

ESTUDO DE METODOLOGIA DE CÁLCULO PARA INTERAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS COM MINERAIS VIA MODELAGEM MOLECULAR

CALCULATION METHODOLOGY STUDY FOR INTERACTION OF ORGANIC COMPOUNDS WITH MINERALS VIA MOLECULAR MODELING

Alexandre Moni Pereira

Aluno de Graduação de Química 8º período, FTESM
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: Outubro de 2018 à julho de 2019
monipereira.alexandre@gmail.com

Julio Cesar Guedes Correia

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

Alexandre Nelson Martiniano Carauta

Coorientador, Químico, D.Sc.
ancarauta@gmail.com

RESUMO

Em diversos setores, simulações computacionais têm se tornado indispensáveis. A notável economia de tempo e materiais, além da possibilidade de observar o comportamento molecular faz com que a simulação molecular se mostre amplamente utilizada, gerando inúmeras patentes e trabalhos; principalmente nos ramos de pesquisa e desenvolvimento. Uma metodologia robusta e eficiente é essencial para obter resultados confiáveis, por isso, baseando-se numa metodologia existente é possível modificar parâmetros adequando-a ao sistema desejado. Sistemas que envolvem interações entre compostos orgânicos e minerais são ambientes de estudo com diversas aplicações, logo, devem ser validados. Algumas variáveis foram testadas e observou-se que os métodos de cálculo das interações não ligadas provocaram uma mudança significativa nos resultados, por conseguinte ajustaram-se as mesmas até a obtenção de um resultado apropriado. Para tal, utilizaram-se métodos específicos, como o algoritmo de equilíbrio para as cargas, o método de Ewald para a distância máxima de interação e a realização da dinâmica em temperaturas elevadas para encontrar o mínimo absoluto de energia.

Palavras chave: modelagem molecular, metodologia, resinas, albita.

ABSTRACT

In many industries, computer simulations have become indispensable. The remarkable saving of time and materials, besides the possibility of observing molecular behavior makes the molecular simulation widely used, generating numerous patents and works; mainly in the areas of research and development. A robust and efficient methodology is essential to obtain reliable results, so based on an existing methodology it's possible to modify parameters to suit the desired system. Systems that involve interactions between organic and mineral compounds are study environments with different applications and therefore must be validated. Some variables were tested, and it was observed that the methods of calculating the nonbond caused a significant change in the results; therefore they were adjusted until an appropriate result was obtained. For this, specific methods were used, such as the equilibrium algorithm for charges, the Ewald method for the maximum interaction distance and the realization of the dynamics at high temperatures to meet the absolute minimum energy.

Keywords: molecular modeling, methodology, resins, albita.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Sistema de Estudo

Granitos são rochas magmáticas intrusivas, de granulação média à grossa e são compostos por feldspatos, quartzos e micas, sendo que os feldspatos integram de 50 a 70% da rocha (LUZ & LINS, 2008). No Brasil, os granitos apresentam grande participação socioeconômica, pois consistiam, em 2017, em 54% das exportações de rochas ornamentais e geraram cerca de 62850 empregos no mesmo ano (CHIODI FILHO, 2018). Por isso, a adsorção de compostos sobre o granito tem sido alvo de diversos estudos desde a origem do Laboratório de Modelagem Molecular (LABMOL), do Centro de Tecnologia Mineral - CETEM.

Duas classes de feldspatos se mostram mais comuns em granitos: Os sódicos (plagioclásios), e os potássicos (ortoclásios), geralmente aparecem na forma de albita (mineral branco acinzentado, de fórmula molecular $NaAlSi_3O_8$) ou ortoclásio (mineral normalmente esverdeado ou róseo, de fórmula molecular $KAlSi_3O_8$), respectivamente (KLEIN & DUTROW, 2012).

Para agregar valor às rochas comercializadas se realiza um processo de resinagem, que consiste na aplicação de um composto orgânico passível de polimerização, o que proporciona resistência química e mecânica, além de uniformizar a superfície da rocha. A resina habitualmente utilizada é um epóxi, conhecida como Diglicidil Éter de Bisfenol-A (DGEBA), entretanto, outros compostos como o Ácido Ricinoléico e o Cardanol além de possuírem factibilidade química e econômica para concorrerem com o primeiro, são de origem renovável (PAZETO, 2017). Na Figura 1, pode-se observar a fórmula estrutural dos monômeros das três resinas citadas.

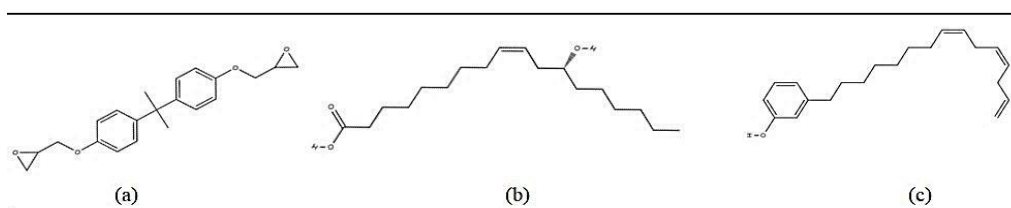


Figura 1: Fórmulas estruturais dos monômeros: (a) DGEBA, (b) Ricinoléico e (c) Cardanol.

1.2. Modelagem Molecular

Uma excelente definição para modelagem e simulação molecular é: “O uso de métodos computacionais para descrever o comportamento da matéria no nível atômico ou molecular” (GOLDBECK, 2012).

Há duas categorias de métodos computacionais que visam cálculos de energia a nível atômico: A mecânica molecular (MM), que baseia os cálculos na posição relativa dos núcleos atômicos e a mecânica quântica (MQ) que considera, além dos núcleos, as nuvens eletrônicas. Entre elas, a MM apresenta menor custo computacional, por isso é amplamente utilizada com o intuito de analisar propriedades e eventos físicos (NAMBA, DA Silva, & DA SILVA, 2008).

A fim de calcular a energia de um sistema, a MM dispõe de um conjunto de equações empíricas que descrevem a interação entre átomos, Equação 1. Tal conjunto é denominado campo de força. Um campo de força tem sua energia calculada somando dois grupos principais de equações: (i) Termos Ligados: Energias de estiramento, torção e deformação angular e (ii) Termos Não ligados: Energias de Van Der Waals e eletrostáticas (NAMBA et al., 2008).

$$E_{Total} = E_{Termos\ Ligados} + E_{Termos\ Não-ligados} \quad (1)$$

A derivação das equações de movimento gera o conceito de dinâmica molecular (DM), pois, juntamente com o campo de força, é possível definir as forças aplicadas sobre cada átomo. A partir das forças, calcula-se a aceleração, velocidade e a nova posição dos átomos, na qual se

repete o procedimento até que haja um intervalo de tempo representativo para se obter informações características das moléculas. A visualização gráfica das posições das partículas ao longo do tempo denomina-se trajetória(GOLDBECK, 2012).

2. OBJETIVO

Estabelecer uma metodologia de cálculo para a análise das interações entre minerais e compostos orgânicos via modelagem molecular.

3. METODOLOGIA

A Figura 2 ilustra a metodologia utilizada e as variáveis estudadas.

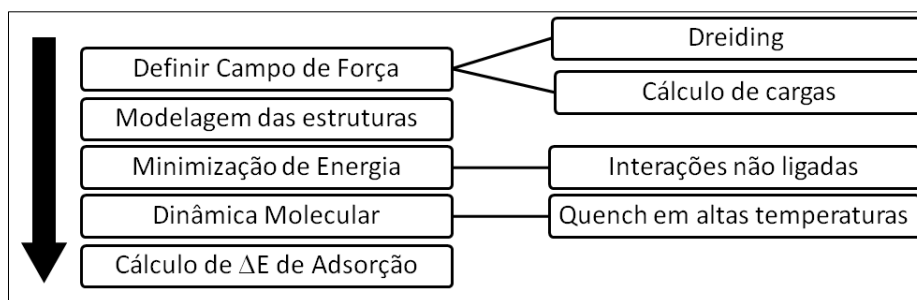


Figura 2: Metodologia e variáveis estudadas.

A primeira etapa foi definir o campo de força. Neste ponto, pode-se dizer que quanto mais específico o campo de força melhores são os resultados obtidos. Entretanto, campos de força específicos, quando se adequavam bem à superfície mineral, não se adequavam aos compostos orgânicos, e vice versa. Sendo assim, utilizou-se o campo de força geral *Dreiding* (MAYO, OLAFSON, & GODDARD, 1990). Alguns campos de força pré-definem as cargas, para cada tipo de átomo, o *Dreiding* necessita que sejam calculadas, para tal, utilizou-se o algoritmo de equilíbrio de cargas (QEq) (RAPPE & GODDARD, 1991).

A modelagem das estruturas foi realizada com o auxílio de bases de dados. A albita, por possuir fórmulas molecular e estrutural similares às de outros feldspatos componentes do granito, foi utilizada como mineral representativo. Após a modelagem dos sistemas, realizaram-se minimizações de energia, cujo objetivo foi ajustar a conformação das moléculas até um mínimo local de energia, realizando uma pequena simulação onde as temperaturas tendem a 0K, fazendo com que os ângulos e distâncias entre moléculas não sofram interferência da temperatura.

Um importante parâmetro para todos os cálculos em modelagem molecular é a distância máxima de interação entre átomos, principal limitante quanto ao tempo computacional. Dois métodos são amplamente utilizados: (i) Raio de corte, onde nenhuma interação acima de uma distância definida é computada e (ii) Soma de Ewald, que utiliza uma transformação matemática para que todas as interações sejam computadas. Sendo o primeiro mais rápido e menos acurado. Foram feitos cálculos de energia pontual em sistemas modelo de cada uma das resinas com albita, variando o raio de corte de 1 a 150 Å (ângstroms) e comparou-se com o mesmo cálculo usando método de Ewald, a fim de avaliar o efeito do raio de corte frente ao método considerado padrão.

As simulações de dinâmica molecular foram realizadas em diferentes temperaturas: 298K, 500K e 700K. Minimizações foram realizadas em períodos alternados durante a dinâmica, tornando a busca por conformações estáveis mais efetiva, esta técnica é conhecida como *Quench*.

Por fim, a variação de energia foi calculada segundo a Equação 2 e comparada à literatura. A variação das energias dos monômeros e dos polímeros foi comparada.

$$\Delta E_{adsorção} = E_{adsorvente+adsorvato} - (E_{adsorvente} + E_{adsorvato}) \quad (2)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a modelagem e a aferição de cargas dos sistemas, iniciou-se a comparação entre os métodos numéricos testados. Na primeira linha da Figura 4, observa-se, em azul, a variação de energia com diferentes raios de corte. Só há indício de estabilização por este método acima dos 40 Å, o que o torna inviável nesse sistema perante a literatura, que define como faixa ótima de emprego de raios de corte entre 10 e 20 Å, devido ao tempo computacional reduzido. Já no método de Ewald, em vermelho, os valores obtidos se aproximaram da energia de estabilização obtida no método de raio de corte, porém com menor tempo computacional. Cumpre notar que o método Ewald é tido como padrão na literatura (FENNELL & GEZELTER, 2006).

As três outras linhas da Figura 4 mostram os gráficos de energia potencial obtidos nos procedimentos de *Quench*. Observa-se que as dispersões dos valores de energia nos gráficos crescem com a temperatura, evidenciado pelo aspecto dos gráficos. Isto ocorre devido à energia cinética adicional, que permite o sistema transpor mínimos locais e chegar mais próximo a um mínimo total de energia. No sistema de estudo, as simulações à 700K encontraram energias de 20 a 60% mais baixas quando comparadas às encontradas na temperatura ambiente.

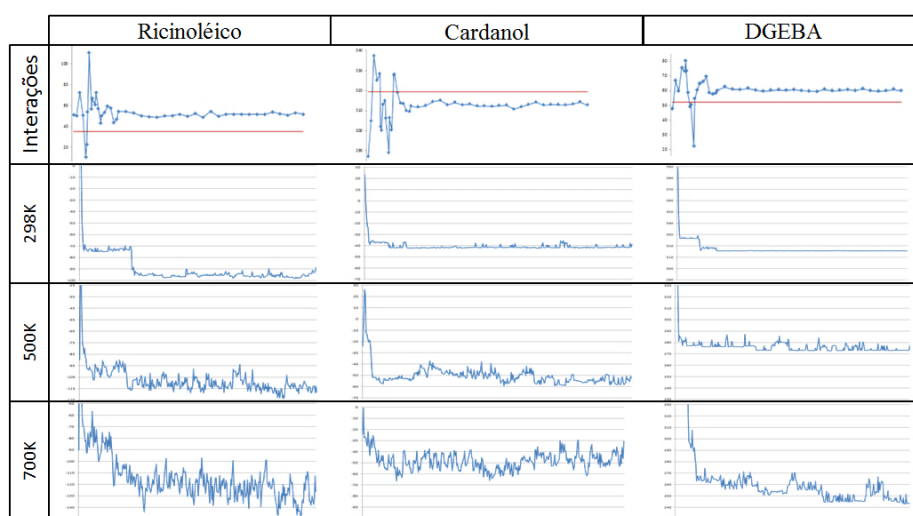


Figura 3: Gráficos de energia relacionados às interações não ligadas e às temperaturas da dinâmica

Foram calculadas as variações de energia das resinas na forma de monômeros e de polímeros utilizando a Equação 2, onde valores menores indicam uma melhor estabilização. Na Tabela 1, observam-se os resultados das variações de energia. Os polímeros modelados eram compostos por quatro monômeros, então, a fim de realizar uma comparação mais efetiva, a energia obtida nos mesmos foi dividida pelo número de monômeros.

Tabela 1: Variações de energia de adsorção em Kcal/mol.

| Sistema/ ΔE | Monômeros | Polímeros | Polímeros/4 |
|---------------------|-----------|-----------|-------------|
| Albita-Ricinoléico | -70,018 | -247,901 | -61,975 |
| Albita-Cardanol | -53,02 | -202,304 | -50,576 |
| Albita-DGEBA | -72,517 | -246,225 | -61,556 |

Há certa dificuldade acerca da definição de quanta energia é necessária para se definir o limiar entre quimissorção e fisissorção, uma vez que a presença de grupos polares e o tamanho da molécula interferem nesta energia, valores acima de 20 Kcal/mol são considerados potenciais quimissorções, valores como os encontrados, acima de 50 Kcal/mol, somados à reatividade dos grupamentos das moléculas estudadas resultam num conjunto de indicações à quimissorção (ASADUZZAMAN et al., 2014).

Dos monômeros aos polímeros, percebeu-se uma diminuição da energia de cada unidade repetitiva, isto pode se explicar pela modificação dos radicais polares durante o processo de polimerização. De maneira geral, todos os compostos estudados demonstraram uma interação forte com o mineral, provando a possibilidade de sua produção e utilização.

5. CONCLUSÕES

O método de Ewald, somado com o QEq e com a DM em altas temperaturas gerou resultados mais robustos e confiáveis, por isso foram integrados à metodologia. Todas as resinas provaram sua forte atração com o mineral, entretanto o ácido ricinoléico apresentou interações da mesma grandeza da resina atualmente utilizada, por isso tem o maior potencial para concorrer no mercado.

6. AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao CNPq pela bolsa, ao CETEM pela infraestrutura e aos colegas do LABMOL pelo suporte.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASADUZZAMAN, A.M., Zega, T.J., Laref, S., Runge, K., Deymier, P.A., & Muralidharan, K. (2014). A computational investigation of adsorption of organics on mineral surfaces: Implications for organics delivery in the early solar system. *Earth and Planetary Science Letters*, 408, 355-361. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.10.029>

CHIODI FILHO, C. (2018). *Balanço das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais em 2017* (Vol. 55). Brasília.

FENNELL, C.J., & Gezelter, J.D. (2006). Is the Ewald summation still necessary? Pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics. *Journal of Chemical Physics*, 124(23), 1-12. <https://doi.org/10.1063/1.2206581>

GOLDBECK, G. (2012). The Economic Impact of Molecular Modelling. *Goldbeck Consulting Ltd*, 1-45.

KLEIN, C., & Dutrow, B. (2012). *Manual de Ciência dos Minerais* (23rd ed.). Porto Alegre: Bookman.

LUZ, A.B. da, & Lins, F.A.F. (2008). Rochas & minerais industriais: usos e especificações. In *Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações* (2nd ed.). Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

MAYO, S.L., Olafson, B.D., & Goddard, W.A. (1990). DREIDING: A generic force field for molecular simulations. *Journal of Physical Chemistry*, 94(26), 8897-8909. <https://doi.org/10.1021/j100389a010>

NAMBA, A.M., da Silva, V.B., & Da Silva, C.H.T.P. (2008). Dinâmica molecular: Teoria e aplicações em planejamento de fármacos. *Eclética Química*, 33(4), 13-24. <https://doi.org/10.1590/S0100-46702008000400002>

PAZETO, A. de A. (2017). *Caracterização experimental de soluções de reforço para placas de rochas ornamentais*. Universidade de São Paulo.

RAPPÉ, A.K., & Goddard, W.A. (1991). Charge equilibration for molecular dynamics simulations. *Journal of Physical Chemistry*, 95(8), 3358-3363. <https://doi.org/10.1021/j100161a070>.