

# Aplicações tecnológicas da Modelagem Molecular

Por Anselmo E. de Oliveira

Modelos matemáticos têm sido usados não apenas para validar hipóteses obtidas a partir de dados experimentais, mas também no desenvolvimento de novos materiais. Em processos químicos tecnologicamente importantes, a qualidade do produto é determinada tanto no nível micro quanto nanométrico. Um produto com uma determinada propriedade deve ser investigado por métodos de modelagem molecular com o fim de uma melhor compreensão na relação estrutura-propriedade. Áreas como polímeros, nanomateriais e catálise já empregam, há muito tempo, metodologias teóricas, baseadas na mecânica quântica, para o desenvolvimento de tecnologia de ponta.

**Palavras-chave:** *química computacional; novos materiais; catálise, polímeros.*

Not only mathematical models have been used to validate hypotheses made from experimental data, but also to develop new materials. In Chemical process technology the product quality is determined at the micro and nano level. A product with a desired property must be investigated by molecular modeling methods for both structure and function. Polymers, catalysis and nanomaterial science researchers have been using theoretical methodologies based on quantum theory to develop state-of-the-art technologies.

**Keywords:** *computational chemistry; material design; catalysis, polymers.*

## Introdução

Novos processos químicos, cada vez mais eficientes, são necessários para manter o crescimento industrial e econômico em um mundo cada vez mais globalizado, e a criação de novos mercados depende desses avanços tecnológicos e de seus impactos ambientais. Tecnologias computacionais como a modelagem molecular são identificadas como essenciais para a indústria do futuro<sup>1</sup>, onde os pontos mais críticos que dizem respeito à indústria química estão relacionados à ciência molecular computacional e à dinâmica de fluídos<sup>2</sup>. A grande importância que tem sido dada às técnicas computacionais nos cálculos de estruturas de compostos químicos, e de suas propriedades físico-químicas, decorre do baixo custo relativo da computação de alto-desempenho. Clusters de PCs<sup>3</sup> podem ser montados para cálculos em paralelo utilizando softwares livres, como Linux<sup>4</sup> e FreeBSD<sup>5</sup>, além dos centros de computação de alto-desempenho disponíveis no Brasil<sup>6</sup>.

As indústrias de processos químicos como petróleo, petroquímica, betuminosa, farmacêutica e saúde, agrícola e alimentos, têxtil, aço e ferro, materiais de construção, vidros, surfactantes, cosméticos e perfumes, eletrônicos, são confrontadas, do ponto de vista tecnológico e científico, por dois desafios: a) Pesquisar processos inovadores para a produção de *commodities* e produtos intermediários; e b) Progredir, a partir da química tradicional, para o desenvolvimento de novos materiais. Esse último inclui a interface química/biologia no projeto proteoma, degradabilidade, atividade química, biológica e terapêutica, entre outros. Já para a cadeia de fornecimento, a qualidade do produto é determinada nos níveis micro e nano. Um produto com uma qualidade desejável deve ser investigado, tanto pela sua função quanto pela sua estrutura química, com base na relação estrutura/propriedade. Cerca de 60% de todos os produtos vendidos por companhias químicas são sólidos amorfos, poliméricos ou cristalinos<sup>7</sup>, e precisam ter suas formas físicas, ou texturas, definidas conforme os padrões de qualidade necessários. E isso também se aplica aos produtos emulsificados.

A modelagem molecular pode ser entendida com base nas componentes teórica e computacional. A primeira é definida pela descrição matemática, enquanto que a segunda resulta do desenvolvimento de um método

matemático de modo a ser automatizado e implementado em um computador<sup>8</sup>. Do ponto de vista teórico, podem ser considerados os fundamentos em termodinâmica<sup>9</sup>, mecânica quântica<sup>10</sup> e mecânica estatística<sup>11</sup>. Já do ponto de vista computacional, existe uma variedade de metodologias computacionais implementadas em softwares gratuitos (por exemplo: GAMESS<sup>12</sup>, NWChem<sup>13</sup> e GROMACS<sup>14</sup>) ou pagos (por exemplo: Gaussian<sup>15</sup>, Molcas<sup>16</sup> e Trident<sup>17</sup>).

Dentre as várias aplicações tecnológicas da modelagem molecular computacional, tem-se as pesquisas em nanomateriais, polímeros, catálise, biologia celular e estrutura-atividade, onde se combinam os estudos em teoria molecular, simulação computacional e medidas experimentais, com o fim de se obter uma melhor compreensão das relações estrutura-propriedade.

## Polímeros

O uso de técnicas computacionais de simulação molecular, no estudo da estrutura e das propriedades físico-químicas de um polímero, está relacionado à organização estrutural: fase amorfá ou fase cristalina. Modelos atomísticos podem ser gerados para estruturas amorfas a partir das configurações das cadeias poliméricas<sup>18,19</sup>, e simulações de Dinâmica Molecular (MD) podem fornecer acesso direto às estruturas poliméricas como um método mais preciso para interpretar as medidas espectroscópicas obtidas por PALS (Positronium Annealing Life-time Spectroscopy) em sistemas de poliestireno e policarbonato<sup>20</sup>.

No desenvolvimento de materiais para a indústria de alimentos, pesquisas em MD têm sido empregadas para estudar as ligações de hidrogênio em alguns açúcares<sup>21,22</sup>; nos mecanismos de difusão, como em misturas água-carboidrato<sup>23</sup>; e na reologia dos policarboidratos<sup>24</sup>. Mudanças nas propriedades de interface, decorrentes das modificações no fim da cadeia polimérica para bisfenol-A-policarbonato (BPA-PC), foram modeladas por cálculos *ab initio*, usando a teoria do funcional da densidade (DFT), para a adesão na superfície Ni (111)<sup>25</sup>. A Figura 1 mostra um exemplo de uma conformação possível para BPA-PC modificado com *p*-terc-butilfenol. Como a submolécula de benzeno não alcança uma distância ótima para a adsorção, essa conformação é puramente repulsiva.

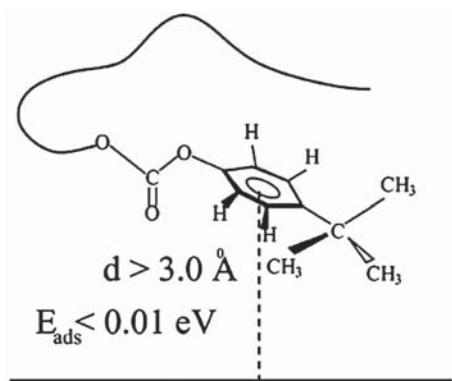


Figura 1: Possível conformação de BPA-PC terminado com p-terc-butilfenol. Retirado de [25].

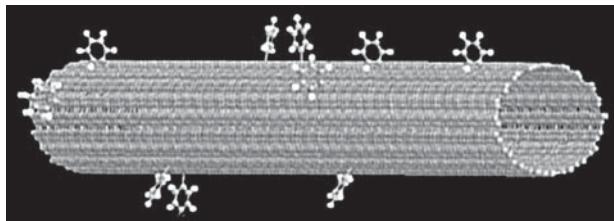


Figura 2: Grupos fenila ligados ao nanotubo de carbono. Retirado de [29].

## Catálise

A possibilidade de prever e modificar as etapas determinantes da velocidade em reações químicas, crucial no planejamento de novos catalisadores, está relacionada à estrutura superficial do catalisador. As barreiras de ativação e freqüências vibracionais para o estado de transição podem ser calculadas por métodos quânticos, o processo reativo pode ser modelado pela teoria do estado de transição, e a simulação cinética pelo método de Monte Carlo. Essa abordagem permite estimar velocidades de reações em superfícies sólidas sob condições similares às usadas em processos industriais<sup>30</sup>, como na oxidação catalítica de monóxido de carbono em presença de óxido de rutênio (reação que ocorre em catalisadores automotivos).

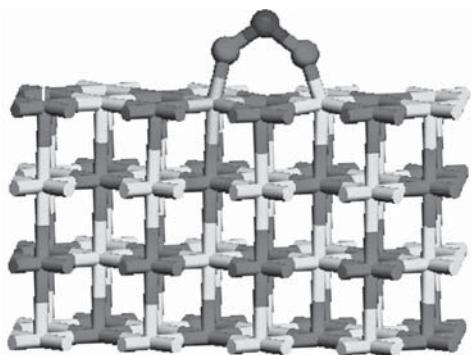
Óxidos metálicos são promissores catalisadores em estudos ambientais sobre a interação desses óxidos com poluentes atmosféricos, como NO, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> e CO. Estudos teóricos são aplicados para estimar as energias de ligação dessas moléculas em várias superfícies (metais, óxidos metálicos e óxidos metálicos mistos), e os possíveis caminhos reativos<sup>31-33</sup>. A Figura 3 ilustra a quimissorção de NO<sub>2</sub> em MgO (1 1 1) dopado com cromo. Os elétrons no nível 3d do cromo, acima da banda de valência do MgO, levam a uma forte ligação do poluente (NO<sub>2</sub>), facilitando a dissociação da ligação NO.

Existe, ainda, uma série de aplicações da modelagem molecular em novos materiais como semicondutores<sup>34,35</sup>, transistores feitos a partir de filmes orgânicos<sup>36</sup>, organocatálise enantioseletiva em síntese orgânica<sup>37</sup>, extração de solventes<sup>38</sup>, aplicações em biologia molecular<sup>39</sup>, alimentos<sup>40</sup> e no desenvolvimento de novas drogas<sup>41,42</sup>.

## Nanomateriais

Existe uma vasta aplicação das metodologias computacionais na área de novos materiais, buscando o entendimento das propriedades atômicas e moleculares em escala nanométrica – como na fabricação de fios condutores bastante finos, decorrente da miniaturização de aparelhos eletrônicos –, e a criação de circuitos em nanoescala. Moléculas aromáticas empacotadas com tetratiofulvaleno (TTF), mantidas juntas por ligações covalentes, podem funcionar como conduites. Cálculos de mecânica molecular das distâncias entre os fios paralelos formados estão de acordo com as medidas experimentais obtidas por microscopia de varredura por tunelamento, e também foram empregados para quantificar o acoplamento eletrônico entre moléculas adjacentes<sup>26</sup>.

A modelagem computacional de nanotubos de carbono possibilita o estudo e o desenvolvimento de compósitos sem o gasto com os altos custos desses nanotubos purificados. Propriedades de compósitos polímero/nanotubo como ligação, estrutura e as propriedades térmicas e mecânicas podem ser avaliadas por modelagem computacional<sup>27-29</sup>. Como exemplo, tem-se a influência da funcionalização química no transporte térmico em nanotubos com grupos fenila quimicamente ligados, Figura 2.



**Figura 3:** Quimissorção de NO<sub>2</sub> em MgO (1 1 1) dopado com cromo.

## Conclusões

Uma melhor compreensão das interações atômicas e moleculares leva a novas previsões experimentais e à disponibilidade de novas fronteiras tecnológicas. Diversos ramos da ciência, voltados diretamente à área tecnológica, já empregam a modelagem computacional, uma vez que as ferramentas disponíveis, assim como suas potencialidades, permitem novas descobertas nos campos da Química, Física, Biologia e Engenharia.

## REFERÊNCIAS

1. [http://www.chemicalvision2020.org/pdfs/materials\\_tech\\_roadmap.pdf](http://www.chemicalvision2020.org/pdfs/materials_tech_roadmap.pdf), acessada em 20/04/2007.
2. Fermeglia, M; Priel, S.; Longo, G.; *Chem. Biochem. Eng. Q.* 2003, 17, 69.
3. <http://www.beowulf.org>, acessada em 27/04/2007.
4. a) <http://www.debian.org/index.pt.html>, acessada em 04/05/2007; b) <http://www.ubuntu-br.org>, acessada em 04/05/2007; c) <http://www.fedoraproject.org>, acessada em 04/05/2007.
5. <http://www.freebsd.org>, acessada em 27/04/2007.
6. <http://www.cenapad.unicamp.br>, acessada em 27/04/2007.
7. Charpentier, J. C.; *Chem. Eng. J.* 2005, 107, 3.
8. Yuong, D. C.; *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*, Wiley-Interscience: New York, 2001.
9. ver, por exemplo: Whalen, J. W.; *Molecular Thermodynamics: A Statistical Approach*, John Wiley & Sons: New York, 1991.
10. ver, por exemplo: Atkins, P.W.; Friedman, R. S.; *Molecular Quantum Mechanics*, 4th ed., Oxford: Oxford, 2005.
11. ver, por exemplo: Wilde, R. E.; Singh, S.; *Statistical Mechanics: Fundamentals and Modern Applications*, John Wiley & Sons: New York, 1997.
12. Gordon, M. S.; Schmidt, M. W. Em *Theory and Applications of Computational Chemistry, the first forty years*; Dykstra, C. E.; Frenking, G.; Kim, K. S.; Scuseria, G. E., eds.; Elsevier: Amsterdam, 2005, cap. 40.
13. Aprà, E.; Bernholdt, D.E.; Bylaska, E.J.; Dupuis, M.; Fann, G.I.; Harrison, R.J.; Ju, J.; Nichols, J.A.; Nieplocha, J.; Straatsma, T.P.; Windus, T.L.; Wong, A.T.; *Computer Phys. Comm.* 2000, 128, 260.
14. van der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; Groenhof, G.; Mark, A. E.; Berendsen, H. J. C.; *J. Comp. Chem.* 2005, 26, 1701.
15. <http://www.gaussian.com>, acessado em 04/05/2007.
16. <http://www.teokem.lu.se/molcas>, acessado em 04/05/2007.
17. [http://www.wavefun.com/products/trident/win\\_trident.html](http://www.wavefun.com/products/trident/win_trident.html), acessado em 04/05/2007.

18. Santos, S.; Suter, U. W.; Müller, M.; Nievergelt, J.; *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 9772.
19. Kotelyanskii, M.; Wagner, N. J.; Paulaitis, M. E.; *Macromolecules* 1996, 29, 8497.
20. Schmitz, H.; Müller-Plathe, F.; *J. Chem. Phys.* 2000, 112, 1040.
21. Almond, A.; *Carbohydrate Research* 2005, 340, 907.
22. Lee, S. L.; Debenedetti, P.G.; Errington, J. R.; *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 204511.
23. Roberts, C. J.; Debenedetti, P. G.; *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 7308.
24. Leon, S.; van der Vegt, N.; Delle Site, L.; Kremer, K.; *Macromolecules* 2005, 38, 8078.
25. Delle Site, L.; Leon, S.; Kremer, K.; *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 2944.
26. Puigmarti-Luis, J.; Minoia, A.; Uji-i, H.; Rovira, C.; Cornil, J.; De Feyter, S.; Lazzaroni, R.; Amabilino, D. B.; *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 12602.
27. Yoon J., C. Q. Ru; Mioduchowski, A.; *Compos. Sci. Technol.* 2003, 63, 1533
28. Zhang, Y. C.; Wang, X.; *Int. J. Solids Struct.* 2005, 42, 5399.
29. Padgett, C. W.; Brenner, D. W.; *Nano Lett.* 2004, 4, 1051.
30. Reuter, K.; Frenkel, D.; Scheffler, M.; *Phys. Rev. Lett.* 2004, 93, 116105.
31. Rodriguez, J. A.; Jirsak, T.; Liu, G.; Dvorak, J.; Maiti, A.; *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 9597.
32. Rodriguez, J. A.; Liu, G.; Jirsak, T.; Hrbek, J.; Chang, Z.; Dvorak, J.; Maiti, A.; *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 5242.
33. Krokidis, X.; Andzelm, J. W.; Govind, N.; Milman, V.; *Appl. Cat. A* 2005, 280, 105.
34. Van de Walle, C. G.; Neugebauer, J.; *Nature* 2003, 423, 626.
35. Erwin, S. C.; uti , I.; *Nature Mat.* 2004, 3, 410.
36. Kobayashi, S.; Nishikawa, T.; Takenobu, T.; Mori, S.; Shimoda, T.; Mitani, T.; Shimoiani, H.; Yoshimoto, N.; Ogawa, S.; Iwasa, Y.; *Nature Mat.* 2004, 3, 317.
37. Beeson, T. D.; Mastracchio, A.; Hong, J.B.; Aston, K.; MacMillan, D. W. C.; *Science* 2007, 316, 582.
38. Yoshizuda, K.; *Anal. Sci.* 2004, 20, 761.
39. Tomlim, C. J.; Axelrod, J. D.; *Nature Rev.* 2007, 8, 331.
40. Pripp, A. H.; Isaksson, T.; Stepaniak, L.; Sørhaug, T.; Ardö, Y.; *Trends in Food Science & Technology*. 2005, 16, 484.
41. Huang, H. Q.; Pan, X. L.; Tan, N. H.; Zeng, G. Z.; Ji, C. J.; *Eur. J. Med. Chem.* 2007, 42, 365;
42. Kulkarni, R. G.; Srivani, P.; Achaiah, G.; Sastry, G. N. J. *Comp.-Aided Mol. Design* 2007, 21, 155.

---

## Anselmo E. de Oliveira

Instituto de Química, UFG, CP 131, CEP 74001-970, Goiânia, GO, Brasil  
E-mail: elcana@quimica.ufg.br