

ESTUDO DA COMPLEXAÇÃO EM SOLUÇÕES CONTENDO SURFACTANTES E COPOLÍMEROS

IURI LOURENÇO¹; ALEXANDRE DIEHL²

¹Universidade Federal de Pelotas – iuri.lourenco@ufpel.edu.br

²Universidade Federal de Pelotas – diehl@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

A pesquisa envolvendo soluções onde surfactantes e copolímeros coexistem apresenta diversos desafios, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico. Do ponto de vista experimental, a caracterização precisa de propriedades físico-químicas que definem estas espécies químicas, como por exemplo a concentração micelar crítica (cmc) em surfactantes, muitas vezes depende da técnica experimental utilizada (TADROS, 2005). Do ponto de vista teórico, por outro lado, o desafio é como representar de forma realista (e mais simples possível) todos os constituintes destes dois tipos de moléculas, em geral formadas por diferentes elementos químicos e interações moleculares que competem entre si (BUENO, 2016). Mesmo com estes desafios, uma pesquisa simples na literatura mostra que o volume de publicações e patentes envolvendo surfactantes e copolímeros é grande, o que justifica a pesquisa apresentada neste projeto.

Surfactante é uma molécula anfifílica, uma vez que é formada por duas partes com características de polarização que definem suas propriedades. Enquanto a cabeça é polar, que favorece a interação com as moléculas de água presentes na solução (efeito hidrofílico), os monômeros que formam a chamada cauda da molécula são apolares. Com isto, a cauda hidrocarbonada de uma molécula de surfactante não estabelece conexões com moléculas de água (efeito hidrofóbico). Como resultado, as moléculas de surfactante são em geral encontradas na interface água-ar, com suas caudas expostas ao ar e as cabeças em contato com a água, o que reduz a tensão superficial da solução. Agora, quando a concentração de surfactante presente na solução é grande, a ocupação da interface é rapidamente saturada e o excesso de surfactante será encontrado no interior da solução aquosa, na forma de agregados micelares (ou micelas), formados exclusivamente por moléculas de surfactante, com suas caudas no interior dos agregados, sem contato com moléculas de água (JÖNSSON et al., 2002). Estes dois comportamentos são a base de funcionamento dos detergentes produzidos a partir dos surfactantes.

Copolímeros, por outro lado, são polímeros formados pelo processo de polimerização, natural ou sintético, quando diferentes unidades químicas (ou monômeros) são associados numa mesma molécula (HADJICHRISTIDIS; PISPAS; FLOUDAS, 2003). Assim, como são combinações de diferentes tipos de polímeros (ou homopolímeros), os copolímeros podem apresentar caráter anfifílico, similar àquele observado em moléculas de surfactante. Com isto, a gama de aplicações destas moléculas é grande, especialmente quando em combinação com moléculas de surfactante numa solução (HERVÉ et al., 2002). Quando reunidos numa mesma solução, copolímeros e surfactantes tendem a formar complexos, com morfologias e tamanhos diversificados. Neste trabalho estamos interessados na caracterização destes complexos, a partir de uma perspectiva teórica computacional.

2. METODOLOGIA

A metodologia de pesquisa neste projeto envolve simulação computacional, a partir do uso da técnica de Dinâmica Molecular com termostato de Langevin (FRENKEL; SMIT, 2002). Estas simulações são realizadas através do pacote computacional ESPResSo, software de distribuição livre desenvolvido no Instituto de Física Computacional da Universidade de Stuttgart, Alemanha (LIMBACH et al., 2006).

O pacote ESPResSo tem seu kernel escrito em linguagem C++ que, quando compilado, fornece uma biblioteca de rotinas pré-compiladas. Esta biblioteca inclui ferramentas típicas de simulação, como por exemplo, rotinas de integração das equações de movimento, termostatos de controle da temperatura e da pressão, interações de curto (van der Waals) e longo alcance (eletrostáticas), potenciais do tipo ligado (FENE, harmônicos, Morse) usados na formação de estruturas poliméricas, dentre outras. A comunicação com a biblioteca de rotinas é realizada pelo usuário através de um programa (ou “script”) em linguagem tcl (atualmente o pacote está migrando para scripts em python), este sim produzido pelo usuário do ESPResSo, onde o usuário constrói o algoritmo de Dinâmica Molecular de solução do problema físico, com a criação das espécies químicas envolvidas, tipos de interações envolvidas, etc.

O ESPResSo possui também ferramentas de análise dos resultados pré-compiladas em sua biblioteca, tais como cálculo de distâncias típicas (raio de giração, distribuição radial de partículas, etc), cálculo de energias típicas (potencial, cinética, etc), distribuição de agregados formados, dentre outras, otimizadas na linguagem C++ e acessadas pelo usuário através de comandos no script em tcl. Com isto, o usuário fica livre de escrever diversas rotinas típicas da técnica de simulação, e não associadas à montagem do problema físico que se quer resolver, numa linguagem de alto nível, bastando apenas conhecer o nome da biblioteca e os parâmetros que ela usa para acessá-la do script em tcl.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados nesta seção referem-se ao período de março a julho de 2018. Basicamente, neste período desenvolvemos as etapas para a confecção de um script em tcl capaz de simular uma solução contendo uma dada concentração de surfactantes, inicialmente sem a presença dos copolímeros. Além disso, como a inclusão da interação eletrostática (de longo alcance) demanda muito tempo de computação para que estruturas estáveis sejam produzidas, começamos admitindo que o surfactante não contém carga elétrica líquida na sua cabeça polar (a cauda é eletricamente neutra por definição). A molécula formada no ESPResSo está representada na Figura 1. Nela quatro monômeros (nossa representação de uma molécula de surfactante) esféricos estão ligados através de um potencial harmônico ao longo da direção linear da cadeia, que mantém a molécula coesa, além de um potencial harmônico do tipo angular, que permite que a molécula assuma conformações com ângulos entre os monômeros.

Tendo definido a molécula, o próximo passo é representar uma coleção destas moléculas em solução. Como em geral a solução contém também moléculas de água, nossa abordagem utiliza uma forma implícita de representar a sua presença, através da presença de um potencial efetivo, de caráter atrativo,

entre os monômeros terminais das caudas de duas ou mais moléculas de surfactantes, na forma de um potencial do tipo Lennard-Jones 12-6, equação (1),

Figura 1: Representação de uma molécula de surfactante livre (esquerda) e micela formada (direita) no ESPResSo.

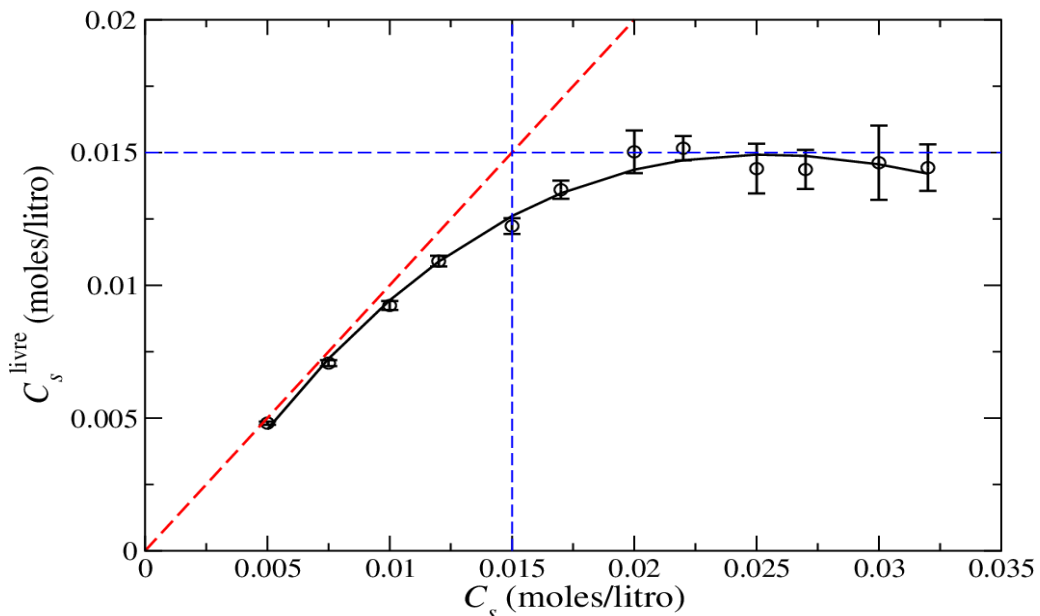


Fonte: Autoria própria.

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_H \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (1)$$

onde ε_H é a intensidade da interação atrativa (efeito hidrofóbico), σ é o tamanho característico do sistema e $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}| = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ é a distância entre dois monômeros terminais. O valor de ε_H é um parâmetro livre de ajuste dentro das simulações, definido a partir da comparação entre a concentração de surfactantes livres e a concentração de surfactante total presente na solução. Na Figura 2 apresentamos esta comparação, para o valor $\varepsilon_H = 3.58 k_B T$, que melhor reproduz o valor do cmc do surfactante DTAB (brometo de dodecil trimetil amônio), aproximadamente 0.015 moles/litro, usado como surfactante de referência no nosso projeto. A partir de 0.015 moles/litro as simulações indicam o início da formação de micelas, com àquelas mostradas na Figura 1.

Figura 2: Concentração de surfactantes livres em função da concentração total. O processo de formação de micelas (mostradas na parte direita da Figura 1) ocorre aproximadamente em 0.015 moles/litro.



Fonte: Autoria própria.

4. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados nesta comunicação são apenas preliminares, uma vez que referem-se aos primeiros cinco meses de desenvolvimento do projeto. Ainda assim, as estruturas estáveis observadas nas simulações de soluções contendo apenas moléculas de surfactantes nos permitem ter uma perspectiva otimista em relação à continuidade do trabalho. As micelas obtidas são grande o suficiente para, quando em solução com moléculas de copolímeros, nosso objetivo final do projeto, interagirem com estes novos constituintes, formando assim os complexos surfactante-copolímeros observados na literatura experimental.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BUENO, M. R. **Agregação entre copolímeros dibloco negativamente carregados e surfactantes catiônicos: um estudo computacional**. Dissertação (Mestrado em Física) – UFPel. Pelotas. 2016, 104 p. 2016.

FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 2002. 638 p.

HADJICHRISTIDIS, N.; PISPAS, S.; FLOUDAS, G. **Block Copolymers Sythetic Strategies, Physical Properties, and Applications**. 1. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2003. 440 p.

HERVÉ, P.; DESTARAC, M.; BERRET, J. -F.; LAL, J.; OBERDISSE, J.; GRILLO, I. **Novel core-shell structure for solloids made of neutral/polyelectrolyte diblock copolymers and oppositely charged surfactants**. Europhysics Letters, v. 58, p. 912–918, 2002.

JÖNSSON, B.; LINDMAN, B.; HOLMBERG, K.; KRONBERG, B. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. 2. ed. Chincheter: Wiley, 2002. 547 p.

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.

TADROS, T. F. **Applied Surfactants: Principles and Applications**. 1 ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgsA, 2005. 654 p.