricos são métodos mais simples que utilizam como parte dos seus cálculos dados experimentais ou calculados por métodos *ab initio*. Consideram a camada de valência na abordagem eletrônica e toda a parte interna do átomo é vista como o núcleo. As simplificações introduzidas fazem com que o número de integrais calculadas seja menor e, portanto, o tempo e os recursos computacionais exigidos sejam menores. Em contrapartida, o método tem restrições para a aplicação em sistemas com componentes cujos dados ainda não tenham sido bem determinados experimentalmente (CARVALHO, 2012; RODRIGUES, 2001).

5.5 Etapas da simulação

5.5.1 Otimização de geometria

As mudanças provocadas na estrutura das moléculas resultam em uma alteração em suas energias e a forma como essa energia muda em função de pequenas variações na estrutura é denominada de superfície de energia potencial (SEP, do inglês Surface Energy Potential). Essa energia também irá variar de acordo com o número de átomos da molécula. Para uma molécula simples, diatômica, a única variação possível na estrutura é a distância de ligação, logo o gráfico para essa energia gerará uma curva. Para moléculas com mais átomos, a representação da SEP é mais complexa (FORESMAN & FRISCH, 1996).

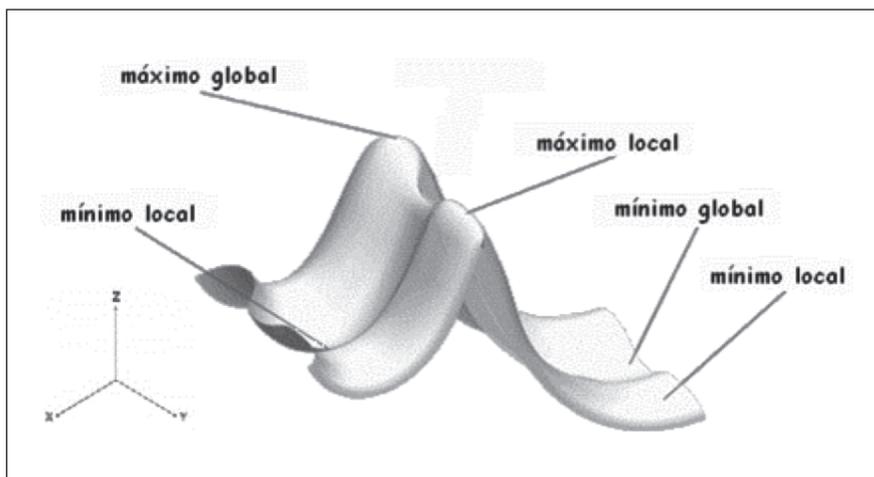


Figura 7: Superfície de energia potencial (FORESMAN & FRISCH, 1996, adaptada).

A imagem representa as mudanças de energia de acordo com variações na conformação de uma estrutura hipotética. O gráfico apresenta regiões de mínimo, local e global, que representam as conformações de equilíbrio do sistema e, portanto apresentam menores energias. As regiões entre os máximos e mínimos locais e globais representam estruturas de estado de transição, ou seja, instáveis. Dependendo do tamanho do sistema, ele pode apresentar várias regiões de mínimos locais, sendo a menor dessas, chamada de mínimo global.

Em uma simulação de modelagem molecular é fundamental após o desenho da molécula, realizar um cálculo de otimização de geometria que busca encontrar as regiões de mínimo obtendo uma conformação de equilíbrio e logo uma energia mais baixa. Esse cálculo inicial faz com que a estrutura de partida tenha uma estabilidade maior, o que influencia nos procedimentos posteriores.

Existem diversos métodos de otimização de geometria que visam a minimização da energia e para identificar quais estruturas correspondem aos pontos de mínima energia são utilizados algoritmos de minimização. Os mais conhecidos são os métodos Steepest Descent, gradiente conjugado e de Newton-Raphson (CARVALHO, 2012).

5.5.2 Dinâmica molecular

A dinâmica molecular descreve a posição e o movimento dos átomos que compõem uma determinada estrutura em um dado intervalo de tempo. Essa descrição é baseada em equações provenientes da Segunda Lei de Newton, permitindo-se obter a velocidade e aceleração das partículas através do seu deslocamento conforme o tempo varia.

$$-\frac{dE}{dr_i} = F_i = m_i a_i \quad (1)$$

$$a_i = \frac{dv_i}{dt} \quad (2)$$

$$v_i = \frac{dr_i}{dt} \quad (3)$$

Em cada simulação por dinâmica molecular é fixado um tempo para que esta ocorra, servindo para que o espaço conformacional seja explorado. Esse tempo permite que haja uma sucessão de conformações possíveis para molécula e esse conjunto de conformações será a trajetória total percorrida por ela durante o tempo.

Com essa simulação é possível a análise de diversas propriedades do sistema em estudo como pressão de vapor, viscosidade, densidade, transições conformacionais e vibrações locais, e por esse motivo o tempo escolhido é de suma importância, pois um tempo pequeno pode ser insuficiente para que determinadas características apareçam e um tempo muito longo pode fazer com que o sistema oscile muito e não se consiga ver as tendências para um determinado comportamento. Além disso, quanto maior o tempo de cálculo, maior o recurso computacional gasto.

6. METODOLOGIA

6.1 Mecânica Molecular e Dinâmica Molecular

Todos os softwares, aqui mencionados, fazem parte do pacote de programas Materials Studio 4.3.0.0, da empresa BIOVIA, o qual o grupo do laboratório de modelagem molecular (LABMOL) do CETEM (Centro de Tecnologia Mineral), obteve permissão para utilizá-lo devido à parceria existente com a professora Elaine Rose Maia do Departamento de Físico-Química da Universidade de Brasília (UNB).

O processo foi o mesmo para a resina epóxi e para o LCC, representado pelo seu maior constituinte, o cardanol, ambas foram desenhadas no módulo Materials Visualizer.

O passo seguinte consistiu em fazer a estrutura sofrer um processo de otimização da sua geometria, no intuito de relaxar o sistema inicial, para isso o campo de força *Dreiding**, que está presente no módulo Forcite deste software, foi escolhido. Já para o método de otimização escolheu-se o Conjugate Gradient.

Com as estruturas já otimizadas pelos parâmetros já descritos acima, o cálculo da dinâmica molecular foi realizado. Foram usados como padrão o campo de força utilizado na otimização, isto é, o Dreiding, o tempo de 1ns e a temperatura foi mantida fixa em 298K e um ensemble (condição específica para um determinado cálculo de variáveis) com volume, temperatura e número de partículas constantes (NVT).

Após o processo de dinâmica, realizou-se uma análise da trajetória. Este procedimento é necessário, pois há uma instabilidade energética no período inicial da mesma.

A varredura do espaço conformacional na dinâmica gera um gráfico de energia (Kcal/mol) x tempo (ps) onde as energias presentes nele fazem parte às estruturas geradas neste procedimento.

A análise será realizada inicialmente descartando os primeiros 10 ps, por causa da instabilidade da energia. Os outros valores de energia foram transferidos para uma tabela onde foi possível colocá-los em ordem crescente de energia.

* Campo de força utilizado para moléculas orgânicas, inorgânicas e biológicas. Considera as distâncias de ligação como os raios atômicos e apenas uma constante de força para cada ângulo, ligação e inversão e seis valores diferentes para barreiras de torção (PRATES, 2014).

6.2 O cálculo semiempírico AM1

As estruturas das três moléculas escolhidas foram transferidas para o programa Gaussian 03W 6.0 v para que suas frequências pudessem ser calculadas quanticamente pelo método semiempírico AM1. Esse procedimento é necessário para confirmar que as estruturas escolhidas não eram moléculas de estado de transição. Aquelas que obtiveram frequências positivas foram novamente otimizadas e escolheu-se a de menor energia para interagir com o mineral.

6.3 Modelagem Molecular da albita

6.3.1 Cálculo de cargas do mineral albita

As cargas presentes no mineral albita, importado do site, inicialmente possui valores iguais a zero em todos os elementos e isso atrapalha porque não são cargas realistas. Para resolver isto e conferir carga aos mesmos, foi realizado um cálculo de equilíbrio de cargas usando o método de soma de Ewald presente no programa Forcite.

6.4 Modelagem molecular da Interação albita-cardanol e albita-epóxi

Após escolher a estrutura do óleo de menor energia, isto é, mais estável, e ter calculado as cargas do mineral, foram construídos dois sistemas, um para cada resina interagindo com o mineral. Este sistema é considerado ligado, cuja energia será representada por EL. Para o sistema não ligado, cuja energia será representada por ENL, é na realidade a soma das energias da resina e da albita separadamente.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após os cálculos as estruturas escolhidas foram: para a epóxi a de número 72358 e para o cardanol foi a 29663, pois estas obtiveram o menor valor de energia que foi encontrado.

Após cada otimização dos sistemas já montados, é apresentado o valor da energia para a conformação resultante. Os valores são mostrados na Tabela 1:

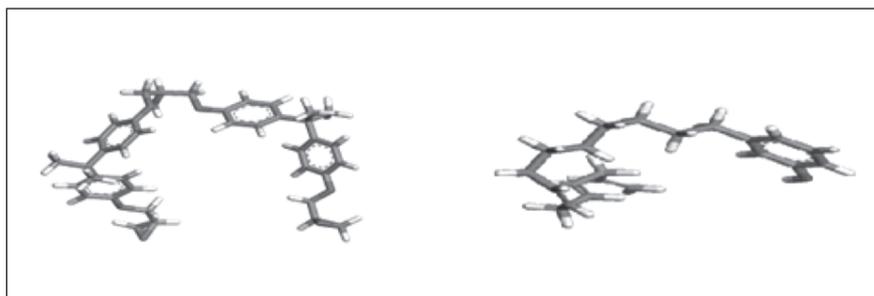


Figura 8: Estrutura Epóxi 72358 e Estrutura do Cardanol 29663.

Tabela 1 - Energia pós-otimização de geometria para o sistema cardanol-albita ligado e não-ligado.

Sistemas E(kcal/mol)	Ligado E(kcal/mol)	Não Ligado
Albita-cardanol	114.62	172.25
Albita-epóxi	46.32	240.56

Para a interação ser eficiente, a energia do sistema deve ser vantajoso no que se diz respeito à estabilidade. Para que isso ocorra, a energia do sistema ligado (em interação) deve ser menor do que a do sistema não-ligado. A energia de estabilização será calculada pela fórmula:

$$\Delta E = E_{\text{ligado}} - E_{\text{não ligado}} \quad (6)$$

Tabela 2 – A energia de estabilização calculada para os sistemas.

Sistema albita-epóxi	ΔE (kcal/mol)
Albita-cardanol	-57.64
Albita-epóxi	-194.23

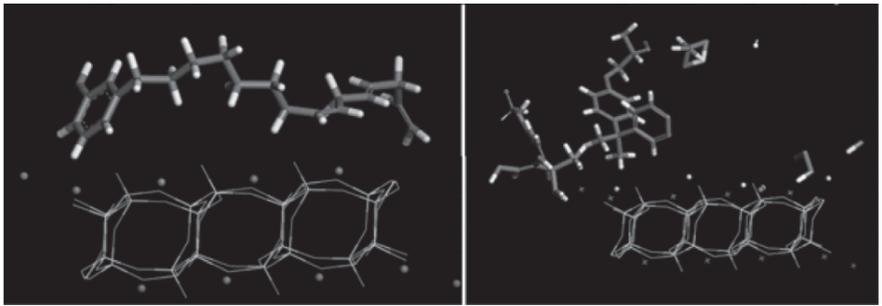


Figure 9: Sistemas Ligados do Cardanol e da Epóxi respectivamente.

Na Tabela 3, é mostrado o valor médio da energia relativa aos termos não ligados da energia potencial. Os valores obtidos sugerem que as interações eletrostáticas são as que possuem maior influência para o sistema resina-mineral.

Tabela 3 - Termos não-ligados da energia potencial do sistema ligado ($E=Kcal/mol$).

Sistemas	Energia Eletrostática	Energia Ligação de Hidrogênio	Energia de van der Waals
Albita-cardanol	-7.66	0.00	78.35
Albita-epóxi	-542.81	-4.70	223.72

8. CONCLUSÃO

A análise do sistema através da mecânica e dinâmica molecular permitiu a visualização do processo de interação entre a resina epóxi e a albita, e o cardanol e a albita, verificando-se quais sítios em ambas as estruturas são importantes e as energias envolvidas nesse processo. Os valores das energias de interação calculados indicam que o processo é favorecido o que é observado experimentalmente validando essa metodologia teórica. Os valores relativos das energias entre os sistemas devem ser melhor investigados por uma metodologia teórica de mais alto nível (métodos quânticos) onde

os efeitos eletrônicos são considerados, principalmente com a indicação de que a interação intermolecular do tipo eletrostática é a que mais contribui para o processo de adesão.

A modelagem molecular mostra-se como uma ferramenta eficiente na análise da adsorção em superfícies, e ela otimizou o tempo que seria gasto no experimento de bancada.

Deve-se fazer uma escolha criteriosa do método mais adequado para cada tipo de estrutura, já que o conhecimento dos processos que levam a essa interação é útil, com destaque para o setor mineralógico, visto que a partir dele pode-se desenvolver novos produtos aprimorando a etapa de resinagem.

9. REFERÊNCIAS

ATKINS, P.; PAULA, J. de. Físico-Química. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 386 p. 1 v.

AUGUSTSON, C. NM epoxy handbook. 3 ed. Ytterby: Nils Malmgren AB, 2004. 72 p.

BHATNAGAR, M. S. Epoxy resins (Overview). In: SALAMONE, J. C. Polymeric Materials Encyclopedia. Florida: CRC Press, 1996. p. 452-453.

BOYLE, M. A.; MARTIN, C. J.; NEUNER J. D. Epoxy Resins. In: MIRACLE, D. B.; DONALDSON, S. L. ASTM book volume 21: Composites. Ohio: AST International, 2001. cap. 12, p. 78-89.

CARRISSO, R. C. C.; VIDAL, F. W. H.; CARVALHO, M. R. da S. Avaliação de granitos ornamentais do sudeste através de suas características tecnológicas. In: SIMPÓSIO DE ROCHAS ORNAMENTAIS DO NORDESTE, 5., 2005, Recife, PE. Anais. Recife, PE: SRONE, 2005. p. 23-30.

CARVALHO, M. C. N. de. Estudo da interação asfalteno-inibidor de agregação por métodos de dinâmica molecular e funcional de densidade. 2012. 134 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

COSTA, A.G.; Campello, M.S.; Maciel, S.L.; Calixto, C.; Becerra, J.E. Rochas ornamentais e de revestimento: proposta de classificação com base na caracterização tecnológica. In: III Simpósio sobre Rochas Ornamentais do Nordeste, Anais, Recife, PE, 2002.

FLORENCIO, A. da S. Vocês conhecem as resinas epóxi? E anel epóxido? E durepoxi?. Niterói, 2014.

Disponível em: <<http://www.ensinandoeaprendendo.com.br/quimica/anel-epoxido-resina-epoxi-durepoxi/>>. Acesso em: 25 ago. 2014.

FORESMAN, J. B.; FRISCH, E, Exploring chemistry with electronic structure methods 2.ed. Pittsburgh, Gaussian, Inc. 1996

GEDAM, P. H.; Cashew nut shell liquid. Extraction, chemistry and applications. Progress in Organic Coatings, vl. 14, p. 115, 1986.

HERNÁNDEZ, N. L. P. Estudo e avaliação da aplicação do laser CO₂ na produção de resina epóxi em microreatores. 2010. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

KUHLMANN, P.; WINTER, R.; PRIEBE, C.; Pat. PI0214523-5, 2003; SIMONETI, P.; Pat. PI0601256-6, 2006; FERREIRA, J. C.; VISCONDE, L. L. Y.; GUIMARÃES, P. I. C.; Pat. PI0403145-8, 2004.

LOPES, L. Resinagem em Chapas de Granito, CE. 2003. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2003.

MATTOS, I. C. Uso/adequação e aplicação de rochas ornamentais na construção civil – Parte 1. In: SIMPÓSIO DE ROCHAS ORNAMENTAIS DO NORDESTE, 3, 2002, Recife, PE. Anais. Recife, PE: SRONE, 2002.

MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. Química Nova, vol. 32, n.3, 732-741p, 2009.

MOREIRA, L. F. B., GONZÁLEZ, G.; LUCAS, E. Estudo da Interatividade entre Macromoléculas Asfáltênicas e Compostos Estabilizantes: LCC e Cardanol. Polímeros: Ciência e Tecnologia. Rio de Janeiro. Vol. 8, No. 3, p. 46-54, 1998.

RODRIGUES, C. R. Processos modernos no desenvolvimento de fármacos: Modelagem molecular. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, São Paulo, n.3, p. 43-49, mai. 2001.

VOIRIN, C.; Caillol, S.; Savadarte, N.V.; Bhausheb, V. T.; Boutevin, B.; Wadgaonkar, P.P. Functionalization of cardanol: towards biobased polymers and additives. Polymer Chemistry, 2014. Vol. 5, 3142p, 2014.