

DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL ZETA EM UMA SOLUÇÃO COLOIDAL

TIAGO AZEVEDO BRAGA¹; ALEXANDRE DIEHL²

¹Universidade Federal de Pelotas – tiago.fisico@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – diehl@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

O estudo termodinâmico de sistemas compostos por diversos tipos de espécies químicas é uma ferramenta de grande importância para a compreensão de como ocorre a formação de diversas estruturas na natureza. Nos sistemas simulados usamos uma solução chamada coloidal, caracterizada pela existência de um ou mais componentes com pelo menos uma de suas dimensões dentro do intervalo de nanômetro a micrometro, 10^{-9} m a 10^{-6} m, respectivamente, além dos íons livres e sais que neutralizam a solução. Estas macromoléculas são chamadas na literatura de colóides. O estudo de tais sistemas é de fundamental importância, não só pelo interesse da física, mas também por sua estreita relação com áreas como a química, biologia, indústria farmacêutica e alimentar, produção de tintas, etc.

Uma das questões relevantes no estudo de soluções coloidais é a obtenção dos perfis de íons nas proximidades da superfície dos colóides, uma vez que quando em solução os colóides tornam-se extremamente carregados eletrostaticamente. Assim, espera-se que íons de carga oposta aos colóides, tidos contra-íons, e mesmo íons com a mesma carga, chamados de co-íons, sejam adsorvidos ao colóide. São estes perfis que irão determinar diversas propriedades das soluções, como é o caso do potencial zeta. O potencial zeta é definido como o potencial eletrostático calculado na região que separa os íons efetivamente adsorvidos ao colóide daqueles considerados livres. Assim, num experimento de eletroforese, por exemplo, os íons adsorvidos irão seguir o movimento do colóide. O problema neste caso é como definir esta posição onde o potencial zeta será calculado e como produzir uma teoria capaz de obter o perfil de potencial eletrostático nas vizinhanças do colóide, uma vez que a carga elétrica presente em tais sistemas inviabiliza muitas das teorias usadas na determinação das propriedades de equilíbrio (DIEHL; LEVIN, 2004 e DIEHL; LEVIN, 2005).

A proposta deste trabalho é oferecer uma abordagem computacional, através do estudo em Dinâmica Molecular de um sistema contendo um colóide e micropartículas de carga oposta, ou contra-íons. O foco principal é descrever a interação entre o colóide e os contra-íons, caracterizando assim, o comportamento eletrostático do sistema e principalmente o perfil de densidade e de potencial em torno do colóide.

2. METODOLOGIA

A metodologia de trabalho envolve a utilização de simulação computacional, através do pacote ESPResSo (acrônimo derivado da expressão em inglês Extensible Simulation Package for Research on Soft Matter), desenvolvido pelo grupo do Prof. Christian Holm no Instituto de Física Computacional da Universidade de Stuttgart (LIMBACH; ARNOLD; MANN, 2006). De maneira bem geral, o pacote foi desenvolvido para realizar simulações em Dinâmica Molecular para uma classe de problemas de modelos do tipo *coarse-grained*, expressão

inglesa sem uma tradução livre precisa. De maneira mais geral, nestes modelos os átomos ou partículas do sistema não são tratados de forma explícita, onde teríamos que tomar em detalhes a estrutura de tais espécies. Ao invés disto, cada molécula do sistema é tratada empregando poucos ou até mesmo um único grau de liberdade, simplificando a representação das mesmas. Assim, num modelo *coarse-grained* as moléculas de água são tratadas como esferas simples, ao invés de uma molécula com dois tipos de átomos como numa representação mais explícita. Este tipo de abordagem é especialmente útil em sistemas onde a interação eletrostática desempenha papel importante. Para obtenção dos resultados, o pacote ESPResSo utiliza o algoritmo da Dinâmica Molecular (ALLEN; TILDESLEY, 1987), técnica que consiste na solução numérica das equações de movimento de cada partícula.

Nosso sistema de estudo está confinado em uma esfera de paredes rígidas (ou célula de Wigner-Seitz), onde o colóide é fixado no centro da esfera e as micropartículas, contra-íons, cátions e ânions do sal, estão dispostas de forma aleatória, conforme representado na Figura 1.

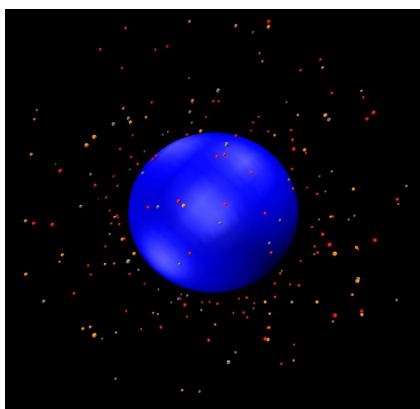


Figura 1: Colóide, contra íons e sal em suspensão.

As interações relevantes são de origem eletrostática, do tipo Coulomb, e de curto alcance via potencial Lennard-Jones. A temperatura do sistema é mantida constante pelo termostato de Langevin e se relaciona com a energia eletrostática via comprimento de Bjerrum. Para um solvente formado por água e a temperatura ambiente, o comprimento de Bjerrum vale 7.2 Å. Na simulação apresentada foram usadas um total de 401 partículas, distribuídas de acordo com os dados contidos na Tabela 1.

| Partícula | Numero de Partículas | Carga Unitária |
|--------------|----------------------|----------------|
| Colóide | 1 | -200.0 |
| Contra-Íon | 200 | 1.0 |
| Sal Positivo | 100 | 1.0 |
| Sal Negativo | 100 | -1.0 |

Tabela 1: Tipos de partículas usadas nas simulações.

As simulações são realizadas num total de 10500 passos de simulação, onde a cada passo as equações de movimento de cada partícula são resolvidas pelo algoritmo da Dinâmica Molecular. Os 500 primeiros passos são usados para termalizar o sistema, ou seja, o tempo necessário para que a memória da configuração inicial seja perdida, e o restante do tempo são usados para gerar

configurações de equilíbrio do sistema, onde informações como as posições e velocidades de cada partícula são armazenadas para posterior análise. Destas informações, é possível obter a energia total do sistema, energia cinética total, os perfis de densidade das micropartículas, etc. As simulações foram executadas nos computadores do grupo de Teoria e Simulação em Sistemas Complexos (TSSC) da UFPEL.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades obtidas são analisadas quando o sistema atinge o equilíbrio. Do ponto de vista computacional, este estágio é obtido quando as propriedades do sistema em estudo oscilam em torno de um valor médio de equilíbrio. Numa simulação típica, o equilíbrio é atingido após o tempo de termalização ou de equilibração. Nesta etapa, a memória da configuração inicial do sistema é perdida, o que é essencial para a determinação do equilíbrio, e nenhuma propriedade do sistema deve ser calculada.

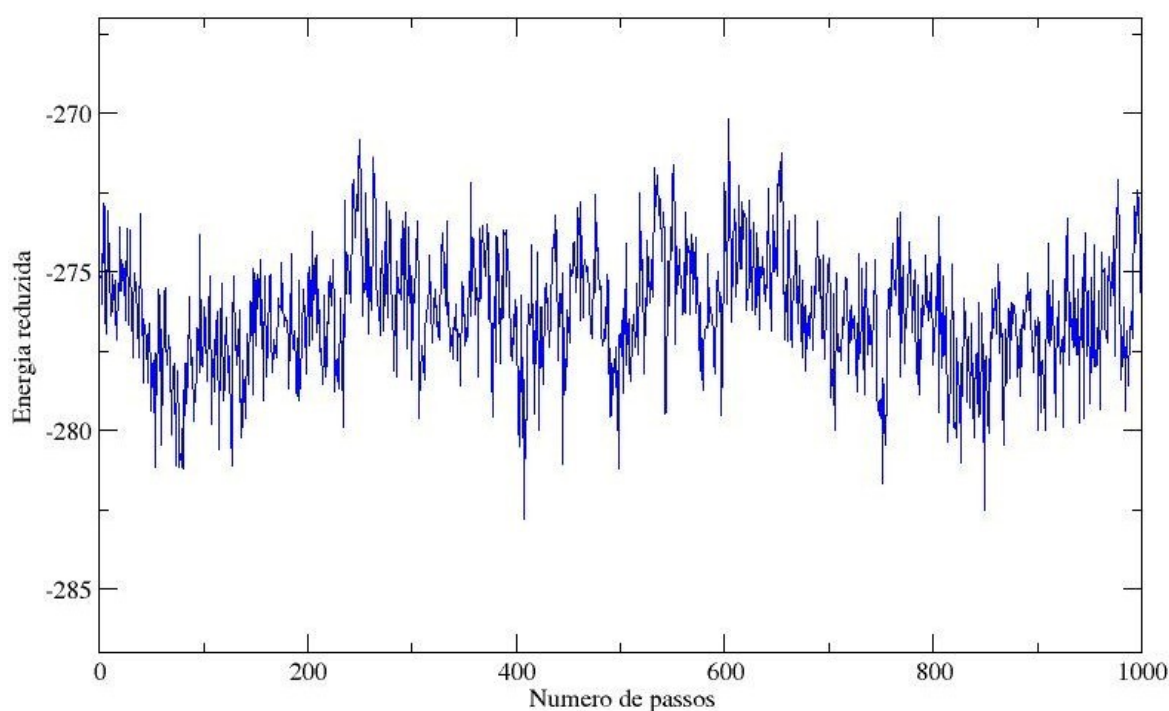


Figura 2: Energia eletrostática como função do tempo.

Na Figura 2 apresentamos o comportamento da energia eletrostática total do sistema, em função do número de passos de simulação (ou de forma correspondente com o tempo de simulação). Como pode ser percebido, o valor desta energia oscila em torno de um determinado valor, tomado como o valor de equilíbrio para o sistema. Além disto, percebe-se que a energia é negativa, o que é uma indicação da forte interação atrativa presente no sistema entre as micropartículas em suspensão e o colóide, fortemente carregado. A energia negativa serve também como evidência da forte adsorção das micropartículas sobre a superfície do colóide. Como o colóide tem carga elétrica negativa, espera-se que grande parte destes íons adsorvidos sejam os contra-íons e cátions do sal, uma vez que os ânions do sal são fortemente repelidos pelo colóide. Assim, a configuração esperada é que o perfil do potencial eletrostático em torno do colóide represente esta condensação. Em particular, o potencial eletrostático na

posição que separa a região de adsorção da região livre, ou potencial zeta, pode ser calculado. O problema é que o pacote ESPResSo não fornece de forma direta o perfil de potencial eletrostático. Ao invés disto, o pacote fornece o perfil de densidade dentro da célula de WS. A partir deste perfil, pretendemos calcular o perfil de potencial eletrostático. Esta etapa ainda está em desenvolvimento, devendo ter os primeiros resultados no segundo período da bolsa, que se inicia em Agosto de 2014.

4. CONCLUSÕES

Os resultados parciais acima discutidos são consistentes com a bibliografia, principalmente no que se refere-se aos perfis de adsorção de micropartículas na superfície do colóide. Para a próxima etapa, esperamos analisar estes perfis, a fim de calcular os perfis de potencial eletrostático e destes obter o chamado potencial zeta para diferentes condições: variação da concentração do sal, diferentes densidades de carga do colóide, mudança da temperatura, etc. Além disto, esperamos avançar na análise o efeito da descontinuidade dielétrica entre o colóide e o solvente no qual este está inserido. Esta descontinuidade dielétrica foi analisada recentemente numa Dissertação de Mestrado do grupo TSSC, usando uma abordagem de simulação em Monte Carlo (AFONSO, 2012).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO, R. A. S. **Estudo em simulação monte carlo de sistemas coloidais com descontinuidade dielétrica**. 2012. 71f. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Federal de Pelotas.

ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer Simulations of Liquids**. New Your: Oxford University Press, 1987.

DIEHL, A.; LEVIN, Y. Effective charge of colloidal particles. **The Journal of Chemical Physics**, Amsterdam, v. 121, n. 23, p.12100-12103, 2004.

DIEHL, A.; LEVIN, Y. Statistics versus dynamics: two methods for calculating the effective charge of colloidal particles. **J. Physics: Condes. Matter**, Amsterdam, v.121, n.23, p. S3309-S3316, 2005.

LIMBACH, H.-J.; ARNOLD, A.; MANN, B. A.; HOLM, C. ESPResSo - An Extensible Simulation Package for Research on Soft Matter Systems. **Comput. Phys. Commun.**, v. 174, p. 704-727, 2006.