

## **AVALIAÇÃO DE AGENTES PROTETIVOS UTILIZADOS EM ROCHAS ORNAMENTAIS POR MODELAGEM MOLECULAR**

**Luan Vieira Brito de Campos**

Aluno de Graduação Processos Químicos 4º período IFRJ  
Período PIBIC/CETEM: Janeiro de 2016 a julho de 2016.

[lcampos@cetem.gov.br](mailto:lcampos@cetem.gov.br)

**Julio Cesar Guedes Correia**

Orientador, Químico Industrial, D.Sc.

[jguedes@cetem.gov.br](mailto:jguedes@cetem.gov.br)

**Alexandre Nelson Martiniano Carauta**

Co-orientador, Bacharel em Química, D.Sc.

[ancarauta@gmail.com.br](mailto:ancarauta@gmail.com.br)

### **Resumo**

A calcita é o principal mineral que compõe as rochas ornamentais calcárias, rochas essas que são aplicadas na fabricação de estátuas e monumentos históricos, entre outras aplicações. Essas rochas estão sujeitas a intemperismos físicos, químicos e biológicos, fazendo-se necessário o uso de agentes protetivos conhecidos como hidro-repelentes, pois o principal motivo do desgaste desses materiais é a absorção e adsorção d'água. Neste trabalho, foi realizado o estudo da interação entre o mineral calcita e os hidro-repelentes mais comumente utilizados pela indústria, afim de fazer uma avaliação destes agentes protetivos por meio de modelagem molecular e ao final comparar com trabalhos de avaliação realizados experimentalmente. Os resultados dos cálculos de energia obtidos mostram que o éster é superior ao siloxano, principalmente, em termos de energia de adsorção, como já era esperado segundo a pesquisa bibliográfica e os resultados do ângulo de contato da água observados. Cálculos em um nível de teoria mais sofisticados estão em curso para melhor avaliar essas interações.

**Palavras chave:** Modelagem Molecular, Hidro-repelentes, Rochas Ornamentais.

### **Abstract**

Calcite is the main mineral that composes ornamental stones, that stones are in the manufacture of statues historical monuments, among other applications. These stones are subjected to physical, chemical and biological aggressions due weathering conditions, making necessary the use of protective agents known as hydro-repellents because the main reason for the wear of these materials is the absorption and adsorption of water. In this work was studied the interaction between the mineral calcite and hydro-repellents most commonly used by the industry in order to make an assessment of these protective agents through molecular modeling, and with the results, compare with evaluation work carried out experimentally. The results of the energy calculations show that the ester is superior than the siloxane, especially in terms of adsorption energy, as expected according to the literature and the results of the contact angle of water observed. Calculations on a more sophisticated level of theory are underway to further evaluate these interactions.

**Key words:** Molecular Modeling, Hydro-repellents, Ornamental Stones.

## 1. INTRODUÇÃO

A calcita é um dos minerais mais abundantes da nossa crosta terrestre, composto de cálcio e carbonato, é o principal componente do mármore e do calcário (SOSSAI, 2006). As rochas ornamentais, por suas variedades de cores, são amplamente utilizadas pela indústria como matéria prima na confecção de estátuas, monumentos entre outras. 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. Atualmente, são encontrados no mercado diferentes tipos de protetivos, que, neste caso, são chamados de hidro-repelentes, dentre eles, se destacam as resinas compostas por polímeros carbônicos que formam verdadeiros filmes protetores sobre a rocha, conferindo elevados valores de hidrofobicidade e adsorção do protetivo a superfície rochosa. Neste cenário, destacam-se também os silicones, chamados de polímeros híbridos, pois possuem duas matrizes, uma inorgânica (Si-O) e uma orgânica (C-C), que também apresentam excelentes resultados em relação a hidrofobicidade e adsorção sobre a superfície do mineral. (FERRI, L. et al. 2011)

Por meio de simulações computacionais, a modelagem molecular se mostra uma ferramenta de extrema importância no auxílio a problemas experimentais permitindo a compreensão dos fenômenos em um nível molecular. Dessa forma, a modelagem é capaz de fornecer informações muito valiosas a respeito da interação entre os protetivos e a superfície dos minerais constituintes das rochas ornamentais.

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 dos protetivos, 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, que é um método largamente utilizado, e o PM6 que possui parâmetros para diversos átomos de elementos mais pesados como o cálcio.

## 2. OBJETIVOS

Avaliar a interação entre os hidro-repelentes, comumente empregados no setor de rochas ornamentais, e a superfície do mineral calcita presente em compostos calcários de monumentos históricos utilizando os métodos de modelagem molecular.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 Hidrorepelentes

##### 3.1.1 - Construção e otimização das estruturas

As estruturas do siloxano e do etanoato de etila foram construídas com o pacote gráfico *GaussView 5.0.8*. Estas moléculas foram escolhidas, pois são as principais componentes das resinas mais utilizadas no mercado. Estas estruturas foram submetidas a uma otimização de geometria através do método de mecânica molecular, com o uso do campo de força *COMPASS*, no módulo *DISCOVER*, presente no programa *Materials Studio 4.3.0.0*.

##### 3.1.2 - Dinâmica molecular

Após a otimização de geometria, foi realizada a dinâmica molecular para cada estrutura dos hidro-repelentes nas seguintes condições: temperatura fixa em 298 K, tempo de dinâmica de 1000 ps e campo de força *COMPASS*. 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 para as moléculas dos hidro-repelentes.

##### 3.1.3 - 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 *Gaussian 09W 6.0*. 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 hidro-repelente.

#### 3.2 Interação hidro-repelente e calcita

A estrutura da calcita foi obtida no banco de dados de moléculas do software *Materials Studio*, essa estrutura corresponde à célula unitária do mineral, não necessitando assim de uma otimização prévia. Com as estruturas mais estáveis dos hidro-repelentes já selecionadas na etapa anterior, foram construídos os sistemas siloxano-calcita e etanoato de etila-calcita a partir de aproximações orientadas entre as estruturas. A seguir, foi realizado com os dois sistemas, um cálculo semi-empírico, no software *Gaussian 09W 6.0*, utilizando o hamiltoniano PM6.

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 mostra os resultados das energias calculadas para cada protetivo, para a calcita e para os sistemas siloxano-calcita e etanoato de etila-calcita. De acordo com as energias de interação ( $\Delta E$ ) obtidas, o etanoato de etila apresenta interação mais forte do que o siloxano que pelos resultados nem interage, já que o valor da sua energia é positivo (13,00 kcal/mol).

**Tabela 1:** Resultados dos cálculos de energia pelo método PM6

| Moléculas                             | Energia (kcal.mol <sup>-1</sup> ) | ΔEnergia (kcal.mol <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Siloxano                              | -311,06                           | -                                  |
| Etanoato de etila                     | -57,33                            | -                                  |
| Calcita                               | -1388.23                          | -                                  |
| Sistema siloxano – calcita            | -1686.29                          | +13,00                             |
| Sistema etanoato de etila-<br>calcita | -1537.39                          | -91.83                             |

Esses resultados estão em razoável acordo com a literatura já que experimentalmente, é observado que o éster adsorve melhor do que o siloxano. Resultados de ângulo de contato com a água revelam que o éster apresenta um valor de 10° a 20° maior nesse ângulo do que o siloxano, o que mostra sua melhor adsorção. Por outro lado, sabe-se que o siloxano é um melhor protetivo devido à outras características e que, por conta disso, se faz necessário um aprofundamento nessas investigações. Esses resultados, porém são preliminares. Cálculos em um nível de teoria mais sofisticados estão em curso para melhor avaliar essas interações.

## 5. CONCLUSÃO

Como foi previsto na pesquisa bibliográfica, o etanoato de etila mostrou ter uma interação mais forte com a rocha do que o siloxano, embora como protetivo este seja melhor que aquele. Cálculos mais complexos usando o método DFT estão sendo feitos para um aprofundamento dessa discussão.

## 6. 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.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- WOLTERS, M., TOMMASO, D. Di; DU, Z.; LEEUW, N. H. Calcite surface structure and reactivity: molecular dynamics simulations and macroscopic surface modelling of the calcite–water interface **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 14, 15145–15157, 2012.
- MANOUDIS, P.N.; TSAKALOF, A.; KARAPANAGIOTIS, I.; ZUBURTIKUDIS, I.; PANAYIOTOU, C. Fabrication of super-hydrophobic

surfaces for enhanced stone protection. **Surface and Coatings Technology** Volume 203, 10–11, pp. 1322–1328, 2009.

- 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.
- FERRI, L. et al. **Study of silica nanoparticles – polysiloxane hydrophobic treatments for stone-based monument protection.** Journal of Cultural Heritage, v. 12, Elsevier. Itália, 2011.
- MARANHÃO, L. F & LOH, K. **O uso de hidrofugantes em materiais de construção porosos.** Revista Técnica. 2010.
- ÖZTÜRK, Isil. **Alkoxysilanes consolidation of stone and earthen building materials.** Tese (Mestrado) – Programa de Graduação em Preservação Histórica, Universidade da Pensilvânia, Pensilvânia, Estados Unidos, 214p., 1992.
- RICARDO, A. M.; QUEIROZ, J.P.da C.;RIBEIRO, R.C.da C. **Caracterização tecnológica das rochas que recobrem o monumento do Cristo Redentor como ferramenta de auxílio ao restauro.** XVIII Jornada de Iniciação Científica do CETEM , 2010.
- SOSSAI F. J.M. **Caracterização tecnológica de rochas ornamentais,** tese de mestrado, Universidade federal de Viçosa, 2006.