

Utilização de Modelagem Molecular como Ferramenta para Avaliação da Interação entre Resinas e Rochas Ornamentais no Processo de Resinagem

Karen Gonçalves Rachele
Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UERJ

Julio Cesar Guedes Correia
Orientador, Químico, D. Sc.

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro
Co-orientador, Profº Eng. Químico, D. Sc.

Resumo

O processo de resinagem em rochas ornamentais é de extrema importância, pois a resina tem a função de estruturar o material e melhorar a qualidade da superfície da chapa. No entanto, devido à grande variedade de rochas ornamentais encontradas no Brasil observam-se comportamentos diferenciados quanto à adsorção das resinas à superfície de algumas rochas, podendo ocorrer trincamentos e geração de bolhas na superfície da chapa da rocha. Baseado nisto, pretende-se determinar qual o mineral, presente na estrutura do granito, é responsável pela melhor interação com a resina utilizada no processo de resinagem. Para tal, foram realizados ensaios de adsorção em laboratório, além da simulação da interação resina/minerais, por meio de modelagem molecular. Pôde-se verificar que o mineral feldspato, presente na estrutura do granito, apresentou os melhores resultados de adsorção química, e este resultado foi corroborado pelos ensaios de modelagem molecular. Com isso, conclui-se que a modelagem molecular é uma ferramenta capaz de prever o comportamento da resina frente à adsorção na superfície das rochas ornamentais e juntamente com análises mineralógicas prévias dos materiais podem indicar uma resina adequada para cada tipo de rocha.

1. Introdução

1.1. Rochas Ornamentais

As rochas ornamentais e de revestimento abrangem os tipos litológicos que podem ser extraídos em blocos ou placas, cortados em formas variadas e beneficiadas através de esquadreamento, polimento, etc. Seus principais campos de aplicação incluem tanto peças isoladas como esculturas, balcões e arte funerária em geral. Quanto às edificações, destacam-se os revestimentos internos e externos de paredes, pisos, pilares, dentre outras (Carriso *et al.*, 2005).

1.2. Resinagem

Visando uma melhoria no desempenho e durabilidade das rochas ornamentais ao longo do tempo, durante a etapa de beneficiamento, as rochas são submetidas a um processo de resinagem. Esta técnica utiliza a aplicação de resinas, geralmente, do tipo epóxi, que é largamente utilizada no setor de mármore e granitos

como forma de eliminar algumas imperfeições, rachaduras e trincas presentes nas rochas. Com isto, observou-se uma grande diminuição nas perdas de matéria prima, uma melhoria na qualidade do material e, conseqüentemente, houve aumento dos lucros. Isto colocou definitivamente a resina epóxi como um componente a mais na linha de produção de mármore e granitos beneficiados e acabados. Hoje, quase 100% das rochas ornamentais exportadas são resinadas (Lopes, 2003).

1.3. Resina Epóxi

As resinas epóxi são uma das mais importantes classes de polímeros termoestáveis usados para aplicações estruturais ou como adesivos, pois mostra alta força de tensão e módulo, fácil processamento, boa resistência química e térmica. Entretanto, em muitas aplicações, sua baixa resistência à fratura é a sua maior deficiência. Quanto à estabilidade química, o epóxi é um dos termorrígidos mais inertes e possui boa estabilidade dimensional em serviço. Como as resinas epoxídicas não secam por si só, necessitam serem modificadas com certos ácidos graxos ou combinadas com agentes de cura, formando uma estrutura tridimensional por polimerização ou *crosslinking* com alguns materiais, para formarem um filme sólido à temperatura ambiente. Os agentes de cura podem ser de vários tipos, inclusive ácidos de Lewis, escolhidos conforme as necessidades de cura e produto final (Pires et al., 2005).

1.4. Ancoragem da Resina na Superfície das Rochas Ornamentais

Segundo informações de produtores de rochas ornamentais, durante o processo de resinagem das rochas, são observados comportamentos diferenciados no que concerne a adesão ou ancoragem da resina em diferentes superfícies de granito. Em alguns casos, observa-se que a resina apresenta baixa ancoragem gerando bolhas, desprendimentos e trincas. Este comportamento diferenciado dos granitos frente à adesão da resina não apresenta estudos referenciados na literatura, porém a variada composição química e/ou mineralógica das rochas ornamentais pode ser a responsável pela diferença no processo de ancoragem da resina.

2. Objetivo

Baseado nos fatos relatados, o objetivo deste trabalho é avaliar o processo de adsorção de uma resina, utilizada comumente no setor de rochas ornamentais, em dois tipos de granitos, de composições química e mineralógica distintas, por meio de ensaios laboratoriais e simulação em modelagem molecular.

3. Experimental

3.1. Origem dos Materiais

Utilizou-se dois tipos de granitos, que apresentaram comportamento diferenciados em um processo de resinagem em uma serraria, e foram fornecidos pela Serraria Sandrini, da cidade de Cachoeiro de Itapemirim – ES e serão chamados de granitos A e B. Já a resina foi fornecida pela empresa Thor Granitos Ltda.

3.2. Ensaio Laboratoriais para Caracterização dos Granitos

Os dois tipos litológicos de granito foram britados, moídos e peneirados para obtenção de um pó de granito com tamanho de partícula inferior a 0,037 mm que serviu de base para os ensaios de análise química, análise mineralógica e adsorção química.

3.2.1. Análises Química e Mineralógica

Analisou-se os granitos por meio de análises mineralógica e química no Laboratório de Análises Químicas da Coordenação de Análises Mineraias (COAM), do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

3.2.2. Ensaio de Adsorção Físico-Química

Para o processo de adsorção pesou-se 0,5 g de granito, quartzo ou feldspato (< 0,037 mm) em 10 tubos de centrífuga. A cada tubo adicionou-se 25 mL de uma solução de resina, diluída em tolueno, em concentrações variando de 0,005 a 0,02 mg.L⁻¹. A seguir os tubos foram agitados durante 4 horas. Após esse período o material foi centrifugado durante 20 min em centrífuga a 300 r.p.m. Cada material sobrenadante foi analisado em espectrofotômetro de Ultravioleta- visível (UV), em comprimento de onda fixo em 402 nm (Ribeiro,2006).

3.3. Avaliação da Interação Resina/Rocha por meio de Modelagem Molecular

3.3.1. Modelagem da Estrutura da Resina Epóxi

Por meio do programa *Hyperchem 7.0*, modelou-se a estrutura hipotética do polímero constituinte da resina, por meio de informações da literatura (Downs e Hall-Wallace, 2003), bem como dos parâmetros obtidos por ¹H e ¹³C RMN , espectroscopia de infravermelho e massas. Afim de se obter a conformação mais estável, otimizou-se a geometria da estrutura por meio do módulo *geometry optimization*.

3.3.2. Simulação das Estruturas dos Granitos

Utilizou-se as estruturas dos minerais quartzo e feldspato do módulo *crystals* do programa *Hyperchem 7.0*.

3.3.3. Interação Resina/Rocha

Interagiu-se a conformação mais estável da resina com cada mineral e por meio da otimização da geometria das duas espécies juntas obteve-se a energia potencial do sistema. O processo de interação foi realizado em quatro posições diferentes. Nas posições 1 e 2 o cristal foi posicionado na parte da frente e de trás da estrutura da resina, respectivamente, ambas nas proximidades do plano formado pelos anéis aromáticos. Já nas posições 3 e 4 o cristal foi posicionado nas laterais direita e esquerda da estrutura da resina, respectivamente, ambas nas proximidades das ramificações de cadeias alifáticas.

4. Resultados e Discussões

4.1. Análise Mineralógica das Rochas

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise mineralógica realizada com as rochas onde pode-se verificar que se tratam realmente de granitos (Dana, 1970) com composições extremamente diferenciadas, uma vez que o granito A apresenta um alto teor de quartzo, chegando-se a valores em torno de 38%, e um baixo teor de feldspato, chegando-se a valores em torno de 50%. Já o granito B apresenta uma elevada concentração de feldspatos (74%) e baixo teor de quartzo (13%). Observa-se teores de biotita similares em ambos os granitos. Tais resultados serviram como parâmetros para modelagem das estruturas dos minerais quartzo e feldspato no programa de modelagem molecular para interação com a resina, pois, possivelmente, um desses minerais é o responsável principal pela ancoragem da resina na superfície do granito, devido às variações percentuais significativas apenas desses minerais.

Tabela 1. Composição Mineralógica das Rochas.

Minerais (%)	Granito A	Granito B
Feldspato	49,7	74,3
Quartzo	37,9	12,6
Biotita	12,2	13,1

4.2. Análise Química das Rochas

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos na análise química das rochas onde pode-se verificar um alto teor de SiO₂ em ambas, porém em maior proporção no granito A, corroborando os ensaios de análise mineralógica que indicaram um alto teor de quartzo neste granito. Em relação ao granito B, observam-se maiores teores de ferro, cálcio e sódio, possivelmente, pela maior proporção de feldspato encontrado nesse granito (Deer *et al*, 1996).

Tabela 2. Análise Química das Rochas.

Composição (%)	Granito A	Granito B
SiO ₂	71,33	51,42
Al ₂ O ₃	14,6	15,8
K ₂ O	5,0	4,47
Na ₂ O	3,27	3,96
Fe ₂ O ₃	1,8	9,33
CaO	1,4	6,15
MgO	--	1,44

4.3. Ensaio de Adsorção Físico-Química

A figura 1 (a) apresenta os resultados de adsorção da resina na superfície dos granitos A e B, onde pode-se verificar que o aumento da concentração da resina favorece a adsorção por parte de ambos os granitos. No entanto, verifica-se uma adsorção mais efetiva por parte do granito B, que atingiu valores máximos de adsorção de 85%, a partir de, aproximadamente, 11 mg/L de resina, ficando constante até uma concentração de 18 mg/L. Tais resultados indicam que, possivelmente, o alto teor de feldspato presente no granito B foi o responsável pela

maior adsorção da resina, sendo um indicio para explicar as diferenças de ancoragem de resinas na superfície dos granitos. A figura 1 (b) apresenta o comportamento da adsorção da resina frente aos minerais, quartzo e feldspato, que constituem a maior composição do granito. Pode-se verificar que a adsorção é mais significativa na superfície do feldspato, observando-se valores máximos de adsorção em torno de 90%. Já na superfície do quartzo, verifica-se um valor máximo de adsorção em torno de 62%. Tais resultados comprovam que a adsorção da resina é preferencial ao mineral feldspato indicando que granitos contendo tal mineral em maior proporção, terá melhor desempenho de resinagem.

Este fato pode ser explicado, possivelmente, pela presença de alumínio na estrutura do feldspato, que é um elemento altamente polarizante (Kotz e Treichel, 2005), capaz de permitir a adesão da resina epóxi.

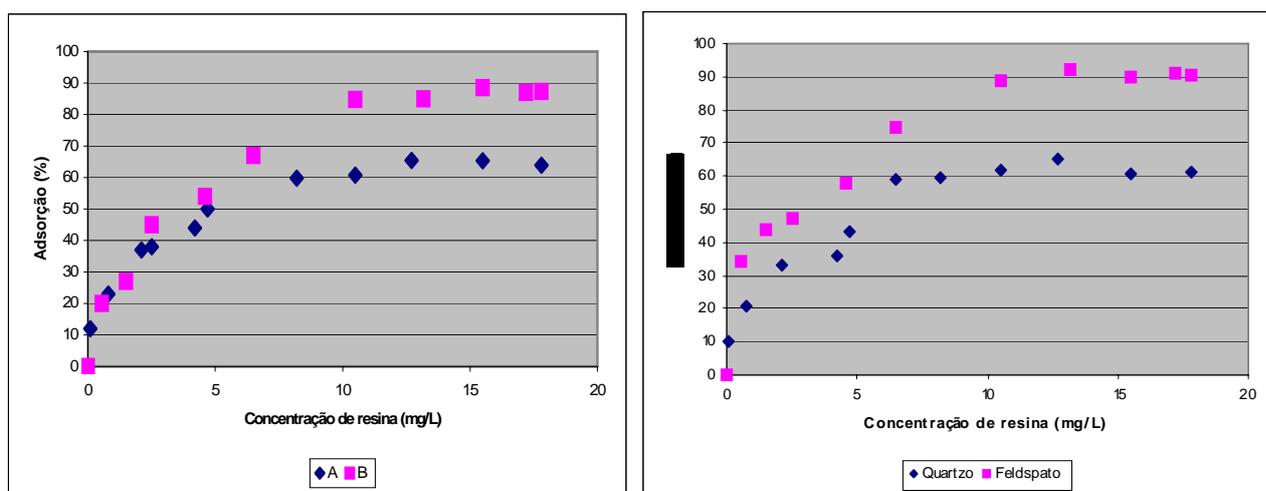


Figura 1 (a). Adsorção *versus* concentração de resina nas superfícies dos granitos A e B; Figura 1 (b). Adsorção *versus* concentração de resina nas superfícies do quartzo e feldspato.

4.4. Avaliação da Interação Resina/Rocha por meio da Modelagem Molecular

4.4.1. Modelagem e Otimização da Estrutura da Resina

Com base nas informações da literatura e dos resultados de RMN e espectroscopia de infravermelho, confeccionou-se a estrutura da resina, que está apresentada na figura 2. Os carbonos estão representados pela cor vermelha, os hidrogênios pela cor branca e os oxigênios pela cor amarela. Depois de otimizado, o valor de energia potencial obtido para a conformação mais estável da estrutura foi de 18,4 J.

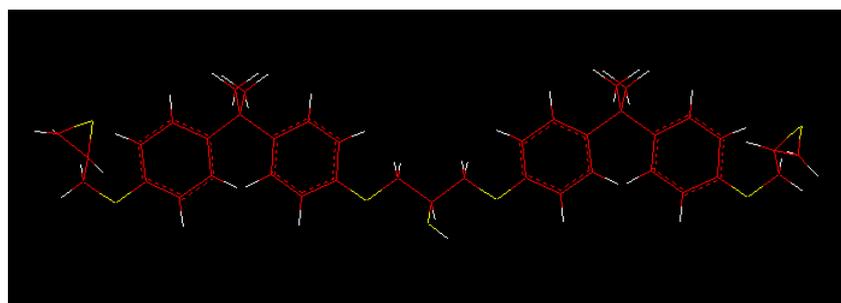


Figura 2. Estrutura da Resina

4.4.2. Simulação da Estrutura dos Minerais

Utilizou-se a estrutura dos cristais de feldspato e quartzo, principais constituintes dos granitos, do banco de dados do programa *Hyperchem 7.0* e estão apresentados, respectivamente, na figura 3 (a) e (b).

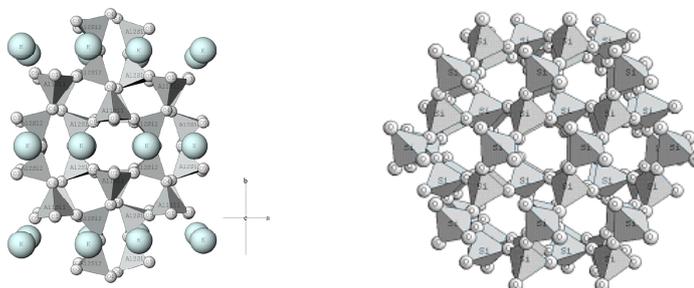


Figura 3 (a). Estrutura cristalina do feldspato; (b). Estrutura cristalina do quartzo.

4.4.3. Interação Resina/Rocha

Os resultados obtidos no processo de interação Resina/Rocha estão apresentados na tabela 3. Observa-se que todos os sistemas apresentaram valores de energia potencial inferiores ao valor apresentado pela resina isolada (18,74J), indicando que a interação é favorável. O menor valor foi obtido na interação com o feldspato (8,77 J) representando a melhor interação entre os minerais. Tal fato pode estar relacionado à presença em sua estrutura do átomo de alumínio altamente polarizante capaz de produzir uma forte atração dipolo-dipolo com a estrutura da resina. A interação com o quartzo apresentou o segundo melhor desempenho (13,44J), mas uma interação bem menos efetiva do que com o feldspato, já que o valor de energia potencial obtido foi significativamente maior.

Verifica-se também que os valores de energia potencial obtidos nas interações nas posições 1 e 2 foram os mais baixos para o sistema. Assim, percebe-se que a interação se deu de forma mais efetiva nas proximidades do plano dos anéis aromáticos, indicando que possivelmente a interação Resina/Rocha também está relacionada com a atração dos elétrons π presentes nos anéis aromáticos, aos sítios deficientes em elétrons da superfície mineral, além da proximidade dos grupos polares contendo oxigênio presentes entre as cadeias aromáticas e nos grupos epóxi das ramificações, uma vez que estes grupos polares podem atuar como uma base de Lewis, atraindo também os sítios deficientes em elétrons da superfície mineral, havendo uma interação dipolo-dipolo.

Tabela 3. Energia Potencial dos Sistemas Resina/Rocha

Energia (J)	Posição 1	Posição 2	Posição 3	Posição 4
Resina/ Feldspato	8,77	9,33	11,43	11,91
Resina/Quartzo	13,44	14,31	15,21	15,43

5. Conclusões

Pôde-se concluir que a adsorção ou ancoragem da resina na superfície dos granitos é favorecida em granitos que apresentam o mineral feldspato em maior proporção em sua estrutura. Com isso, pode-se determinar, por meio de análises mineralógicas prévias nos granitos, se o processo de resinagem terá ou não um bom desempenho. Dessa forma, reduzem-se os gastos em aplicação de resinas, que certamente teriam problemas de ancoragem e há a possibilidade de se estudar formas de se alterar, por meio de reações orgânicas, a composição da resina para melhor aplicação em granitos com maior teor de quartzo ou outros minerais.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Cetem pela infraestrutura laboratorial oferecida, ao CNPq pelo suporte financeiro e aos técnicos Elton e Carlos Alberto que auxiliaram neste trabalho.

7. Referências Bibliográficas

CARRISSO, R. C. C., VIDAL, F. W. H. e CARVALHO, M. R. S., *Avaliação de Granitos Ornamentais do Sudeste através de suas Características Tecnológicas*, V Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste, Recife – PE, 2005.

DANA, J. D., *Manual de Mineralogia*, v. 1 e 2, EDUSP, São Paulo, 1970.

DEER, W. A., HOWIE, R. A. e ZUSSMAN, J., *“Minerais Constituintes das Rochas – Uma Introdução”*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 1966.

DOWNS, R.T. e HALL-WALLACE, M., *The American Mineralogist Crystal Structure Database*, American Mineralogist 88, 2003, pp. 247-250.

LOPES, L. Resinagem em Chapas de Granito, *Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UFCE*, 2003.

Pires, G., Pereira, D. S., Filho, N. L. e Vecchia, G. D., *Caracterização Físico-Química e Mecânica do Sistema Éster de Silsexquioxano/ Resina Epóxi Dgeba/ Dietilenotriamina*, Revista Matéria, v.10, p.68-76, 2005.

RIBEIRO, R. C. C., *“Avaliação da Interação Asfalto/Brita”*, Tese de Doutorado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

KOTZ & TREICHL, *Princípios de Química Geral*, Rio de Janeiro, RJ, 2005.