

# EQUILIBRAÇÃO DE SISTEMAS COMPLEXOS E ESTRUTURAÇÃO DE AGREGADOS DE SURFACTANTES

**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

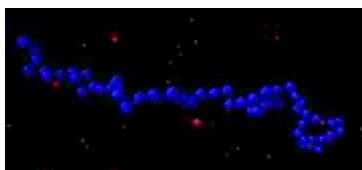
O estudo termodinâmico de sistemas compostos por diversos tipos de espécies químicas é uma ferramenta importante para o entendimento de como ocorre a formação de diversas estruturas na natureza. A proposta neste projeto é a obtenção, através de simulação computacional, de algumas estruturas agregadas e o estudo das propriedades ligadas à conformação de equilíbrio termodinâmico. Para realizar as simulações foi utilizado o software livre ESPResSo (**Extensible Simulation Package for Research on Soft 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. MATERIAL E MÉTODOS

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.

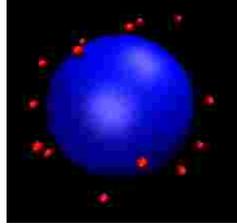


**Figura 1:** Polieletrólito e seus contraíons, na visualização do ESPResSo.

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 portadores de 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.

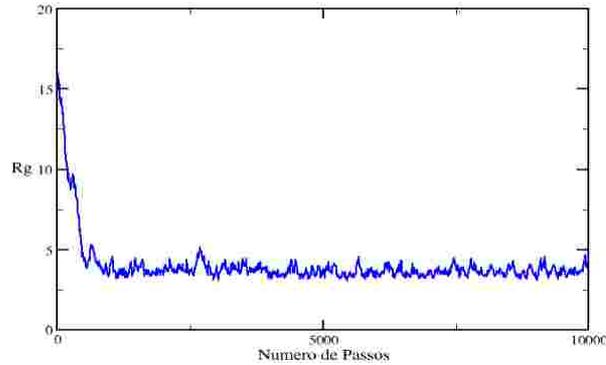
Um parâmetro importante é o chamado comprimento de Bjerrum, definido como a razão entre a energia eletrostática e a energia térmica. O comprimento de Bjerrum define o tipo de solvente em que a solução está imersa.

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 equilibração 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 de formada pelos monômeros carregados. Quando o valor do raio de giro do polieletrólito flutua em torno de um valor bem determinado, figura 4, pode-se afirmar que a solução está num estado de equilíbrio estável.

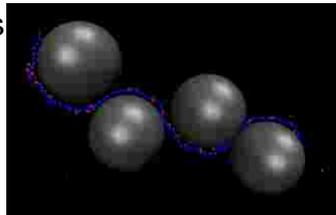
Numa primeira situação, o polieletrólito é colocado numa solução onde existem colóides carregados. Com isto, verificamos a ocorrência de forte atração eletrostática, uma vez que ambas as estruturas possuem carga elétrica. Se a

blindagem de um colóide não for completa, a cadeia de polieletrólitos atrairá outros colóides, como pode ser verificado na figura 5.

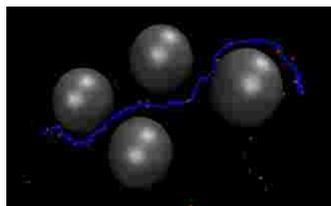


**Figura 4:** Raio de giro do polieletrólito em função do número de passos de simulação.

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.



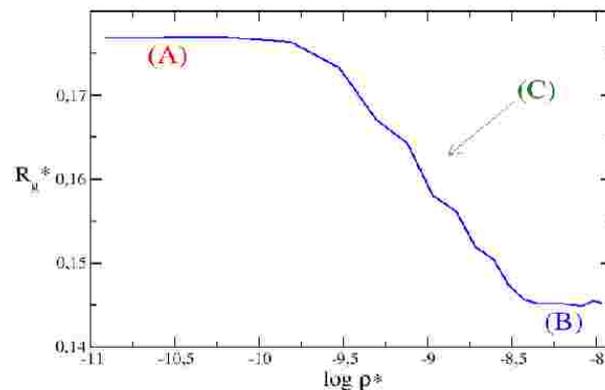
**Figura 5:** “Necklace” formado por um polieletrólito e quatro colóides.



**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 essas moléculas, 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.



**Figura 7:** Raio de giro do polieletrólito em função da densidade de surfactantes. Na região A, temos o polieletrólito estendido e na região B, ele está colapsado em torno da micela formada pelos surfactantes. A

região C representa a transição das fases A para B.

A formação dos agregados é uma maneira eficiente de os surfactantes manterem suas caudas, que são hidrofóbicas, longe do contato com a água. É necessária uma concentração mínima de surfactantes na solução, chamada de concentração micelar crítica (cmc), para que haja formação das micelas. 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, figura 7.

#### 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 BIBLIOGRÁFICAS

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.