

Estrutura Elétrica em Interfaces de Filmes de Langmuir de Ácido Esteárico Estudada por Simulação de Dinâmica Molecular

Eduardo Martins Lopes¹ (IC), Ranylson M. Leal Savedra² (PG), André Farias de Moura^{*2} (PQ)

1. Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luiz, Km 235 – Caixa Postal 676 – CEP 13565-905 – São Carlos – SP – Brasil.

2. Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luiz, Km 235 – Caixa Postal 676 – CEP 13565-905 – São Carlos – SP – Brasil.

moura@ufscar.br, ranylson.savedra@gmail.com, edumlopes@gmail.com

Palavras Chave: Dinâmica molecular, Filmes de Langmuir, Potencial de Superfície, Grau de Ionização

Introdução

Moléculas anfipáticas apresentam simultaneamente caráter hidrofílico e hidrofóbico, levando a formação de diversos tipos de estruturas automontadas.¹ Uma das estruturas típicas formadas são os filmes de espessura monomolecular na interface líquido/ar das subfases desse solvente, chamados filmes de Langmuir. Esses sistemas são heterogêneos do ponto vista microscópico, sendo suas estruturas regidas principalmente por forças eletrostáticas de longo alcance levando ao ordenamento de componentes próximos à interface condensada do sistema.

A presença de íons em sistema dessa natureza altera significativamente as características elétricas da região interfacial do sistema, resultando em uma estrutura conhecida como dupla camada elétrica, na qual a distribuição espacial dos íons é determinada pela competição entre forças de repulsão e de atração e por efeitos entrópicos.

O presente trabalho apresenta resultados de simulações de dinâmica molecular atômica de filmes de ácido esteárico (AE) com diferentes graus de protonação, avaliando-se a distribuição dos contra-íons Na⁺ e os efeitos desta distribuição sobre as características elétricas da interface.

Modelo

Foram executadas simulações de sistemas modelos com duas monocamadas, cada uma contendo 128 moléculas orgânicas, estando cada camada com os grupos polares direcionados para a fase aquosa, em faces opostas de um paralelepípedo contendo 6152 moléculas de água. O sistema de referência tinha todas as moléculas de AE protonadas, sendo estudados 6 filmes com graus de desprotonação de até 50%. O protocolo de simulação consistiu em 400 ps para um ciclo de aquecimento e resfriamento para relaxar a estrutura, de 5 ns de equilíbrio e de 15 ns de produção. Para os sistemas desprotonados, íons Na⁺ foram acrescentados na subfase aquosa para manter a eletroneutralidade. Os potenciais de interações foram descritos pelo campo de força OPLS-AA para as moléculas orgânicas, o modelo SCP para a água e os

parâmetros de Åqvist para o Na⁺. As simulações foram realizadas no ensemble $N\gamma T$, aplicando-se condições periódicas de contorno e correção eletrostática de longo alcance no plano xy.

Resultados e Discussão

O aumento na concentração de moléculas desprotonadas nos filmes aumenta a densidade de carga negativa na interface. Entretanto, o aumento correspondente na concentração de Na⁺ na solução compensa este efeito, levando a valores menos negativos de potencial eletrostático de superfície. Este efeito é esperado, devido à formação da dupla camada elétrica, que neutraliza parcialmente a carga superficial. Entretanto, os perfis obtidos para o potencial elétrico apresentam detalhes ausentes nos modelos fenomenológicos, devido à descrição explícita de detalhes atômicos nos modelos.

A análise das propriedades elétricas e estruturais obtidas para cada sistema revela que as mudanças observadas na região da interface não seguem uma tendência única, observando-se pelo menos três tipos de estrutura na faixa de desprotonação de 0 a 50%, as quais ainda estão sendo caracterizadas.

Por exemplo, notou-se que a concentração dos íons Na⁺ é constante na fase aquosa para qualquer grau de desprotonação, mas a densidade da fase aquosa é ca. 5% menor para os sistemas com 25 e 30% de desprotonação, indicando mudanças significativas na estrutura da água nestes sistemas.

Conclusões

Os resultados mostram a relação entre o potencial elétrico de superfície e as concentrações das espécies químicas na fase aquosa. Os íons Na⁺ tendem a se concentrar na região interfacial, com um perfil complexo de composição, resultando em um perfil elétrico igualmente complexo.

Agradecimentos

CAPES / FAPESP

¹ Israelachvili, J. N. *Intermolecular & Surface Forces*, 2nd Edition, Academic Press, London, 1998.