

AUTO-ENSAMBLAJE MOLECULAR Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS MESOESTRUCTURADOS POLÍMERO: SURFACTANTE

ENTIDAD EJECUTORA PRINCIPAL: Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas.

AUTOR PRINCIPAL: Hansel Comas Rojas

OTROS AUTORES: Aurora Pérez Gramatges, Geysler Fernández Catá Dra. Karen J. Edler², Stephen J. Roser²

OTRAS ENTIDADES PARTICIPANTES: ² Universidad de Bath, Bath, Reino Unido.

COLABORADORES: Simón Rodríguez Calvo (fallecido), Eduardo Aluicio Sarduy, Carlos Enríquez Victorero, Alberto Bencomo Martínez (Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Cuba). Luis Javier Álvarez, Catherine Searle (Universidad Nacional Autónoma de México, México). Claudio M. Zicovich Wilson (Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México). Sebastiano Bellani, Francesco Fumagalli, Gabrielle Tullii, Silvia Leonardi, Guglielmo Lanzani, Fabio Di Fonzo, Maria Rosa Antognazza (Center of Nano Science and Technology, Fondazione Istituto Italiano di Tecnologia, Italia). Matthew T. Mayer, Marcel R. Schreier, Michael Grätzel, (École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suiza).

AUTOR PARA LA CORRESPONDENCIA:

Hansel Comas Rojas

Ave. Salvador Allende y Luaces, Quinta de los Molinos. Plaza de la Revolución, La Habana 10600, A.P. 6163, Cuba.

Teléfono: 78789869

Correo electrónico: hcomas@instec.cu

RESUMEN

El auto-ensamblaje molecular es una de las rutas más valiosas para construir estructuras supramoleculares de manera eficiente y espontánea, siendo los surfactantes uno de los bloques moleculares por excelencia. La adición de un polímero puede, además, otorgarle nuevas propiedades al sistema. Este es el caso del presente resultado que se presenta como propuesta a Premio Nacional de la Academia de Ciencias de Cuba en el ámbito científico. Este trabajo dirige su atención fundamental a los procesos de auto-ensamblaje molecular característicos de un tipo de mezclas acuosas polielectrolito:surfactante capaz de formar películas sólidas macroscópicas y mesoestructuradas en la interfase aire/solución, a pesar que es un sistema de cargas eléctricas iguales. Entre los campos de aplicación se destacan la encapsulación, la catálisis y el recubrimiento. El sistema se compone por el polielectrolito básico polietilenimina (PEI) y el surfactante catiónico bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). Los antecedentes de este trabajo son un grupo de artículos publicados entre 2000 y

2007 donde por un lado se abordó por primera vez las interacciones PEI-CTAB y por el otro se reportó la formación de las películas. Sin embargo, estos estudios adolecen de una explicación del proceso de formación de las mismas. En consecuencia, el problema científico abordado en este trabajo establece que no se conoce cómo transcurre la formación de las películas sólidas mesoestructuradas en relación con los procesos críticos de auto-ensamblaje molecular, las etapas tempranas de interacción y el comportamiento de fases, y no se cuenta con una aplicación para ellas. Los resultados alcanzados en esta investigación han sido publicados en seis revistas internacionales del grupo 1 (6), una con muy alto factor de impacto (25,427) y las cinco restantes con índices entre 3,552 y 4,835 en 2013 para un total de 52 citaciones hasta la fecha. Paralelamente los resultados han sido presentados en una veintena de eventos científicos internacionales (21) y premiados en dos ocasiones como Resultado Científico-Técnico Destacado a nivel de organismo y a nivel de centro (2). El aporte social del resultado consistió en la formación de recursos humanos calificados en el tema, realizándose tres tesis de Diploma (3), una tesis de Maestría (1), una tesis de Doctorado (1) y finalmente una estancia de post-doctorado (1), razón por la cual se propone en esta ocasión. Este resultado constituye un antecedente de referencia para el análisis químico-físico de los sistemas dominados por los fenómenos de auto-ensamblaje molecular de los surfactantes, y constituyó una de las líneas de investigación centrales del Grupo de Sistemas Micelares del INSTEC. Se demuestra el alcance e impacto científico de las investigaciones básicas que pueden realizarse en el país con técnicas instrumentales propias, complementadas por técnicas estructurales o herramientas computacionales más poderosas en el extranjero.

COMUNICACIÓN CORTA DEL RESULTADO

Introducción

Las interacciones atractivas entre polímeros y surfactantes dan lugar a la formación de estructuras de asociación [1] que son la base de numerosas aplicaciones a escala mundial, que van desde la industria de cosméticos y detergentes, hasta la industria del petróleo, pasando por industrias como la alimenticia, farmacéutica y biotecnológica [2]. En los últimos 25 años se han reportado evidencias de que existen interacciones atractivas y estructuras de asociación incluso en mezclas de igual carga eléctrica. Un claro ejemplo lo constituye la mezcla acuosa entre el polielectrolito débil polietilenimina (PEI) y el surfactante catiónico bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). Los primeros reportes sobre este sistema corresponden a Zakharova y col. entre 2000 y 2003 [3]. Paralelamente en 2003, Edler y col. reportan por primera vez la formación espontánea de películas sólidas mesoestructuradas en la interfase aire/solución del sistema PEI:CTAB [4]. Ese resultado confirmó el carácter novel de las investigaciones en los sistemas polielectrolito: surfactante catiónico y estableció un punto de partida para posteriores investigaciones [5]. Sin embargo, esos estudios no ofrecieron una explicación del proceso de formación de las películas en función de los procesos de auto-ensamblaje molecular, elemento de suma importancia para el control de las propiedades del sistema. En consecuencia, el problema científico abordado en este trabajo establece que no se conoce cómo transcurre la formación de las películas sólidas mesoestructuradas en relación con los procesos críticos de auto-ensamblaje molecular, las etapas tempranas de interacción y el comportamiento de fases, y no se cuenta con una aplicación para las mismas. Por tanto, el objetivo general de este trabajo estuvo dirigido a interrelacionar los procesos críticos de auto-ensamblaje molecular y las etapas tempranas de interacción en las mezclas PEI:surfactante catiónico con el comportamiento de fases y la formación de las películas sólidas mesoestructuradas, así como evaluar alguna de las propiedades del sistema para su

implementación práctica.

Entre las aplicaciones potenciales de estas películas se cuentan la encapsulación y la liberación controlada, el secuestro de contaminantes, la catálisis y la ingeniería tisular; así como el recubrimiento y protección de celdas solares orgánicas o dispositivos fotoelectroquímicos, como se presenta finalmente en este trabajo.

La investigación se basó en una caracterización química-física sistemática y profunda del sistema objeto de estudio, con varios elementos ingeniosos tanto en los métodos instrumentales como en la descripción teórica realizada. La aplicación del sistema se evaluó en un tema de frontera: la producción fotoelectroquímica de hidrógeno.

Resultados

El principal aporte del resultado es científico y su novedad se basa en el establecimiento de la relación entre los procesos críticos de auto-ensamblaje molecular y la formación de la película. Los principales resultados son:

Aporte científico

La detección y caracterización por conductimetría de los procesos críticos de auto-ensamblaje molecular del surfactante en solución. Quedó establecido que la micelización en presencia de PEI (la CMC*) se favorece termodinámicamente producto del efecto polielectrolito del polímero (Fig. 1, CMC*), así como se demostró por primera vez que las películas sólidas comienzan a formarse a concentraciones inferiores a la CMC*, lo cual excluye la participación de micelas libres en el proceso y confirma el papel crítico de los fenómenos de auto-ensamblaje polímero:surfactante. Las películas exhiben una morfología de aspecto granulado y poroso a escala micrométrica (Fig. 1, microscopía de ángulo de Brewster BAM). La reflectometría de rayos X (RX) demostró que las películas mantienen su carácter mesoestructurado, como de hecho ocurre en el régimen concentrado, pero el parámetro de red d (igual a 52 Å) resultó invariante en el régimen diluido (Fig 1, RX) [6].

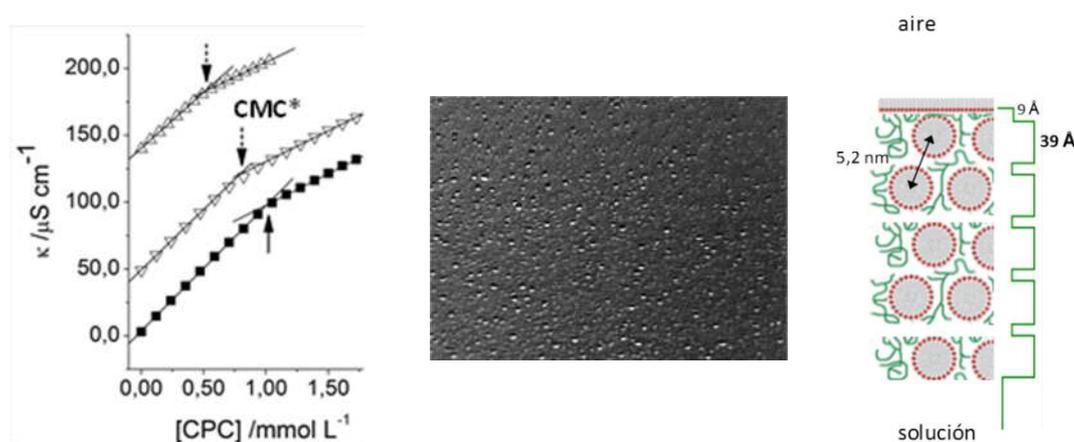


Figura 1. Determinación de la CMC*, microscopía BAM y estructura de las películas por RX.

El establecimiento del balance de masas y el reparto del surfactante en el sistema mediante potenciometría selectiva al surfactante reveló información muy valiosa que tributa al objetivo de este trabajo y pone al descubierto un fenómeno totalmente nuevo:

la formación de películas sucesivas. En primer lugar se demostró que las películas se forman rápidamente incorporando un 25% de la cantidad total de surfactante en los primeros cinco minutos. En segundo lugar, la mezcla acuosa tiene la capacidad de formar espontáneamente varias películas sucesivas (incluso 11) hasta el agotamiento del material. Esto establece un límite termodinámico cuantificable con potencial impacto en la formulación de un mecanismo de interacción. Esta propiedad resulta atractiva para el secuestro de contaminantes y la encapsulación de sustancias [7].

La descripción teórica de sistemas modelos y de las interacciones presentes mediante simulaciones computacionales competitivas, en una primera etapa ab initio y seguidamente por dinámica molecular, es una estrategia eficiente para la obtención de nuevos conocimientos. Los cálculos DFT realizados al nivel B3LYP de teoría con el eficiente código CRYSTAL06 demostraron que no solo las interacciones electrostáticas son importantes, sino que las interacciones electrónicas tipo de polarización y de transferencia de carga son no despreciables durante la estabilización de la interfase del material mesoporoso modelo [8]. La dinámica molecular demostró que ante una descripción más amplia del sistema durante la formación de las micelas de CTAB, con cifras superiores a 22 000 partículas, 65 Å y 10 ns, es posible contemplar los procesos de auto-ensamblaje que dan lugar a la interfase micelar y que las interacciones mediadas por el contraión juegan un papel significativo [9].

La detección por tensiometría de los cambios ocurridos en la interfase aire/solución antes y durante de la formación de la película permite conformar una descripción por etapas del proceso de formación de las mismas. Se detectaron tres cambios bruscos en la tensión superficial (denotados como B_1 , B_2 , B_3) los que indican la existencia de cuatro etapas de interacción. El modelo de interacción por etapas construido muestra la relación entre los procesos críticos de auto-ensamblaje, la formación de la película y el comportamiento de fases (Fig. 2, esquema). Precisamente, se identificó el comienzo de la formación de la película con el punto B_2 ($< CMC^*$), resultando éste la frontera de fases para dicho proceso (denominada concentración crítica de formación de películas, CCFP). Estos resultados se extendieron a otros dos surfactantes catiónicos (cloruro y bromuro de cetilpiridinio, CPC y CPB respectivamente) para quienes se demostró que también forman películas sólidas (Fig. 2, diagrama). Esto indica que estamos en presencia de un fenómeno más general que amerita una clasificación propia: sistemas polímero: surfactante formadores de películas sólidas [10].

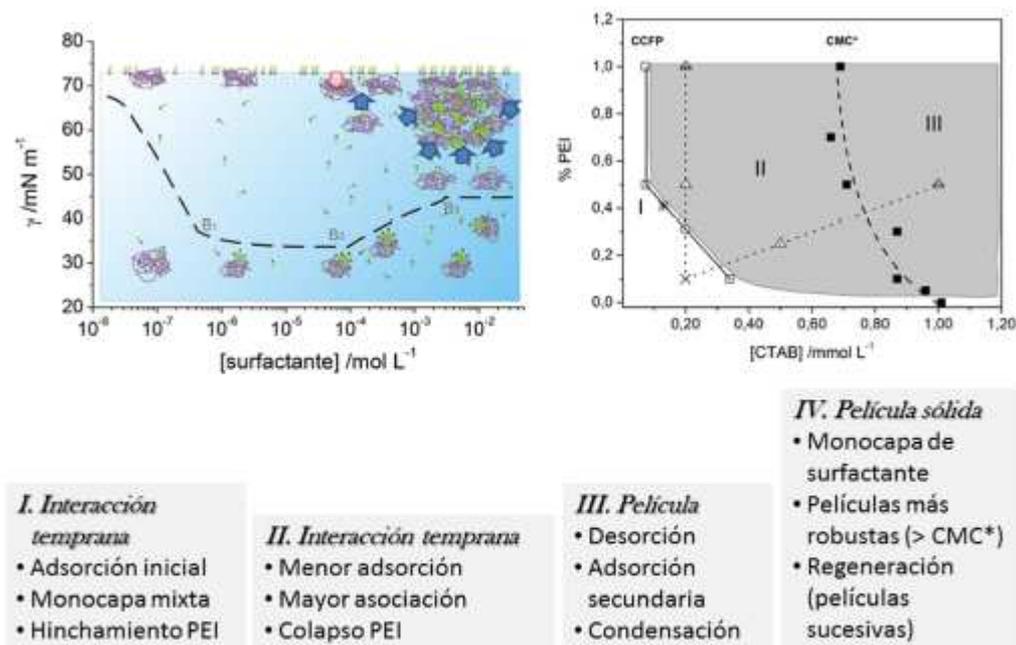


Figura 2. Esquema: Representación pictórica del auto-ensamblaje y del patrón de tensión superficial determinado para las mezclas acuosas PEI:surfactante catiónico y los puntos B₁, B₂ y B₃ que determinan las cuatro etapas de interacción. Diagrama: Diagrama de fases que muestra las regiones I, II y III delimitadas por las fronteras de la CCFP y la CMC*.

La capacidad de recubrimiento de las películas con fines de protección. La continuidad y el aporte científico de los resultados anteriores permitieron evaluar una de las propiedades del sistema con fines prácticos: el recubrimiento y protección de superficies. Como sustrato se escogieron pruebas de concepto estado del arte de fotocátodos híbridos orgánico/inorgánico productores de hidrógeno. Se ensayaron diferentes métodos de deposición de las películas, el polímero y el surfactante por separados. Los mejores resultados fueron obtenidos para la PEI, lo cual es único en su campo y fue publicado en el último artículo con un factor de impacto de 25,427 [11].

Aporte social

Se fundamenta en la formación de recursos humanos calificados en este campo de la ciencia en el país, en particular en el INSTEC, lo cual afianza su misión social y su reconocido prestigio. Se realizaron tres tesis de Diploma (3), una tesis de Maestría (1), una tesis de Doctorado (1) y seguidamente una estancia de post-doctorado (1). Es meritorio destacar también la contribución de las prestigiosas instituciones extranjeras colaboradoras en este trabajo.

Aporte económico

Aunque se trata de una investigación de carácter básico sí es posible resaltar el beneficio económico que implica una reducción considerable en las concentraciones de surfactante utilizadas: menos de 1,0 mmol L⁻¹, incluso menores que 0,2 mmol L⁻¹; en contraposición a los habituales 37 mmol L⁻¹. Adicionalmente, la formación espontánea de las películas le imparte un valor agregado a la investigación.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo sobre la caracterización química-física de las mezclas acuosas PEI:surfactante catiónico en el régimen diluido de concentraciones de surfactante, permiten conocer cómo transcurre la formación espontánea de las películas sólidas macroscópicas y mesoestructuradas en la interfase aire/solución. Seguidamente, se logró evaluar una propiedad del sistema con fines prácticos y resultados muy prometedores, razón por la cual los resultados anteriores se presentan en esta convocatoria 2016. El principal aporte del resultado es científico, avalado por la actualidad del problema enfrentado y la novedad de los resultados obtenidos. Todo lo anterior está acreditado por el nivel científico de las publicaciones alcanzadas y su impacto en la comunidad especializada correspondiente. A esto se une un evidente beneficio económico e impacto social alcanzado. Asimismo, las colaboraciones internacionales establecidas han contribuido al aumento del prestigio del INSTEC como institución de educación e investigación científica. Consideramos que el resultado constituye un referente nacional e internacional para estudios posteriores básicos o aplicados en el campo de los sistemas micelares auto-organizados en presencia de aditivos y con capacidad de recubrimiento, razón por la cual se propone a Premio Nacional de la Academia de Ciencias de Cuba por aporte científico.

REFERENCIAS:

1. S. Zhou, B. Chu "Assembled Materials: Polyelectrolyte-Surfactant Complexes" *Adv. Mater.* 12, 545 (2000).
2. L.L. Schramm, E.N. Stasiuk, D.G. Marangoni "Surfactants and their applications" *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C* 99, 3 (2003).
3. a) R.F. Bakeeva, D.B. Kudryavtsev, L.Y. Zakharova y col. "Micellar, liquid crystalline and polymer systems based on surfactant and polyethylene imine as nanoreactors for the transfer of phosphoryl group" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 367, 585 (2001). b) L.Y. Zakharova, F.G. Valeeva, D.B. Kudryavtsev y col. "Catalytic effect of multicomponent supramolecular systems in phosphoryl-group transfer reactions" *Kinet. Catal.* 44, 547 (2003).
4. K.J. Edler, A. Goldar, T. Brennan, S.J. Roser "Spontaneous free-standing nanostructured film growth in polyelectrolyte-surfactant systems" *Chem. Commun.* 1724 (2003).
5. a) B.M.D. O'Driscoll, E. Milsom, C. Fernandez-Martin, L. White, S.J. Roser, K.J. Edler "Thin films of polyethylenimine and alkyltrimethylammonium bromides at the air/water interface" *Macromolecules* 38, 8785 (2005). b) B.M.D. O'Driscoll, C. Fernandez-Martin, R.D. Wilson, S.J. Roser, K.J. Edler "Effect of Micelle Composition on the Formation of Surfactant-Templated Polymer Films" *J. Phys. Chem. B* 110, 5330 (2006).
6. H. Comas-Rojas, E. Aluicio-Sarduy, S. Rodríguez-Calvo, A. Pérez-Gramatges, S.J. Roser, K.J. Edler "Interactions and film formation in polyethylenimine-cetyltrimethylammonium bromide aqueous mixtures at low surfactant concentration" *Soft Matter* 3, 747 (2007).
7. H. Comas-Rojas, G. Fernández-Catá, K.J. Edler, S.J. Roser, A. Pérez-Gramatges "Multiple thin film formation from dilute mixtures of polyethylenimine (PEI) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)" *J. Colloid and Interface Sci.* 339, 495 (2009).

8. G. Fernández-Catá, A. Pérez-Gramatges, L.J. Alvarez, H. Comas-Rojas, C.M. Zicovich-Wilson "On the interaction between silica surfaces and surfactants. A 2D periodic B3LYP investigation" *J. Phys. Chem. C* 113, 13309 (2009).
9. G. Fernández-Catá, H. Comas-Rojas, A. Pérez-Gramatges, C.M. Zicovich-Wilson, L.J. Álvarez, C. Searle "Initial structure of cetyltrimethylammonium bromide micelles in aqueous solution from molecular dynamics simulations" *Soft Matter* 7, 8508 (2011).
10. H. Comas-Rojas, C. Enríquez-Victorero, S.J. Roser, K.J. Edler, A. Pérez-Gramatges "Self-assembly and phase behaviour of PEI: cationic surfactant aqueous mixtures forming mesostructured films at the air/solution interface" *Soft Matter* 9, 4003 (2013).
11. Hansel Comas Rojas, Sebastiano Bellani, Francesco Fumagalli, Gabriele Tullii, Silvia Leonardi, Matthew T. Mayer, Marcel Schreier, Michael Gratzel, Guglielmo Lanzani, Fabio Di Fonzo, Maria Rosa Antognazza "Polymer-based photocathodes with a solution-processable cuprous iodide anode layer and a polyethyleneimine protective coating" *Energy Environ. Sci.* (2016) DOI: 10.1039/c6ee01655c.