

## ESTABILIZAÇÃO DE SISTEMAS COMPLEXOS E FORMAÇÃO MICELAR

**PINHEIRO, Leonardo**<sup>1</sup>

**DIEHL, Alexandre**<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [lp.fisica@gmail.com](mailto:lp.fisica@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [diehl@ufpel.edu.br](mailto:diehl@ufpel.edu.br)

### 1 INTRODUÇÃO

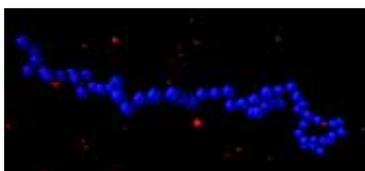
O estudo termodinâmico de sistemas compostos por diversos tipos de espécies químicas é uma ferramenta importante para o entendimento de como ocorre a formação de diversas estruturas na natureza. A proposta neste projeto é a obtenção, através de simulação computacional, de algumas estruturas agregadas e o estudo das propriedades ligadas à conformação de equilíbrio termodinâmico. Para realizar as simulações foi utilizado o software livre ESPResSo (**E**xtensible **S**imulation **P**ackage for **R**esearch on **S**oft matter). Nas soluções simuladas, usamos três estruturas distintas: polieletrólitos, colóides e surfactantes, além dos íons livres que neutralizam a solução. Tais sistemas são importantes não só pelo interesse da física, mas também por sua estreita relação com áreas como a química e biologia.

### 2 METODOLOGIA

A metodologia a ser utilizada envolve a utilização de simulação computacional, através da utilização do pacote ESPResSo, desenvolvido pelo grupo do Prof. Christian Holm no Instituto Max-Planck de Mainz, Alemanha. De maneira bem geral, o pacote foi desenvolvido para realizar simulação em Dinâmica Molecular para uma classe de problemas de matéria condensada, em especial, para sistemas onde a interação eletrostática desempenha papel importante. (veja <http://www.espresso.mpg.de>). Para obtenção dos resultados foi utilizado o algoritmo da Dinâmica Molecular, técnica que consiste na solução numérica das equações de movimento de cada partícula do sistema.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

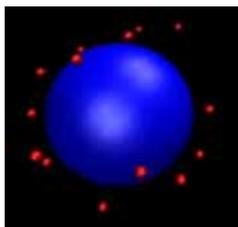
As interações entre as partículas são descritas por potenciais clássicos e pré-definidos. A intensidade destes potenciais é definida pela posição relativa entre as partículas. Todo o sistema é confinado numa esfera de paredes rígidas e as partículas sofrem colisão elástica quando atingem a região limite.



**Figura 1:** Polieletrólito e seus contraíons, na visualização do ESPResSo.

Das estruturas que podem compor o sistema temos os polieletrólitos, figura 1, que são cadeias formadas de estruturas menores denominadas monômeros. Cada monômero tem carga elétrica unitária e positiva. Essas estruturas menores estão ligadas e formam a cadeia polimérica carregada.

Colóides, figura 2, são macromoléculas fortemente carregadas, com dimensões na escala nanométrica, que nas simulações foram considerados como tendo carga elétrica negativa.



**Figura 2:** Colóides e seus contraíons, na visualização do ESPResSo.

Surfactantes, figura 3, são cadeias de monômeros que possuem duas regiões distintas: uma cauda hidrofóbica neutra e uma cabeça hidrofílica polarizada. Tais estruturas têm a capacidade de formar agregados, chamados micelas, cujo efeito é esconder as caudas hidrofóbicas quando imersas em água.



**Figura 3:** Surfactante e seu contraíon, na visualização do ESPResSo.

As interações relevantes são de origem eletrostática e de curto alcance, sendo o potencial de Lennard-Jones responsável por descrever essa última interação nas simulações realizadas.

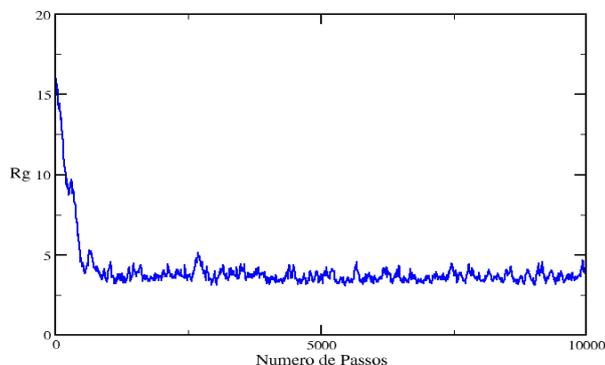
Um parâmetro importante é o chamado comprimento de Bjerrum, definido como a razão entre a energia eletrostática e a energia térmica. O comprimento de Bjerrum define o tipo de solvente em que a solução está imersa.

As propriedades são analisadas quando o sistema atinge o equilíbrio, que do ponto de vista computacional, é obtido após determinado tempo de simulação denominado tempo de relaxação ou termalização. A partir disso, o sistema permanece numa conformação estável onde deve permanecer.

Essa conformação pode ser verificada graficamente, como pode ser verificado na figura 4. Neste caso, foi calculado o raio de giro do polieletrólito, que dá ideia da dimensão espacial da cadeia formada pelos monômeros carregados. Quando o valor do raio de giro do polieletrólito se estabelece em torno de um valor médio, figura 4, pode-se afirmar que a solução está num estado de equilíbrio estável.

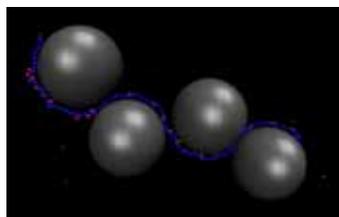
Numa primeira situação, o polieletrólito é colocado numa solução onde existem colóides carregados. Com isto, verificamos a ocorrência de forte atração

eletrostática, uma vez que ambas as estruturas possuem carga elétrica. Se a blindagem de um colóide não for completa, a cadeia de polieletrólitos atrairá outros colóides, como pode ser verificado na figura 5.

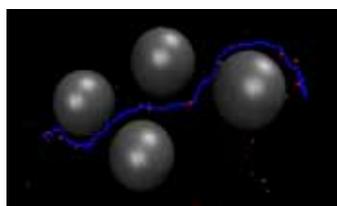


**Figura 4:** Raio de giro do polieletrólito em função do número de passos de simulação.

No caso em que a carga das estruturas é elevada, verificamos a formação de estruturas onde vários colóides se aproximam da vizinhança de um polieletrólito. Tal estrutura recebe o nome de “necklace”, figura 5. Uma vez reduzida a intensidade desta atração, reduzindo o valor do comprimento de Bjerrum, a estrutura tipo “necklace” torna-se mais aberta, figura 6.



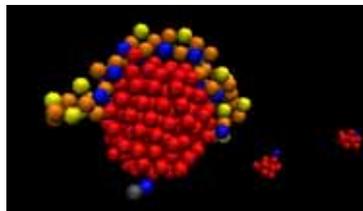
**Figura 5:** “Necklace” formado por um polieletrólito e quatro colóides.



**Figura 6:** Estrutura ligada formada por um polieletrólito e quatro colóides.

Posteriormente, foram colocados surfactantes no sistema, juntamente com os polieletrólitos. Devido à interação eletrostática atrativa, os surfactantes são adsorvidos pela cadeia carregada. Como existe atração de curto alcance entre as caudas dos surfactantes, verificamos a formação de estruturas formadas exclusivamente por moléculas de surfactante, chamadas de micelas. O

surgimento de micelas depende da intensidade da interação atrativa entre as caudas dos surfactantes e também da concentração dessas estruturas no sistema. Com a presença desses agregados, o polieletrólito se conforma sobre a superfície da micela, como pode ser visto na figura 7.



**Figura 7:** Micela formada por surfactantes (cabeça azul e cauda vermelha) com um polieletrólito colapsado (amarelo escuro) e contraíons (amarelo e cinza).

A formação dos agregados é uma maneira eficiente de os surfactantes manterem suas caudas, que são hidrofóbicas, longe do contato com a água. Para a formação das micelas, é necessária uma concentração mínima de surfactantes na solução, chamada de concentração micelar crítica (cmc). Essa característica depende, entre outras variáveis, da intensidade hidrofóbica dos surfactantes. Variando-se apenas a densidade de surfactantes no sistema, é possível verificar a transição da fase estendida/colapsada do polieletrólito.

#### 4 CONCLUSÕES

Os resultados discutidos acima mostram que o pacote ESPResSo é capaz de reproduzir com sucesso muitas das propriedades de soluções compostas por polieletrólitos, dentre outras estruturas. O pacote também possui facilidade em representar sistemas com forte interação eletrostática e efeitos de interação de curto alcance, característico na formação de micelas por exemplo.

#### 5 REFERÊNCIAS

FERBER, C. von; LÖWEN, H. Polyelectrolyte-surfactant complex: phases of self-assembled structures. **Faraday Discussions**, p. 389 – 405, 2005.

MESSINA, René; HOLM, Christian; KURT, Kremer. Polyelectrolyte Adsorption and Multilayering on Charged Colloidal Particles. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 42, p. 3557 – 3570, 2004.

DIEHL, A , KUHN, P. S. Effect of monovalent salt on the conformation of polyelectrolyte-surfactant complexes. **Phys. Rev. E** v. 79, p. 011805, 2009.