

MODELAMENTO COMPARATIVO ENTRE OS CÁLCULOS DA ENERGIA E DA CORRELAÇÃO DE CARGAS, COM CMC E NÚMERO DE AGREGAÇÃO, NO VÁCUO E NA ÁGUA, DOS SURFACTANTES IÔNICOS –DECIL PIRIDINIUM

Tayra Acher

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFF

Roberto Rodrigues Coelho

Orientador, Engº. Químico, D.Sc.

RESUMO

O presente trabalho analisou, teoricamente, o comportamento no vácuo e no meio aquoso dos surfactantes isoméricos do decilpiridinium considerando, cálculo da energia total nos dois meios, a correlação da densidade de carga total da cabeça e da cauda com o CMC e o Número de Agregação. Para isto foram utilizados os softwares Gaussian 98W e Spartan 5.0 usando-se os métodos semi-empírico AM1 e Ab initio STO-3G e STO-3G SCRF, modelo Onsager. No cálculo da energia dos íons do decilpiridinium estudados via o método Ab-initio STO-3G ficou evidente a diferença ΔE entre a energia calculada para os isômeros no vácuo e na água traduzindo assim

uma maior estabilização dos íons em meio aquoso. O cálculo das cargas no vácuo e em meio aquoso feitos pelos métodos semi-empírico AM1 e AM1-SM2 não apresentaram diferenças consistentes. Já os métodos Ab-initio STO-3G, para vácuo e STO-3G SCRF, modelo Onsager demonstraram diferenças de cargas para os dois meios. O segundo método caracterizou o efeito do solvente resultando num ΔQ significativo, o que traduz uma readaptação da conformação de cada isômero no meio aquoso. O ΔC foi analisado tanto no vácuo como na água, dentro da hipótese, constante da literatura, de compor a parte hidrofílica do surfactante.

1. INTRODUÇÃO

Uma característica comum a todos os surfactantes é sua dupla natureza química; com distintas atividades hidrofílicas e hidrofóbicas numa única molécula. Por isso são conhecidos como compostos anfílicos. Muitos surfactantes iônicos tem uma cadeia hidrocarbônica com propriedade hidrofóbica - parte da molécula de natureza POLAR ou iônica. (cauda) - e um grupo iônico com propriedade hidrofílica - parte da molécula de natureza APOLAR. - (cabeça). É essa carga iônica da cabeça do grupo que dá a molécula do surfactante capacidade de solubilidade em água. Os surfactantes podem ser neutros ou iônicos. Os iônicos, podem ser catiônicos (Figura 1) ou aniônicos ou, ainda, anfóteros, quando ambas cargas estão presente no surfactante e os *zwitteriônicos* que possuem grupos ácido e básico na mesma molécula

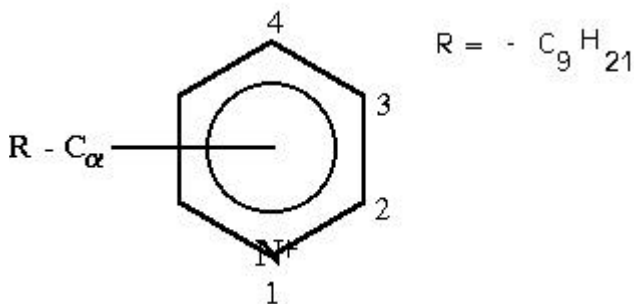


Figura 1 . Surfactante catiônico- Decilpiridinium

A palavra surfactante vem da frase "agente ativo de superfície". Isto indica a disponibilidade de serem absorvidos, quando em solução, numa interface originando propriedades físico-químicas e químicas especiais com larga aplicação prática⁽¹⁾. Assim, os surfactantes tem a propriedade de reduzir ponderavelmente a tensão superficial da água, além de possuírem a tendência de se concentrar na interface óleo/água, onde auxiliam na estabilização das emulsões.

Os surfactantes tendem a se concentrar nas interfaces, incluindo as interfaces ar/água e sólido/líquido, onde ajudam a fazer a dispersão estável de dois modos: permite com que a água molhe a superfície das partículas e, quando surfactantes iônicos são usados, eles dão a superfície das partículas uma carga elétrica. Consequentemente, quando partículas se aproximam na dispersão, elas se repelem.

Na interface óleo/água, quando os surfactantes são adicionados, estes penetram nessa interface, facilitando a formação de pequenas gotas, que ficam dispersas. As superfícies onde essas gotas estão, também adquirem uma carga, proveniente da carga iônica da cabeça do surfactante, que ajuda a manter as gotas recombinadas na fase óleo.

Quando o surfactante adsorve essa interface, facilita a mistura do óleo com a água. Existe uma concentração de surfactante em solução onde podemos observar a formação espontânea de aglomerados em grupos moleculares. Esse grupo de moléculas em forma de bola, em torno de quatro nanômetros de diâmetro, é chamado de **micela**. A concentração mínima na qual as micelas se formam é denominada de **Concentração Micelar Crítica** ou **CMC**^[1].

Na área mineral, os surfactantes são utilizados no sentido de auxiliar na separação de uma substância solúvel de uma insolúvel através da extração. Essa extração é feita através do processo de flotação.

1.1 INFLUÊNCIA DA CARGA DA CABEÇA E DA CAUDA DO GRUPO NO CMC

Os isômeros de brometo de decilpiridinium são conhecidos pela sua ação como surfactantes. Observou-se experimentalmente que medidas determinantes desta ação superficial, como o número de agregação e a concentração micelar crítica (CMC), podem ser relacionadas com a distribuição de carga resultante de cálculos teóricos⁽²⁾. Os cálculos das cargas comentadas neste trabalho foram feitos, somando-se todas as cargas dos átomos que constituem a cabeça ou a cauda do surfactante considerado, de acordo com a proposta de Huibers^(2,3), e conforme preconizada conceitualmente por Jacob⁽³⁾ de que a carga positiva não está localizada no nitrogênio mas em toda a cabeça do surfactante considerado.

Na literatura consta^(3,4) que o número de agregação aumenta à medida que a carga parcial residual na cadeia alquila diminui, sugerindo uma mudança no empacotamento dos surfactantes. Também é comentado⁽²⁾ que na série isomérica em estudo as caudas não são equivalentes mas variam, em carga parcial, de acordo com a natureza da cabeça. As cargas parciais da cauda dos surfactantes catiônicos apresentam valores maiores que a dos demais tipos de surfactantes⁽²⁾. Esta carga parcial da cauda e sua interação com a água é comprovada por espectros FTIR⁽⁵⁾.

Até o presente, os trabalhos teóricos abordaram as correlações dos isômeros do decilpiridinium com CMC e Número de Agregação apenas no vácuo^(3,4). O presente trabalho tem como escopo, além dos cálculos dos isômeros do decilpiridinium no vácuo através de cálculos semi-empíricos e ab initio, estudar teoricamente o comportamento desses surfactantes no meio aquoso.

2. OBJETIVO

Analisar a correlação da densidade de carga nos quatro isômeros do decilpiridinium com o CMC e o Número de Agregação através dos métodos semi-empíricos AM1e AM1-SM2 do programa SPARTAN 5.0 e Ab initio pelo método STO-3G no vácuo e, o método SCRF, modelo Onsager⁽⁶⁾, no meio aquoso, ambos do programa GAUSSIAN 98 W. Estudar a Energia Total, nos dois meios, para os referidos isômeros via método Ab-initio STO-3G e SCRF, modelo Onsager.

3. MATERIAIS UTILIZADOS

Os dados numéricos foram obtidos através dos cálculos das densidades de carga após a otimização das moléculas, onde utilizou-se os métodos semi-empíricos AM1 do SPARTAN 5.0 e o método Ab-Initio STO-3G do Gaussian 98W. Os dados experimentais referentes ao CMC e Número de Agregação foram obtidos da literatura⁽³⁾.

4. METODOLOGIA

Os quatros isômeros do íon decilpiridinium foram construídos e suas geometrias otimizadas, utilizando-se os Programas já comentados anteriormente. Os valores da densidade de carga, resultantes da soma de todas contribuições atômicas, foram calculados para o anel aromático, cadeia nonil e C[?]. Estes resultados foram correlacionados com valor experimental da CMC, no caso do anel aromático (cabeça), e com o Número de Agregação com a cadeia decil (cauda), excluindo a carga do C[?]⁽³⁾. O C[?] foi estudado separadamente, não só por ter propriedades diferentes dos demais metilenos, da cadeia alifática, comprovada por dados de NMR⁽⁴⁾, como por haver propostas na literatura ⁽²⁾ de incluir sua densidade de carga na carga total da cabeça. Também foram calculadas as Energias Totais dos isômeros, contemplando os dois meios estudados a fim de se avaliar os ΔE correspondentes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ENERGIA

Energia é um dos mais importantes parâmetros da química quântica para avaliar o comportamento da molécula em diferentes condições de natureza físico-química. Para o cálculo da energia dos isômeros do decilpiridinium em meio aquoso, em diluição infinita, utilizou-se o método Ab-initio SCRF, modelo Onsager, que calcula o calor de solvatação⁽⁶⁾. O efeito da solvatação é caracterizado na Tabela 1 pelo ΔE_{Aq} .

Sabe-se que solventes podem influenciar na energia de diferentes conformações de solutos, incluindo íons ⁽⁷⁾, ou a configurações dos átomos constituintes da estrutura estudada ⁽⁸⁾.

Observa-se, assim, que a presença da água estabiliza o íon decilpiridinium contribuindo para um nível de energia mais baixo daquele obtido no vácuo⁽⁶⁾. A menor polarização ocorre com o 1-decilpiridinium onde o ΔE tem o menor valor entre os demais.

Tabela1. Energia Total (kcal/mol) calculada pelo Método STO-3G para o vácuo e STO-3 G SCRF, modelo Onsager, para água.

Surfactante	E_{vacuo}	E_{aquoso}	$E_{\text{aquoso}} - E_{\text{vacuo}} = ? E_{\text{Aq}}$
1-Decilpiridinium	-395267,68	-395289,14	-21,46
2-Decilpiridinium	-395268,09	-395293,52	-25,43
3-Decilpiridinium	-395263,29	-395292,07	-28,78
4-Decilpiridinium	-395265,62	-395303,30	-37,68

5.2 DENSIDADE DE CARGA

Como foi explicado anteriormente, para fins deste estudo foi considerado a proposta de Huibers^(2,3), de considerar como carga da estrutura considerada a soma das densidades de carga de todos os átomos constitutivos da cabeça, da cauda (excluindo o Ca) e do Ca. Na tabela 2 está listada as cargas obtidas a partir de cálculos semi-empíricos dos isômeros tanto para o vácuo como para água. Apesar do método AM1-SM2 do Programa SPARTAN ser estruturado para cálculos de solvatação, observou-se, de acordo com a tabela 2, que não foi apropriado para diferenciar as cargas calculadas entre os meios estudados.

Tabela 2. Cálculo da Carga Parcial, usando-se os Métodos AM1 (vácuo) e AM1-SM2 (água) do Spartan 5.0

Surfactante	Carga do anel aromático		Carga do carbono ?		Carga da cauda		Carga da cabeça + Ca	
	vácuo	água	vácuo	água	vácuo	água	vácuo	água
1-Decilpiridinium	0,688	0,689	0,205	0,204	0,107	0,107	0,795	0,893
2-Decilpiridinium	0,803	0,797	0,109	0,107	0,088	0,095	0,912	0,905
3-Decilpiridinium	0,831	0,827	0,096	0,104	0,073	0,069	0,927	0,931
4-Decilpiridinium	0,827	0,827	0,091	0,089	0,081	0,084	0,919	0,916

Por outro lado, como aconteceu no cálculo da Energia, Tabela 1, o método Ab-initio STO-3G, SCRF, modelo Onsager⁽⁶⁾, também traduziu bem o efeito da solvatação nas cargas das estruturas dos isômeros em estudo.

A variação das cargas, de acordo com o ρQ constante da Tabela 4 e do Gráfico 1, entre o vácuo e a água, caracteriza a interação entre o solvente polar e o íon piridinium, como também a mudança de conformação do soluto influenciada pela água, conforme consta como regra geral na literatura⁽⁷⁾. Consequentemente uma mudança na geometria do íon resulta numa nova correlação de distribuição das cargas atômicas correspondentes.

Assim, observa-se que, de acordo com as Tabelas 3, 4, as sub estruturas do anel aromático e da cabeça + C? ao interagir com a água tornaram-se mais eletropositivas, em decorrência do fato que a água estabiliza estruturas (cátion) com cargas localizadas e modera os fatores eletrostáticos que desfavorece tais estruturas no vácuo⁽⁸⁾. Como era de se esperar este efeito foi mais forte na carga da cabeça (do que na cabeça + C?) onde a interação entre o solvente e o íon é predominante com relação ao resto da molécula, como é destacado no gráfico 1. A cauda ao interagir com a água tornou-se mais eletronegativa, devido o efeito hidrofóbico do solvente que desfavorece o nível positivo destas cargas no vácuo. Na literatura ⁽⁹⁾ é comentado a interação das cauda dos surfactantes iônicos com a água, diferente dos hidrocarbonetos correspondentes, esta comprovação deu-se através de cálculos STO-3G.

Tabela 3. Cálculo da Carga Parcial, no Vácuo e na Água, usando-se o Método Ab Initio STO-3G e STO-3G SCRF, modelo Onsager respectivamente

Surfactante	Carga da cabeça + C?		Carga do anel aromático		Carga do carbono?		Carga da cauda	
	água	vácuo	água	vácuo	água	vácuo	água	vácuo
1-Decilpiridinium	0,892	0,882	0,670	0,660	0,222	0,222	0,107	0,117
2-Decilpiridinium	0,945	0,918	0,850	0,819	0,095	0,099	0,055	0,082
3-Decilpiridinium	0,959	0,933	0,898	0,859	0,061	0,074	0,041	0,066
4-Decilpiridinium	0,954	0,925	0,890	0,844	0,064	0,081	0,045	0,075

Tabela 4. Diferenças das Cargas (? Q) entre os cálculos feitos no vácuo e no meio aquoso usando-se o Método Ab Initio STO-3G e STO-3G SCRF, modelo Onsager

Surfactante	? Q			
	Carga da cabeça + C?	Carga do anel aromático	Carga do carbono ?	Carga da cauda
1-Decilpiridinium	-0,010	-0,010	0,000	0,010
2-Decilpiridinium	-0,027	-0,031	0,004	0,027
3-Decilpiridinium	-0,026	-0,039	0,013	0,025
4-Decilpiridinium	-0,029	-0,046	0,017	0,030

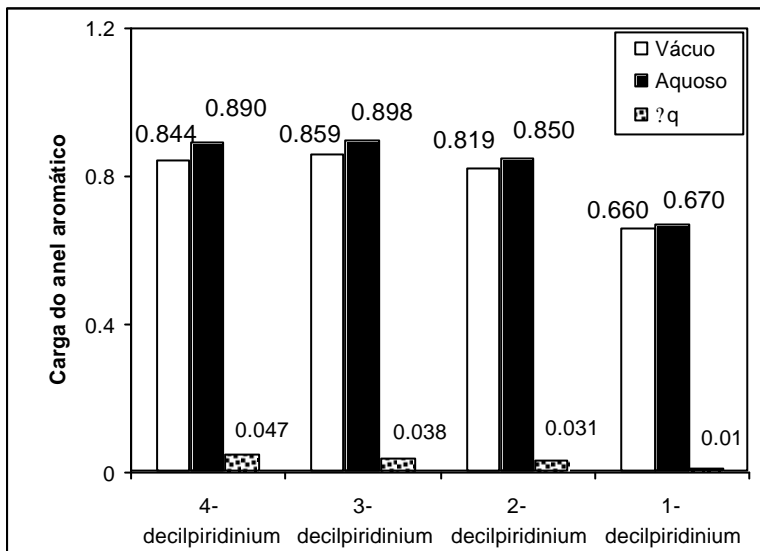


Gráfico 1: Carga do anel aromático dos isômeros de decilpiridinium no vácuo, na água e do ρ Q no vácuo pelo STO-3G e na água pelo STO-3G, SCRF, modelo Onsager

5.3 CORRELAÇÃO COM CMC E NÚMERO DE AGREGAÇÃO.

Foi observado que quando a concentração micelar crítica aumenta, há um decréscimo na carga do anel aromático ⁽³⁾. O aumento do CMC pode ser considerado como um aumento na solubilidade da molécula do surfactante na água. Nos isômeros de decilpiridinium, a hidrofobicidade da cauda diminui com o ganho da carga parcial. Um aumento na carga parcial da cauda implica que a cauda poderá sofrer um aumento favorável das interações carga-dipolo com a água, aumentando a sua solubilidade.

Através do gráfico 2 e 4, nota-se que, no vácuo, os métodos AM1/SPARTAN STO-3G/GAUSSIAN apresentaram índices de correlação consistentes, semelhantes aos obtidos por Huilbers ⁽³⁾, com pequena superioridade dos métodos semi-empíricos.

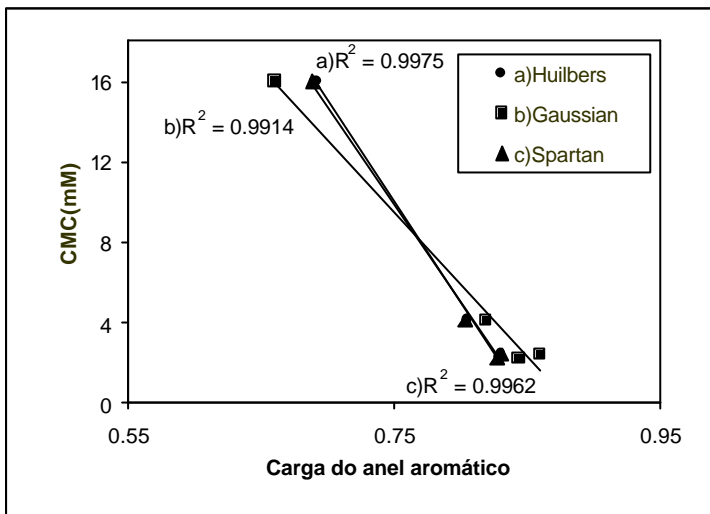


Gráfico2: Concentração Micelar Crítica vs carga da cabeça para os isômeros de decilpiridinium pelo AM1/Spartan, AM1/Huilbers⁽⁶⁾, STO-3G/ Gaussian no vácuo

Desta forma, podemos concluir que estes métodos são bons para correlacionar a densidade de carga parcial do anel aromático e da cauda no vácuo para os isômeros do decilpiridinium.

Pelo gráfico 3, ao acrescentarmos na carga do anel aromático a carga do C?, notamos que o índice de correlação, para o Gaussian, no vácuo, foi inferior ao índice de correlação referente a carga do anel aromático apenas, conforme o gráfico 2, significando que o C? não deve ser parte constitutiva da cabeça, para fins de correlação com o CMC, conforme hipótese constante da literatura⁽³⁾. Entretanto, na água, o cálculo feito pelo Gaussian, quando consideramos a cabeça + C? apresenta, de acordo com o gráfico 3, um índice de correlação menor (0,9916) do que aquele expresso no gráfico 5, referente ao anel aromático (0,9937). Esta contradição entre o efeito do C? na cabeça quando se considera o vácuo ou a água poderá ser resolvida com cálculos ab initio mais sofisticados, como o 6-31G, já citado na literatura⁽⁹⁾.

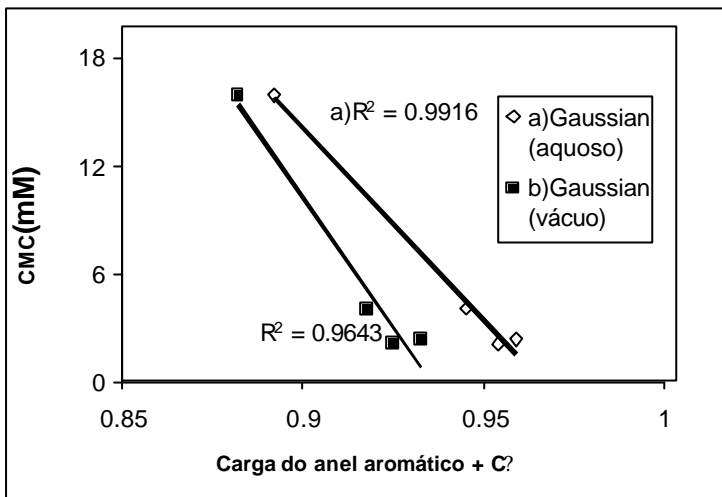


Gráfico3: Concentração Micelar Crítica vs carga do anel aromático + C? para os isômeros de decilpiridinium pelo STO-3G/ Gaussian no vácuo e STO-3G SCRFF, modelo Onsager, em meio aquoso

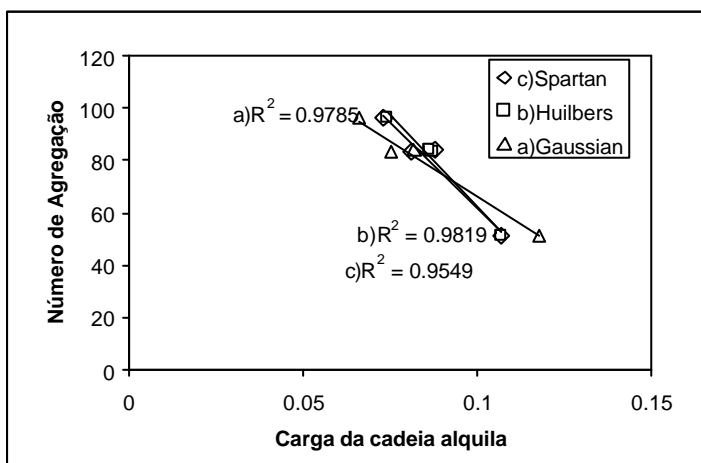


Gráfico4: Número de Agregação vs carga da cadeia alquila para os isômeros de decilpiridinium pelo AM1/Spartan, AM1/Huilbers(6), e STO-3G/Gaussian no vácuo

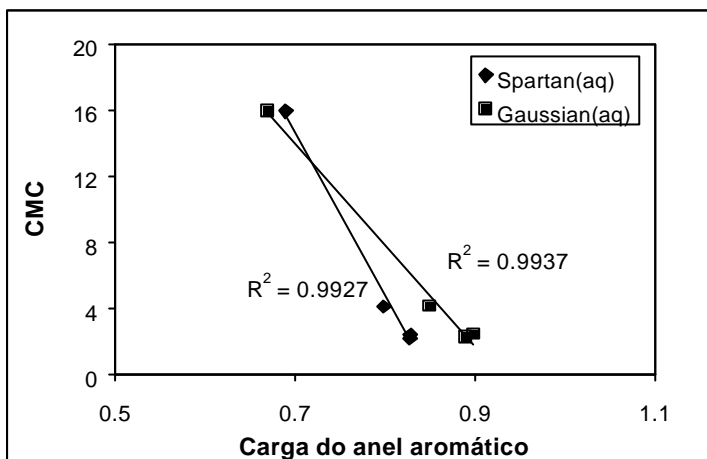


Gráfico5: Concentração micelar crítica vs carga do anel aromático para os isômeros de decilpiridinium pelo AM1-SM2/Spartan e Gaussian 98 W SCRF, modelo Onsager, em meio aquoso.

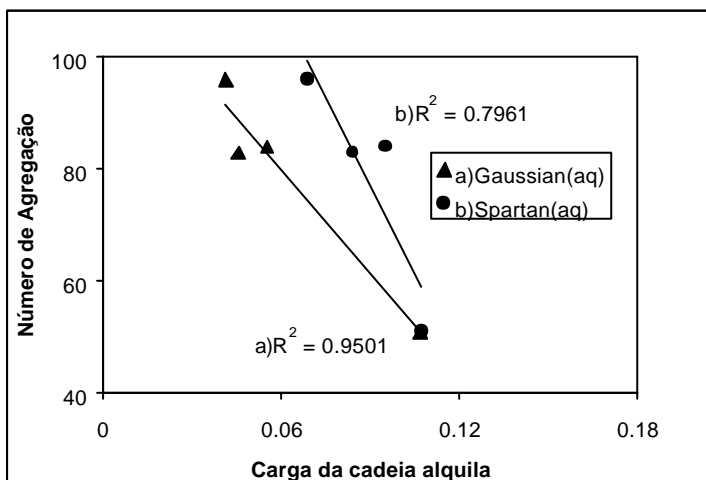


Gráfico6: Número de Agregação vs carga da cadeia alquila para os isômeros de decilpiridinium pelo AM1-SM2/Spartan e Gaussian98W SCRF, modelo Onsager em meio aquoso.

No meio aquoso, conforme o Gráfico 5, o índice de correlação dos métodos utilizados, para a cabeça versus CMC, foram razoavelmente consistentes. O mesmo não acontece com os índices de correlação do número de agregação versus a carga parcial da cauda, de acordo com o Gráfico 6. Neste caso, o método STO-3G SCRF, modelo Onsager, como ocorreu no cálculo da energia (Tabela 1) e no cálculo das cargas para a cauda (Tabela 4) apresentou um índice de correlação melhor. Isso significa que esse programa retrata melhor a interação da cadeia alquila com a água, diferente do índice referente ao AM1-SM2/SPARTAN, que revelou-se inapropriado.

6. CONCLUSÃO

No cálculo, via o método Ab initio STO-3G, da Energia dos íons do decilpiridínium estudados, ficou patente a diferença ΔE entre a energia calculada para os isômeros no vácuo e na água traduzindo, assim, maior estabilização dos íons em meio aquoso.

O cálculo das cargas, nos dois meios, feitos pelo métodos semi-empírico AM1 e AM1-SM2, este último apropriado para solvente água, não apresentaram diferenças consistentes. Já o método STO-3G SCRF, modelo Onsager refletiu o efeito do solvente no soluto dando ΔQ significativo que traduz uma readaptação da conformação de cada isômero no meio aquoso.

Os cálculos das densidades de cargas, via os métodos AM1/SPARTAN e STO-3G/GAUSSIAN, dos isômeros do decilpiridínium, no vácuo, apresentaram correlações consistentes com CMC, semelhantes aos obtidos por Huilbers ⁽³⁾ quando utilizou apenas o método AM1. Embora o método semi-empírico tenha apresentado ligeira superioridade sobre o ab initio.

Desta forma, podemos concluir que o método Ab initio STO-3G também é apropriado para correlacionar a densidade de carga parcial do anel aromático e da cauda, no vácuo, para estes isômeros.

No meio aquoso, conforme os Gráficos 3 e 5, o índice de correlação dos métodos utilizados, para a cabeça versus CMC, foram razoavelmente significativos. O mesmo não acontece com os índices de correlação do número de agregação versus a carga parcial da cauda, de acordo com o Gráfico 6.

Neste caso, o método STO-3G SCRF, modelo Onsager, apresentou um índice de correlação consistente, significando que esse programa traduz melhor a interação da cadeia alquila com a água.

A hipótese da carga do C⁺ compor a cabeça (C⁺ + anel aromático) do surfactante catiônico, visando correlação com o CMC, tanto no vácuo como no meio aquoso, até então não publicado na literatura, resultou em um índice de correlação superior para o anel aromático no vácuo. Para a água o anel aromático apenas superou ligeiramente o índice de correlação correspondente da cabeça + C⁺ (Tabelas 3,4 e Gráfico 5). Confirma-se, assim, através de cálculos STO-3G e STO-3G SCRF, modelo Onsager, que as características polares do C⁺ parecem ser importantes para acentuar o fenômeno hidrofílico, na água, da cabeça dos surfactantes estudados.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1]Internet(www.ou.edu/cems/OkchE/jhh/What%20is%20a%20surfactant/sld002.html)
- [2]Huibers, P. D. T., "Quantum-Chemical Calculations of the Charge Distribution in Ionic Surfactants," *Langmuir* 1999,15, 7546-7550
- [3]Huibers, P.D.T., and Jacobs, P.T, E.W.,*J.Colloid Interface Sci.*206,342-345(1998)
- [4]Jacobs, P.T., and Anacker, E.W.,*J.Colloid Interface Sci.*44,505(1973)
- [5]Gadre, R.G., Pingale,S.S., "An Electrostatic Investigation : How Polar are Ionic Surfactant Hydrocarbon Tails ? ",*Chem. Commun.*, 1996, 595-596
- [6] Foresman, J.B.; Frisch, Æ. " Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods", Gaussian,Inc., 237,1996
- [7] Hehre,W.J.,Shusterman, A. J., Huang, W.W., " A Laboratory Book of Computational Organic Chemistry", Wawefunction Inc., 270 - 278, 1996.
- [8] Ídem ,p. 33
- [9] Gadre, S.R.;Pingale, S.S.; " Na Electrostatic Investigation: How Polar are Ionic Surfactant Hydrocarbon Tails ? ", *Chem. Commun.*, 595 - 596, 1996