

## Estudo teórico de monômeros utilizados em filmes automontados

Gustavo P. Ramalho<sup>1\*</sup> (IC), Mauricio D. Coutinho-Neto (PQ)<sup>1</sup>, Paula Homem-de-Mello (PQ)<sup>1</sup>

(1) Universidade Federal do ABC, Centro de Ciências Naturais e Humanas. \*gustavopramalho@gmail.com

Palavras Chave: Filmes Automontados, PEI, PAH, DFT, Celulose.

### Introdução

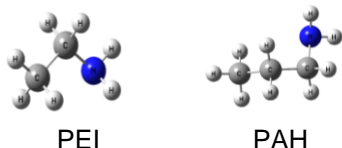
Materiais biodegradáveis extraídos de fontes renováveis como a celulose têm atraído o interesse na área de fabricação de materiais compósitos devido à possibilidade de obtenção de materiais ecologicamente corretos e economicamente mais viáveis.

As microfibrilas de celulose, por possuírem grande quantidade de grupos hidroxila, podem interagir com polímeros através de ligações de hidrogênio. Além disso, sua alta cristalinidade permite que o material possa ser utilizado em compósitos poliméricos para melhorar suas propriedades mecânicas.

Neste trabalho utiliza-se a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) para auxiliar no entendimento da interação da nanocelulose com dois policátions partindo do estudo dos monômeros de PEI (Polietilenimina) e PAH (Polialilamina) (Figura 1) que participam da formação dos filmes automontados.

### Resultados e Discussão

Sendo a DFT (Teoria do Funcional da Densidade) um dos métodos mais utilizados atualmente, procurou-se comparar dois funcionais (BLYP e B3LYP) e três bases (6-31G(d), 6-311G(d) e 6-311G(d,p)) para a obtenção da geometria e cálculo de frequência para os monômeros de PEI e PAH. Este é um passo importante, uma vez que se pretende estudar a interação de cadeias longas destes polímeros. Por se tratar de um sistema grande, é desejável utilizar bases com menor custo operacional. Por outro lado, deseja-se utilizar a correção para interações de dispersão implementada no programa CPMD apenas para o funcional BLYP.



PEI

PAH

Figura 1. Estruturas dos monômeros estudados.

Nas Tabelas 1 e 2, são apresentadas algumas propriedades eletrônicas importantes. As diferentes combinações de funcional-base fornecem resultados bastante semelhantes de entalpia de formação (H), energia total ( $E_T$ ) e dipolo. A base menor prevê energias dos orbitais de fronteira, HOMO e LUMO, muito diferentes das outras bases o que nos levará a excluí-la nos próximos cálculos.

34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Foi selecionada uma frequência vibracional de maior intensidade para comparar com os picos experimentais na mesma região: 2849  $\text{cm}^{-1}$  para o PEI e 2957  $\text{cm}^{-1}$  para o PAH. Nas tabelas são apresentados os valores sem escalonar. O BLYP e o conjunto de base 6-311g(d) são os que mais se aproximam (e são também aqueles com fator de escalonamento mais próximo de 1<sup>1</sup>).

Tabela 1. Propriedades eletrônicas obtidas para o monômero de PEI

	BLYP			B3LYP		
	631gd	6311gd	6311gdp	631gd	6311gd	6311gdp
Freq.	2853,5	2845,1	2845,3	2948,7	2935,5	2931,7
Lumo	0,057	0,018	0,019	0,083	0,039	0,040
Homo	-0,177	-0,185	-0,186	-0,228	-0,235	-0,235
$-E_T$	135,08	135,12	135,14	135,17	135,20	135,21
Dipolo	1,377	1,4123	1,3242	1,3970	1,4184	1,3312
H	134,98	135,03	135,04	135,07	135,12	135,12

\*  $E_T$ , H, HOMO e LUMO em u.a., Dipolo em Debye e freq. em  $\text{cm}^{-1}$

Tabela 2. Propriedades eletrônicas obtidas para o monômero de PAH

	BLYP			B3LYP		
	631gd	6311gd	6311gdp	631gd	6311gd	6311gdp
Freq.	2853,6	2848,6	2849,5	2949,4	2939,1	2936,5
Homo	0,055	0,017	0,018	0,081	0,038	0,038
Lumo	-0,177	-0,185	-0,186	-0,228	-0,235	-0,236
$-E_T$	174,37	174,42	174,43	174,48	174,53	174,54
Dipolo	1,40	1,47	1,38	1,42	1,47	1,38
H	174,24	174,29	174,31	174,35	174,40	174,41

\*  $E_T$ , H, HOMO e LUMO em u.a., Dipolo em Debye e freq. em  $\text{cm}^{-1}$

### Conclusões

Os estudos indicam que o BLYP pode ser utilizado para o estudo dessas moléculas, tomando o cuidado de utilizar uma base de tamanho médio. Estão sendo realizados os mesmos cálculos de otimização e frequência para esses monômeros, porém carregados. A partir dos dados obtidos, serão realizados cálculos para cadeias longas, incluindo correções de dispersão e efeito do solvente.

### Agradecimentos

PIBIC (CNPq/UFABC), FAPESP (07/05370-0) e Rede Nanobiotec (Capes).

<sup>1</sup> <http://cccbdb.nist.gov/vsf.asp>