

## ESTUDO COMPUTACIONAL DE SOLUÇÕES CONTENDO SURFACTANTES IÔNICOS

KARLISSON RODRIGO DE ALMEIDA SOUSA<sup>1</sup>; ALEXANDRE DIEHL<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas – karlisson\_scrap@hotmail.com*

<sup>2</sup>*Universidade Federal de Pelotas – diehl@ufpel.edu.br*

### 1. INTRODUÇÃO

Soluções contendo polieletrólitos, polímeros cujos monômeros são carregados eletricamente, diferentes tipos de sais e moléculas de surfactantes (ou agentes ativos de superfície, definidos como cadeias poliméricas com uma cabeça polar hidrofílica e cauda carbônica hidrofóbica) têm recebido atenção considerável nas últimas décadas. As razões para tal interesse são muitas, tanto do ponto de vista da aplicação (biomédica, indústria química, alimentícia, agricultura, etc.) quanto da pesquisa puramente acadêmica. A formação micelar observada em soluções contendo surfactantes catiônicos e aniónicos, com ou sem a presença de polieletrólitos, é fortemente influenciada pela presença dos íons de sal na solução (KUHN; DIEHL 2007). Neste trabalho pretendemos estudar soluções contendo surfactantes iônicos, estruturas poliméricas cuja cabeça hidrofílica polar possui carga elétrica positiva (catiônicos), na presença de diferentes tipos de sais. Do ponto de vista específico, pretendemos caracterizar o processo de micelização, através da obtenção da concentração micelar crítica (cmc) para diferentes tamanhos de caudas carbônicas, o que implica em caracterizar o efeito hidrofóbico de forma apropriada para cada um deles. Esta caracterização é feita em soluções na ausência e na presença de sais monovalentes.

### 2. METODOLOGIA

Toda a parte numérica envolvida na simulação em Dinâmica Molecular (MD) foi realizada através do pacote ESPResSo (acrônimo derivado da expressão em inglês “Extensible Simulation Package for Research on Soft-Matter”), desenvolvido pelo grupo do Prof. Christian Holm do Institute for Computational Physics (ICP) da Universidade de Stuttgart, Alemanha (LIMBACH et al. 2006). Este pacote de simulação computacional, de distribuição livre, está instalado nos computadores do grupo de Teoria e Simulação em Sistemas Complexos (TSSC), ligado ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pelotas (UFPel). Seu kernel é escrito na linguagem de programação C, com propósito de eficiência, no qual são pré-compiladas bibliotecas com as rotinas. A comunicação com as bibliotecas pré-compiladas é feita através de um “script” em linguagem tcl “Tool command language” e as visualizações referentes a esta pesquisa foram feitas na sua maioria no VMD “Visual molecular dynamics”. O pacote Espresso foi desenvolvido para realizar simulações em MD para uma classe de problemas de modelos do tipo “coarse-grained”, expressão inglesa sem uma tradução livre precisa. De maneira mais geral, nestes modelos os átomos ou partículas do sistema não são tratados de forma explícita. Ao invés disto, cada molécula do sistema é tratada empregando poucos ou até mesmo um único grau de liberdade, simplificando a representação das mesmas. Assim, num modelo “coarse-grained” as moléculas de água são tratadas como esferas simples, ao invés de uma molécula com dois tipos de átomos como numa representação mais explícita. Este tipo de abordagem é especialmente útil em sistemas onde a

interação eletrostática desempenha papel importante. Assim, no nosso modelo “coarse-grained” utilizamos um potencial atrativo do tipo Lennard-Jones (LJ) entre os monômeros presentes nas caudas de surfactantes em cadeias distintas, para descrever o efeito provocado pela hidrofobicidade das caudas dos surfactantes. Caracterizamos o cmc através do comportamento em cada caso, primeiro variando a energia do LJ, e depois variando o tamanho da cauda hidrofóbica.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi considerado um sistema com  $N=100$  moléculas de surfactantes, sendo cada molécula constituída por 5 monômeros (4 na cauda hidrofóbica + 1 na cabeça polar). A energia do potencial atrativo LJ que descreve o efeito hidrofóbico é identificada pela variável  $\epsilon$ , tendo sido alterada a fim de obter a estimativa do cmc. Para cada valor desta energia, foram realizadas simulações para diferentes concentrações de surfactantes. A Figura 1 mostra a densidade de surfactantes livres, ou seja, não associados com outras moléculas de surfactante, como função da concentração total de surfactantes presentes na solução, para alguns valores de  $\epsilon$ . Se todas as moléculas de surfactantes permanecem livres, veríamos a curva pontilhada. Entretanto, conforme a concentração é aumentada, moléculas de surfactantes associam-se entre si, produzindo um máximo no gráfico da Figura 1. Este é o local que definimos o cmc.

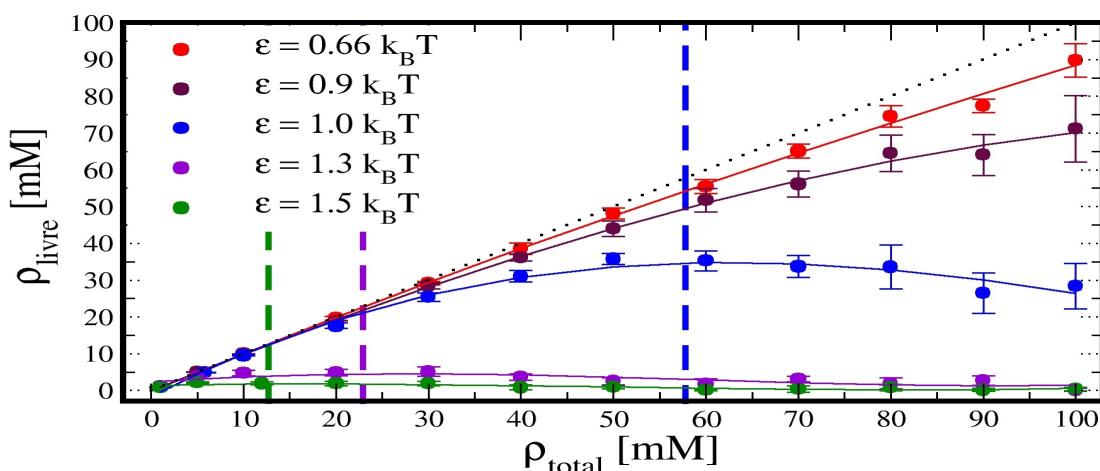


Figura 1: Determinação do cmc para um surfactante catiônico, a medida que a intensidade da interação LJ é alterada. As retas tracejadas indicam a localização do cmc para cada curva.

Um potencial mais energético tem relação direta com uma interação mais forte entre um par de partículas, enquanto que para baixos valores de  $\epsilon$  as partículas interagem fracamente, dificultando a sua aproximação. Vemos que nas curvas para  $\epsilon=0.66 \text{ k}_\text{B} \text{ T}$   $\epsilon=0.9 \text{ k}_\text{B} \text{ T}$ , apesar de uma leve inclinação, não são caracterizados os respectivos cmc's. Para  $\epsilon=1.0 \text{ k}_\text{B} \text{ T}$  a curva inverte quando se acrescenta entre 50mM a 60mM, sendo que seu cmc está a exatos 57.81mM. Deixando o potencial mais energético, ou seja, aumentando para  $1.3 \text{ k}_\text{B} \text{ T}$ , o cmc encontrado ficou no valor 22.95mM. Aumentando mais ainda, para  $\epsilon=1.5 \text{ k}_\text{B} \text{ T}$ , temos o cmc em 12.72mM. Com isto, verificamos que para  $\epsilon=1.0 \text{ k}_\text{B} \text{ T}$  o cmc está de acordo com o resultado experimental (ŁUCZAK et al. 2009) e de simulação Monte Carlo (DOS SANTOS et al 2014).

Analisamos na sequência o efeito da adição de sal monovalente na solução contendo os surfactantes catiônicos. Fixamos a intensidade da interação atrativa LJ em  $\epsilon=1.0k_B T$ , adicionando as concentrações de 10mM, 20mM, 30mM, 40mM e 50mM de sal monovalente. Os resultados estão apresentados na Figura 2 abaixo.

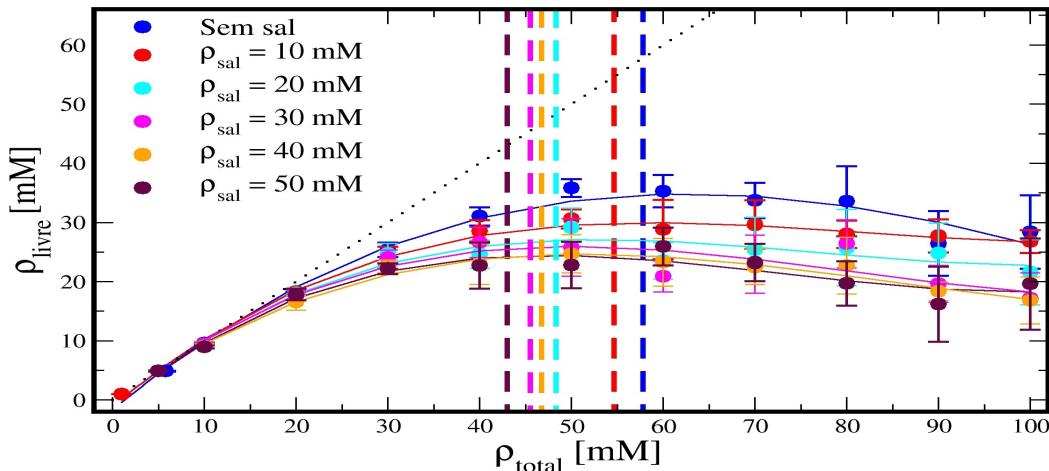


Figura 2. Determinação do cmc para um surfactante catiônico, a medida que a intensidade da interação LJ é alterada, na presença de sal monovalente. As retas tracejadas indicam a localização do cmc para cada curva.

Os surfactantes em concentrações altas tendem a formar micelas esféricas, com o lado externo formado por um grupo de cabeças eletricamente carregadas. Conforme é adicionado sal no sistema, seus íons interagem com essas cabeças, causando uma diminuição na repulsão coulombiana entre elas. Isso caracteriza uma espécie de blindagem nas cabeças dos surfactantes, e favorece o processo de micelização para concentrações menores. Na Figura 3 apresentamos a estimativa do cmc para cada concentração de sal monovalente estudada.

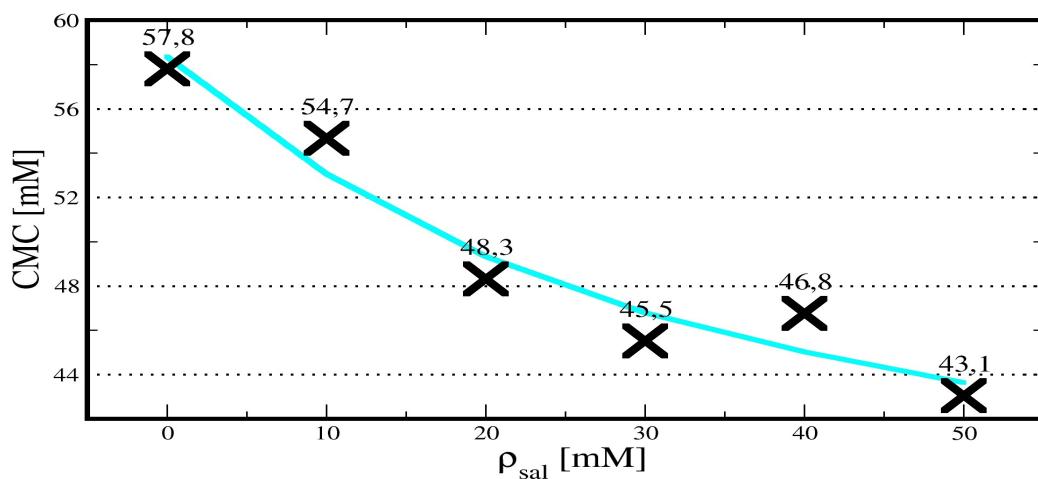


Figura 3. Localização do cmc em função da concentração de sal.

Os resultados com sal condizem com as estimativas experimentais e com resultados de simulação prévios. Luckzak et al., por exemplo, encontraram um cmc em 42.0mM, para 50mM de sal adicionado (LUCKZAK et al. 2009). Resultados prévios de simulação Monte Carlo estimaram o cmc em 39.94mM para a mesma concentração de sal (DOS SANTOS et al. 2014). Nossa estimativa do cmc para a mesma concentração de sal é de 43,1mM. Convém ressaltar que a

determinação experimental do cmc depende fortemente da técnica usada, tornando a sua determinação difícil (ŁUCZAK et al. 2009; MULLER 1993); SEOUD et al. (2007).

#### **4. CONCLUSÕES**

Os resultados encontrados, tanto na ausência como na presença de sal monovalente na solução, concordam com os resultados experimentais e de simulação Monte Carlo prévios. Nossa abordagem tem a vantagem óbvia da metodologia computacional usada, uma vez que o uso do modelo “coarse-grained” via ESPResSo, sem a presença explícita das moléculas de água na solução, permite que diferentes cenários possam ser testados, sem o custo computacional envolvido na simulação das moléculas de água. Para a sequência do projeto, estamos trabalhando com misturas cataniônicas, soluções contendo surfactantes catiônicos, como os apresentados neste resumo, e surfactantes aniônicos. Neste caso, estamos interessados na determinação do cmc da mistura, bem como da análise das estruturas formados por estes dois tipos de surfactantes.

#### **5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- DOS SANTOS, A. P.; FIGUEIREDO, W.; LEVIN, Y. Ion specificity and micellization of ionic surfactants: A monte carlo study. *Langmuir*, v.30, n.16, p.4593-4598, 2014.
- KUHN, P. S.; DIEHL, A. Flexible polyelectrolyte conformation in the presence of oppositely charged surfactants. *Phys. Rev. E*, 76:041807, 2007.
- LIMBACH, H. -J.; ARNOLD, A.; MANN, B. A.; HOLM, C. ESPResSo – An Extensible Simulation Package for Research on Soft Matter Systems. *Comput.Phys. Commun.*, v. 174, p. 704-727, 2006.
- ŁUCZAK, J.; JUNGNICKEL, C.; JOSKOWSKA, M.; THÖMING, J.; HUPKA, J. Thermodynamics of micellization of imidazolium ionic liquids in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.336, n.1, p.111-116, 2009.
- MULLER, N. Temperature dependence of critical micelle concentrations and heat capacities of micellization for ionic surfactants. *Langmuir*, v.9, n.1, p.96-100, 1993.
- SEOUD, O. A. E.; PIRES, P. A. R.; ABDEL-MOGHNY, T.; BASTOS, E. L. Synthesis and micellar properties of surface-active ionic liquids: 1-alkyl-3-methylimidazolium chlorides. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.313, n.1, p.296-304, 2007.