

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS  
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



Dissertação

**Título: Estudo computacional de soluções contendo  
surfactantes iônicos e sal**

**Karlisson Rodrigo de Almeida Sousa**

Pelotas, 2016



Karlisson Rodrigo de Almeida Sousa

**Estudo computacional de soluções contendo surfactantes iônicos  
e sal**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Alexandre Diehl

Coorientador: José Rafael Bordin

Pelotas, 2016



Karlisson Rodrigo de Almeida Sousa

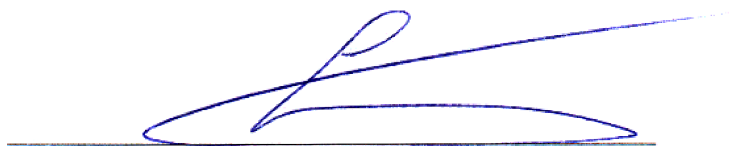
Título: Estudo computacional de soluções contendo surfactantes iônicos e sal

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 25 de Fevereiro de 2016

Banca examinadora:

Alexandre Diehl (Orientador)



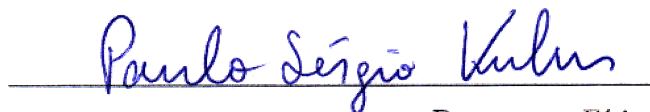
Doutor em Física  
Universidade Federal de Pelotas

Alexandre Pereira dos Santos



Doutor em Física  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Paulo Sérgio Kuhn



Doutor em Física  
Universidade Federal de Pelotas



*“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível”.*

CHARLES CHAPLIN.





*À minha mãe Ana Rute.*



## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Dr. Alexandre Diehl (UFPel) e coorientador Dr. José Rafael Bordin (Unipampa) por todo conhecimento compartilhado comigo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pelotas pela oportunidade de estudo e utilização de suas instalações.

Ao meu ex-professor da graduação e amigo Gabriel de Lima por todo apoio e incentivo a prosseguir nesse caminho.

Aos meus amigos conterrâneos e novos amigos conhecidos na UFPel que enfrentaram essa caminhada juntamente comigo.

Agradeço a minha família, em especial a minha mãe por ter me ensinado o significado da vida e ter acreditado na importância do estudo.

Também gostaria de agradecer a Fundação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pelo auxílio financeiro com a bolsa de estudos e auxílio financeiro nos congressos.

Obrigado a todos por fazerem parte dessa etapa tão importante da minha vida.



## RESUMO

SOUSA, Karlisson Rodrigo de Almeida, **Estudo computacional de soluções contendo surfactantes iônicos e sal** 2016, 110p. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

Neste trabalho realizamos simulação em Dinâmica de Langevin no estudo do processo de micelização em soluções contendo surfactantes iônicos e eletrólitos. Nossa metodologia de estudo envolve o uso de modelos do tipo *coarse grained*, onde as moléculas de água que constituem o solvente não são descritas e o efeito hidrofóbico é substituído por uma atração efetiva de curto alcance entre os monômeros localizados nas caudas de moléculas de surfactantes distintas. Esta atração efetiva no nosso modelo é representada por um potencial do tipo Lennard-Jones, com a intensidade do potencial descrita pelo parâmetro ajustável  $\varepsilon_H$ . Realizamos simulações extensivas com o pacote ESPResSo, software de distribuição livre e desenvolvido para o estudo de sistemas da matéria condensada mole, a fim de obter a concentração micelar crítica (CMC) de surfactantes catiônicos em função do parâmetro  $\varepsilon_H$ , em soluções com ou sem sal. Fizemos uma análise do efeito do comprimento das caudas carbônicas hidrofóbicas dos surfactantes na obtenção do CMC. Por fim, estudamos soluções compostas por surfactantes catiônicos e aniônicos, ou misturas cataniônicas, a fim de obter o comportamento do CMC. Nossos resultados foram comparados com estimativas experimentais e de simulação, apresentando uma boa concordância, com exceção das misturas cataniônicas. Embora qualitativamente similares, nossas estimativas apresentaram discordância quantitativa com os resultados experimentais disponíveis.

**Palavras-Chave:** Surfactantes. Eletrólitos. Misturas cataniônicas. Concentração micelar crítica.



## ABSTRACT

SOUSA, Karlisson Rodrigo de Almeida, **A computational study of solutions containing ionic surfactants and salt** 2016, 110p. Dissertation (Master Degree in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2016.

In this work we have performed Langevin Dynamics to study the micellization process in solutions containing ionic surfactants and electrolytes. Our methodology is based on a coarse grained approach, where the water molecules were not represented and the hydrophobic effect was mapped by a short-ranged effective attraction between the tail monomers that are located on different surfactant molecules. This effective attraction in our model is represented by a Lennard-Jones potential, with an intensity described by an adjustable parameter  $\varepsilon_H$ . We have performed extensive simulations using the ESPResSo software package, an open source software for simulations of soft-matter systems, in order to obtain the critical micellar concentration (CMC) of cationic surfactants in terms of the parameter  $\varepsilon_H$ , in solution with no salt and containing salts. We also analyzed the effect of the hydrophobic surfactant tail length on the CMC value. Finally, we have studied solutions containing cationic and anionic surfactants, or catanionic mixtures, in order to obtain the CMC behavior. Our results were compared with experimental and computational studies, showing a good agreement for most of the cases analyzed, with exception for catanionic mixtures. Although qualitatively similar, our results have shown quantitative disagreement with the available experimental estimates.

**Keywords:** Surfactants. Electrolytes. Catanionic mixtures. Critical micellar concentration.





## SUMÁRIO

Pág.

### LISTA DE FIGURAS

### LISTA DE CÓDIGOS FONTE

### LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

### LISTA DE SÍMBOLOS

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>27</b>
<b>2</b>	<b>SOLUÇÕES AQUOSAS COM SURFACTANTES</b>	<b>33</b>
2.1	A Polarizabilidade da Água	33
2.2	O Efeito Hidrofóbico de Moléculas Apolares	34
2.3	Moléculas Anfifílicas	35
2.3.1	Surfactante catiônico e aniônico	36
2.3.2	Propriedades das moléculas anfifílicas próximo ao CMC	38
<b>3</b>	<b>MODELO TEÓRICO</b>	<b>41</b>
3.1	Um Modelo para a Representação do Sistema	41
3.2	Interações Intermoleculares	43
3.2.1	Interações de longo alcance	43
3.2.2	Interações de curto alcance	44
3.3	Interações Intramoleculares	45
3.4	Potencial Efetivo para o Efeito Hidrofóbico	45
<b>4</b>	<b>MÉTODO DE SIMULAÇÃO</b>	<b>49</b>
4.1	Dinâmica Molecular	49
4.1.1	Integração das equações de movimento	49
4.1.2	Algoritmo típico em dinâmica molecular	50
4.2	Dinâmica de Langevin	52
4.3	Cálculo das Interações de Longo Alcance	53
4.3.1	Somas de Ewald	53
4.3.2	Método PPPM	56
<b>5</b>	<b>O PACOTE ESPResSo</b>	<b>57</b>

5.1	Características Gerais do Pacote . . . . .	57
5.2	Gerando um Script Básico . . . . .	58
5.3	Criando um Surfactante Iônico . . . . .	59
5.4	Inserindo os Contra-íons e Sal . . . . .	63
5.5	Definindo um Agregado Formado por Surfactantes . . . . .	63
<b>6</b>	<b>OBTENÇÃO DO CMC PARA SOLUÇÃO CATIÔNICA E ANIÔNICA</b>	<b>69</b>
6.1	Observação sobre as Energias do Sistema . . . . .	69
6.2	Surfactante Catiônico na Ausência de Sal . . . . .	71
6.2.1	Determinação do CMC para solução catiônica . . . . .	72
6.2.2	Observações sobre propriedades do sistema sem sal . . . . .	74
6.3	Surfactante Catiônico na Presença de Sal . . . . .	75
6.3.1	Determinação do CMC na presença de sal . . . . .	76
6.3.2	Observações sobre propriedades do sistema com sal . . . . .	78
6.4	Efeito do Comprimento da Cauda Hidrofóbica sobre o Valor do CMC . . . . .	79
<b>7</b>	<b>OBTENÇÃO DO CMC PARA MISTURA CATANIÔNICA</b>	<b>83</b>
7.1	Caracterização do Surfactante Catiônico CTAB . . . . .	83
7.2	Caracterização do Surfactante Aniônico SOS . . . . .	83
7.3	Obtenção do CMC da Mistura Cataniônica . . . . .	84
7.3.1	Energia de interação mista entre partículas diferentes . . . . .	85
7.3.2	Energia de interação mista modificada entre partículas diferentes . . . . .	89
<b>8</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>95</b>
<b>A</b>	<b>APÊNDICE A - UNIDADES REDUZIDAS</b>	<b>97</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>101</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Molécula de água formando um dipolo. O oxigênio atrai elétrons oriundos dos átomos de hidrogênio, resultando numa carga parcial $2\delta^-$ , enquanto os hidrogênios ficam com carga parcial $\delta^+$ . . . . .	34
2.2 Representação esquemática de uma molécula de água interagindo com outras quatro moléculas através de pontes de hidrogênio. . . . .	35
2.3 Representação esquemática dos tipos de surfactantes, diferenciados pela presença e tipo de carga elétrica da parte hidrofílica (“cabeça” da molécula). . . .	36
2.4 Representação esquemática das estruturas químicas de alguns surfactantes catiônicos. . . . .	37
2.5 Representação esquemática das estruturas químicas de alguns surfactantes aniônicos. . . . .	37
2.6 Representação esquemática do acréscimo da quantidade de surfactante em meio aquoso. . . . .	38
2.7 Representação esquemática de alguns tipos de estruturas estáveis que podem ser encontradas a altas concentrações de surfactante (após o CMC). . . . .	39
2.8 Dependência de algumas propriedades físicas com a concentração de surfactante iônico na região em torno do CMC. . . . .	39
3.1 Representação esquemática do modelo CG para alguns surfactantes iônicos, sobrepondo as suas respectivas representações atomísticas. . . . .	41
3.2 Modelos de representação da molécula de água. . . . .	42
3.3 Modelo CG de uma molécula de surfactante e seu contra-íon. . . . .	42
3.4 Comportamento qualitativo do potencial eletrostático. . . . .	43
3.5 Potencial de WCA e Lennard-Jones. . . . .	44
3.6 Combinação do potencial WCA e FENE para as estruturas poliméricas. . . . .	46
3.7 Interação hidrofóbica entre moléculas de surfactante. . . . .	46
3.8 Representação esquemática das interações entre os diversos monômeros constituintes do sistema. . . . .	47
4.1 Representação esquemática da grade temporal do algoritmo <i>velocity</i> Verlet. . . .	50
4.2 Fluxograma para MD usando integrador do tipo <i>velocity</i> -Verlet. . . . .	51
4.3 Representação do pbc, neste caso, de uma caixa bidimensional. . . . .	54
5.1 Identificação das partículas que definem as estruturas, usando o comando <i>type</i> do ESPResSo. . . . .	62

5.2	Configuração instantânea mostrando surfactantes livres e associados dentro da caixa de simulação. . . . .	64
5.3	Configuração instantânea exibindo 100 moléculas de surfactantes catiônicos (livres e associados) dentro da caixa de simulação. . . . .	66
6.1	Energia cinética média do sistema com surfactantes com 4, 5, 6 e 9 monômeros.	70
6.2	Variação da constante de atrito $\gamma$ (em termos de $s^{-1}$ ) para a equação usada na Dinâmica de Langevin. . . . .	70
6.3	Energia total média do sistema para diferentes concentrações do surfactante catiônico com 6 monômeros. . . . .	71
6.4	Concentração de surfactantes livres em função da concentração de surfactantes total. . . . .	72
6.5	Concentração de surfactante livre em função da concentração total de surfactante catiônico com 6 monômeros (DMIM), para diferentes valores do parâmetro hidrofóbico $\varepsilon_H$ , onde $\beta = 1/\kappa_B T$ . . . . .	73
6.6	Energia total média do sistema em função do tempo de simulação para diferentes valores de concentração para alguns valores de $\varepsilon_H$ . . . . .	75
6.7	Número de agregação máxima em função da concentração total de surfactante catiônico para algumas energias hidrofóbicas durante 80ns. . . . .	76
6.8	Concentração de surfactante livre em função da concentração total de surfactante catiônico na ausência e presença de diferentes concentrações de sal para o valor do parâmetro hidrofóbico $\beta\varepsilon_H = 1.13$ . . . . .	77
6.9	Valor do CMC em função da concentração total de sal adicionado no sistema.	78
6.10	Número de agregação máxima em função da concentração total de surfactante catiônico com 6 monômeros e $\beta\varepsilon_H = 1.13$ com a adição de algumas concentrações de sal. . . . .	78
6.11	Concentração de surfactantes livres em função da concentração total de surfactante catiônico, para diferentes tamanhos de cauda, todos com energia hidrofóbica $\beta\varepsilon_H = 1.13$ . . . . .	80
6.12	Valores do CMC em função do comprimento do surfactante catiônico. Todas as simulações foram feitas com energia hidrofóbica $\beta\varepsilon_H = 1.13$ . . . . .	80
6.13	Valores do CMC em função do tamanho da cauda de surfactante (comparação das nossas estimativas com os dados disponíveis na literatura). . . . .	81
7.1	Concentração de surfactante livre em função da concentração total de surfactante catiônico com $N_{\text{mon}} = 9$ , para diferentes valores do parâmetro hidrofóbico $\varepsilon_H$ . . . . .	84
7.2	Concentração de surfactante livre em função da concentração total de surfactante aniônico com $N_{\text{mon}} = 5$ , para diferentes valores do parâmetro hidrofóbico $\varepsilon_H$ . . . . .	85

7.3	Obtenção do CMC para várias razões de mistura de CTAB e SOS, obtida da concentração cataniônica livre em função da concentração cataniônica total. . . . .	86
7.4	Quantidade de moléculas livres em função do tempo de simulação pra várias razões de concentração CTAB/SOS. . . . .	87
7.5	Configurações instantâneas da simulação de uma mistura cataniônica com razão de mistura 64/36, $\beta\varepsilon_{11}$ (catiônico) = 1.5 , $\beta\varepsilon_{22}$ (aniônico) = 1.24 e $\beta\varepsilon_{12} = \beta\varepsilon_{LB} \approx 1.36$ . Simulação com concentração cataniônica total de $\rho_{total} = 150\text{mM}$ . . . . .	88
7.6	Número de agregação máxima em função do tempo para 150mM de solução cataniônica para algumas razões de mistura. . . . .	89
7.7	Valores de CMC para as razões CTAB/SOS, incluindo CTAB e SOS puros. . . . .	90
7.8	Concentração de solução cataniônica livre em função da sua concentração cataniônica total para razão de mistura 50/50. . . . .	91
7.9	Valores de CMC em função de $\delta_\varepsilon$ para a relação NLB de uma solução como razão de mistura 50/50. . . . .	91



## LISTA DE CÓDIGOS FONTE

	<u>Pág.</u>
5.1 Exemplo de script em linguagem tcl de programação para inserção de $N$ partículas em uma caixa de simulação com tamanho $\text{box}_x \times \text{box}_y \times \text{box}_z$ . Sua distribuição espacial é dada aleatoriamente através da biblioteca pré-compilada do ESPResSo <code>t_random</code> . . . . .	58
5.2 Exemplo de script em linguagem tcl de programação exibindo a implementação da interação repulsiva de curto alcance entre partículas (WCA) e interação eletrostática. . . . .	59
5.3 Resultado dos cálculos dos parâmetros usados no P <sup>3</sup> M feito pela biblioteca do ESPResSo. . . . .	60
5.4 Exemplo de script em linguagem tcl de programação exibindo a inserção de $N_{\text{mol}}$ moléculas e seus respectivos contra-íons ( $N_{\text{counter}}$ ). As barras <code>\</code> indicam que o comando continua na linha abaixo. . . . .	61
5.5 Exemplo de script em linguagem tcl de programação com a implementação das interações entre os monômeros de cauda de surfactantes diferentes. Todas as interações são caracterizadas pelo LJ com a profundidade do poço de potencial $\text{eps}_H$ , comprimento típico de LJ $\text{sig}_{\text{mon}}$ e raio de corte $\text{cut}_H$ . . . . .	62
5.6 Exemplo de script em linguagem tcl de programação para adição de sal com concentração $\text{salt\_conc}$ (mol/L), quantidade $n_{\text{salt}}$ cátions e $n_{\text{salt}}$ ânions. . . . .	63
5.7 Comando em linguagem tcl de programação usado na verificação da condição livre/agregada de moléculas. . . . .	65
5.8 Arquivo de saída contendo as ID's de todas as moléculas dentro da caixa de simulação. Os números entre chaves representam uma micela. . . . .	66
6.1 Exemplo de arquivo de saída contendo os dados de energias de um sistema contendo surfactante catiônico constituído de 6 monômeros. Na primeira coluna está o tempo de simulação (passos), na segunda coluna a energia total média do sistema, na terceira, a energia cinética média e na quarta coluna, a energia eletrostática média. . . . .	69





## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CG	–	<i>Coarsed Grained</i>
CMC	–	<i>Critical Micellar Concentration</i>
CTAB	–	<i>Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide</i>
DMIM	–	<i>1-Decyl-3-Methylimidazolium chloride</i>
DNA	–	<i>DeoxyriboNucleic Acid</i>
DPD	–	<i>Dissipative Particle Dynamics</i>
DTAB	–	<i>Dodecyl Trimethyl Ammonium Bromide</i>
ESPResSo	–	<i>Extensible Simulation Package for Research on Soft-Matter</i>
FENE	–	<i>Finitely Extensible Nonlinear Elastic</i>
FFT	–	<i>Fast Fourier Transformation</i>
Fortran	–	<i>IBM Mathematical Formula Translation System</i>
IBM	–	<i>International Business Machines</i>
KCl	–	Cloreto de potássio
KBr	–	Brometo de potássio
KNO <sub>3</sub>	–	Nitrato de potássio
KI	–	Iodeto de potássio
LJ	–	Potencial de Lennard-Jones
LB	–	Relação de Lorentz-Berthelot
MD	–	<i>Molecular Dynamic</i>
MMM	–	<i>( Mean   Messy   My   soMe   ... ) M body Method</i>
NLB	–	Relação de Non-Lorentz-Berthelot
P <sup>3</sup> M	–	<i>Particle-Particle / Particle-Mesh</i>
pbc	–	<i>Periodic boundary condition</i>
S6S	–	<i>Sodium Hexyl Sulfate</i>
S9S	–	<i>Sodium Nonil Sulfate</i>
SDS	–	<i>Sodium Dodecyl Sulfate</i>
SOS	–	<i>Sodium Octyl Sulfate</i>
TCL	–	<i>Tool Command Language</i>
TTAB	–	<i>Tetradecyl Trimethyl Ammonium Bromide</i>
UFPel	–	Universidade Federal de Pelotas
Unipampa	–	Universidade Federal do Pampa
VMD	–	<i>Visual Molecular Dymanics</i>
WCA	–	Potencial de Weeks-Chandler-Andersen



## LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{\AA}$	– medida de comprimento em termos de $10^{-10}$ m
$\alpha$	– parâmetro relacionado com a largura da distribuição gaussiana ou parâmetro de Ewald
$\beta$	– energia térmica do sistema, dada por $1/\kappa_B T$
$\delta_\varepsilon$	– parâmetro de ajuste na relação de non-Lorentz-Berthelot para energia mista
$\gamma$	– coeficiente de atrito na Dinâmica de Langevin
$\kappa_B$	– constante de Boltzmann
$\rho$	– concentração do soluto
$\sigma$	– diâmetro característico do potencial Lennard-Jones
$\varepsilon$	– energia típica de Lennard-Jones
$\varepsilon_H$	– energia de interação hidrofóbica
$\varepsilon_{11}$	– energia de interação hidrofóbica do tipo <i>catiônico-catiônico</i>
$\varepsilon_{22}$	– energia de interação hidrofóbica do tipo <i>aniônico-aniônico</i>
$\varepsilon_{12}$	– energia de interação hidrofóbica do tipo <i>catiônico-aniônico</i> (Lorentz-Berthelot)
$E$	– energia total
$e$	– carga elementar
$\mathbf{F}_i$	– força resultante sobre a partícula $i$
$K$	– constante elástica do potencial FENE
$L$	– tamanho da caixa de simulação
$l_B$	– comprimento de Bjerrum
$M$	– número de agregação de moléculas
$m_i$	– massa da partícula $i$
$N$	– quantidade de partículas
$N_{\text{mol}}$	– quantidade de moléculas
$N_{\text{mon}}$	– quantidade de monômeros em cada molécula
$N_{\text{cauda}}$	– quantidade de monômeros na cauda do surfactante
$n$	– quantidade de carbonos na cauda hidrofóbica
$q_i$	– carga elétrica da partícula $i$
$\mathbf{r}_{ij}$	– distância entre um par de partículas
$T$	– temperatura
$U_i$	– potencial sobre a partícula $i$
$\mathbf{W}_i(t)$	– força aleatória sobre a partícula $i$ no tempo $t$



## 1 INTRODUÇÃO

O estudo de soluções contendo diferentes espécies químicas, tais como polímeros, colóides, eletrólitos, dentre outros, tem recebido atenção considerável nas últimas décadas. Tanto é verdade que estas soluções foram incluídas em uma designação específica cunhada para estes tipos de sistemas: sistemas complexos. O sistema é dito complexo não porque é difícil de ser estudado, mas sim porque a mistura de diferentes espécies químicas exige a combinação de diversas abordagens, específicas para cada espécie envolvida. Esta combinação torna, muitas vezes, a descrição microscópica precisa destes sistemas impossível. Ainda assim, diferentes modelos/métodos têm sido utilizados para o estudo destes sistemas. Um destes é aquele que utiliza simulações computacionais, como é o caso deste trabalho.

O sistema complexo que estamos particularmente interessados é constituído de uma solução que contém moléculas de surfactantes e eletrólitos (ou sais). Os surfactantes, também chamados de detergentes ou agentes ativos de superfície, são cadeias poliméricas formadas por uma cabeça polar hidrofílica e por uma cauda carbônica hidrofóbica, características que definem as suas propriedades e, por consequência, a sua vasta gama de aplicações, tais como as que serão apresentadas na sequência.

Do ponto de vista da aplicação biomédica, agregados formados por diferentes tipos de surfactantes, em geral chamados de micelas, têm sido usados como agentes de liberação de fármacos no tratamento de tumores, uma vez que a penetração desses fármacos em tumores têm sido um grande desafio no tratamento do câncer. Com o uso de peptídeos depositados na superfície de micelas contendo em seu interior doxorubicina<sup>1</sup>, Liang *et al.* [1] conseguiram aumentar a absorção e penetração desses fármacos em tumores *in vivo*. Zabner [2] obteve resultados bastantes promissores na transferência de genes mediadas por lipídeos catiônicos em terapias genéticas para o câncer e fibrose cística.

Na indústria química encontramos surfactantes na produção ou mesmo nas tentativas de desenvolver proteases novas e melhoradas para serem usadas em detergentes [3, 4], tintas solúveis em água, onde o tipo de surfactante usado para estabilizar as partículas do substrato tem um efeito na aderência da tinta, além de fornecer boas propriedades relacionadas à corrosão e bolhas [5]. Holmberg *et al.* [6] inclusive apontam a vantagem do uso de surfactantes polimerizáveis como emulsificantes em revestimentos a base de água.

Na indústria alimentícia são usados como emulsificantes ou emulgentes nos processos que envolvem matérias primas. Surfactantes são capazes de estabilizar emulsões, definidas como misturas de dois ou mais líquidos imiscíveis, tais como o leite e a maionese [7–9], os

---

<sup>1</sup>Medicamento indicado para tratamento de vários tipos de cânceres.

tornando importantes na definição da consistência e textura desses produtos.

Os surfactantes têm a capacidade de alterar a tensão superficial quando adsorvidos a uma interface, o que os tornam excelentes agentes biodegradáveis. Na contaminação do solo por derramamento de petróleo utiliza-se surfactantes na chamada biorremediação [10–12], onde compostos de origem microbiana, como os biosurfactantes [13,14], aumentam a efetividade de remediação e amenizam os problemas causados pelo derramamento, pois aceleram a degradação desses óleos por microrganismos. Como exemplo, através da tecnologia de recuperação terciária de petróleo [13], os surfactantes produzidos por estes microrganismos reduzem a tensão superficial óleo-rocha, facilitando a sua locomoção através dos poros da rocha.

Na agricultura, com a necessidade de aplicação de pesticidas e herbicidas, geralmente hidrofóbicos, torna-se imprescindível o uso de surfactantes como emulsificantes para dispersá-los em soluções aquosas [14,15], levando a um aumento significativo da eficiência desses produtos.

O caráter hidrofóbico/hidrofílico dos surfactantes, bem como a presença de cargas elétricas em alguns deles, determina como estas moléculas irão se estruturar a medida que a sua concentração for aumentada. Enquanto que para baixas concentrações as moléculas de surfactantes permanecem isoladas uma das outras, para uma dada concentração de surfactante as moléculas tendem a formar agregados, constituídos exclusivamente por surfactantes. Estes agregados são chamados de micelas e a concentração para a qual são formados é chamada de concentração micelar crítica (CMC)<sup>2</sup>.

Do ponto de vista experimental a determinação do CMC não é simples. De forma geral, a medida que a concentração do surfactante se aproxima do valor do CMC as propriedades da solução mudam drasticamente. A tensão superficial, por exemplo, decai com o aumento da concentração de surfactante abaixo do CMC, tornando-se aproximadamente constante acima do CMC. Já a pressão osmótica, cresce com o aumento da concentração abaixo do CMC, tornando-se também constante acima do CMC [16] (Figura 2.8). Assim, a obtenção precisa do CMC depende fortemente da técnica experimental usada, podendo variar para diferentes realizações experimentais.

Experimentos em soluções aquosas contendo moléculas de surfactantes catiônicos e aniônicos, em geral conhecidas como misturas cataniônicas, com cadeias de DNA<sup>3</sup> (um tipo de polieletrólito) têm mostrado um comportamento muito rico [17–20]. Para uma

---

<sup>2</sup>CMC, sigla da expressão em inglês, *Critical Micellar Concentration*.

<sup>3</sup>DNA, do inglês *DeoxyriboNucleic Acid*.

solução contendo o surfactante catiônico brometo de cetil trimetil amônio (CTAB)<sup>4</sup> e o surfactante aniônico octil sulfato de sódio (SOS)<sup>5</sup>, por exemplo, a dinâmica da conformação das moléculas de DNA foi estudada por Mel'nikov *et al.* [17], onde complexos formados por DNA e CTAB, isto é, DNA-CTAB foram observados. Para uma mistura rica em SOS, os experimentos mostraram uma transição reversa para uma dada concentração, isto é, as moléculas de surfactante catiônico são removidas dos complexos DNA-CTAB, sendo levadas para a solução a fim de formarem micelas mistas, ou seja, formadas por moléculas de surfactantes catiônicos e aniônicos. Como resultado, os complexos DNA-CTAB globulares coexistem com cadeias de DNA estendidas. Aumentando ainda mais a concentração de surfactante SOS, observou-se o desaparecimento dos complexos globulares, uma vez que apenas cadeias de DNA estendidas foram encontradas na solução. Como as micelas mistas (CTAB-SOS) têm carga elétrica negativa, repelem fortemente as cadeias de DNA. Por outro lado, para uma mistura rica em CTAB, observou-se a compactação do DNA, de uma configuração estendida para uma forma globular compacta nos complexos DNA-CTAB. Neste caso as micelas mistas compostas por CTAB e SOS têm carga positiva, tal que o DNA é adsorvido na superfície destas micelas. Dias *et al.* [18] analisaram também a conformação do DNA na presença de misturas cataniônicas, a fim de entender o efeito do tamanho das cadeias carbônicas hidrofóbicas na descompactação das moléculas de DNA. Usando SOS e dodecil sulfato de sódio (SDS)<sup>6</sup> como os surfactantes aniônicos, numa solução contendo DNA e surfactante catiônico brometo de dodecil trimetil amônio (DTAB)<sup>7</sup>, eles encontraram que o SDS é mais efetivo do que o SOS na extensão do DNA, já que o SDS é mais hidrofóbico (possui cauda carbônica maior) do que o SOS. Ainda, usando CTAB, DTAB e brometo de tetra decil trimetil amônio (TTAB)<sup>8</sup> como os surfactantes catiônicos, observaram que a quantidade de surfactante SDS necessária para estender o DNA é independente do tamanho da cadeia carbônica do surfactante catiônico usado.

Ao mesmo tempo, a formação micelar observada em soluções contendo surfactantes catiônicos e aniônicos é fortemente influenciada pela presença dos íons de sal na solução [21–24]. Esta influência pode ser percebida em diversos sistemas, tão distintos como soluções coloidais [25], cristais líquidos [26], líquidos iônicos [27–30], dentre outros, na forma como ânions e cátions do sal afetam a estabilidade da solução. Este efeito é conhecido como especificidade iônica, estudado inicialmente por Hofmeister em 1888 [31], cujo trabalho ficou conhecido na literatura como série liotrópica ou série de Hofmeister,

---

<sup>4</sup>CTAB - *Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide*.

<sup>5</sup>SOS - *Sodium Octyl Sulfate*.

<sup>6</sup>SDS - *Sodium Dodecyl Sulfate*.

<sup>7</sup>DTAB - *Dodecyl Trimethyl Ammonium Bromide*.

<sup>8</sup>TTAB - *Tetradecyl Trimethyl Ammonium Bromide*.

pois ordena os íons pela sua capacidade de precipitar proteínas [24,25,32–34]. Nesta série, os íons são classificados como cosmotrópicos, definidos como aqueles que aumentam a estruturação das moléculas de água ao seu redor, e caotrópicos, aqueles que diminuem a estruturação de água na sua vizinhança. Como consequência, quando próximos à uma superfície hidrofóbica, os íons cosmotrópicos são fortemente repelidos, uma vez que permanecem hidratados. Por outro lado, íons caotrópicos são adsorvidos à superfície, pois têm a capacidade de polarizar a suas nuvens eletrônicas e, como consequência, ganharem energia cavitacional hidrofóbica [35].

Do ponto de vista teórico, a determinação do CMC não é tarefa igualmente simples. Se as características dos surfactantes, especialmente o caráter hidrofóbico/hidrofílico das porções que definem a molécula, ampliam o espectro de aplicação, a presença de interações microscópicas altamente complexas, dominadas principalmente por efeitos eletrostáticos, hidrofóbicos e de volume excluído, tornam a descrição molecular exata das diferentes estruturas formadas na solução uma tarefa formidável [21, 22, 36–40]. A quantidade de aspectos que devem ser levados em consideração para construir um modelo microscópico confiável é muito grande. De fato, uma abordagem estatística tradicional implicaria na construção da função de partição do sistema, o que exigiria do modelo o conhecimento de como todas as interações microscópicas atuam na determinação das estruturas micelares presentes na solução, o que em geral temos apenas de forma aproximada.

Uma alternativa seria o uso de modelos computacionais. Numa abordagem típica, por exemplo, poderíamos usar a abordagem com todos os átomos da solução, inclusive àqueles das moléculas de água [41], usando os campos de força disponíveis na literatura [42]. Esta abordagem é conhecida como método *all atoms*. O custo de cálculo nestes casos costuma ser grande, uma vez que a modelagem das moléculas de água ocupa grande parte do tempo exigido.

A fim de reduzir o custo computacional poderíamos, por exemplo, usar o método *coarse grained*<sup>9</sup> (CG). Neste método de representação, simplificamos a complexidade das estruturas químicas representadas, reduzindo o número de graus de liberdade do sistema [43–51]. Com isso, o tempo simulado pode ser acrescentado em algumas ordens de grandeza, quando comparado com o método *all atoms*. No método CG os detalhes microscópicos das interações envolvidas são descritos através de potenciais efetivos e, em geral, as moléculas de água são omitidas. Recentemente, usando simulação de Monte Carlo na rede, dos Santos *et al.* [51] calcularam o valor do CMC para vários surfactantes, considerando a especificidade iônica dos ânions advindos dos diferentes tipos de sais presentes

---

<sup>9</sup>CG, do inglês *coarse grained*. Manteremos a nomenclatura original em inglês em função da ausência de uma tradução livre precisa.



na solução, com boa concordância com resultados experimentais [34]. A vantagem neste caso é a redução considerável do tempo de computação, uma vez que nestas aproximações somente o comportamento do soluto é modelado.

Inspirados nas simulações que utilizam modelos *coarse grained*, neste trabalho estudamos soluções contendo surfactantes iônicos, do tipo catiônico e aniônico, com e sem a presença de sal monovalente, a fim de determinar o valor do CMC para cada surfactante estudado. É de nosso interesse também fazer a mesma análise em misturas cataniônicas e verificar os complexos formados. Para tanto, utilizamos a abordagem de simulação em Dinâmica Molecular (MD)<sup>10</sup>, através do pacote de simulação ESPResSo<sup>11</sup> [52–55] (ver Seção 5), desenvolvido pelo grupo do Prof. Christian Holm do Institute for Computational Physics, Universidade de Stuttgart, Alemanha. Também é de nosso interesse caracterizar a estrutura das micelas formadas, não só com relação ao número de moléculas de surfactante envolvidas na formação das micelas (também chamado de número de agregação), como também tamanhos médios, carga líquida, etc.

O texto desta dissertação está dividido da seguinte forma. No Capítulo 2 fazemos uma abordagem qualitativa do objeto de estudo desta pesquisa, os surfactantes. No Capítulo 3 apresentamos o modelo teórico bem como da forma como nosso modelo *coarse grained* descreve a interação hidrofóbica presente em soluções contendo surfactantes. No Capítulo 4 apresentamos a técnica usada para simular o sistema desejado. No Capítulo 5 apresentamos a metodologia computacional utilizada, a partir da apresentação das características básicas do pacote ESPResSo. Nos capítulos 6 e 7 apresentamos os resultados obtidos. Finalmente, no Capítulo 8 apresentamos nossas conclusões.

---

<sup>10</sup>MD - *Molecular Dynamics*.

<sup>11</sup>Acrônimo derivado da expressão em inglês, *Extensible Simulation Package for Research on Soft-matter*.



## 2 SOLUÇÕES AQUOSAS COM SURFACTANTES

Neste capítulo, apresentamos um panorama geral do nosso objeto de estudo, os surfactantes iônicos. Nossa intenção não é dar uma descrição físico-química precisa. Ao invés disso, daremos uma breve descrição de como as moléculas de água, em geral, presentes na solução, determinam o efeito hidrofóbico e como este está relacionado com a chamada concentração micelar crítica, propriedade que estamos interessados em descrever.

### 2.1 A Polarizabilidade da Água

A tendência de um átomo atrair elétrons em uma ligação química é denominada *eletronegatividade*. Átomos iguais possuem mesma eletronegatividade, enquanto átomos diferentes não necessariamente possuem a mesma. Por exemplo, o oxigênio e o nitrogênio, que são muito mais eletronegativos do que o carbono e o hidrogênio.

Elemento	Eletronegatividade [eV]
Oxigênio	3.5
Nitrogênio	3.0
Carbono	2.5
Hidrogênio	2.1

Tabela 2.1 - Eletronegatividade de alguns elementos, determinados experimentalmente por Linus Pauling [56].

Na Tabela 2.1 é apresentada a eletronegatividade de alguns elementos. Os valores dessa propriedade são devidos, basicamente, ao tamanho do seu raio atômico, uma vez que um átomo com número atômico grande possui mais camadas eletrônicas e, conseqüentemente, um raio atômico maior. Assim, o núcleo ficará mais distante da camada de valência, o que resultará numa diminuição na atração entre os prótons e os elétrons dessa camada.

A molécula de água possui distribuição de carga assimétrica, pois o átomo de oxigênio, por ser mais eletronegativo do que o átomo de hidrogênio, atrai elétrons para o seu núcleo, ganhando uma carga parcial  $\delta^-$  devida a cada H, isto é,  $2\delta^-$ . Como os hidrogênios perdem uma carga parcial, cada um fica com  $\delta^+$ . Conseqüentemente, isso torna uma extremidade da molécula positiva e a outra negativa, o que em geral denominamos como *dipolo*, mostrado na Figura 2.1.

O hidrogênio de uma molécula de água possui carga parcial  $\delta^+$  que pode associar-se com o oxigênio de outra molécula de água, criando uma ligação temporária H-O, permitindo assim a ligação de uma molécula de água com outras quatro através dessas ligações tem-

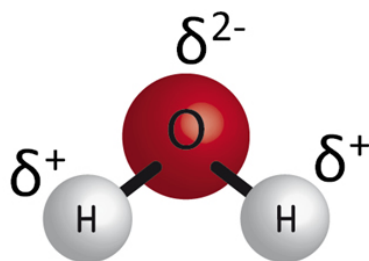


Figura 2.1 - Molécula de água formando um dipolo. O oxigênio atrai elétrons oriundos dos átomos de hidrogênio, resultando numa carga parcial  $2\delta^-$ , enquanto os hidrogênios ficam com carga parcial  $\delta^+$ .

Fonte: retirada da referência [57].

porárias H-O de moléculas diferentes. Este tipo de interação é conhecida como *pontes de hidrogênio*. Essas características fazem com que a água seja um fluido altamente interagir entre si.

## 2.2 O Efeito Hidrofóbico de Moléculas Apolares

As atrações eletrostáticas envolvidas entre cargas opostas, do tipo *dipolo-dipolo* ou *ion-dipolo*, tornam a água um ótimo solvente. Essas interações acontecem em solubilização de compostos iônicos e polares conhecidos como *hidrofílicos*<sup>1</sup>. Não ocorrem, por outro lado, quando se trata de compostos apolares como os hidrocarbonetos, que são compostos constituídos por carbono e hidrogênio. Como visto na Tabela 2.1, esses hidrocarbonetos possuem baixa eletronegatividade relativa quando comparados com a ligação covalente O-H da água, o que resulta na baixa competitividade por elétrons na ligação covalente C-H dos hidrocarbonetos. Conseqüentemente, não permitem interações através de pontes de hidrogênios e nem formam dipolos como as moléculas de água. Entretanto, é termodinamicamente menos favorável a uma molécula de água associar-se com uma molécula apolar do que com outras moléculas de água, já que elas não interagem através de pontes de hidrogênio, exemplificadas na Figura 2.2.

Este comportamento resulta na não-dissolução das moléculas apolares em água, que são conhecidas como *hidrofóbicas*<sup>2</sup>. Por outro lado, a ligação entre moléculas apolares, referenciadas na literatura como *interações hidrofóbicas*, geralmente são fracas por dependerem apenas de interações do tipo *van der Waals*, produzidos por dipolos temporários criados por agrupamentos de elétrons em uma determinada parte da molécula. Esse dipolo temporário pode originar outro dipolo temporário em moléculas próximas, da mesma forma

<sup>1</sup>Termo de origem grega que significa “amantes da água”.

<sup>2</sup>Termo de origem grega que significa “que tem horror a água”.

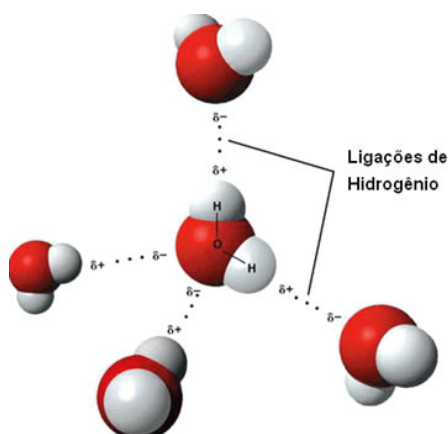


Figura 2.2 - Representação esquemática de uma molécula de água interagindo com outras quatro moléculas através de pontes de hidrogênio.

Fonte: retirada da referência [58].

que dipolos permanentes como os da água, favorecendo a interação *apolar-apolar*.

O efeito hidrofóbico é, então, descrito por uma tendência de as moléculas apolares associarem-se umas com as outras dentro da solução aquosa, maior que em outros solventes menos polares. Isto deve-se ao fato de que as moléculas de água interagem fortemente entre si, pressionando as moléculas apolares a ficarem mais próximas e interagirem através de interações do tipo *van der Waals* mais fortemente.

### 2.3 Moléculas Anfífilas

Na natureza existem grande variedade de moléculas anfífilas<sup>3</sup>, isto é, moléculas constituídas por ambas as partes hidrofílica e hidrofóbica. Dentre estas, destacamos os surfactantes, moléculas que têm como característica principal (mas não obrigatória, como nos surfactantes não iônicos apresentados a seguir) o comportamento anfílico, que depende essencialmente da sua natureza química ou das características do grupo que constitui a cabeça da molécula. Sua parte hidrofóbica é constituída por um ou mais hidrocarbonetos na cauda da molécula, enquanto que a sua cabeça hidrofílica pode ou não estar eletricamente carregada.

Os surfactantes que possuem a cabeça carregada positivamente são denominados *surfactantes catiônicos*, enquanto que aqueles que têm a cabeça carregada negativamente são referidos na literatura como *surfactantes aniônicos*. Além destes, existem ainda os *surfactantes anfóteros*, formados por uma cabeça polar que contém uma parte carregada com

<sup>3</sup>Também conhecidas como anfipáticas.

carga positiva e outra negativa. Estes três tipos formam o grupo de *surfactantes iônicos*, objeto de estudo deste trabalho.

No grupo dos *surfactantes não iônicos* as cabeças são apolares, ou seja, não carregadas eletricamente, de forma que possuem uma reação neutra em solução aquosa e não se ionizam. Podemos destacar alguns destes surfactantes como as *amidas de ácidos graxos* e *álcoois graxos etoxilados*, ambos usados em confecções cosméticas, e os *nonilfenóis etoxilados* que são muito utilizados na fabricação de detergentes, desinfetantes e limpadores em geral. Na Figura 2.3 representamos esquematicamente os diferentes tipos de surfactantes, quanto ao tipo de cabeça hidrofílica existente.

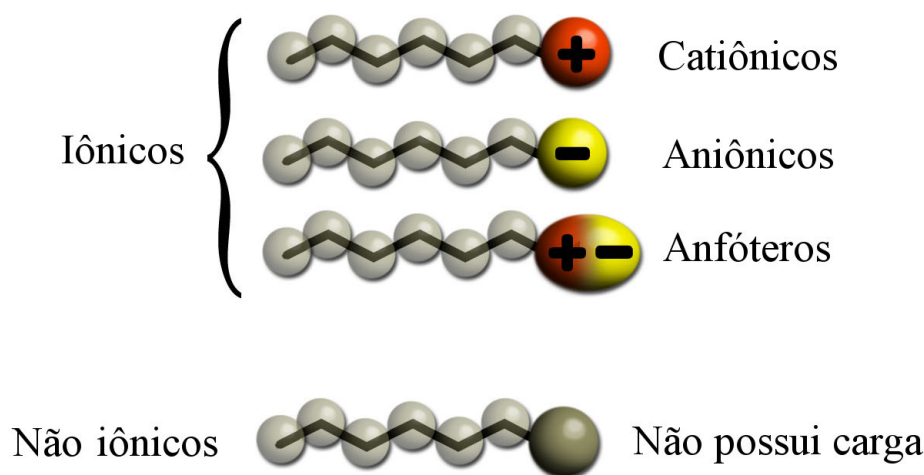


Figura 2.3 - Representação esquemática dos tipos de surfactantes, diferenciados pela presença e tipo de carga elétrica da parte hidrofílica ("cabeça" da molécula). É comum encontrar essas moléculas representadas por um círculo indicando a sua cabeça e uma linha em zig-zag indicando a sua cauda carbônica. Aqui os monômeros cinza representam o conjunto formado por hidrocarbonetos  $((\text{CH}_2)_n\text{CH}_3)$ , ou seja, a cauda carbônica hidrofóbica da molécula, onde  $n$  depende do tamanho do surfactante referido.

Combinando, então, as interações hidrofóbicas das caudas apolares com a preferência de interação *água-água* ou *água-cabeça hidrofílica*, os surfactantes tendem a formar aglomerados de moléculas, dependendo fortemente das suas características (tipo e tamanho) e concentrações. A concentração de surfactante a partir de qual são observados estes aglomerados, também chamados de micelas, define a chamada concentração micelar crítica.

### 2.3.1 Surfactante catiônico e aniônico

Alguns surfactantes, quando imersos em meio aquoso, liberam do grupo que forma a cabeça um íon na solução, ficando com a mesma ionizada. A carga desse íon liberado

(também conhecido como contra-íon) é sempre oposta à da cabeça. Quando o mesmo libera um ânion, fica com a cabeça carregada positivamente, sendo chamado de surfactante catiônico. Podemos citar aqui alguns exemplos, tais como o cloreto de 1-decil-3-metil-1H-imidazólio (DMIM -  $C_{14}H_{27}ClN_2$ ), brometo de dodecil trimetil amônio (DTAB -  $C_{15}H_{34}BrN$ ), brometo de cetil trimetil amônio (CTAB -  $C_{19}H_{42}BrN$ ) e o brometo de tetradecil trimetil amônio (TTAB -  $C_{17}H_{38}BrN$ ), apresentados nas suas estruturas químicas na Figura 2.4.

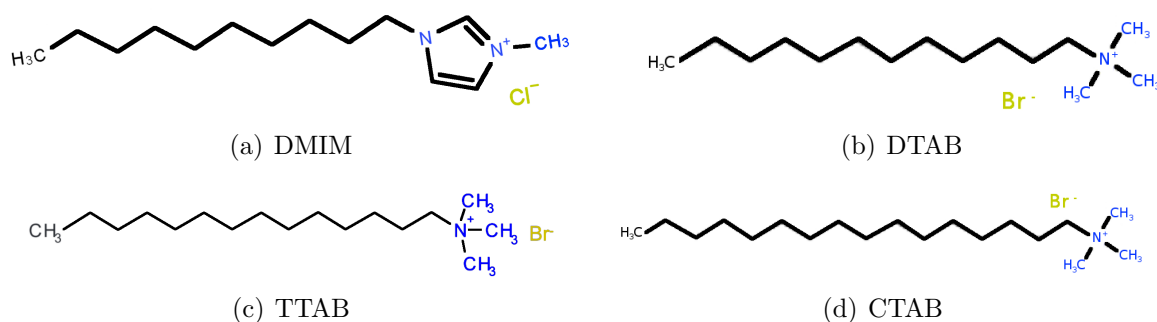


Figura 2.4 - Representação esquemática das estruturas químicas de alguns surfactantes catiônicos.

Fonte: adaptadas da referência [59].

Quando o surfactante libera na solução um cátion, é chamado de surfactante aniônico. Temos como exemplos o hexil sulfato de sódio (S6S -  $C_6H_{13}NaO_4S$ ), o octil sulfato de sódio (SOS -  $C_8H_{17}NaO_4S$ ), nonil sulfato de sódio (S9S -  $C_9H_{19}NaO_4S$ ) e o dodecil sulfato de sódio (SDS -  $C_{12}H_{25}NaO_4S$ ), apresentados na Figura 2.5.

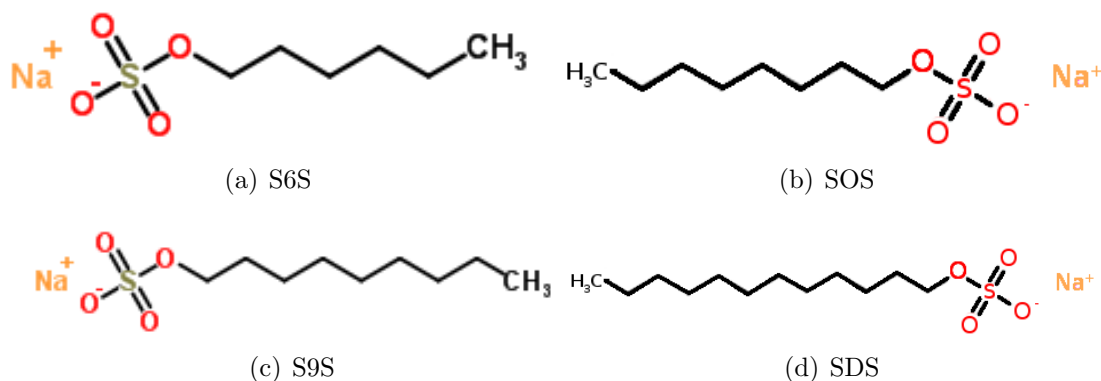


Figura 2.5 - Representação esquemática das estruturas químicas de alguns surfactantes aniônicos.

Fonte: adaptadas da referência [59].

### 2.3.2 Propriedades das moléculas anfílicas próximo ao CMC

As moléculas de surfactante, após saturar uma determinada quantidade de moléculas na interface água/ar, imergem para dentro da solução. Quando a solução atinge uma concentração crítica, ou CMC, formam-se aglomerados devido a sua hidrofobicidade. Com isto, os grupos de átomos que constituem a cabeça polar ficam em contato com a água, enquanto que os hidrocarbonetos (apolares) ficam isolados do contato com a água, como se estivessem dentro de uma esfera (Figura 2.6), interagindo apenas com outros hidrocarbonetos através das interações fracas do tipo *van der Waals*.

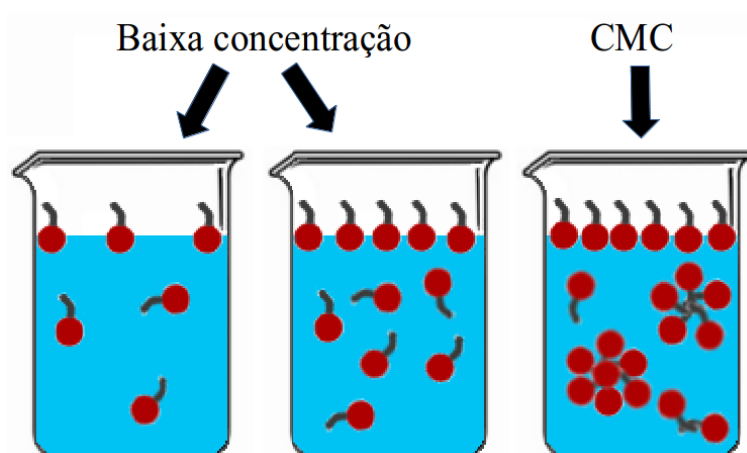


Figura 2.6 - Representação esquemática do acréscimo da quantidade de surfactante em meio aquoso. Para baixas concentrações as moléculas distribuem-se na interface água/ar até preenchê-la e no meio da solução. A partir do CMC essas moléculas excedentes precipitam-se e começam a aglomerar-se formando determinadas estruturas estáveis.

Dependendo do tipo de surfactante envolvido na solução, a diversidade de formas, cargas e tamanhos das micelas produzidas é grande. Por exemplo, podemos observar a formação de micelas esféricas, com a parte interna das esferas preenchida com as caudas hidrofóbicas das moléculas de surfactante, enquanto que a superfície da esfera pode ser carregada, como no caso dos surfactantes iônicos. Estas micelas são chamadas de micelas aquosas [60] ou micelas diretas [61], típicas em soluções aquosas. Temos ainda as chamadas micelas inversas [60, 61], típicas em soluções contendo solventes não polares, onde as cabeças polares ficam no centro do agregado, enquanto que as caudas ficam em contato com o solvente não polar. Note que neste caso, as cargas das cabeças, geralmente de mesmo sinal, têm que ficar próximas uma das outras. Isto é permitido quando dentro dos aglomerados são encontradas moléculas de água que permitem a interação *dipolo-dipolo* e entre pontes de hidrogênio com a cabeça polar do surfactante.



Para o grupo de surfactantes iônicos, logo acima do CMC a maior parte das micelas são esféricas. Entretanto, a medida que aumentamos a concentração de surfactante, diferentes estruturas de micelas são formadas, como por exemplo, micelas cilíndricas, lamelares, em bicamadas, bicontínuas e vesículas, dentre outras. Na Figura 2.7 apresentamos algumas estruturas estáveis que podem ser encontradas.

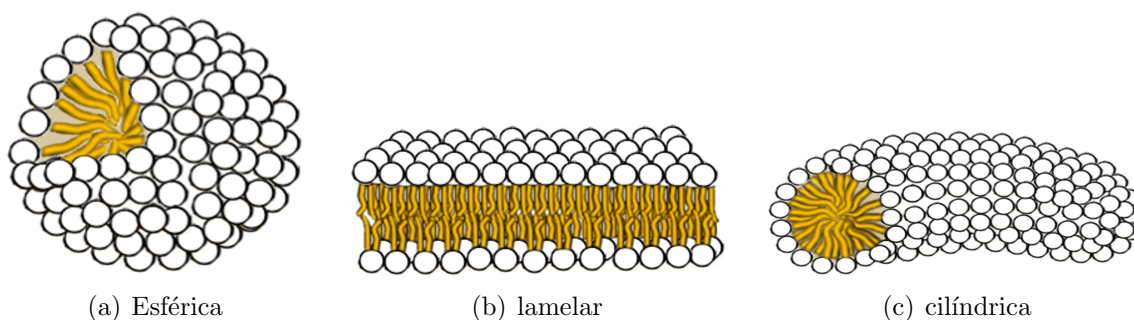


Figura 2.7 - Representação esquemática de alguns tipos de estruturas estáveis que podem ser encontradas a altas concentrações de surfactante (após o CMC).

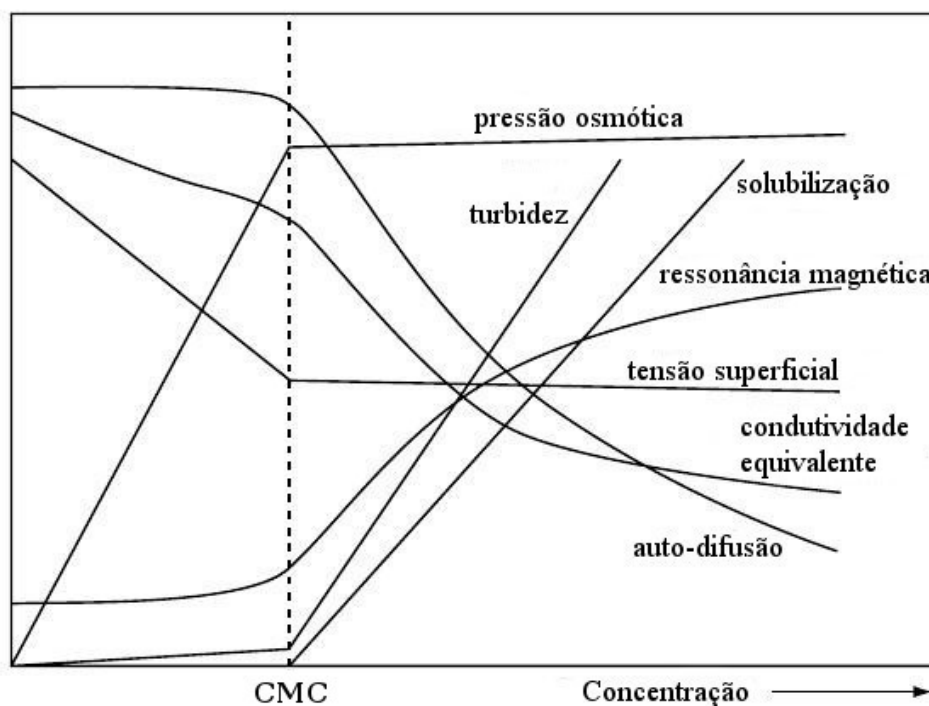


Figura 2.8 - Dependência de algumas propriedades físicas com a concentração de surfactante iônico na região em torno do CMC.

Fonte: adaptada da referência [16, p. 42].

Na Figura 2.8 apresentamos de forma qualitativa o comportamento de algumas propriedades físicas de soluções contendo surfactantes iônicos em torno do CMC. Podemos ver que várias propriedades da solução mudam drasticamente ao se aproximar da região do CMC. A pressão osmótica e a tensão superficial após atingir a região do CMC tornam-se aproximadamente constantes, sendo que a primeira cresce e a segunda decresce abaixo do CMC. Vale ressaltar que o CMC depende de vários fatores, como o tipo da molécula (iônico ou não-iônico), o tamanho ou estrutura química, temperatura e presença de co-solutos, como os eletrólitos. Geralmente, surfactantes não iônicos possuem valores de CMC mais baixos do que os iônicos, devido a não-repulsão das cabeças, que neste caso não são carregadas eletrostaticamente. Com o acréscimo da temperatura, baixos valores de CMC são encontrados, bem como a presença de co-soluto como o sal, decresce rapidamente o valor do CMC em até uma ordem de grandeza.

Entretanto, experimentalmente, a determinação do CMC não é trivial, pois depende da técnica e propriedade medida. Por exemplo, Jungnickel *et al.* [28] encontraram o CMC do surfactante DMIM medindo a tensão superficial, como sendo 53.8mM. Através da medida de condutividade os mesmos autores encontraram o valor do CMC em 59.9mM. Łuczak *et al.* [29] medindo a condutividade, encontraram CMC igual a 57.2mM, e pelo método de calorimetria, encontraram o CMC = 58.5mM. Seoud *et al.* [30] encontraram o valor do CMC um pouco mais baixo, em 40.47mM, medindo a condutividade equivalente.

### 3 MODELO TEÓRICO

Neste capítulo, apresentamos o modelo teórico utilizado na descrição da solução contendo surfactantes e eletrólitos. Em particular, apresentamos o nosso modelo *coarse grained* (CG), a partir da descrição das interações dominantes neste tipo de abordagem.

#### 3.1 Um Modelo para a Representação do Sistema

Queremos simular uma pequena parte da natureza a nível molecular. Ainda assim, por se tratar de um sistema complexo, envolvendo diferentes tipos de partículas e em grande número, se optarmos por uma descrição que envolva todos os constituintes, abordagem conhecida na literatura como *all atoms*, o custo computacional costuma ser grande ou mesmo impossível. Isto se deve, em parte, pelo tipo de interações presentes no sistema. Como, em geral, as interações são devidas aos pares de partículas, onde  $N$  é o número de partículas envolvidas, um cálculo típico da energia total do sistema, ou das forças resultantes, envolveria aproximadamente  $N^2$  termos. Com isto, a ideia de reduzir a complexidade do sistema aos seus constituintes mínimos torna-se atraente.

Uma abordagem possível é aquela do modelo CG, onde átomos ou partículas do sistema não são tratados de forma explícita. Ao invés disto, cada molécula do sistema é tratada empregando poucos ou até mesmo um único grau de liberdade, simplificando a representação das mesmas. Na Figura 3.1 representamos esquematicamente moléculas de S6S, S9S e SDS [50] vistas pelo modelo CG. Nesta aproximação, grupos de átomos que definem a cadeia da molécula são agrupados em monômeros simples, o que simplifica enormemente a descrição da molécula. Neste caso cada monômero simples da cauda representa um grupo propil.

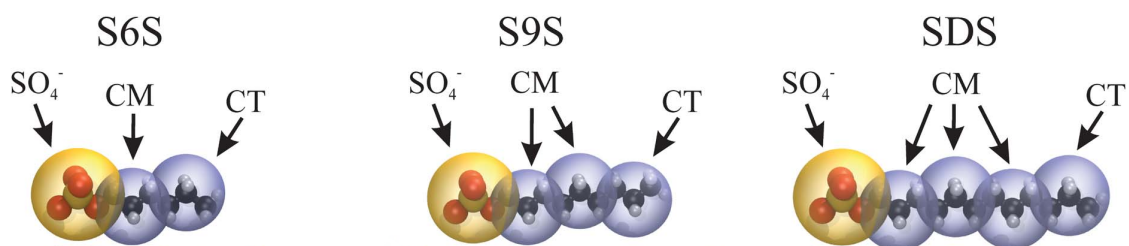


Figura 3.1 - Representação esquemática do modelo CG para alguns surfactantes iônicos, sobrepondo as suas respectivas representações atômicas. Os monômeros que constituem os carbonos do meio e fim, identificados pelas siglas CM e CT representam os grupos de propil centrais e terminais da cauda hidrocarbônica, respectivamente.

Fonte: adaptada da referência [50, p. 2387].

Assim, no modelo CG, as moléculas de água são tratadas como esferas simples, ou monômeros, ao invés de uma molécula com dois tipos de átomos, como numa representação atomística, mostrado na Figura 3.2. De fato, as moléculas de água que constituem o solvente podem, inclusive, serem eliminadas da descrição, sendo substituídas por interações efetivas entre as moléculas do soluto. Este tipo de abordagem é especialmente útil em sistemas onde a interação eletrostática desempenha papel importante.

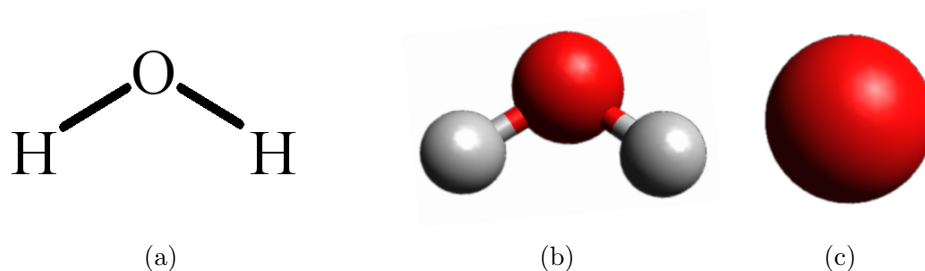


Figura 3.2 - Modelos de representação da molécula de água. (a) Estrutura química, (b) modelo atomístico e (c) modelo CG.

No nosso sistema de estudo temos moléculas de surfactantes iônicos e eletrólitos. No nosso modelo CG os surfactantes iônicos são representados como uma cadeia linear, com uma cabeça esférica carregada polar, ou hidrofílica, e uma cauda hidrofóbica composta por uma sequência de monômeros neutros esféricos. O contra-íon, assim como os íons carregados do eletrólito, são representados como esferas carregadas. Na Figura 3.3 apresentamos nossa abordagem CG do sistema estudado.

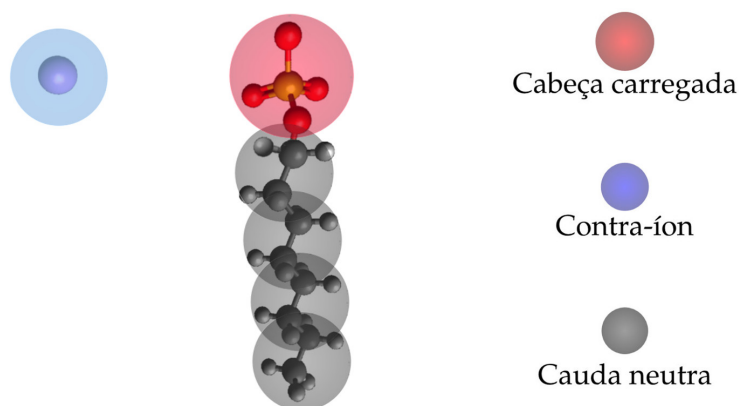


Figura 3.3 - Modelo CG de uma molécula de surfactante e seu contra-íon. Cada monômero da cauda do surfactante representa dois grupos metis.

## 3.2 Interações Intermoleculares

Iremos então descrever as interações entre pares de partículas que não se encontram na mesma estrutura molecular, ou seja, não estão ligadas através de ligações químicas. Estas interações são conhecidas como *interações intermoleculares* e constituem interações de longo e curto alcance, como será descrito a seguir.

### 3.2.1 Interações de longo alcance

Uma vez reduzidas as partículas aos seus elementos mais simples, o próximo passo da abordagem CG é a definição das interações dominantes no sistema. Como, em geral, os átomos ou grupos de átomos, que definem os elementos que constituem o sistema possuem cargas elétricas, a primeira interação a ser considerada é de natureza coulombiana, que para um par de partículas  $i$  e  $j$  é definida como

$$U_{ij}^{\text{Coul}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (3.1)$$

onde  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  é a distância entre as duas partículas,  $q_i$  a carga elétrica da partícula  $i$  (em unidades da carga elementar  $e = 1.6 \times 10^{-19}$  C),  $\epsilon_r$  é a constante dielétrica do meio onde as cargas estão imersas.

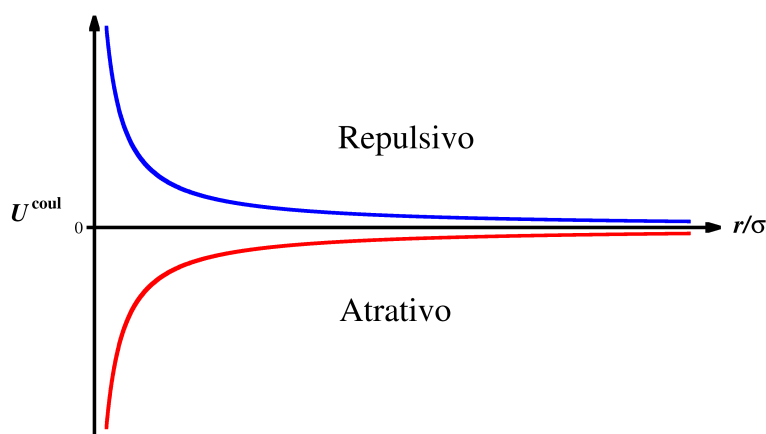


Figura 3.4 - Comportamento qualitativo do potencial eletrostático. Para um par de partículas eletrostaticamente carregadas com cargas iguais, o potencial é puramente repulsivo. Para cargas opostas o potencial é puramente atrativo.

Esta interação deve ser considerada entre todas as partículas que possuem carga elétrica, sendo a responsável pela atração e repulsão eletrostática experimentada por es-

tas partículas. Não será, portanto, a interação responsável pela manutenção de um grupo de átomos numa estrutura ligada como nos polímeros. Na Figura 3.4 representamos o comportamento do potencial eletrostático, que pode ser tanto atrativo quanto repulsivo.

### 3.2.2 Interações de curto alcance

O potencial (3.1) não impede que duas cargas se aproximem indefinidamente. De fato,  $U_{ij}^{\text{Coul}} \rightarrow \infty$  quando  $r_{ij} \rightarrow 0$ . Para evitar isto, devemos incluir um potencial de curto alcance que descreva o efeito de volume excluído representado pelo volume das partículas. No modelo CG uma das opções é o uso do potencial WCA, proposto em 1971 por Weeks, Chandler e Andersen [62], cuja forma é definida como

$$U_{ij}^{\text{WCA}} = \begin{cases} U_{ij}^{\text{LJ}} + \varepsilon, & \text{se } r_{ij} \leq 2^{1/6}\sigma, \\ 0, & \text{se } r_{ij} > 2^{1/6}\sigma, \end{cases} \quad (3.2)$$

onde  $U_{ij}^{\text{LJ}}$  é o potencial de Lennard-Jones (LJ), proposto por John Edward Lennard-Jones em 1924 [63–65], definido como

$$U_{ij}^{\text{LJ}} = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (3.3)$$

Nas equações (3.2) e (3.3) os parâmetros  $\varepsilon$  e  $\sigma$  representam a energia e o comprimento característicos dos potenciais envolvidos, respectivamente. Na Figura 3.5 representamos o comportamento dos potenciais WCA e LJ.

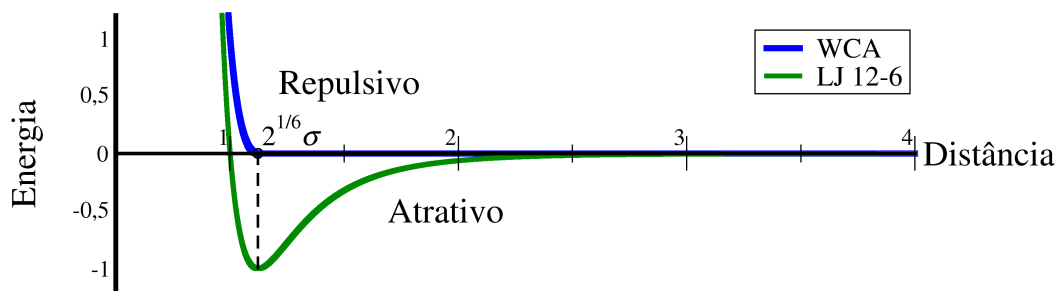


Figura 3.5 - Potencial de WCA e Lennard-Jones.

Em geral, o potencial LJ é bastante utilizado em sistemas regidos pela dinâmica molecu-

lar, por caracterizar tanto a interação atrativa (segundo termo da equação (3.3)) quanto repulsiva (primeiro termo da equação (3.3)) entre um par de partículas. Assim, além de fornecer a interação de *van der Waals*, ainda evita o seu colapso.

### 3.3 Interações Intramoleculares

Para as estruturas poliméricas o modelo CG utiliza diversos tipos de interações ligadas. Uma das mais usadas é obtida a partir do potencial FENE<sup>1</sup> [66]. Este potencial, cuja interação é totalmente atrativa, é usado geralmente em polímeros [66–69] para descrever a interação ligada entre duas partículas sucessivas, imitando uma sequência de esferas ligadas por molas não lineares, cuja forma é representada por

$$U^{\text{FENE}}(r_i) = \begin{cases} -\frac{1}{2}K(\Delta r_{\text{max}})^2 \ln \left[ 1 - \left( \frac{r_i}{\Delta r_{\text{max}}} \right)^2 \right], & \text{se } r_i \leq \Delta r_{\text{max}}, \\ \infty, & \text{se } r_i > \Delta r_{\text{max}}, \end{cases} \quad (3.4)$$

onde  $K$  é a constante da mola, definida em termos de  $\varepsilon/\sigma^2$ ,  $\Delta r_{\text{max}}$  a sua extensão máxima e  $r_i$  é o comprimento de ligação que define a molécula linear.

Com o uso dos potenciais WCA e FENE garantimos a integridade das estruturas moleculares dentro do nosso sistema, em termos de coesão. O FENE não deixa que um monômero se distancie o bastante do último monômero ligado a ele e o WCA impede a sua superposição com outro monômero da mesma molécula, ou até mesmo de outra. Esse comportamento está representando na Figura 3.6, onde a soma de WCA e FENE se aproxima de um potencial do tipo oscilador harmônico simples, ou massa-mola.

### 3.4 Potencial Efetivo para o Efeito Hidrofóbico

Os potenciais descritos anteriormente permitem o estudo de soluções contendo polímeros neutros ou carregados em solução aquosa. Como estamos interessados na modelagem de moléculas de surfactantes, onde o caráter hidrofóbico está presente, precisamos também encontrar uma forma de descrever esta interação. A hidrofobia é um efeito complexo, envolvendo as interações moleculares entre os átomos do soluto e as moléculas de água descritos na Seção 2.2. Como no nosso modelo CG as moléculas de água são removidas da descrição, o efeito hidrofóbico é introduzido de forma indireta.

Lembrando que hidrofobia significa uma forte atração (ou “preferência” de interação) en-

---

<sup>1</sup>Acrônimo derivado da expressão em inglês, *Finitely Extensible Nonlinear Elastic*.

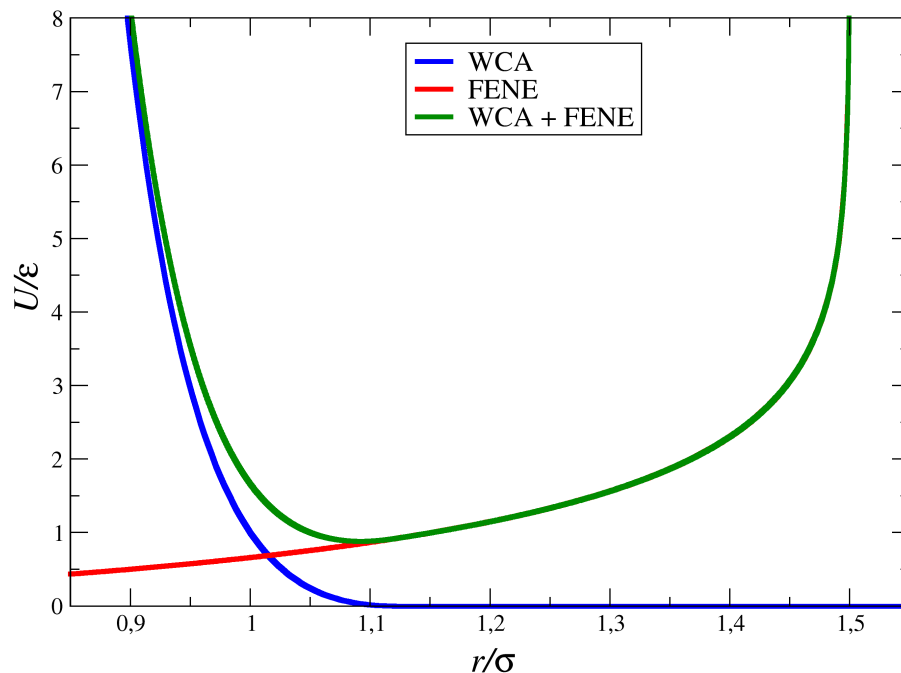


Figura 3.6 - Combinação do potencial WCA e FENE para as estruturas poliméricas.

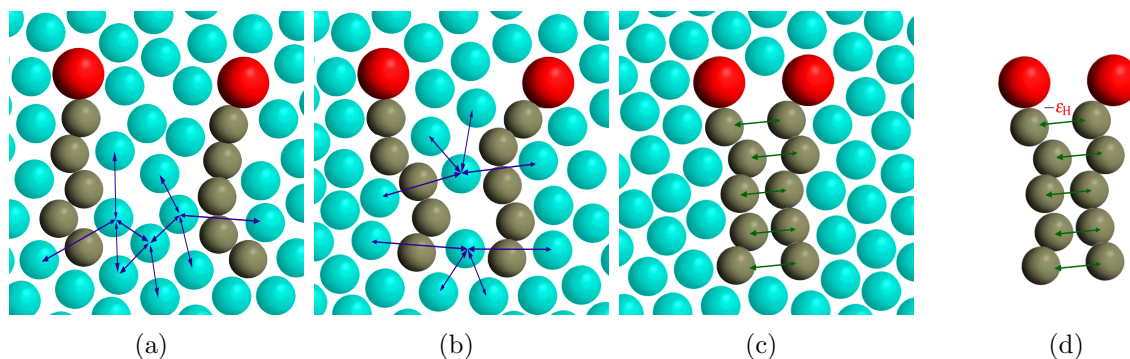


Figura 3.7 - Interação hidrofóbica entre moléculas de surfactante. As moléculas de água (azuis) não são consideradas no nosso modelo CG, onde o seu efeito sobre as moléculas anfífilas são representadas por um potencial efetivo do tipo Lennard-Jones.

tre os constituintes do solvente, visto nas Figuras 3.7 (a) e (b), de forma que as partículas apolares (não interagentes com o solvente) são empurradas de um lado para o outro. Assim, no caso dos surfactantes, o efeito hidrofóbico experimentado através da repulsão proporcionada pelas moléculas de água, é interpretado como uma atração efetiva dada pela energia hidrofóbica  $\epsilon_H$  entre os monômeros situados nas caudas de moléculas de surfactante distintas e que estão próximas uma das outras (Figura 3.7 (c) e (d)), uma vez que, neste caso, ambas as caudas são repelidas pelas moléculas de água nas suas vizinhanças. Esta atração em geral é mais intensa a curto alcance, resultando na agregação de algumas



moléculas em altas concentrações das mesmas, pois assim estarão mais próximas devido ao alto número de moléculas presentes na solução. Note que, como não consideramos explicitamente a presença de moléculas de água como visto na Figura 3.7 (d), estamos representando implicitamente seu efeito através do uso do potencial LJ. No nosso modelo CG usamos um potencial do tipo LJ, como da equação (3.3), definindo o parâmetro ajustável  $\varepsilon_H$  para representar a intensidade do efeito hidrofóbico, ou seja,

$$U_{ij}^{HY} = 4\varepsilon_H \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (3.5)$$

Mudando este parâmetro, que torna-se ajustável no nosso modelo, alteramos a intensidade da interação hidrofóbica entre as moléculas de surfactante.

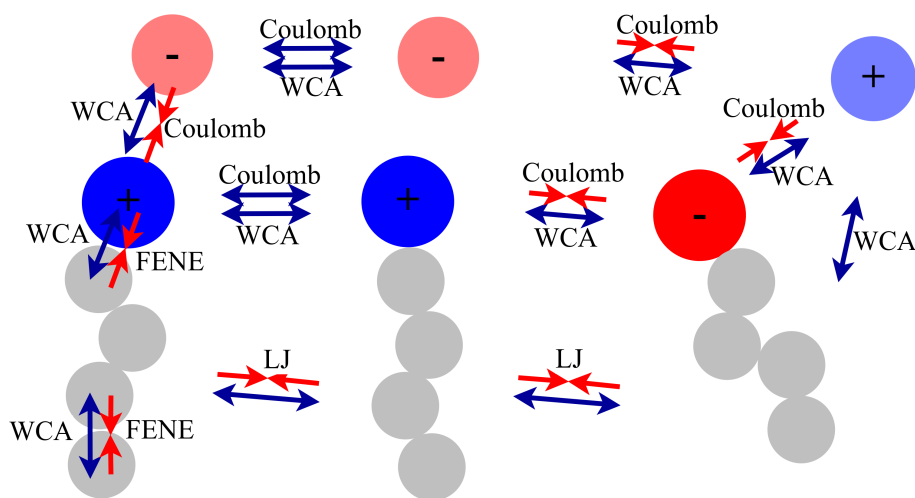


Figura 3.8 - Representação esquemática das interações entre os diversos monômeros constituintes do sistema. Os monômeros carregados estão indicados por (+) e (-), enquanto que os monômeros cinzas representam a cauda dos surfactantes. As setas indicam se a interação é atrativa (vermelha) ou repulsiva (azul).

Na Figura 3.8 representamos todas as interações envolvidas na nossa descrição CG da solução contendo surfactantes e eletrólitos. Vemos que os monômeros carregados, que possuem os sinais + e -, são dominados pelas interações coulombianas. Com exceção dos monômeros das caudas de surfactantes distintos, todos os outros monômeros interagem através de WCA para evitar sobreposições dos mesmos. As caudas distintas interagem via LJ, representando a interação hidrofóbica.

Por fim, podemos escrever o potencial total de interação que descreve nosso sistema como

$$U^{\text{total}} = U^{\text{FENE}} + U^{\text{WCA}} + U^{\text{Coul}} + U^{\text{HY}} . \quad (3.6)$$

Com este potencial podemos, por exemplo, utilizar diversas abordagens de estudo. Do ponto de vista computacional, por exemplo, podemos usar as técnicas de simulação de Monte Carlo (MC) [51, 70, 71] e Dinâmica Molecular (MD)<sup>2</sup> [46, 50]. Neste trabalho usaremos MD, como descrito no próximo capítulo.

---

<sup>2</sup>MD - *Molecular Dynamics*.

## 4 MÉTODO DE SIMULAÇÃO

Neste capítulo, descreveremos a técnica de simulação utilizada neste trabalho. Dentre as disponíveis na literatura optamos por usar a chamada Dinâmica Molecular.

### 4.1 Dinâmica Molecular

O método de MD consiste na solução numérica do conjunto de equações de movimento de Newton para um sistema de partículas. Em MD, a equação de movimento para a  $i$ -ésima partícula é escrita como

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i = -\nabla U_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (4.1)$$

onde  $\mathbf{F}_i$  é a força resultante sobre a partícula  $i$ ,  $m_i$  a sua massa e  $U_i$  o potencial de interação sobre ela, devido as demais partículas do sistema, contendo os termos descritos na equação (3.6).

#### 4.1.1 Integração das equações de movimento

A solução numérica das equações (4.1) é feita através de métodos de diferenças finitas, como, por exemplo os algoritmos do tipo Verlet [72]. Nestes, as posições das partículas são expandidas numa forma de Taylor para os tempos  $t + \delta t$  e  $t - \delta t$ , ou seja,

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^3), \quad (4.2)$$

$$\mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^3), \quad (4.3)$$

que, quando somados, produzem a atualização das posições  $\mathbf{r}$  das partículas,

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \mathbf{a}(t)\delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^3). \quad (4.4)$$

Já as velocidades são encontradas através da expressão

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t}. \quad (4.5)$$

Das equações (4.4) e (4.5), vemos que as posições e velocidades não são obtidas para o mesmo tempo  $t$  no algoritmo Verlet. Para eliminar este problema, uma das alternativas é o uso do algoritmo de *velocity*-Verlet [73], derivado diretamente de Verlet. Neste algoritmo as velocidades são calculadas em dois estágios. No primeiro estágio, usamos a equação (4.2) para avançar as posições até  $t + \delta t$ . As velocidades, por outro lado, são avançadas

até  $t + \frac{1}{2}\delta t$ , usando

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t . \quad (4.6)$$

A partir das novas posições  $\mathbf{r}(t + \delta t)$  (equação (4.2)), recalculamos as acelerações  $\mathbf{a}(t + \delta t)$ .

No segundo estágio, com as velocidades para  $t + \frac{1}{2}\delta t$  e as acelerações para  $t + \delta t$ , avançamos as velocidades até  $t + \delta t$ , usando

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t + \delta t)\delta t . \quad (4.7)$$

Usando a equação (4.6) podemos escrever a expressão final para as velocidades,

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\left[\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \delta t)\right]\delta t . \quad (4.8)$$

A Figura 4.1 representa esquematicamente a sequência de passos descrito acima.

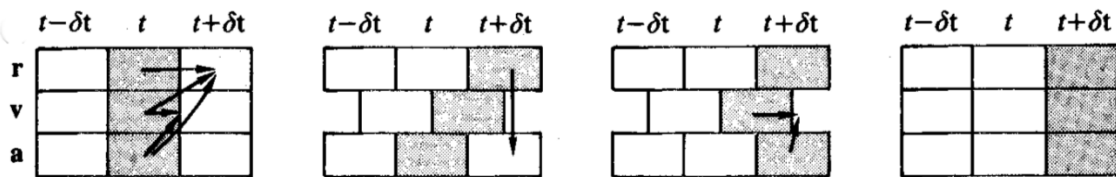


Figura 4.1 - Representação esquemática da grade temporal do algoritmo *velocity* Verlet. As caixas pintadas indicam as variáveis armazenadas. As setas indicam a origem e a variável a ser calculada na grade temporal.

Fonte: adaptada da referência [73, p. 80]

#### 4.1.2 Algoritmo típico em dinâmica molecular

Uma vez definido o método de integração das equações de movimento (4.1), como por exemplo *velocity*-Verlet, a técnica de Dinâmica Molecular se utiliza de uma solução iterada no tempo destas equações para a obtenção das propriedades dinâmicas e de equilíbrio do sistema de estudo. Estas propriedades são obtidas através de médias temporais que, para o caso de propriedades de equilíbrio, devem ser consideradas dentro da hipótese ergódica

da Mecânica Estatística<sup>1</sup>.

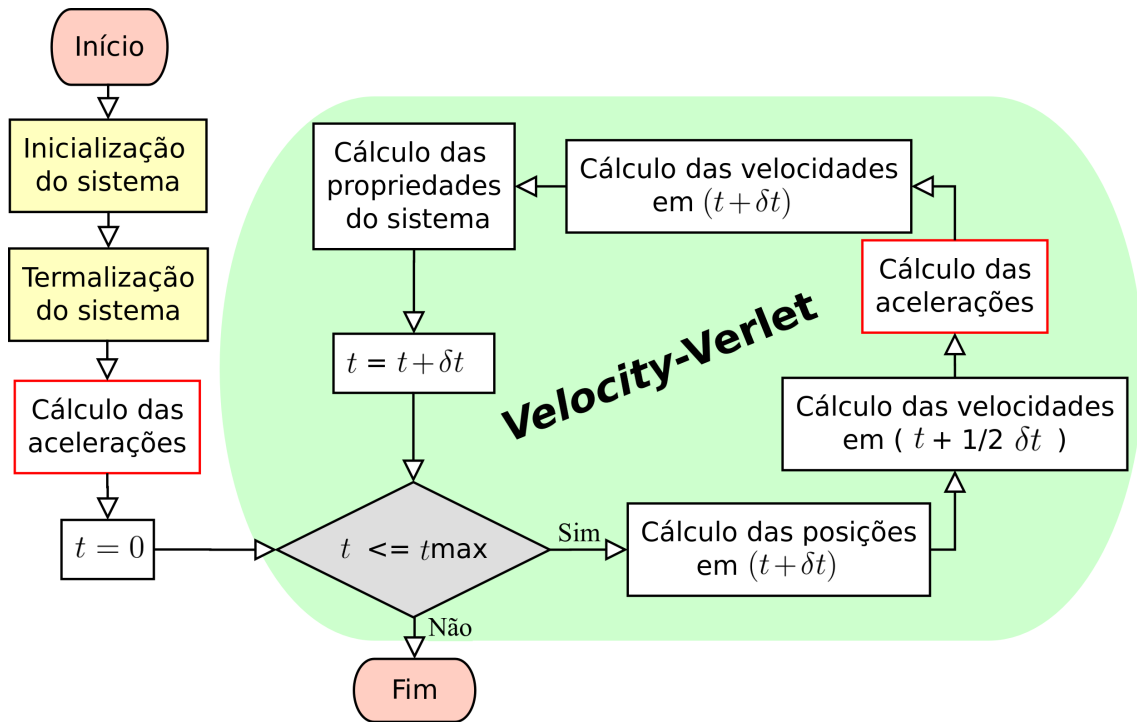


Figura 4.2 - Fluxograma para MD usando integrador do tipo *velocity-Verlet* (área verde). A etapa de *cálculo das propriedades do sistema* não é realizado a cada passo temporal, e sim, a cada  $n$  passos para evitar valores correlacionados.

A solução iterada é apresentada na forma de um algoritmo, como o representado na Figura 4.2. Este algoritmo utiliza o integrador *velocity-Verlet*. Não apresentamos todos os detalhes de cada etapa. Nossa intenção é apenas dar uma ideia da sequência de passos a ser seguida. Por exemplo, na *Inicialização do sistema* as partículas que constituem o mesmo são distribuídas dentro do volume de simulação, de forma aleatória ou não. A configuração inicial (em geral, posições e velocidades das partículas) deve ter sua contribuição eliminada no cálculo das médias dos observáveis, pois em geral não tem nada a ver com as configurações de equilíbrio ou dinâmicas. Isto é feito na etapa de *Termalização do sistema*, onde a sequência de passos iterados indicados no algoritmo 4.2 (área verde do algoritmo) deve ser executada, com exceção do *Cálculo das propriedades do sistema*. O que se espera é que o sistema “perca a memória” da configuração inicial, para então iniciarmos o cálculo das propriedades de interesse.

<sup>1</sup>Dentro da hipótese ergódica as médias temporais são equivalente às médias de *ensemble* calculadas dentro da Mecânica Estatística.

## 4.2 Dinâmica de Langevin

Na nossa abordagem CG, não incluímos explicitamente as moléculas de água que definem o solvente. Assim, o uso das equações (4.1) não descreveria corretamente os efeitos produzidos pelo solvente nas propriedades do soluto, como por exemplo a dissipação e aleatoriedade oferecida pelas moléculas de água durante o movimento das moléculas do soluto, devido às colisões entre estes.

Uma alternativa para descrever a contribuição do solvente é o uso da chamada Dinâmica de Langevin [73–75], que para o movimento de uma partícula  $i$  é definida como

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\nabla U_i - m_i \gamma \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} + \mathbf{W}_i(t), \quad (4.9)$$

onde  $U_i$  é o potencial resultante sobre a partícula  $i$ , dado pela soma das interações consideradas no nosso modelo, equação (3.6),  $\gamma$  é a constante de atrito (em unidades de 1/s) e  $\mathbf{W}_i(t)$  é uma força aleatória devido aos impactos sofridos pelas moléculas do soluto com o solvente, tipicamente um ruído branco, obtida do teorema da flutuação-dissipação [76],

$$\langle \mathbf{W}_i(t) \cdot \mathbf{W}_j(t') \rangle = 6\kappa_B T \gamma m \delta_{ij} \delta(t - t'), \quad (4.10)$$

ou seja, as forças aleatórias são descorrelacionadas a tempos distintos. Note que para  $\gamma = 0$  na Dinâmica de Langevin (4.9) recuperamos a mecânica Newtoniana (4.1) para uma dinâmica molecular típica.

Para a solução da equação de Langevin (4.9) não podemos mais utilizar a forma convencional de integração do tipo *velocity*-Verlet, equações (4.2), (4.6) até (4.8). A razão para isto é que agora a força de dissipação contida no lado direito da equação (4.9) é dependente da velocidade da partícula. Assim, usando o algoritmo da Figura 4.2, quando do cálculo da aceleração (ou força) no tempo  $t + \delta t$ , a única velocidade conhecida é aquela do tempo  $t + \delta t/2$ . Uma possível solução para este problema é o uso do chamado integrador BBK<sup>2</sup>, derivado originalmente para o integrador do tipo Verlet. A derivação do integrador BBK não é única. Uma possível sequência segue a ordem usada na derivação do integrador de *velocity*-Verlet original, primeiro avaliando a posição em  $t + \delta t$ ,

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \left(1 - \frac{\gamma}{2}\delta t\right) \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2m} (\mathbf{F}(t) + \mathbf{W}(t)) \delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^3), \quad (4.11)$$

---

<sup>2</sup>Sigla derivada dos autores Brünger, Brooks e Karplus [77]

seguida da avaliação da velocidade em  $t + \delta t/2$ ,

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \left(1 - \frac{\gamma}{2}\delta t\right) \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2m} (\mathbf{F}(t) + \mathbf{W}(t)) \delta t. \quad (4.12)$$

Com as novas posições, avaliamos as forças (ou acelerações) em  $t + \delta t$ , para então fechar o ciclo de *velocity*-Verlet com as velocidades em  $t + \delta t$ ,

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \frac{1}{1 + \frac{\gamma}{2}\delta t} \left[ \mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) + \frac{1}{2m} (\mathbf{F}(t + \delta t) + \mathbf{W}(t + \delta t)) \delta t \right]. \quad (4.13)$$

Nas equações (4.11), (4.12) e (4.13) do integrador BBK, a força  $\mathbf{F}$  é derivada a partir do potencial de interação entre as partículas, usando as posições em  $t$  e  $t + \delta t$ , enquanto a força aleatória  $\mathbf{W}$  é calculada usando a equação (4.10), tal que o seu módulo se escreve como

$$W = \sqrt{6k_B T \gamma m / \delta t}, \quad (4.14)$$

multiplicado por um gerador de números aleatórios, com distribuição uniforme, nos tempos  $t$  e  $t + \delta t$ . Com isso, podemos usar o mesmo algoritmo da Figura 4.2 para usar o integrador de *velocity*-Verlet dentro da Dinâmica de Langevin.

### 4.3 Cálculo das Interações de Longo Alcance

A forma de tratamento numérico da maior parte das interações listadas no Capítulo 3 é bastante simples, em especial àqueles de curto alcance. Nesta seção, discutiremos o tratamento que utilizamos para o cálculo das acelerações (ou forças) advindas da contribuição de longo alcance, a equação (3.6), através do método PPPM, que é derivado das somas de Ewald. Primeiramente, iremos introduzir as somas de Ewald, para então, entender o método PPPM utilizado nesta metodologia.

#### 4.3.1 Somas de Ewald

Queremos determinar propriedades de um sistema nas chamadas condições de *bulk*<sup>3</sup> ou termodinâmicas. Uma forma de obter tal condição é usando as chamadas condições de contorno periódicas (pbc)<sup>4</sup>, como mostrado na Figura 4.3.

Usando pbc, réplicas ou imagens da caixa principal de simulação são criadas em torno desta, nas direções de interesse do sistema a ser simulado. Assim, todo o movimento realizado por uma partícula na caixa principal é acompanhado pelo correspondente movimento

<sup>3</sup>Designação usada para sistemas que não estão submetidos à efeitos de superfície ou de borda.

<sup>4</sup>Do termo em inglês, *periodic boundary conditions*.

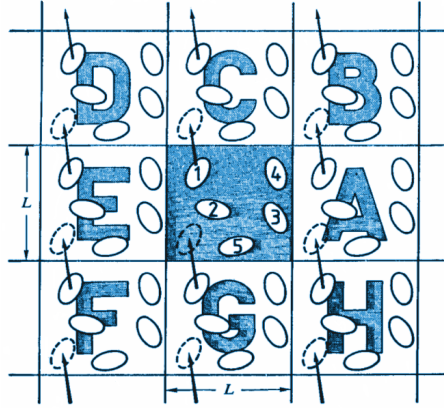


Figura 4.3 - Representação do pbc, neste caso, de uma caixa bidimensional.

Fonte: adaptada da referência [73, p. 24].

nas imagens, bem como o cálculo das interações entre as partículas.

No caso do cálculo da interação eletrostática, com o uso de pbc a equação para a obtenção da contribuição total deve ser reescrita como (no sistema CGS, por simplicidade de notação)

$$U^{\text{Coul}} = \frac{e^2}{2\epsilon} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}L|}, \quad (4.15)$$

onde  $L$  é o comprimento da caixa principal da simulação e a soma sobre as imagens  $\mathbf{n}$  é feita sobre todas as réplicas e partículas, exceto para  $\mathbf{n} = 0$ , quando  $i \neq j$ . A equação (4.15) poderia ser usada para o cálculo da interação eletrostática, desde que as imagens fossem adicionadas de forma apropriada, dado os problemas de convergência das somas em (4.15). Tal abordagem teria um alto custo computacional, uma vez que, a princípio, deveríamos realizar as somas sobre todas as partículas e imagens.

Uma alternativa para acelerar a convergência e reduzir o custo computacional seria a utilização das somas de Ewald [73, 78, 79]. Neste método, cada carga pontual  $q_i$  do sistema é circundada por uma distribuição de carga, oposta em magnitude e de forma arbitrária. Na técnica devida à Ewald, a forma escolhida é uma gaussiana,

$$\rho_{\text{Gauss}}(r) = -eq_i \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\alpha r^2}, \quad (4.16)$$

onde  $\alpha$  está relacionado com a largura da distribuição e  $r$  a posição relativa ao centro da distribuição. O resultado desta adição é a blindagem da interação eletrostática no



chamado espaço real das somas, que agora são expressas em termos de contribuições de curto alcance, realizados todas sobre a caixa principal de simulação,

$$U^{(R)} = \frac{e^2}{2\varepsilon} \sum_{i \neq j}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ij}) , \quad (4.17)$$

onde  $\operatorname{erfc}$  é uma função erro complementar.

Como o sistema é eletricamente neutro, temos que incluir no método de Ewald uma distribuição gaussiana similar àquela da equação (4.16) para cancelamento da distribuição de carga adicionada anteriormente, porém com uma carga de sinal contrária. Isto é feito para recuperar a distribuição de carga original do sistema. Esta energia de cancelamento é calculada no espaço recíproco, ou de Fourier, realizado as somas sobre os vetores de onda recíprocos  $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{n}/L$ ,

$$U^{(F)} = \frac{e^2}{2\varepsilon L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} |\tilde{\rho}(\mathbf{k})|^2 e^{-k^2/4\alpha} , \quad (4.18)$$

onde

$$\tilde{\rho}(\mathbf{k}) \equiv \sum_{j=1}^N q_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} . \quad (4.19)$$

O último termo a ser considerado é a chamada auto-interação, calculada para a interação da distribuição gaussiana de cancelamento, centrada em  $r$ , com ela mesma. Como este termo não existe no sistema, precisamos cancelar o seu efeito, adicionando ao potencial total a contribuição

$$U^{(S)} = -\frac{e^2}{\varepsilon} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^N q_i^2 . \quad (4.20)$$

Assim, a contribuição eletrostática devida ao método de Ewald se escreve como

$$U^{\text{Coul}} = U^{(R)} + U^{(F)} + U^{(S)} . \quad (4.21)$$

O método de Ewald resolve o problema da convergência, mas ainda exige alto custo computacional. Nos últimos anos diversas alternativas ao uso das somas de Ewald têm sido propostas. Uma delas é o método PPP (ou P<sup>3</sup>M), que descreveremos a seguir.

### 4.3.2 Método PPPM

O método PPPM<sup>5</sup> ou P<sup>3</sup>M [80–84], utiliza a técnica de solução da equação de Poisson numa versão discretizada (ou de rede). Nesta abordagem, as cargas do sistema são distribuídas (ou interpoladas) numa rede (ou *mesh* como no método original [82]) e, mediante uma divisão entre o espaço real e espaço recíproco similar à técnica de Ewald, duas formas de cálculo da interação são consideradas. Na primeira, chamada de *Particle-Particle* (PP), a interação é de curto-alcance e calculada entre as partículas diretamente. Na segunda forma, chamada de *Particle-Mesh* (PM), realizada no espaço recíproco, usamos a versão distribuída (ou interpolada) da distribuição de carga para resolver a versão discretizada da equação de Poisson. Isto é feito através das transformadas rápidas de Fourier (FFT)<sup>6</sup>. A diferença é que essas transformadas de Fourier no método P<sup>3</sup>M são calculadas numericamente em vez de analiticamente, como no caso das transformadas de Fourier das somas de Ewald tradicional. Isso nos dá mais liberdade na escolha de um potencial de longo alcance mais apropriado. Para isto, é necessário atribuir cargas no *mesh*, resolver a equação de Poisson e, por fim, calcular as forças nesse *mesh* e interpolar com as posições das partículas.

Podemos então dizer que o método P<sup>3</sup>M trata-se do cálculo da energia eletrostática em sistemas periodicamente fechados de partículas carregadas através das somas de Ewald tradicional, com uma eficiência aumentada devido ao uso de FFT. Segundo Deserno e Holm [84], esse método possui a implementação mais versátil e resultados mais precisos se comparados com outros algoritmos, baseado em investigação numérica.

---

<sup>5</sup>Sigla da expressão inglesa, *Particle-Particle/Particle-Mesh*.

<sup>6</sup>Sigla do termo em inglês, *Fast Fourier Transformation*.

## 5 O PACOTE ESPResSo

Neste capítulo, apresentamos brevemente o pacote ESPResSo, metodologia usada neste trabalho para a realização das simulações.

### 5.1 Características Gerais do Pacote

O pacote é de distribuição livre com o kernel escrito na linguagem de programação C. Ele oferece ao usuário uma série de rotinas pré-compiladas para o uso em MD, tais como métodos de integração das equações de movimento, termostatos para o controle da temperatura, interações intramoleculares como os potenciais do tipo FENE para estruturas poliméricas, e intermoleculares, como a interação eletrostática do tipo Coulomb, Lennard-Jones, WCA, Buckingham, Morse, etc. Inclui algoritmos modernos e eficientes para o tratamento da interação eletrostática, tais como P<sup>3</sup>M [55,81–84], algoritmos do tipo MMM<sup>1</sup> [83], algoritmo de Maggs [85], etc, além de interações hidrodinâmicas (DPD<sup>2</sup> [86], e Lattice-Boltzmann [87,88]) e interações magnéticas.

Originalmente desenvolvido para simulações nos ensembles  $NVE$  (microcanônico) e  $NVT$  (canônico), recentemente foi ampliado para o uso em simulações nos ensembles  $NpT$  (isotérmico-isobárico) e  $\mu VT$  (grande canônico). O software oferece ainda bibliotecas de análise dos resultados, tais como distribuição radial, obtenção do raio de giro de estruturas poliméricas, distância fim a fim em polímeros, distribuição de tamanho em aglomerados formados por diferentes espécies químicas, etc.

A comunicação com as bibliotecas do pacote ESPResSo é feita através de *scripts*, escritos pelo usuário em linguagem *open source* tcl<sup>3</sup> [55]. O software oferece ainda a possibilidade de visualização ou a confecção de vídeos da simulação, utilizando para isto o software VMD<sup>4</sup> [89]. Este software é livre (distribuído gratuitamente incluindo código fonte) com gráficos 3-D, desenvolvido pelo Theoretical and Computational Biophysics Group na Universidade de Illinois em Urbana-Champaign, EUA, com objetivo exclusivo de visualização, modelagem e análise de sistemas biológicos, tais como moléculas, camadas lipídicas, proteínas, ácidos nucleicos, ou seja, é uma ferramenta projetada para visualizar e analisar os resultados das simulações em MD.

---

<sup>1</sup>Do termo em inglês, ( *Mean* | *Messy* | *My* | *soMe* |  $\dots$  ) *M body Method*.

<sup>2</sup>Do termo em inglês, *Dissipative Particle Dynamics*.

<sup>3</sup>Derivada da expressão em inglês, *tool command language*.

<sup>4</sup>Derivada da expressão em inglês, *Visual Molecular Dynamics*.

## 5.2 Gerando um Script Básico

A lógica de funcionamento do pacote ESPResSo é retirar do usuário a tarefa de escrever os códigos computacionais necessários para a modelagem do sistema físico. Como, em geral, estes códigos envolvem métodos bem definidos na literatura, testados para diferentes sistemas e condições físicas, o usuário precisa apenas escrever *scripts* de comunicação com as bibliotecas pré-compiladas oferecidas pelo pacote, respeitando os algoritmos típicos de MD. Nestes *scripts* o usuário utiliza os comandos em tcl para a utilização das rotinas pré-compiladas. Por exemplo, para criar  $N = 50$  partículas dentro de uma caixa cúbica de simulação, de dimensões ( $\text{box.l} \times \text{box.l} \times \text{box.l}$ ), aleatoriamente nas posições  $x$ ,  $y$  e  $z$ , tendo as partículas carga elétrica  $q = -1$ , o usuário pode utilizar a sequência de comandos em tcl, apresentados no Código 5.1.

```
1  set N 50; set q -1; set type 0
2  for {set i 0} { $i < $N } {incr i} {
3    set posx [expr $box.l*[t_random]]
4    set posy [expr $box.l*[t_random]]
5    set posz [expr $box.l*[t_random]]
6    part $i pos $posx $posy $posz q $q type $type
7  }
8  (...)
```

Código 5.1 - Exemplo de script em linguagem tcl de programação para inserção de  $N$  partículas em uma caixa de simulação com tamanho  $\text{box.l} \times \text{box.l} \times \text{box.l}$ . Sua distribuição espacial é dada aleatoriamente através da biblioteca pré-compilada do ESPResSo `t_random`.

O gerador de números aleatórios `t_random` e o comando `part` são definidos pelas bibliotecas pré-compiladas do ESPResSo. Este último, inclusive, é utilizado para definir as interações entre as partículas, usando as definições dos tipos de partículas usadas (definidos pelo comando `type`). Neste caso, teríamos que considerar duas interações: WCA, para evitar a superposição entre as partículas com o tipo 0, e eletrostática, em função das cargas elétricas. Isto poderia ser feito através dos comandos mostrados no Código 5.2. Nas linhas 2 a 4 do Código 5.2 são definidas as interações WCA entre partículas do tipo 0. Como o ESPResSo trabalha em unidades reduzidas de Lennard-Jones (ver apêndice A), o potencial WCA neste caso deve ser entendido como

$$\frac{U^{\text{WCA}}}{\varepsilon} = 4 \left[ \left( \frac{1}{r^*} \right)^{12} - \left( \frac{1}{r^*} \right)^6 + \underbrace{\frac{1}{4}}_{\text{shift}} \right]. \quad (5.1)$$

Na linha 5 definimos o tipo de técnica de obtenção da contribuição eletrostática, no caso P<sup>3</sup>M. O valor 1.8 nesta linha refere-se ao valor do compri-

mento de Bjerrum<sup>5</sup> ( $l_B$ ) em unidades reduzidas, isto é,  $l_B/\sigma = 7.2\text{\AA}/4\text{\AA} = 1.8$ .

```
1 (...)  
2   set sig 1.0;   set cut [expr 1.12246*$sig]  
3   set eps 1.0;   set shift 0.25  
4   inter 0 0 lennard-jones $eps $sig $cut $shift  
5   inter coulomb 1.8 p3m tunev2 accuracy 1e-3  
6 (...)
```

Código 5.2 - Exemplo de script em linguagem tcl de programação exibindo a implementação da interação repulsiva de curto alcance entre partículas (WCA) e interação eletrostática.

Para a utilização do método P<sup>3</sup>M, o pacote ESPResSo possui bibliotecas de otimização (opção *tunev2* na linha 5 do Código 5.2) que refinam os parâmetros de P<sup>3</sup>M com precisão *accuracy* na linha 5 da Código 5.2 tais como *mesh*, raio de corte e  $\alpha$ . O resultado do refinamento dos parâmetros é mostrado no Código 5.3.

### 5.3 Criando um Surfactante Iônico

Nas nossas simulações precisamos inserir  $N_{\text{mol}}$  moléculas de surfactantes catiônicos dentro da caixa de simulação, cada uma com  $N_{\text{mon}}$  monômeros, sendo um deles a cabeça carregada polar de carga  $q = +1$ . Com isto, o número de monômeros neutros da cauda carbônica hidrofóbica será dado por  $N_{\text{cauda}} = N_{\text{mon}} - 1$ . Como nosso sistema é eletricamente neutro, devemos inserir um contra-íon para cada cabeça carregada dos  $N_{\text{mol}}$  inseridos, com carga oposta a esta. Cada monômero ao longo das cadeias que formam as moléculas de surfactante recebe um número de identificação, que será definido pelo comando *type* usado pelo ESPResSo. Para as cabeças carregadas dos surfactantes usamos *type* igual à 0, enquanto que para os contra-íons usamos *type* igual a 1.

Suponha que nossa intenção seja inserir 4 moléculas de surfactante, cada uma delas com 5 monômeros, sendo um deles a cabeça carregada. Como precisamos definir uma interação atrativa do tipo Lennard-Jones entre os monômeros neutros localizados nas caudas de surfactantes distintos, descrito pela equação (3.5), a fim de descrever o efeito hidrofóbico, precisamos achar uma forma alternativa de definir as interações entre os monômeros das caudas. Isto porque no ESPResSo não existe uma estrutura (ou biblioteca) chamada surfactante. O mais próximo disto é o comando *polymer*, definido para inserir um dado número de polímeros, carregados ou não e com um certo número de monômeros ao longo da cadeia, dentro da caixa de simulação.

---

<sup>5</sup> Distância na qual a energia de interação eletrostática entre duas partículas carregadas, começa a ser comparável em magnitude com a energia térmica  $\kappa_B T$  do sistema. Neste caso, para a água, devido a sua constante dielétrica relativa  $\epsilon_r \approx 80$  à  $T = 300$  K,  $l_B = 7.2\text{\AA}$ .

```

1 (...)
2 P3M tune parameters: Accuracy goal = 1.00000e-03
3 System: box_l = 1.15898e+02
4 charged part = 200 Sum[q_i^2] = 2.00000e+02
5 mesh cao r_cut_iL    alpha_L    err        rs_err    ks_err    time [ms]
6 6   3 2.54093e-01 6.05108e+00 9.94825e-04 7.071e-04 6.998e-04 5
7 6   2 3.22951e-01 4.63860e+00 9.97603e-04 7.071e-04 7.037e-04 6
8 6   4 2.34697e-01 6.60595e+00 9.91465e-04 7.071e-04 6.950e-04 3
9 6   5 2.28878e-01 6.79156e+00 9.96021e-04 7.071e-04 7.015e-04 3
10 6   6 cao too large for this mesh
11 18  4 9.80959e-02 1.71791e+01 9.89719e-04 7.071e-04 6.925e-04 4
12 18  3 1.08181e-01 1.54429e+01 9.82414e-04 7.071e-04 6.820e-04 3
13 18  5 9.35120e-02 1.80970e+01 9.80939e-04 7.071e-04 6.799e-04 4
14 18  1 2.34697e-01 6.60595e+00 2.32048e-03 7.071e-04 2.210e-03
    accuracy not achieved
15 30  3 7.09935e-02 2.44037e+01 9.96769e-04 7.071e-04 7.025e-04 13
16 30  2 9.63483e-02 1.75184e+01 9.93647e-04 7.071e-04 6.981e-04 12
17 30  4 6.42322e-02 2.71965e+01 9.97984e-04 7.071e-04 7.043e-04 14
18 30  1 1.08181e-01 1.54429e+01 4.84956e-03 7.071e-04 4.798e-03
    accuracy not achieved
19
20 resulting parameters:
21 18   3   1.08181e-01 1.54429e+01 9.82414e-04 3
22 (...)

```

Código 5.3 - Resultado dos cálculos dos parâmetros usados no P<sup>3</sup>M feito pela biblioteca do ESPResSo.

Para utilizar este comando na modelagem dos surfactantes, usamos uma forma de identificação dos monômeros das caudas dos surfactantes, de tal forma que cada molécula de surfactante tenha os seus monômeros neutros da cauda identificados por um mesmo número, começando pelo 2. Assim, na primeira molécula de surfactante os  $N_{\text{cauda}}$  monômeros neutros da cauda são identificados pelo número 2, na segunda molécula pelo 3, e assim sucessivamente, até as  $N_{\text{mol}}$  moléculas de surfactante terem sido inseridas.

No Código 5.4 resumimos a sequência de comandos em tcl usados para a inserção das  $N_{\text{mol}}$  moléculas de surfactante (linhas 2 até 13) e os seus correspondentes contra-íons (linhas 15 até 18). Podemos verificar também nesta listagem que o potencial FENE já está sendo configurado (linhas 2 e 3). A distância máxima de ligação permitida entre dois monômeros é  $= 1.5\sigma$ , com constante elástica  $30\varepsilon/\sigma^2$  [90]. O resultado desta identificação em números, para os monômeros que definem as moléculas de surfactante, é apresentado na Figura 5.1.

```

1 (...)
2  set fene 10;          set kfene 30.0;   set r0fene 1.5
3    inter $fene fene $kfene $r0fene
4
5  set head_type 0;     set sig_head 1.5; set head_charge 1.0
6  set monomer_type 2; set sig_mon 1.0
7  set N_mol 4;        set N_mon 5
8
9  for {set i 0} {$i < $N_mol} {incr i 1} {
10     polymer 1 $N_mon $sig_mon start [expr $i*$N_mon] \
11       mode PSAW charge $head_charge distance [expr $N_mon] \
12       types [expr $monomer_type+$i] $head_type FENE $fene
13     set molid $i
14     for { set j 1} {$j < $N_mon } {incr j 1} { \
15       part [expr $i*$N_mon+$j] mol $molid
16     }
17   }
18
19   set N_counter [expr int(abs($head_charge/$counter_charge) \
20     *$N_mol)]
21   set counterion_type 1; set sig_counter 1.0
22   set counter_q [expr -1.*$head_charge]
23   counterions $N_counter mode SAW charge $counter_q type \
    $counterion_type
24 (...)

```

Código 5.4 - Exemplo de script em linguagem tcl de programação exibindo a inserção de  $N_{\text{mol}}$  moléculas e seus respectivos contra-íons ( $N_{\text{counter}}$ ). As barras  $\backslash$  indicam que o comando continua na linha abaixo.

Aqui consideramos que cada monômero é constituído por dois grupos metis, como proposto por Panagiotopoulos *et al.* [70], onde utilizou-se um monômero de tamanho  $3.95\text{\AA}$  como representante de dois grupos metis através de simulação de Monte Carlo no *ensemble* Grande Canônico. Todos os monômeros da cauda do surfactante e contra-íons no nosso modelo têm o mesmo tamanho,  $\sigma = 4\text{\AA}$  ( $\text{sig\_mon} = 1$ ). Porém, o monômero que representa o grupo da cabeça da molécula tem um tamanho de  $\sigma = 6\text{\AA}$  ( $\text{sig\_head} = 1.5$ ), que é considerado o tamanho típico.

Podemos, então, usar a linguagem tcl facilmente para definir as interações hidrofóbicas mapeadas pelo potencial de Lennard-Jones, apenas entre os monômeros localizados nas

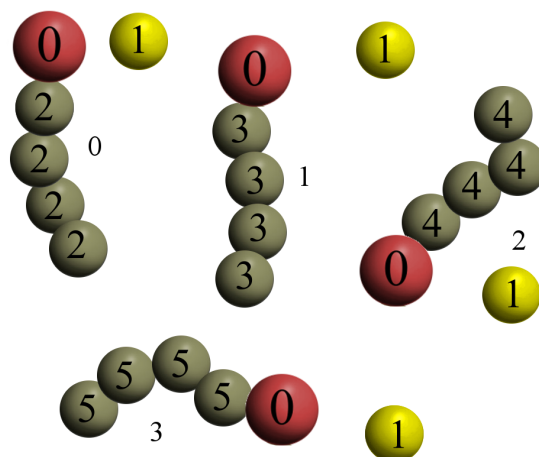


Figura 5.1 - Identificação das partículas que definem as estruturas, usando o comando *type* do ESPResSo. Cada monômero (cinza) que constitui a mesma cauda de molécula, recebe o mesmo número de identificação (*type*), assim como todas as cabeças (monômero vermelho) e contra-íons (monômero amarelo).

caudas de moléculas de surfactantes diferentes, como no Código 5.5, onde a variável *eps\_H* representa o parâmetro ajustável  $\varepsilon_H$  usado na equação (3.5). Desta forma, por exemplo, qualquer monômero da molécula 0 (*type* 2) pode interagir com qualquer monômero de outra molécula (*types* 3, 4 e 5) que esteja a uma distância menor do que o raio de corte  $cut_H^6 = 4\sigma = 16\text{\AA}$ . Os monômeros da molécula 1 (*type* 3) podem interagir com qualquer monômero das outras moléculas (*types* 2, 4 e 5), e assim sucessivamente.

```

1 (...)
2   set eps_H 1.0; set cut_H 4.0; set shift 0
3     inter 2 3 lennard-jones $eps_H $sig_mon $cut_H $shift
4     inter 2 4 lennard-jones $eps_H $sig_mon $cut_H $shift
5     inter 2 5 lennard-jones $eps_H $sig_mon $cut_H $shift
6     inter 3 4 lennard-jones $eps_H $sig_mon $cut_H $shift
7     inter 3 5 lennard-jones $eps_H $sig_mon $cut_H $shift
8     inter 4 5 lennard-jones $eps_H $sig_mon $cut_H $shift
9 (...)

```

Código 5.5 - Exemplo de script em linguagem tcl de programação com a implementação das interações entre os monômeros de cauda de surfactantes diferentes. Todas as interações são caracterizadas pelo LJ com a profundidade do poço de potencial *eps\_H*, comprimento típico de LJ *sig\_mon* e raio de corte *cut\_H*.

<sup>6</sup>Panagiotopoulos *et al.* [50], usaram um raio de corte de  $15\text{\AA}$  ( $3.75\sigma$ ) para este tipo de interação.



## 5.4 Inserindo os Contra-íons e Sal

Estamos interessados também no efeito do sal sobre a determinação do CMC. No ESPResSo existe uma biblioteca específica para estes eletrólitos, que adiciona sal na proporção 1:1, ou seja, a quantidade de cátions na solução é a mesma quantidade de ânions. O exemplo do comando no ESPResSo está descrito no Código 5.6. O volume referido na linha 6 deste script é calculado a partir das características do sistema, tais como concentração, quantidade de moléculas e monômeros do primeiro soluto a ser inserido na caixa de simulação, neste caso o surfactante.

```
1 (...)
2 set cation_type 2; set sig_cation 1.0; set cation_charge 1.0
3 set anion_type 3; set sig_anion 1.0; set anion_charge -1.0
4
5 set salt_conc 0.050
6 set n_salt [expr int($volume*$salt_conc*$sigmonomer* \
7             $sigmonomer*$sigmonomer*6.022/10000)]
8
9 salt $n_salt $n_salt mode SAW charges $cation_charge \
10     $anion_charge types $cation $anion
11 (...)
```

Código 5.6 - Exemplo de script em linguagem tcl de programação para adição de sal com concentração salt\_conc (mol/L), quantidade n\_salt cátions e n\_salt ânions.

A sequência de inserção do sal é bem simples. Definimos a concentração de sal pretendida e, com essa concentração, calculamos a quantidade necessária de íons (tratados como monômeros carregados) a serem criados dentro da caixa de simulação, com o volume previamente calculado através da concentração do surfactante. Definimos os tipos (usando o comando *type*) de íons de sal envolvidos, e as interações WCA (usando o comando *inter*) com os outros tipos de espécies químicas envolvidos.

## 5.5 Definindo um Agregado Formado por Surfactantes

A identificação dos agregados formados por moléculas de surfactante, estruturas que definem as micelas, é crucial na nossa abordagem computacional. No pacote ESPResSo, não existe uma biblioteca pré-compilada pronta para tal tarefa. Precisamos, portanto, encontrar uma forma alternativa de classificação destas estruturas.

Na Figura 5.2 apresentamos uma configuração microscópica típica obtida nas nossas simulações. Nela, uma solução com  $N_{\text{mol}} = 50$  moléculas de surfactantes catiônicos, cada

uma delas com  $N_{\text{mon}} = 5$  monômeros, sendo um deles a cabeça carregada de carga  $q = +1$ , é apresentada. Após a termalização do sistema, podemos verificar a formação de aglomerados de surfactantes, ou micelas, com a superfície parcialmente eletricamente carregada (esferas azuis) constituindo uma macropartícula carregada. Atraídos eletrostaticamente para estas micelas, podemos observar a adsorção de alguns contra-íons (esferas amarelas) em suas superfícies. Observamos, também, a existência de algumas moléculas de surfactante que não associaram-se a nenhuma outra molécula, definidas no nosso trabalho como surfactantes livres.

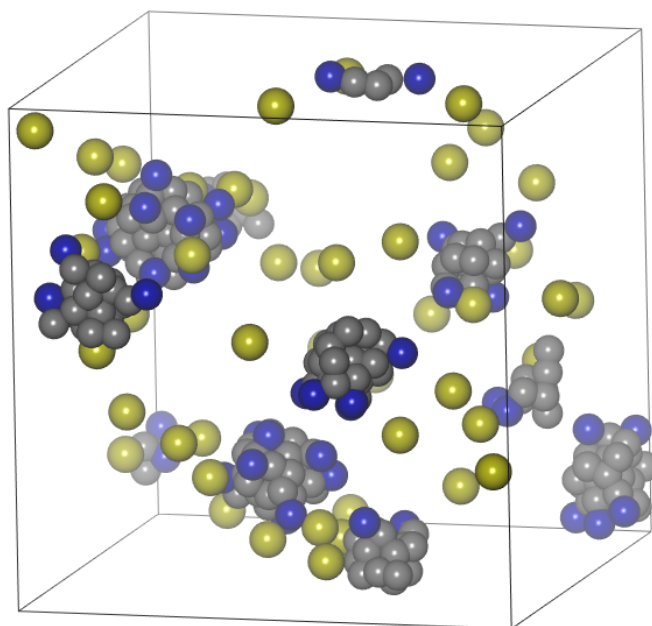


Figura 5.2 - Configuração instantânea mostrando surfactantes livres e associados dentro da caixa de simulação. Neste caso, as caudas das moléculas são representadas por esferas cinzas, as cabeças por esferas azuis e os contra-íons por esferas amarelas.

Uma vez obtida a configuração de equilíbrio, precisamos achar uma forma de identificar as moléculas de surfactantes que fazem parte de um determinado agregado. Isto é feito usando o seguinte procedimento. Para cada molécula de surfactante, além de cada monômero receber uma identificação (usando o comando *type*) que localiza os monômeros dentro da mesma molécula, cada molécula recebe um número (usando o comando *mol*) que identifica a molécula inteira como nas linhas 13 do Código 5.4. Por exemplo, como no caso tratado anteriormente, quando inserimos  $N_{\text{mol}} = 4$  moléculas de surfactante, teremos as moléculas 0, 1, 2 e 3 segundo suas ID's, como mostrado na Figura 5.1.

Identificadas as moléculas de surfactante, precisamos agora definir um critério que informe

se determinada molécula está associada ou não com outra. Para analisar a auto-associação desses surfactantes, fazemos uso de um critério de determinação de distância mínima entre monômeros localizados em moléculas diferentes. No nosso trabalho usamos como critério de distância mínima o valor igual a  $2\sigma$ , onde  $\sigma$  é o tamanho característico dos monômeros. Isto é, para que duas moléculas sejam consideradas partes de uma mesma micela, precisam ter pelo menos um monômero a uma distância  $2\sigma$  de um monômero de outra molécula (Código 5.7).

```
1 analyze aggregation 2.0 0 [expr ($N_mol - 1)]
```

Código 5.7 - Comando em linguagem tcl de programação usado na verificação da condição livre/agregada de moléculas.

Evidentemente, o critério de distância é arbitrário. Por exemplo, Panagiotopoulos *et al.* [70] em 2006 representaram um agregado em Monte Carlo através de moléculas que estivessem com seus constituintes de caudas diferentes próximas dentro dos 26 sítios vizinhos. Em 2008, os mesmos autores [71] consideraram que uma micela é composta por moléculas cujo centro de massa esteja a pelo menos  $4\text{Å}$  do centro de massa de outra molécula. Em 2012 [50] o critério foi modificado, propondo que dois ou mais surfactantes estão na mesma micela se algum de seus monômeros das caudas estão dentro de um raio de corte igual a  $7.5\text{Å}$ . Este é o mesmo método utilizado por Shinoda *et al.* [46]. Shinto *et al.* [91] definiram como sendo um agregado aquele que fosse constituído por moléculas que estivessem com suas caudas próximas a não mais do que  $4.8\text{Å}$ .

Podemos, então, considerar que nesta distância há interações estáveis dentro da nossa abordagem. O comando *aggregation* no Código 5.7 faz essa análise da condição agregada/livre da molécula 0 a ( $N_{\text{mol}} - 1$ ). No final da simulação as ID's dos surfactantes que encontram-se dentro da distância mínima especificada são escritas em um arquivo de saída, agrupadas dentro de uma estrutura do tipo {...}. Por outro lado, se uma determinada molécula de surfactante não possui nenhuma outra dentro do critério de distância mínima será listada no arquivo de saída isolada dentro da estrutura do tipo {...}. No Código 5.8 mostramos um arquivo de saída típico, obtido para uma simulação de uma solução contendo  $N_{\text{mol}} = 100$  (0 a 99) moléculas de surfactantes catiônicos. Estes valores referem-se à configuração instantânea mostrada na Figura 5.3.

```

1 { 3 } { 7 } { 52 27 5 43 61 41 2 } { 17 74 99 12 }
2 { 32 6 14 8 94 15 } { 33 73 88 49 72 20 } { 70 9 1 23 }
3 { 39 83 42 82 92 34 90 25 } { 31 } { 96 45 38 }
4 { 55 97 56 66 40 } { 47 } { 54 } { 68 } { 4 24 60 79 19 53 }
5 { 0 67 } { 18 11 89 64 77 } { 35 78 } { 75 69 26 84 }
6 { 93 46 62 28 63 37 85 } { 48 51 59 58 10 81 30 13 65 57 21 }
7 { 36 86 87 71 } { 80 50 29 16 95 76 22 98 44 91 }

```

Código 5.8 - Arquivo de saída contendo as ID's de todas as moléculas dentro da caixa de simulação. Os números entre chaves representam uma micela.

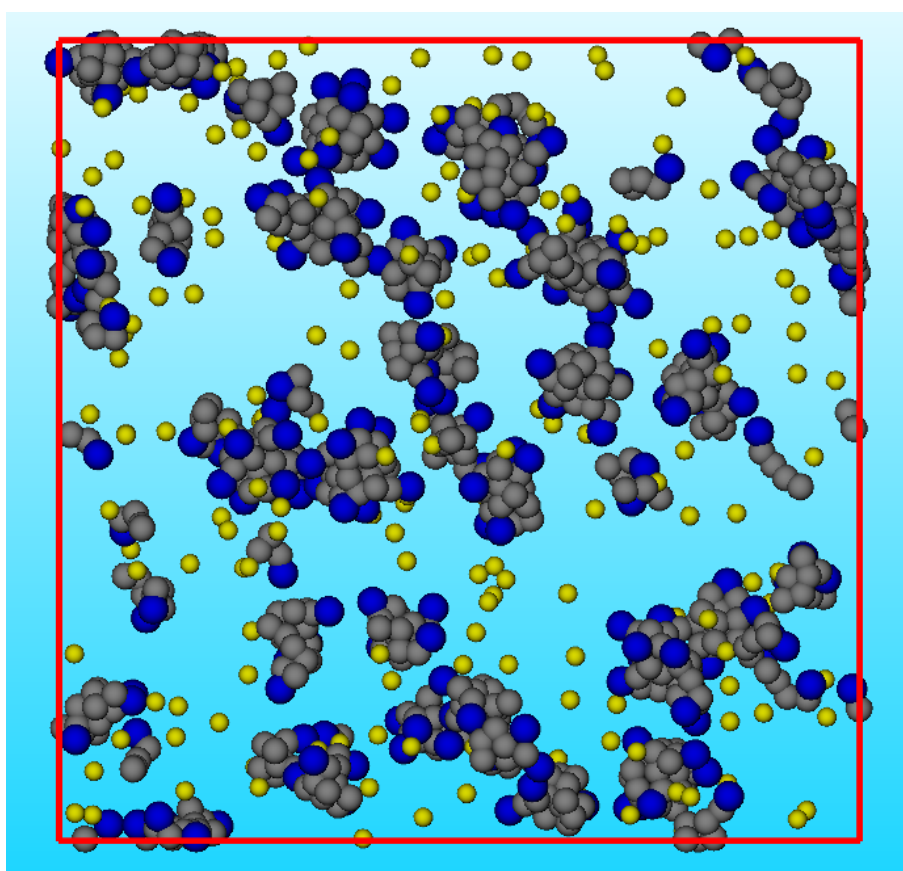


Figura 5.3 - Configuração instantânea exibindo 100 moléculas de surfactantes catiônicos (livres e associados) dentro da caixa de simulação. Neste caso, as caudas das moléculas são representadas por esferas cinzas, as cabeças por esferas azuis e os contra-íons por esferas amarelas. Apesar da visualização bidimensional, esta simulação foi realizada tridimensionalmente.

O formato do Código 5.8 possibilita a contagem e, posteriormente, a verificação se o surfactante está livre ou associado com outros. Isto é feito na nossa abordagem através de programas em Fortran 90 que desenvolvemos, que identificam e verificam quais ID's

estão isoladas dentro das estruturas  $\{ \dots \}$ , isto é, contamos as moléculas livres. No exemplo mostrado no Código 5.8, por exemplo, apenas as moléculas de surfactante com ID número 3, 7, 31, 47, 54 e 68 são consideradas livres na configuração microscópica. Com isto, podemos obter a concentração de surfactantes livres e, conseqüentemente, a concentração de surfactantes agregados. Neste caso, se mais de uma ID encontra-se entre  $\{ \dots \}$  são considerados agregados, ou estruturas estáveis, que já foram analisadas pela biblioteca do ESPResSo (*aggregation*) e verificado o critério de distância mínima. Assim, é desta forma que iremos caracterizar o processo de micelização dentro do nosso estudo computacional para um tipo de surfactante e variadas concentrações do mesmo.

Para o caso em que dois tipos de surfactantes com tamanhos distintos estão presentes na solução, desenvolvemos, programas em Fortran 90 específicos para a obtenção dos agregados. Isto se deve ao comando *aggregation* do ESPResSo do Código 5.7, que não pode ser usado para a caracterização de agregados em sistemas com cadeias lineares de tamanhos diferentes. Basicamente, usamos as configurações instantâneas das partículas que compõem o sistema, tipicamente coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$ , e utilizamos o mesmo algoritmo usado pelo comando *aggregation* do ESPResSo para definir uma micela formada por surfactantes, agora de dois tipos.



## 6 OBTENÇÃO DO CMC PARA SOLUÇÃO CATIÔNICA E ANIÔNICA

Neste capítulo, apresentamos os resultados das nossas simulações em soluções contendo surfactante catiônicos, na ausência e presença de sal.

### 6.1 Observação sobre as Energias do Sistema

Usamos a *lei da equipartição da energia* [74] para verificar se nosso sistema termalizou, antes dos cálculos das propriedades de interesse. Isto é mostrado na listagem 6.1. Vemos que a energia cinética por partícula (coluna 3 na listagem 6.1) oscila em torno de  $1.5\kappa_B T$ , o valor esperado pela equipartição de energia. Este resultado é obtido mesmo quando mudamos o tamanho do surfactante envolvido, como visto na Figura 6.1.

```
1 (...)  
2 #--Time ----- E/N ----- k/N ----- C/N_charged--#  
3 5.500e+01 1.82207e+01 1.48987e+00 -1.30919e-01  
4 6.000e+01 1.81382e+01 1.48635e+00 -1.29933e-01  
5 6.500e+01 1.80905e+01 1.52197e+00 -1.29994e-01  
6 7.000e+01 1.79840e+01 1.46509e+00 -1.27294e-01  
7 7.500e+01 1.80137e+01 1.50921e+00 -1.25515e-01  
8 8.000e+01 1.79592e+01 1.47492e+00 -1.24723e-01  
9 8.500e+01 1.79800e+01 1.53253e+00 -1.55087e-01  
10 9.000e+01 1.79698e+01 1.49048e+00 -1.46139e-01  
11 9.500e+01 1.79904e+01 1.55280e+00 -1.29488e-01  
12 1.000e+02 1.78022e+01 1.46764e+00 -1.56925e-01  
13 1.050e+02 1.78329e+01 1.47190e+00 -1.46165e-01  
14 1.100e+02 1.77958e+01 1.44878e+00 -1.64856e-01  
15 1.150e+02 1.78398e+01 1.47819e+00 -1.66992e-01  
16 1.200e+02 1.77930e+01 1.50475e+00 -1.34444e-01  
17 (...)
```

Código 6.1 - Exemplo de arquivo de saída contendo os dados de energias de um sistema contendo surfactante catiônico constituído de 6 monômeros. Na primeira coluna está o tempo de simulação (passos), na segunda coluna a energia total média do sistema, na terceira, a energia cinética média e na quarta coluna, a energia eletrostática média.

Para obter os resultados da Figura 6.1 foi necessário ajustar a constante de atrito ( $\gamma$ ) da equação de Langevin (4.9), como mostrado na Figura 6.2. O uso de valores baixos para  $\gamma$ , faz com que a energia cinética média do sistema simulado seja alcançado somente após algum tempo de relaxação do sistema. Valores a partir de  $1s^{-1}$  produzem uma rápida convergência para energia cinética pretendida. Fixamos, então, o valor de  $\gamma$  em  $1s^{-1}$  neste trabalho. Com relação à energia total, verificamos que para baixas concentrações de so-

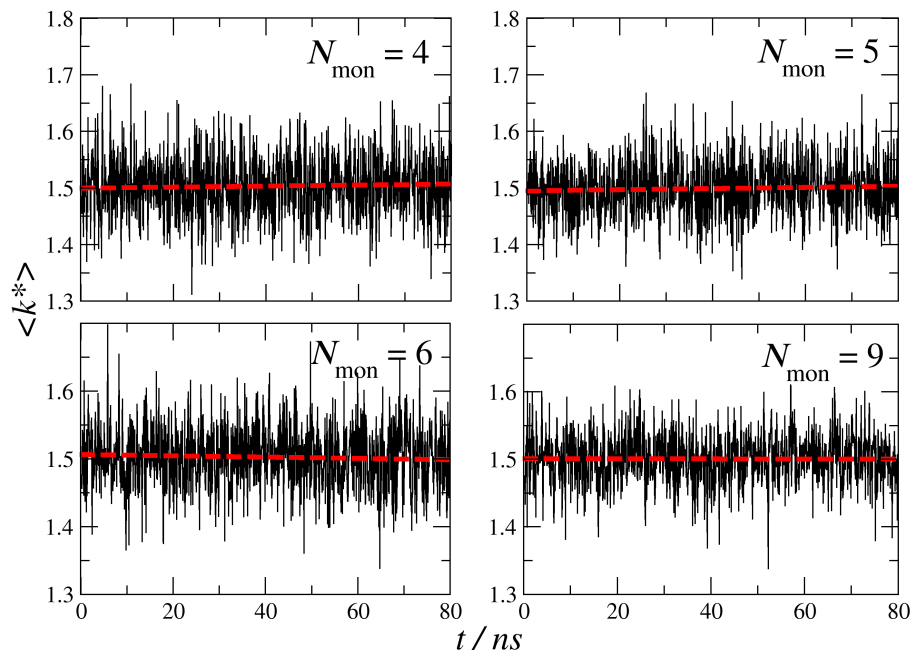


Figura 6.1 - Energia cinética do sistema com surfactantes com 4 (acima à esquerda), 5 (acima à direita), 6 (abaixo à esquerda) e 9 monômeros (abaixo à direita) com  $\langle k_4^* \rangle = 1.5037 \pm 0.057$ ,  $\langle k_5^* \rangle = 1.4993 \pm 0.0523$ ,  $\langle k_6^* \rangle = 1.5026 \pm 0.048$  e  $\langle k_9^* \rangle = 1.5009 \pm 0.0393$ , respectivamente, indicados pelas retas tracejadas.

luto, essa energia oscila em torno de um valor fixo, isto é, não há nenhuma mudança significativa na distribuição de moléculas de soluto dentro do solvente durante o decorrer da simulação. Por outro lado, para altas concentrações, as moléculas de surfactantes agregam-se, diminuindo a energia do sistema, como visto na Figura 6.3. Por mais que a

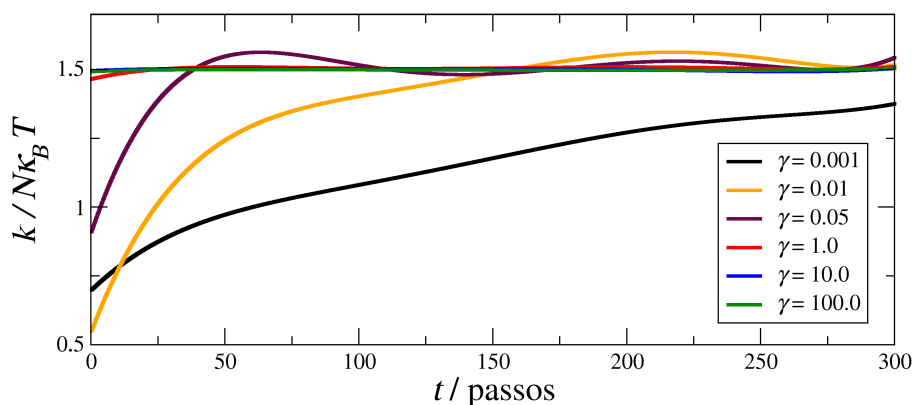


Figura 6.2 - Variação da constante de atrito  $\gamma$  (em termos de  $s^{-1}$ ) para a equação usada na Dinâmica de Langevin. Simulação realizada para um sistema com 100 moléculas de surfactante com 6 monômeros à temperatura ambiente. Neste caso a concentração do soluto é irrelevante, bem como a sua característica.



energia continue decrescendo através da aglomeração de moléculas, estamos interessados apenas na concentração em que a energia final é significativamente diferente da inicial, pois essa variação para uma dada concentração implica no CMC da solução. Podemos ver claramente esse comportamento quando a concentração muda de  $\rho = 1\text{mM}$  (curva azul) para  $\rho = 5\text{mM}$  (curva azul claro). Possivelmente o CMC para este sistema encontra-se na faixa de 1 a 5 mM.

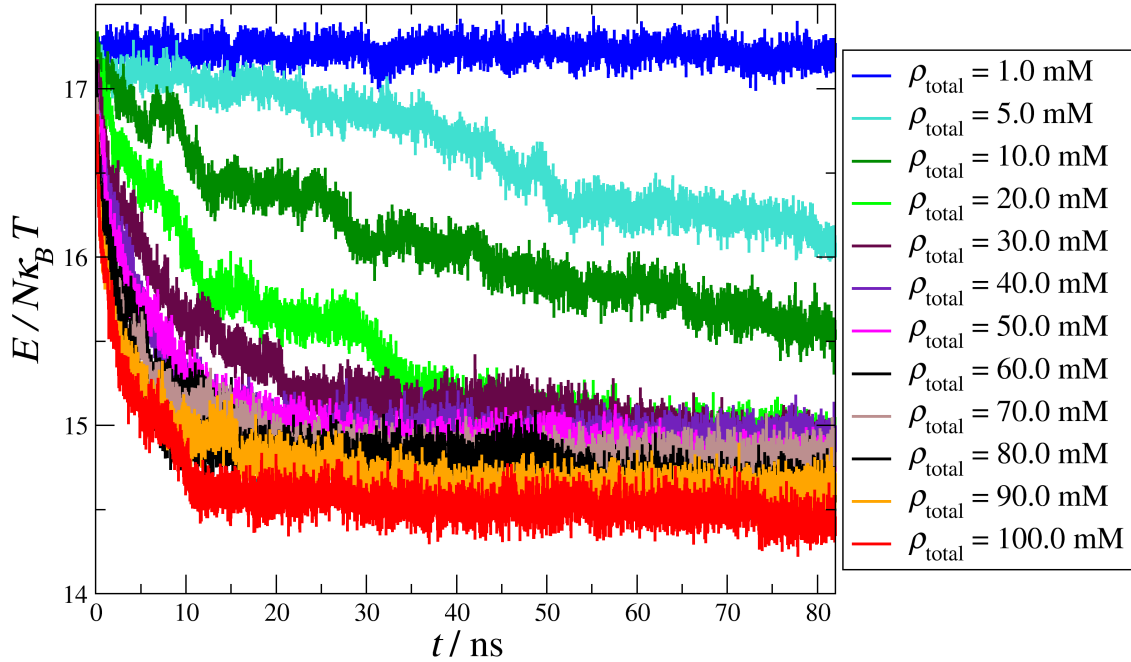


Figura 6.3 - Energia total média do sistema para diferentes concentrações do mesmo surfactante catiônico testado acima, ou seja,  $T = 300\text{K}$ ,  $\gamma = 1.0\text{s}^{-1}$  e LJ com  $\beta\varepsilon_{\text{H}}=1.5$ , onde  $\beta = 1/\kappa_{\text{B}}T$ .

Podemos, então, verificar a validade deste modelo computacional, tal que seu produto final seja comparável com a literatura, analisando algumas propriedades, como a variação da hidrofobicidade  $\varepsilon_{\text{H}}$ , adição de sal e variação do tamanho da cauda hidrofóbica.

## 6.2 Surfactante Catiônico na Ausência de Sal

Nosso primeiro estudo envolve uma solução com  $N_{\text{mol}} = 100$  moléculas de surfactantes catiônicos, cada uma constituída por  $N_{\text{mon}} = 6$  monômeros, sendo cinco na cauda hidrofóbica e um na cabeça polar hidrofílica, com tamanhos  $\sigma$  e  $1.5\sigma$ , respectivamente. Escolhemos estes valores de parâmetros para caracterizar o surfactante catiônico DMIM, o qual possui 10 carbonos na sua cauda hidrofóbica (representados por 5 monômeros no nosso modelo CG, onde ressaltamos que cada monômero da cauda representa dois grupos metis) e resultados suficientes na literatura. Para manter a eletroneutralidade, são

adicionados 100 contra-íons na solução, que não contém sal.

### 6.2.1 Determinação do CMC para solução catiônica

Como primeira tarefa, precisamos obter o valor da energia atrativa do potencial LJ que descreve o efeito hidrofóbico, identificada pela variável  $\varepsilon_H$ , e sua relação com a estimativa do CMC. Para tanto, usamos neste trabalho a sugestão de dos Santos *et al.* [51], onde o valor do CMC está relacionada com uma mudança de comportamento na densidade (ou concentração) de surfactantes livres, ou seja, não associadas a outras moléculas de surfactante. Abaixo do CMC se espera que a densidade de surfactantes livres cresça linearmente com a concentração total de surfactantes, enquanto que acima do CMC as moléculas de surfactante agrupam-se em estruturas micelares, reduzindo assim a densidade de surfactantes livres. Assim, definimos o valor do CMC na posição onde a concentração de surfactantes livres atinge um valor máximo. A determinação do número (ou densidade) de moléculas de surfactantes livres é feita seguindo o procedimento descrito na Seção 5.5.

Na obtenção dos observáveis de interesse, usamos 5 realizações (simulações) independentes para cada concentração de surfactante considerada, como mostrado na Figura 6.4. Isto é feito para obter a incerteza estatística de cada simulação. O tempo computacional

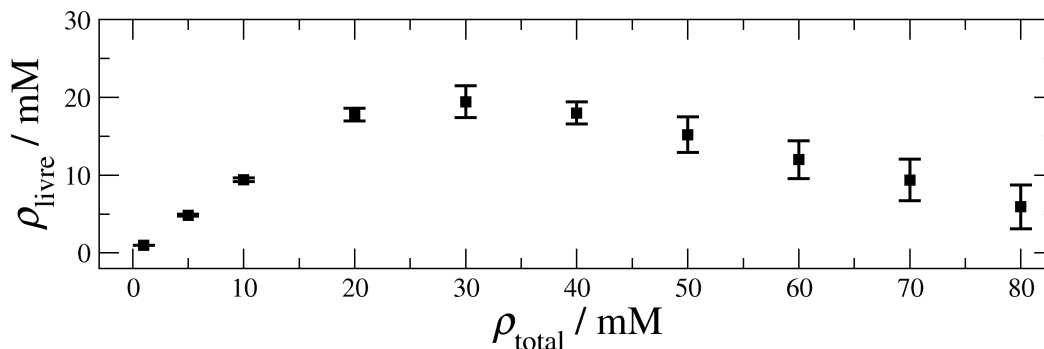


Figura 6.4 - Concentração de surfactantes livres em função da concentração de surfactantes total. As barras indicam a margem de erro estatístico para essa distribuição, de maneira que para cada concentração foram feitas cinco realizações independentes para obtenção do seu desvio padrão.

envolvido no cálculo desses observáveis é facilmente calculável. Por exemplo, uma curva simples obtida para 10 concentrações diferentes necessitará de 50 simulações. Considere que cada simulação demore em média 5 horas. Para este caso mais simples, (Figura 6.4), seriam necessárias 250 horas de processamento, isto é, mais de 10 dias sem intervalo, considerando que o usuário inicie a próxima simulação assim que a anterior terminar. Por outro lado, usando o *cluster* de computadores do grupo Teoria e Simulação em Sistemas Complexos (TSSC) da Universidade Federal de Pelotas (UFPel), que possui atualmente

44 núcleos de processamento, 44 simulações seriam executadas em paralelo, e após 5 horas, as outras 6, reduzindo para 10 horas o tempo de simulação para a dada curva. Evidentemente, é um ganho considerável de tempo.

Para encontrar o máximo de cada curva, analisamos o comportamento da densidade de surfactantes livres, isto é, não associadas a outras moléculas de surfactante, como função da concentração total de surfactantes presentes na solução, a medida que variamos o parâmetro hidrofóbico  $\varepsilon_H$ , como mostrado na Figura 6.5. Um potencial mais energético

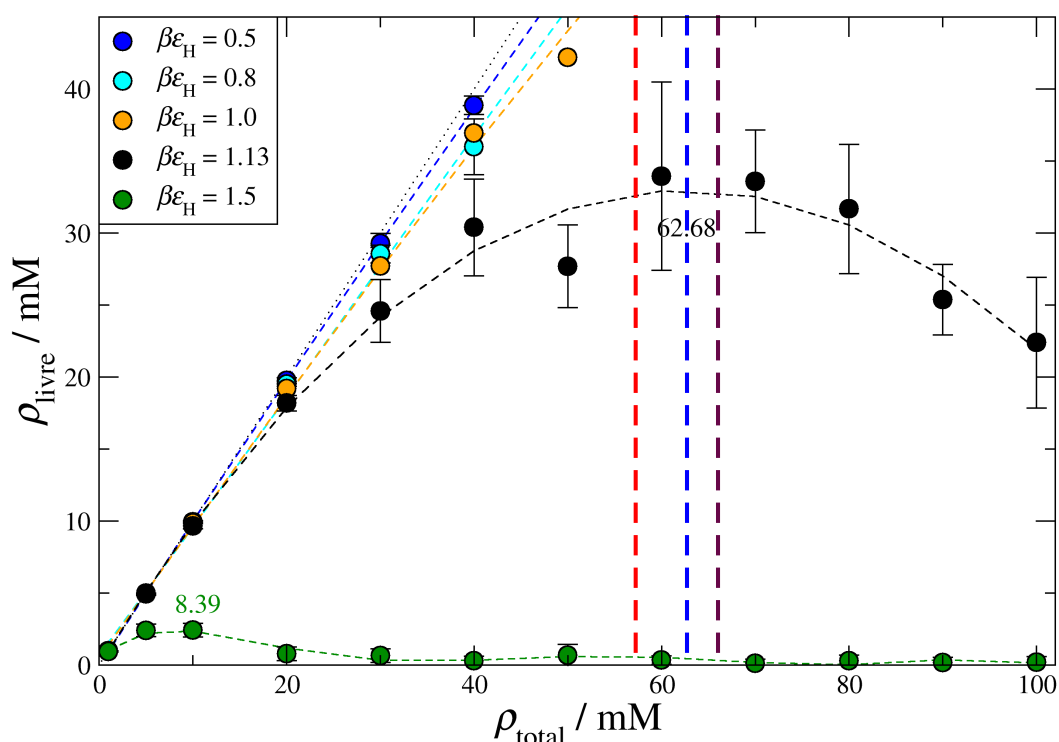


Figura 6.5 - Concentração de surfactante livre em função da concentração total de surfactante catiônico com 6 monômeros (DMIM), para diferentes valores do parâmetro hidrofóbico  $\varepsilon_H$ , onde  $\beta = 1/\kappa_B T$ . As curvas tracejadas representam uma interpolação sobre os pontos. Os números dentro do gráfico indicam o valor do CMC de cada curva identificadas pelas cores equivalentes. As retas tracejadas verticais plotam alguns resultados experimentais disponíveis na literatura: vermelha (CMC= 57.2mM) [29, 34], azul (CMC= 62.7mM) [92] e marrom (CMC= 66mM) [30]. A reta pontilhada indica os pontos onde  $\rho_{livre} = \rho_{total}$ , isto é, ( $\beta\varepsilon_H = 0$ ).

tem relação direta com uma interação mais forte entre um par de partículas, enquanto para baixos valores de  $\varepsilon_H$ , as partículas interagem fracamente, dificultando a sua aproximação. Na Figura 6.5, vemos que nas curvas para  $\beta\varepsilon_H = 0.5, 0.8$  e  $1$ , apesar de uma leve inclinação (não mostrada no gráfico), não foi possível localizar um máximo bem definido, ou seja, não são caracterizados os respectivos CMC's para estes valores de  $\varepsilon_H$ . Por outro lado, a partir de  $\beta\varepsilon_H = 1.13$  a curva mostra claramente uma inversão de comportamento, atingindo um

máximo entre 58mM a 65mM, que estimamos em 62.68mM. Escolhemos este valor de CMC na nossa abordagem, pois podemos fazer comparação com os resultados da literatura.

Comparando este resultado com as estimativas experimentais para o surfactante DMIM sem sal, obtidas por Jungnickel *et al.* [34] e de simulação de Monte Carlo de dos Santos *et al.* [51], apresentadas na Tabela 6.1, vemos que nossa estimativa é  $\approx 9.6\%$  acima do valor experimental, e  $\approx 5.9\%$  acima do valor de obtido via Monte Carlo. Ainda assim, esses valores são razoáveis.

	Monte Carlo CMC [mM]	Experimental CMC [mM]	Nossa estimativa CMC [mM]
Sem sal	59.2	57.2	62.68
KCl	39.94	42	37.68

Tabela 6.1 - Valores do CMC (em mM) para o surfactante DMIM, na presença de 50mM de sal KCl, obtido por simulação Monte Carlo [51] e experimentalmente [34].

## 6.2.2 Observações sobre propriedades do sistema sem sal

### Energia total média

Do comportamento da energia total média do sistema (Figura 6.6), podemos ver novamente que a partir de  $\beta\varepsilon_H = 1.13$  é que existe variação significativa, o que significa que para as concentrações testadas com esta energia hidrofóbica há formação de estruturas micelares, como explicado anteriormente.

### Número de agregação

Outra propriedade importante a ser observada é o número de agregação ( $M$ ), isto é, a quantidade de moléculas que estão aglomeradas com outras. Na Figura 6.7 é exibida essa propriedade para o surfactante testado até o momento. Como visto na Figura 6.6, simulamos apenas 80ns, pois estamos interessados apenas no início da agregação (CMC), e esse tempo é bastante razoável para tal objetivo. Porém não é um tempo adequado para que as micelas contenham um número razoável de moléculas. Segundo a literatura é preciso pelo menos alguns microssegundos para obter a quantidade comparável com os dados experimentais. Shinoda *et al.* [46] simularam durante  $3.5 \mu s$ , obtendo  $M = 60 \sim 70$  surfactantes por micela com concentração de 700mM de surfactante aniônico SDS. O surfactante catiônico DTAB possui o mesmo tamanho do surfactante aniônico SDS, porém seu número de agregação é de  $M = 54.7 \pm 1.6$ , medido experimentalmente por Bales *et*

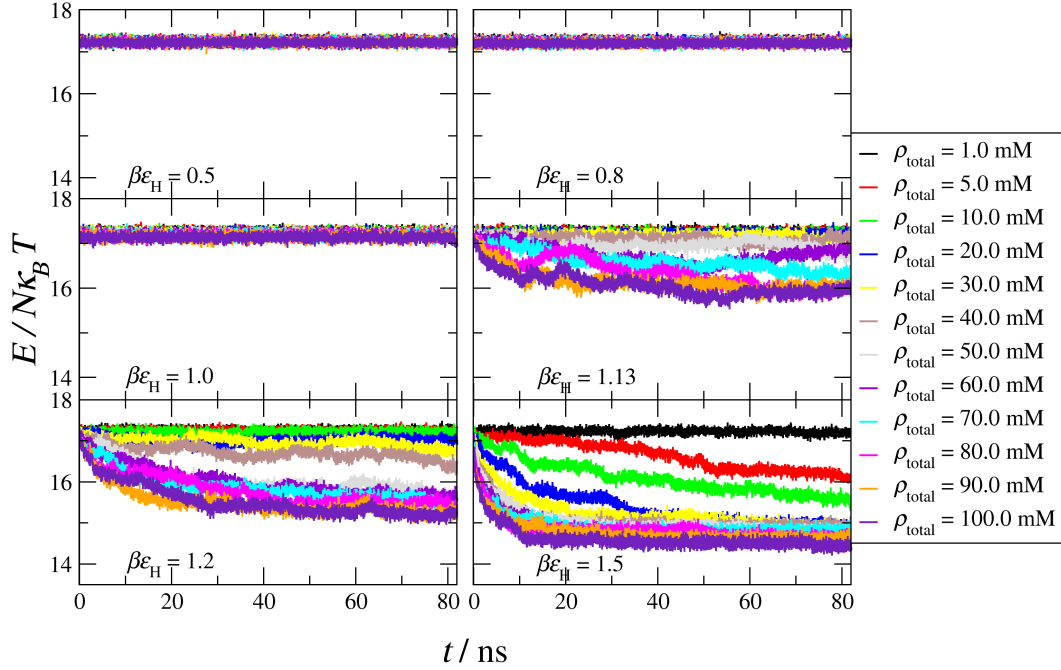


Figura 6.6 - Energia total média do sistema em função do tempo de simulação para diferentes valores de concentração para alguns valores de  $\epsilon_H$ .

*al.* [93] com concentração de  $14.9 \pm 0.5$  mM, que é o CMC para este surfactante. Neste trabalho é de nosso interesse o número de agregação do surfactante DMIM, mostrado na Figura 6.7. Butts *et al.* [94] encontraram experimentalmente que para este surfactante as micelas formadas são esféricas e pequenas, com um número de agregação em torno de  $M = 40 \pm 3$ , para 80 mM de DMIM. De fato, no nosso modelo alcançamos  $M \approx 25$ , sendo que seria necessário aumentar o tempo de simulação, o que implicaria no aumento dessa propriedade, como proposto por Shinoda *et al.* [46]. Não realizamos tal aumento do tempo de simulação neste trabalho, pois teríamos que aumentar também o número de moléculas de surfactante envolvido, uma vez que para obter algumas micelas com  $M = 40$  em média serão necessárias uma quantidade de moléculas acima de  $N_{\text{mol}} = 100$ , o que implicaria num aumento do custo computacional. Da Figura 6.7, podemos verificar que para energias maiores, o número de agregação  $M$  diminui. Isto se deve ao fato de que uma energia de interação maior implica numa “disputa” mais forte por surfactantes de uma mesma micela, dificultando com que uma molécula de surfactante dessa micela seja atraída para outra depois que pequenas micelas já foram formadas.

### 6.3 Surfactante Catiônico na Presença de Sal

Nosso segundo caso a ser considerado envolve novamente a solução com  $N_{\text{mol}} = 100$  moléculas de surfactantes catiônicos, cada uma constituída por  $N_{\text{mon}} = 6$ , sendo cinco na cauda hidrofóbica e um na cabeça polar hidrofílica, com tamanhos  $\sigma$  e  $1.5\sigma$ , respectiva-

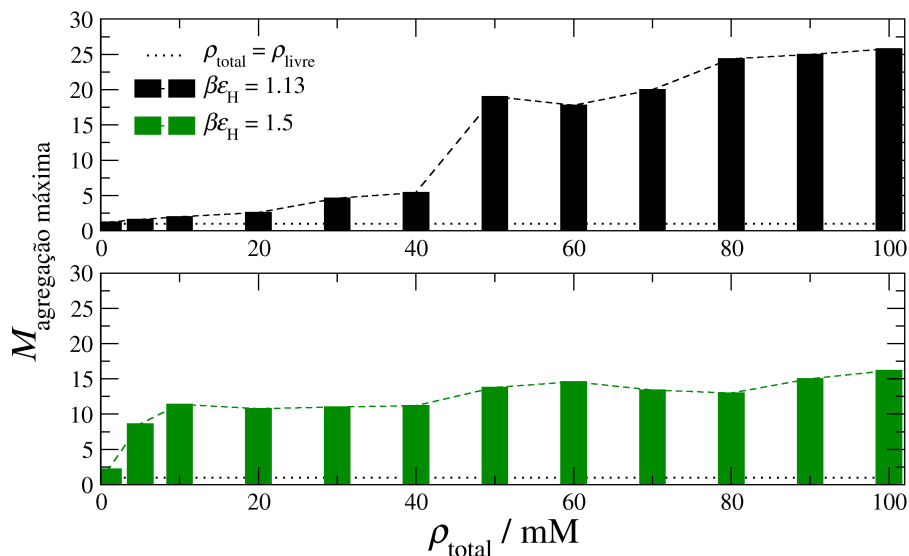


Figura 6.7 - Número de agregação máxima em função da concentração total de surfactante catiônico para algumas energias hidrofóbicas durante 80ns. A reta pontilhada indica as concentrações em que todas as moléculas estariam livres e as curvas tracejadas são interpolações sobre os pontos. Os valores no eixo  $M_{\text{agregação máxima}}$  representam na verdade a média de cinco repetições da mesma simulação.

mente, e 100 contra-íons, um para cada molécula de surfactante. A diferença deste para o anterior é que dessa vez vamos adicionar sal na proporção 1:1 na solução.

### 6.3.1 Determinação do CMC na presença de sal

Encontrado o valor do parâmetro hidrofóbico,  $\beta\epsilon_H = 1.13$ , para o caso sem sal, manteremos este valor no caso em que uma dada concentração de sal é adicionada à solução. Este eletrólito (sal) foi adicionado através do método explicado na Seção 5.4. Na Figura 6.8 apresentamos os resultados para solução contendo as concentrações de 10mM, 20mM, 30mM, 40mM e 50mM de sal.

Nas proximidades do CMC, os surfactantes catiônicos tendem a formar micelas, em geral de formato esférico, com o lado externo formado pelas cabeças eletricamente carregadas, ou seja, micelas ditas diretas. À medida que adicionamos sal na solução, os íons do sal interagem com as cabeças carregadas dos surfactantes nas micelas, diminuindo assim a repulsão coulombiana geradas por elas. Esta blindagem nas cabeças dos surfactantes, conhecida como blindagem eletrostática, favorece o processo de micelização, o que do ponto de vista da obtenção do CMC implica em valores menores para ele. De fato, para o surfactante DMIM o valor do CMC é reduzido significativamente quando são adicionados diferentes tipos de sais, como pode ser visto no trabalho de Jungnickel *et al.* [34].

A Figura 6.8 mostra exatamente tal comportamento proporcionado pela adição de sal, ou

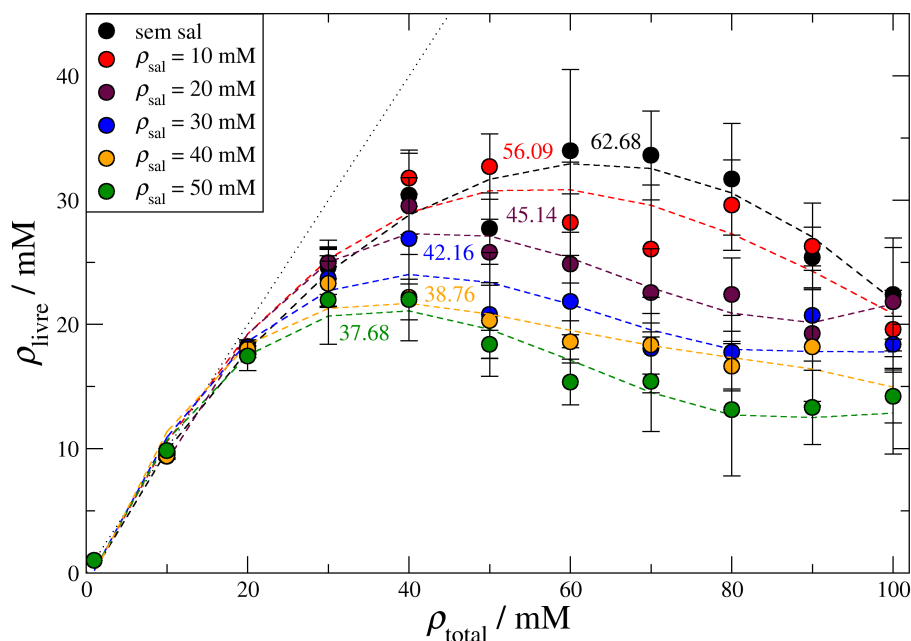


Figura 6.8 - Concentração de surfactante livre em função da concentração total de surfactante cationico na ausência e presença de diferentes concentrações de sal para o valor do parâmetro hidrofóbico  $\beta\varepsilon_H = 1.13$ . As retas tracejadas representam uma interpolação sobre os pontos de cada curva. Os números dentro do gráfico indicam os CMC's de cada curva identificadas pelas cores equivalentes.

seja, a medida que é aumentado a sua concentração, o valor da concentração de surfactante onde o máximo da densidade de surfactantes livres é observada é reduzida. Assim, nossa estimativa do CMC na presença de sal tem o mesmo comportamento qualitativo dos resultados experimentais e de simulação Monte Carlo [51]. Jungnickel *et al.* [34], por exemplo, encontraram um valor experimental para o CMC de 42mM, para 50mM de cloreto de potássio (KCl) adicionado, enquanto dos Santos *et al.* [51] encontraram um valor de 39.94mM para a mesma concentração de sal via simulação Monte Carlo. Nossa estimativa do CMC para a mesma concentração de sal é de 37.68mM, isto é,  $\approx 10.3\%$  abaixo do valor experimental, porém aceitável, uma vez que os valores dessas propriedades não possuem valores fixos e sim, uma faixa de valores, pois dependem muito da técnica utilizada na medida.

Convém ressaltar que nesta abordagem não estamos caracterizando o sal da mesma forma que o trabalho em Monte Carlo de dos Santos *et al.* [51], onde o efeito de polarização para os diferentes tipos de sal foi analisado. Eles caracterizaram os sais brometo de potássio (KBr), nitrato de potássio ( $KNO_3$ ) e iodeto de potássio (KI) com exceção do KCl, através da adição de um potencial que simula a polarizabilidade iônica de cada sal. O KCl ficou de fora da aplicação dessa nova interação porque seus íons são cosmotrópicos, de forma que, permanecem hidratados e não interagem com os hidrocarbonetos dos surfactantes. Na nossa abordagem não caracterizamos essa polarizabilidade iônica do sal, e podemos

comparar apenas com o resultado do sal KCl. Na Figura 6.9 reunimos nossas estimativas

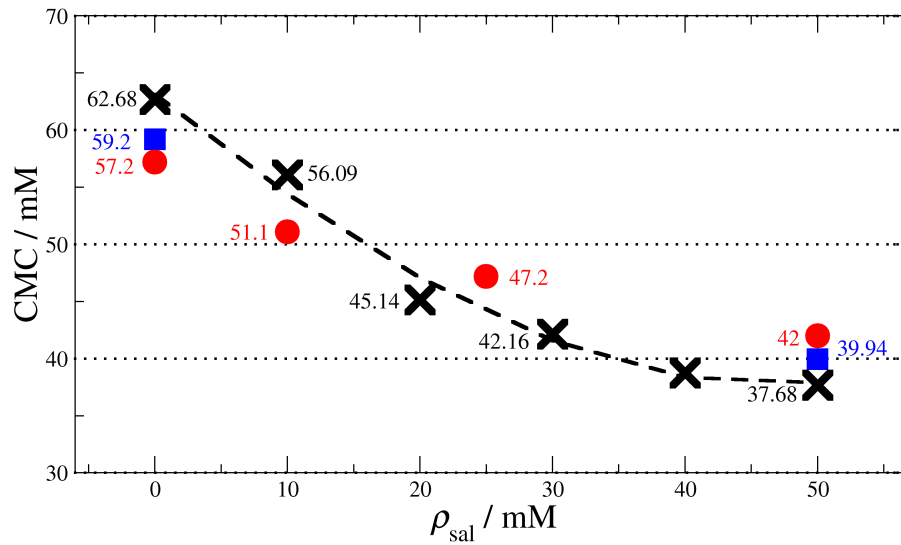


Figura 6.9 - Valor do CMC em função da concentração total de sal. O símbolo  $\times$  é a nossa estimativa,  $\blacksquare$  dos Santos *et al.* [51] e  $\bullet$  Jungnickel *et al.* [34]. A curva tracejada é uma interpolação sobre os pontos da nossa estimativa.

do CMC para cada concentração de sal apresentada na Figura 6.8.

### 6.3.2 Observações sobre propriedades do sistema com sal

#### Número de agregação

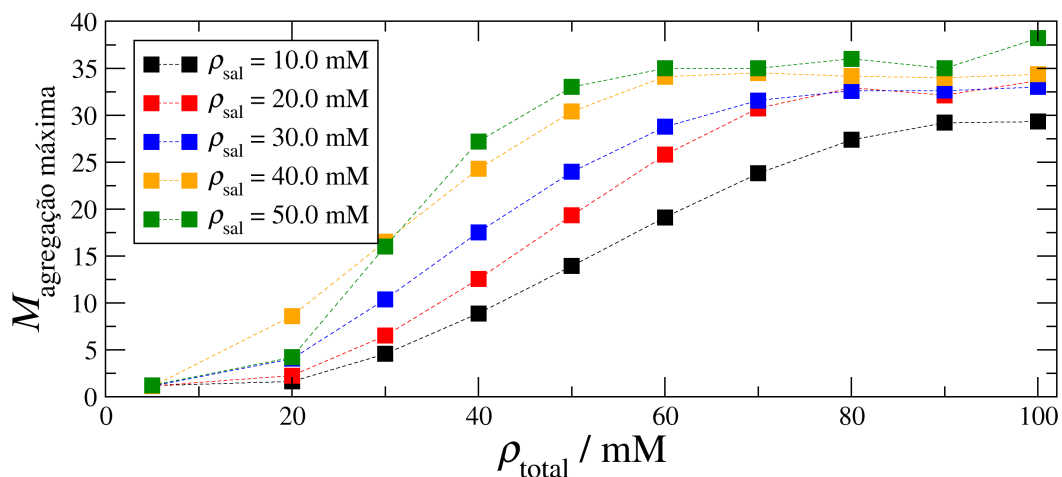


Figura 6.10 - Número de agregação máxima em função da concentração total de surfactante catiônico com 6 monômeros e  $\beta_{\epsilon_H} = 1.13$  com a adição de algumas concentrações de sal.



O número de agregação para um sistema é aumentado de forma significativa com a adição de sal. Por exemplo, Shinoda *et al.* [46] ao simular um sistema contendo 700mM de SDS, encontraram  $M \approx 60 \sim 70$ , enquanto que para 650 mM de sal esse número aumenta para  $M = 100$  (durante 4  $\mu$ s de simulação). Na Figura 6.10 mostramos os nossos resultados para o número de agregação  $M$ , quando adicionamos algumas concentrações de sal. Para essas concentrações de sal, encontramos uma agregação máxima de  $M \approx 29 \sim 35$ : para 50mM de sal e 60mM de surfactante,  $M = 35$ . No caso anterior, isto é, sem sal, o número de agregação era aproximadamente 18, para uma concentração de 60mM de DMIM, como mostrado na Figura 6.7. Ressaltamos, novamente, que essas simulações foram realizadas durante 80ns apenas, e será necessário mais tempo de simulação para obter valores condizentes com os valores experimentais.

#### 6.4 Efeito do Comprimento da Cauda Hidrofóbica sobre o Valor do CMC

Analisaremos agora o efeito do comprimento da cauda hidrofóbica do surfactante catiônico sobre o valor do CMC numa solução sem sal. Para isto, vamos utilizar surfactantes com tamanhos  $N_{\text{mon}} = 4, 5, 6, 7, 8$  e 9. Para cada um destes comprimentos vamos simular várias concentrações usando a mesma energia hidrofóbica do caso anterior ( $\beta\varepsilon_{\text{H}} = 1.13$ ), e encontrar o máximo no comportamento da densidade de surfactantes livres, como feito até aqui.

Na Figura 6.11 apresentamos nossos resultados. Podemos ver que para um surfactante com  $N_{\text{mon}} = 4$ , ou seja, três monômeros na cauda carbônica hidrofóbica (curva azul), apesar de não ser observado a inversão da curva, podemos estimar que o valor do CMC seja de aproximadamente 400mM. O número reduzido de monômeros na cauda implica numa hidrofobicidade relativamente baixa para esse surfactante, sendo então necessário altas concentrações, ou mesmo altos valores para a intensidade hidrofóbica  $\varepsilon_{\text{H}}$ , para que haja uma agregação significativa.

No caso do surfactante catiônico com  $N_{\text{mon}} = 5$  ( $N_{\text{cauda}} = 4$  monômeros), mostrado na curva vermelha, observamos a formação de um máximo na densidade livre para  $\rho_{\text{total}} = 286.48\text{mM}$ . Por outro lado, para  $N_{\text{mon}} = 6$  e  $N_{\text{mon}} = 7$ , curvas preta e laranja, respectivamente, encontramos valores de CMC's relativamente mais baixos, se comparados aos tamanhos mencionados anteriormente. Esta redução é uma consequência da relação proporcional entre o comprimento da cauda carbônica e o efeito hidrofóbico produzido por esta, uma vez que uma cauda longa implica numa hidrofobicidade mais acentuada para este surfactante, o que favorece o processo de micelização [28, 29, 34, 51, 95].

Os outros tamanhos  $N_{\text{mon}} = 8$  e 9, (mostrados no zoom do gráfico), confirmam ainda

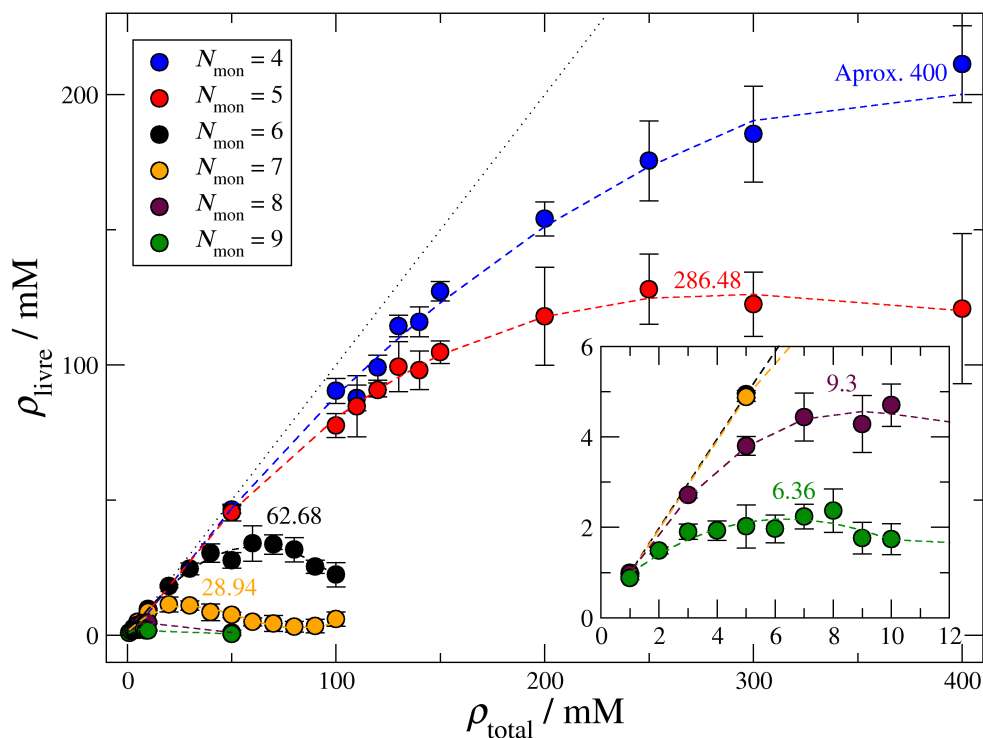


Figura 6.11 - Concentração de surfactantes livres em função da concentração total de surfactante catiônico, para diferentes tamanhos de cauda, todos com energia hidrofóbica  $\beta\varepsilon_H = 1.13$ . O gráfico interno exibe um zoom para exibir os valores de CMC dos surfactantes maiores ( $N_{\text{mon}} = 8$  e  $9$ ).

mais esta redução do valor do CMC com o aumento do comprimento da cauda, para um mesmo valor de intensidade hidrofóbica  $\varepsilon_H$ .

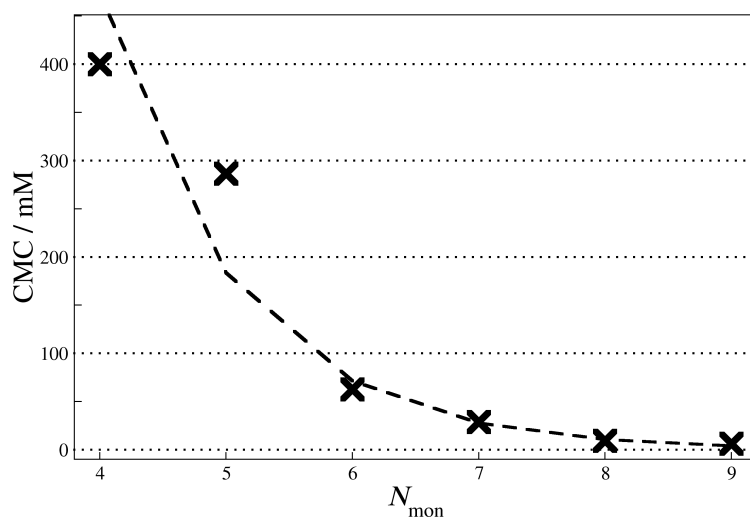


Figura 6.12 - Valores do CMC em função do comprimento do surfactante catiônico. Todas as simulações foram feitas com energia hidrofóbica  $\beta\varepsilon_H = 1.13$ .

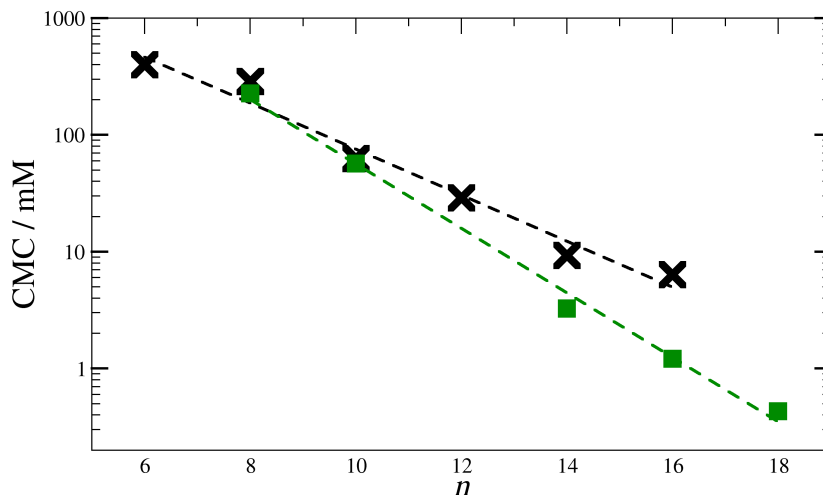


Figura 6.13 - Valores do CMC em função do tamanho da cauda de surfactante, onde o símbolo (x) é a estimativa encontrada pelo nosso modelo para surfactantes catiônicos. (■) Estimativas encontradas por Jungnickel *et al.* [28] para o tamanho alquila da cauda para líquidos iônicos constituídos de *1-alkyl-3-methylimidazolium*. As linhas tracejadas são interpolações sobre os pontos e  $n$  indica o tamanho alquila da cauda de surfactantes catiônicos.

Na Figura 6.12, resumimos os resultados obtidos para diferentes tamanhos de surfactantes. A comparação destes resultados com os disponíveis na literatura são apresentadas na Figura 6.13. Vale ressaltar que cada monômero no nosso modelo representa dois grupos metis. Assim, na Figura 6.13, foi realizada a transformação de  $N_{\text{mon}}$  para  $n$ , isto é, de número de monômeros para a quantidade de carbonos na cauda da molécula. Nesta comparação é possível observar o comportamento qualitativo das nossas estimativas similares com os resultados disponíveis na literatura. Entretanto, para uma comparação mais

Tamanho da cauda <sup>a</sup>	CMC [mM] experimental <sup>[28],b</sup>	Tamanho da cauda <sup>c</sup>	CMC [mM] no nosso modelo CG
6	-	3	≈ 400
8	220	4	286.48
10 <sup>d</sup>	59.9	5 <sup>d</sup>	62.68
12	-	6	28.94
14	3.38	7	9.3
16	1.26	8	6.36
18	0.40	9	-

Tabela 6.2 - Valores do CMC (em mM) para alguns tamanhos de cauda alquila do imidazólio catiônico. <sup>a</sup>Número de carbonos. <sup>b</sup>Valores obtidos através de medida de condutividade [28]. <sup>c</sup>No nosso modelo CG, estas caudas estão representadas em termos da quantidade de monômeros e todos com energia de interação hidrofóbica  $\beta\epsilon_H = 1.13$ . <sup>d</sup>Parâmetros para o surfactante DMIM.

quantitativa dessas previsões, seria necessário realizar alguns ajustes, possivelmente na

energia hidrofóbica e/ou na convenção da quantidade de hidrocarbonetos definidos por um monômero, bem como seu diâmetro. Não realizamos tal estudo neste trabalho.

Na Tabela 6.2 fazemos um resumo dos valores de CMC referidos na Figura 6.13, juntamente com as estimativas obtidas através do nosso modelo CG para o surfactante catiônico. Note que para alguns tamanhos de cauda ainda é necessário ajustar a energia hidrofóbica tal que nos forneça o valor disponível na literatura.

Concluindo, vemos que aumentar a energia hidrofóbica, adicionar sal ou aumentar o comprimento da cauda carbônica têm o mesmo efeito, ou seja, diminuem o valor do CMC. Fato observado em muitos dos trabalhos publicados [28, 29, 34, 51, 95].

## 7 OBTENÇÃO DO CMC PARA MISTURA CATANIÔNICA

Neste capítulo, continuaremos com a análise do comportamento do CMC, porém agora para uma mistura contendo ambos os surfactantes catiônicos e aniônicos, ou seja, uma mistura cataniônica. Depois de testar nosso modelo (capítulo anterior), a ideia de trabalhar com uma mistura cataniônica torna-se bastante atraente, uma vez que, esse sistema ainda é computacionalmente pouco explorado na literatura.

Em função da disponibilidade na literatura de dados experimentais apenas para determinadas misturas cataniônicas, como CTAB/SOS [96] e DTAB/SDS [97, 98], optamos pelo primeiro caso. Usando nosso modelo, iremos primeiramente caracterizar o surfactante catiônico CTAB e o surfactante aniônico SOS separadamente. Para isto, como da forma anterior, iremos encontrar o valor da energia hidrofóbica apropriada para cada surfactante. Por fim, iremos misturar os dois surfactantes e verificar o comportamento no valor do CMC.

### 7.1 Caracterização do Surfactante Catiônico CTAB

Para caracterizar o surfactante CTAB, seguimos a mesma sequência usada na caracterização do surfactante DMIM (Seção 6.2). Utilizamos um surfactante com 9 monômeros (oito para cauda e um para cabeça), isto é, cada monômero representa dois grupos metis, ficando assim com 16 carbonos na cauda da molécula. Precisamos analisar uma determinada faixa de energia para encontrar o CMC do CTAB, sabendo que o seu valor de CMC experimental tem valor aproximado de 1mM [96, 99]. Como visto na Figura 6.11, para um surfactante com  $N_{\text{mon}} = 9$  e energia hidrofóbica  $\beta\varepsilon_{\text{H}} = 1.13$ , obtivemos um CMC de 6.36mM. Logo, não precisaríamos procurar por energia menores que esta, uma vez que energia menor nos dará valores de CMC mais altos. Ainda assim, testamos a energia hidrofóbica  $\beta\varepsilon_{\text{H}} = 1.0, 1.13$  e  $1.5$ , como mostrado na Figura 7.1.

Para energia  $\beta\varepsilon_{\text{H}} = 1$ , o valor do CMC ficou muito além do que está sendo procurado. Para energia  $\beta\varepsilon_{\text{H}} = 1.13$  procuramos refazer e verificar novamente o valor do CMC, que antes tinha sido 6.36mM agora ficou 6.35mM. Essa diferença não é relevante. Ao simular a solução com energia  $\beta\varepsilon_{\text{H}} = 1.5$ , o valor do CMC ficou em torno de 1.27mM. Então vamos utilizar esta energia daqui para frente para representar o surfactante catiônico CTAB, que no nosso modelo CG o consideramos constituído por nove monômeros.

### 7.2 Caracterização do Surfactante Aniônico SOS

Para o surfactante aniônico SOS utilizamos uma molécula com 5 monômeros (quatro para cauda e um para cabeça), ou seja, estamos simulando um surfactante aniônico com

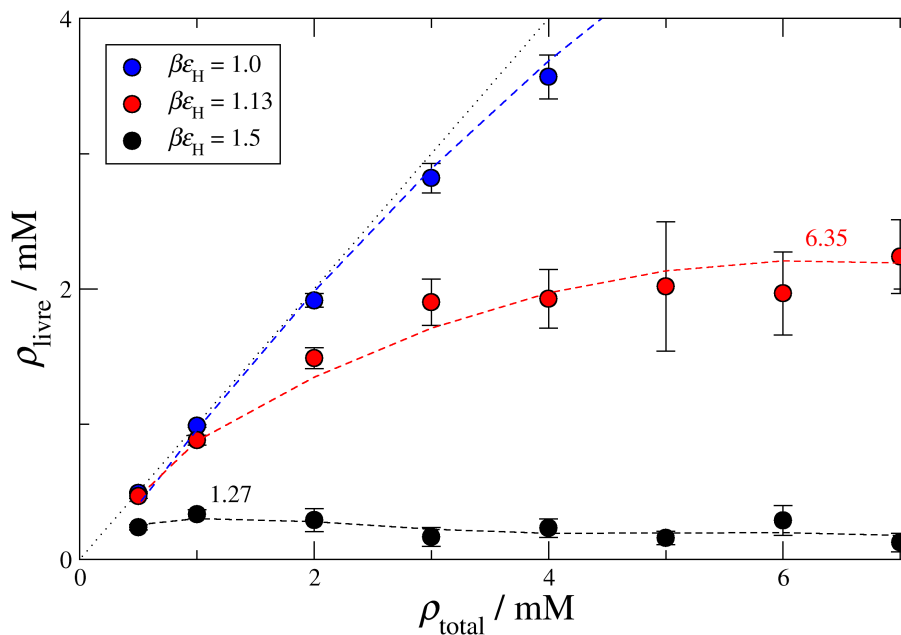


Figura 7.1 - Concentração de surfactante livre em função da concentração total de surfactante catiônico com  $N_{\text{mon}} = 9$ , para diferentes valores do parâmetro hidrofóbico  $\epsilon_H$ . As retas tracejadas representam uma interpolação sobre os pontos. Os números dentro do gráfico indicam o valor do CMC de cada curva identificadas pelas cores equivalentes. A reta pontilhada indica os pontos onde  $\rho_{\text{livre}} = \rho_{\text{total}}$ .

8 carbonos na cauda (SOS).

Segundo dados experimentais [96], o CMC do SOS está em torno de 120mM. Se observarmos novamente a Figura 6.11, para um surfactante com 5 monômeros e energia de interação hidrofóbica  $\beta\epsilon_H = 1.13$ , o CMC encontrado é de 286.48mM. Logo, precisamos simular o sistema com energias maiores que esta, se quisermos encontrar o CMC em 120mM. Como na forma anterior, a energia  $\beta\epsilon_H = 1$  também foi testada para efeitos de comparação e, novamente o CMC encontrado ficou bem acima do procurado. Para energia  $\beta\epsilon_H = 1.3$ , o valor encontra-se abaixo do CMC desejado. Depois de alguns testes extras, encontramos um CMC com valor 122.89mM para energia hidrofóbica  $\beta\epsilon_H = 1.24$ , como mostrado na Figura 7.2. Portanto, esta será a energia usada para representar o surfactante aniônico SOS nas próximas simulações.

### 7.3 Obtenção do CMC da Mistura Cataniônica

Na combinação de dois surfactantes diferentes, além das interações *catiônico-catiônico* ( $\epsilon_{11}$ ) e *aniônico-aniônico* ( $\epsilon_{22}$ ), temos a interação *catiônico-aniônico* ( $\epsilon_{12}$ ). Nas seções anteriores, obtivemos apenas as interações entre moléculas do mesmo surfactante.

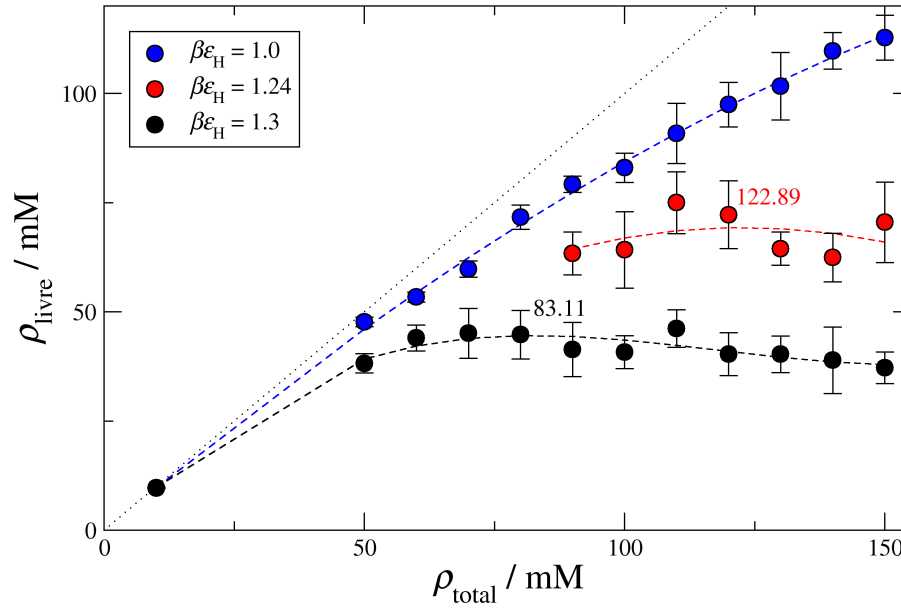


Figura 7.2 - Concentração de surfactante livre em função da concentração total de surfactante aniônico com  $N_{\text{mon}} = 5$ , para diferentes valores do parâmetro hidrofóbico  $\varepsilon_H$ . As retas tracejadas representam uma interpolação sobre os pontos. Os números dentro do gráfico indicam o valor do CMC de cada curva identificadas pelas cores equivalentes. A reta pontilhada indica os pontos onde  $\rho_{\text{livre}} = \rho_{\text{total}}$ .

### 7.3.1 Energia de interação mista entre partículas diferentes

Para simular o efeito hidrofóbico entre surfactantes distintos poderíamos ter adotado um procedimento similar ao caso de um único surfactante na solução, definindo um novo parâmetro ajustável  $\varepsilon_H$  para a interação *catiônico-aniônico*. Ao invés disto, optamos por usar os valores de  $\varepsilon_H$  obtidos nas seções 7.1 e 7.2 para os surfactantes catiônicos e aniônicos numa relação de mistura do tipo Lorentz-Berthelot (LB) [79, 100, 101] para as energias de interação,

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_{11} \cdot \varepsilon_{22}} . \quad (7.1)$$

Esta escolha é arbitrária. Esperamos que tal relação defina a solubilidade relativa entre os dois surfactantes. De fato, a equação (7.1) define a afinidade entre dois tipos de partículas. Um valor baixo implica baixa afinidade e, por consequência, a baixa solubilidade entre os solutos diferentes.

Queremos misturar os dois surfactantes (CTAB e SOS) e verificar o comportamento do CMC usando a equação (7.1) para o cálculo de energia de interação mista. Usando os valores de  $\varepsilon_H$  obtidos nas seções 7.1 e 7.2 para os surfactantes catiônicos e aniônicos, respectivamente, obtemos  $\beta\varepsilon_{12} \approx 1.363$ .

Para esse tipo de sistema é aconselhável definir as razões de mistura, uma vez que isso, a princípio, influencia bastante no resultado. Por exemplo, se 90% da concentração total de solução cataniônica for constituída de surfactante catiônico, as suas estruturas micelares formadas durante o processo, terão carga líquida positiva. De fato, isto influenciaria bastante nas propriedades do sistema, uma vez que as interações eletrostáticas têm um papel importante na formação dos agregados. Simulações com as razões 10/90, ou seja, 10% da concentração total é de CTAB e 90% de SOS, 30/70, 50/50, 70/30 e 90/10 foram testadas, e os resultados estão apresentados na Figura 7.3.

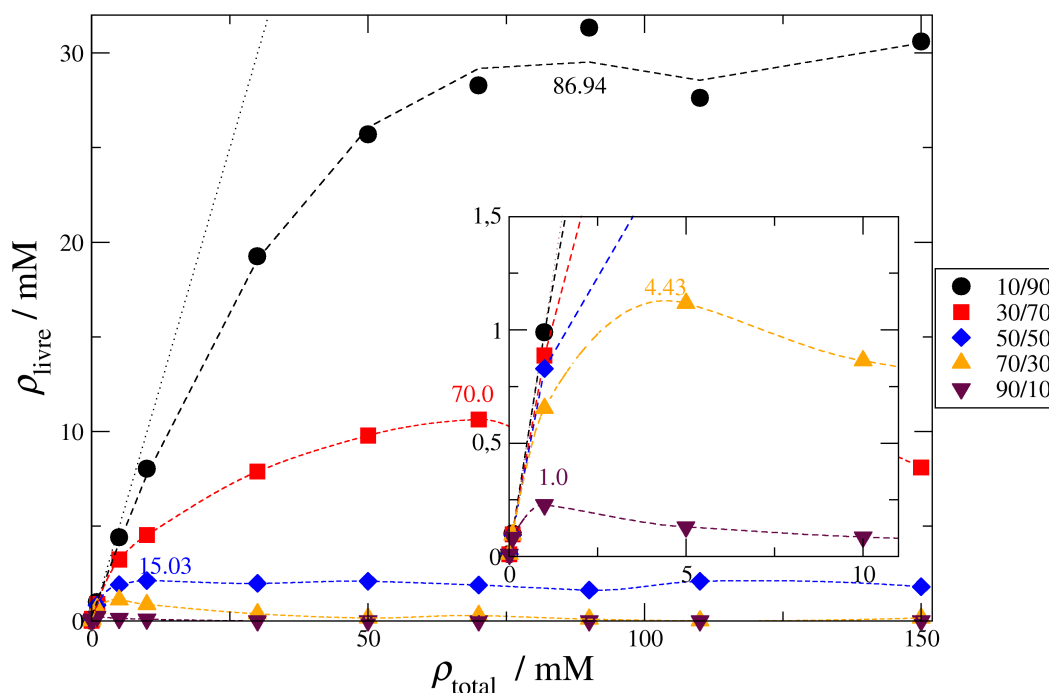


Figura 7.3 - Obtenção do CMC para várias razões de mistura de CTAB e SOS, obtida da concentração cataniônica livre em função da concentração cataniônica total.

Na Figura 7.4 apresentamos o comportamento do número de moléculas livres ( $N_{\text{mol}}$ ) em função do tempo. Para a razão 10/90 a quantidade de moléculas inicial usada foi  $N_{\text{mol}} = 191$  (11 moléculas de CTAB e 180 de SOS)<sup>1</sup> e mesmo com a concentração mais alta testada,  $\rho_{\text{total}} = 150\text{mM}$ , no final da simulação observamos ainda moléculas livres. Para a razão 30/70 e  $N_{\text{mol}} = 173$  (33 moléculas de CTAB e 140 de SOS), apesar de ainda existirem moléculas livres na solução, o seu valor é menor do que a da razão anterior. Para a razão de mistura 50/50,  $N_{\text{mol}} = 156$  (56 moléculas de CTAB e 100 de SOS), as moléculas livres são quase inexistentes, assim como para as razões seguintes,  $N_{\text{mol}} = 138$  (78 de CTAB e 60

<sup>1</sup>A razão de mistura está em termos de concentração total, tal que leva-se em consideração a quantidade de monômeros em cada molécula no cálculo dessa concentração.



de SOS) e  $N_{\text{mol}} = 120$  (100 de CTAB e 20 de SOS), usadas para as razões 70/30 e 90/10, respectivamente. Para altas concentrações, a solução produz estruturas estáveis a tempos

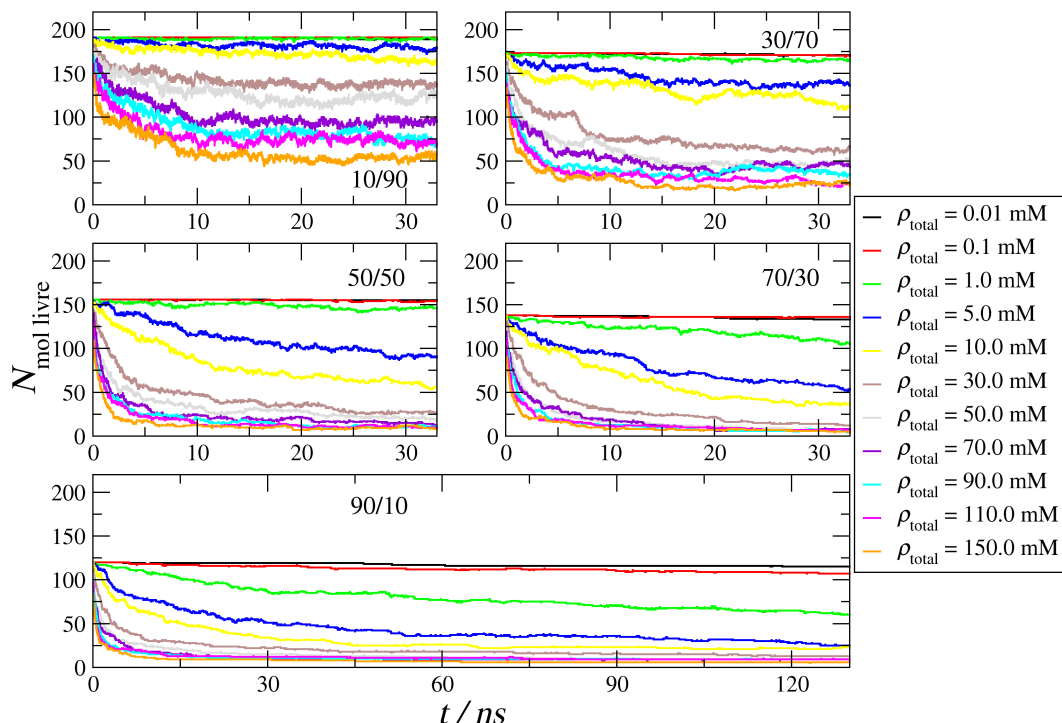


Figura 7.4 - Quantidade de moléculas livres em função do tempo de simulação pra várias razões de concentração CTAB/SOS. As concentrações no gráfico tratam-se das concentrações totais de solução cataniônica.

curtos, de 2 a 10ns, como visto na Figura 7.4. De fato, podemos observar claramente nas configurações instantâneas da simulação para uma solução cataniônica, com razão de mistura 64/36<sup>2</sup> e concentração total de  $\rho_{\text{total}} = 150\text{mM}$  (Figura 7.5), que com o tempo de 7.8ns já existem vários agregados.

O número de agregação ( $M$ ) para as misturas testadas estão apresentados na Figura 7.6, onde todas as razões estão com concentração total de 150mM de solução cataniônica, para garantir que em todas tenhamos a agregação de moléculas. Para a razão 10/90, a maior parte da concentração total é constituída por surfactante aniônico, sendo que o CMC para esta razão está mais próxima do CMC do SOS (ver Figura 7.3). O número de agregação para este caso é relativamente baixo, assim como no caso da razão de mistura 90/10, onde o responsável pelo  $M$  é prioritariamente a interação hidrofóbica dos surfactantes, uma vez que o  $N_{\text{mol}}$  dos diferentes solutos são bastante diferentes e a vantagem que seria

<sup>2</sup>Nesta razão de mistura, realizada apenas para confecção das configurações instantâneas, a quantidade de moléculas de cada tipo de surfactante é aproximadamente igual, o que implica na mesma quantidade de cabeças com cargas positivas e negativas.

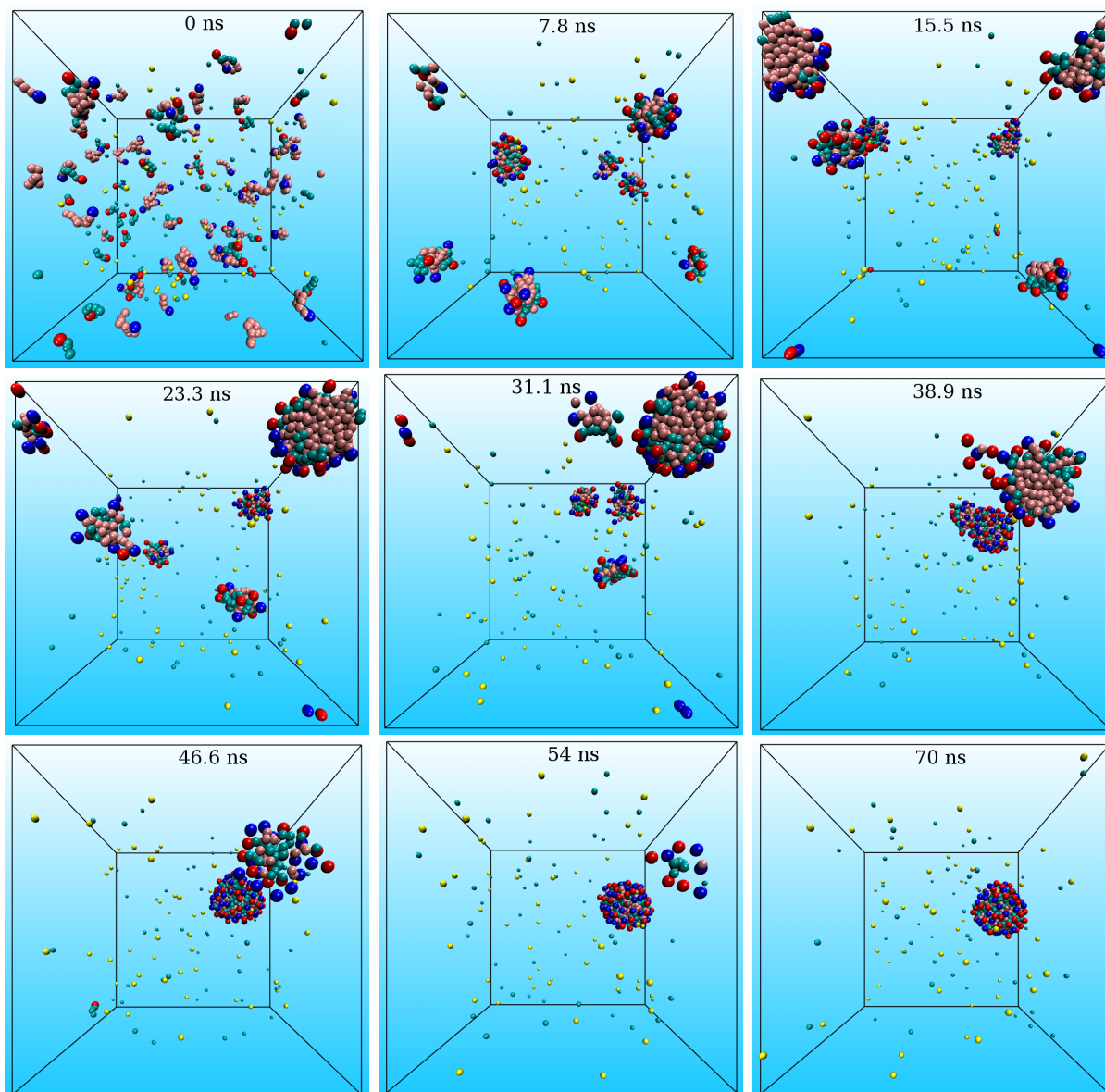


Figura 7.5 - Configurações instantâneas da simulação de uma mistura cataniônica com razão de mistura 64/36,  $\beta\epsilon_{11}$ (catiônico) = 1.5 ,  $\beta\epsilon_{22}$ (aniônico) = 1.24 e  $\beta\epsilon_{12} = \beta\epsilon_{LB} \approx 1.36$ . Simulação com concentração cataniônica total de  $\rho_{total} = 150\text{mM}$ . As esferas vermelhas são as cabeças do SOS e ciano a sua cauda, azuis são as cabeças do CTAB e rosa a sua cauda, azul claro e amarelo são os contra-íons desses surfactantes.

aproveitada com o efeito da interação das cargas eletrostáticas opostas das cabeças não se faz tão eficaz para estes casos.

Para os casos em que a diferença na porcentagem de concentrações entre os surfactantes catiônicos e aniônicos diminui,  $M$  começa aumentar significativamente, como no caso 30/70, 50/50 e 70/30, onde observamos o maior  $M$  na razão de mistura 50/50. Uma vez que as cargas das cabeças dos diferentes tipos de surfactantes são opostas, quando estão próximas umas das outras, se atraem e facilitam a sua agregação na mesma mi-

cela, favorecendo o processo de micelização. Obviamente, é necessário muito mais tempo de simulação para que o  $M$  seja comparável aos dados experimentais. Infelizmente não encontramos estimativas experimentais para o número de agregação  $M$  para misturas de CTAB e SOS.

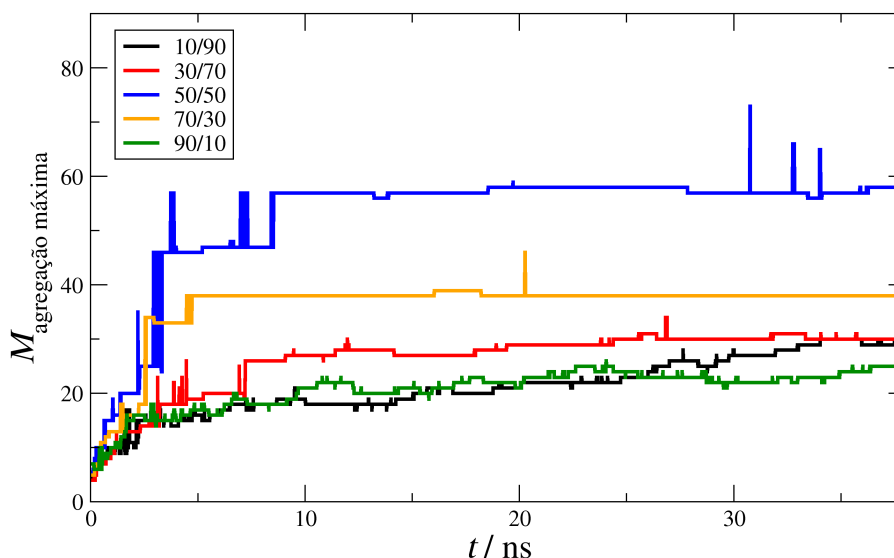


Figura 7.6 - Número de agregação máxima em função do tempo para 150mM de solução cataniônica para algumas razões de mistura.

Observando a Figura 7.3, verificamos que estas nossas estimativas não são satisfatórias, uma vez que Yacilla *et al.* [96] encontraram que para qualquer razão de mistura cataniônica, o seu CMC tem valor 3 ordens de grandeza menores que o CMC do SOS puro, ou seja, teríamos que encontrar 0.001 a 0.002wt%<sup>3</sup>, que equivale a 0.03 a 0.07mM para as misturas. Estes valores são ainda mais baixos que o CMC do CTAB, que vale aproximadamente 0.03wt% (0.88mM) [96]. Da Figura 7.7 vemos que nossas estimativas estão bem acima dos valores experimentais esperados.

Desta forma, faz-se necessário encontrar um modo para melhorar nosso modelo computacional e aproximar as suas estimativas aos dados experimentais.

### 7.3.2 Energia de interação mista modificada entre partículas diferentes

Nossa primeira opção para o tratamento de soluções cataniônicas, baseada na regra de mistura LB para a energia, não parece dar o resultado esperado. Os valores de CMC encontrados, para as diversas razões de mistura testadas, estão muito acima dos resultados ex-

<sup>3</sup>Concentração dada em termos da massa molecular.

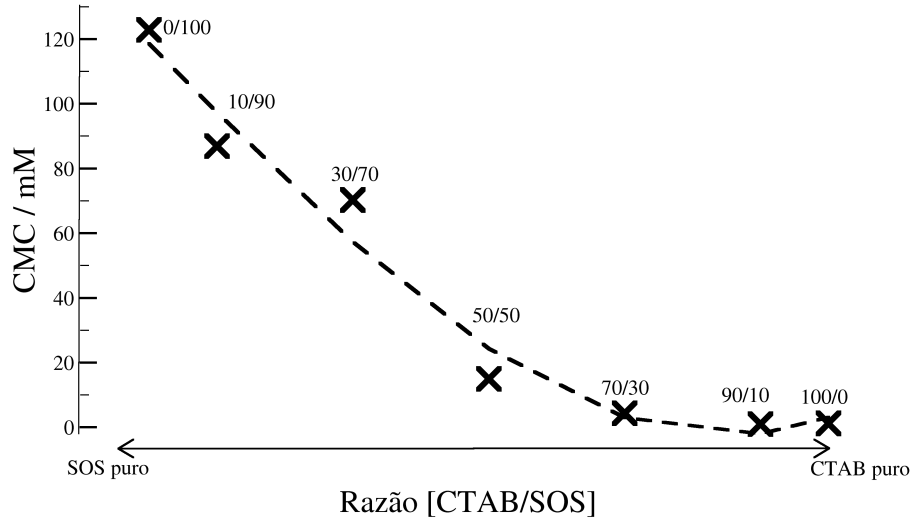


Figura 7.7 - Valores de CMC para as razões CTAB/SOS, incluindo CTAB e SOS puros. A reta tracejada é uma interpolação sobre os pontos e serve para guiar os olhos.

perimentais. Uma alternativa, testada na sequência, foi o uso de uma regra de combinação para a energia baseada nas regras de Lorentz-Berthelot modificadas (NLB<sup>4</sup>) [79,100,101]. Estas regras não são únicas, uma vez que diversas proposições podem ser encontradas na literatura [102,103]. Neste trabalho optamos por uma forma bastante simples de uma regra NLB para a energia mista,

$$\varepsilon_{12} = (1 + \delta_\varepsilon) \sqrt{\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}}, \quad (7.2)$$

onde  $\delta_\varepsilon$  é um parâmetro ajustável. Note que  $\delta_\varepsilon = 0$  recupera a regra de LB puro testada anteriormente.

Testamos a regra NLB (7.2) para o caso de uma razão de mistura 50/50, usando  $\delta_\varepsilon = 0.1, 1, 10$  e  $20$ , como mostrado na Figura 7.8. Ainda que o valor do CMC seja reduzido significativamente, o comportamento apresentado na Figura 7.9 mostra uma tendência de saturação no valor do CMC em  $0.33\text{mM}$ , a medida que aumentamos o valor do parâmetro ajustável  $\delta_\varepsilon$ . Este valor é aproximadamente uma ordem de grandeza superior aos valores encontrados por Yacilla *et al.* [96] para misturas cataniônicas de CTAB e SOS,  $0.03$  a  $0.07\text{mM}$ .

Em termos do valor do parâmetro hidrofóbico  $\varepsilon_{12}$ ,  $\delta_\varepsilon = 20$  corresponde a um valor  $\varepsilon_{12} = 28.64\kappa_B T$ , ou  $71\text{kJ/mol}$ <sup>5</sup>, elevado para considerarmos nossa regra NLB válida. Por exemplo, quando comparado ao caso  $\delta_\varepsilon = 0$  (ou LB puro),  $\varepsilon_{12} = 1.363\kappa_B T \approx 3.4\text{kJ/mol}$ ,

<sup>4</sup>NLB, sigla da expressão em inglês non-Lorentz-Berthelot.

<sup>5</sup> $1\text{kJ/mol} = 0.4034\kappa_B T$  a  $298.15\text{K}$ .

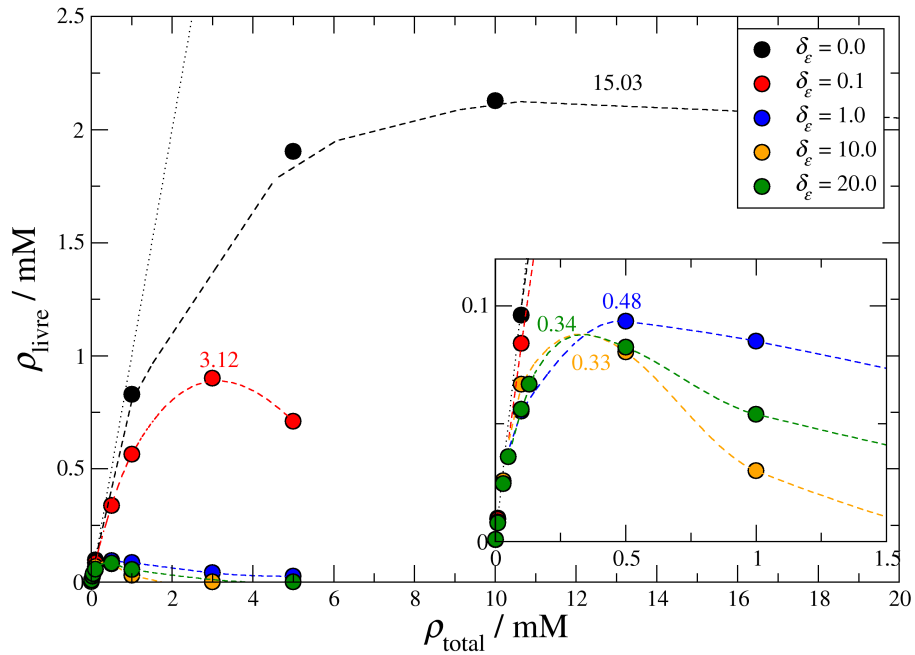


Figura 7.8 - Concentração de solução cataniônica livre em função da sua concentração cataniônica total. Os números dentro do gráfico são valores de CMC para as razões 50/50 de CTAB/SOS com a variação do valor  $\delta_\epsilon$  da relação NLB com as respectivas cores. O gráfico interno exibe um zoom mostrando o comportamento do CMC com a adição de altos valores para  $\delta_\epsilon$ .

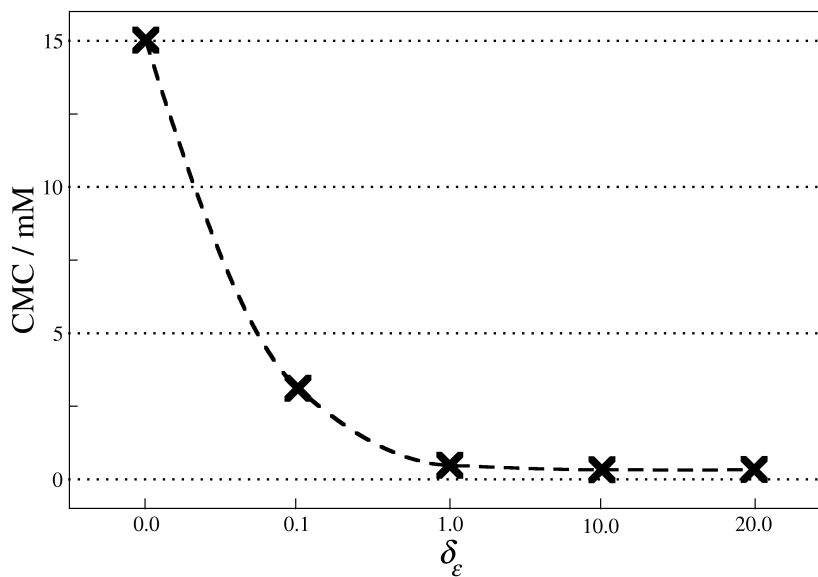


Figura 7.9 - Valores de CMC em função de  $\delta_\epsilon$  para a relação NLB de uma solução como razão de mistura 50/50. A reta tracejada é uma interpolação sobre as nossas estimativas.

vemos que o simples uso de uma regra LB modificada do tipo da equação (7.2) não produzirá o resultado esperado. Claramente, para misturas cataniônicas, nosso modelo de representação do efeito hidrofóbico deve ser modificado. Uma alternativa seria modificar

o potencial do tipo Lennard-Jones usado para modelar o efeito hidrofóbico em misturas cataniônicas, aumentando a intensidade deste efeito entre monômeros nas caudas dos surfactantes catiônicos e aniônicos. Isto poderia ser conseguido tomando um potencial Lennard-Jones 9-3 (LJ 9-3),

$$U_{12}^{\text{LJ}9-3} = 4\varepsilon_{12} \left[ \left( \frac{\sigma_{12}}{r_{12}} \right)^9 - \left( \frac{\sigma_{12}}{r_{12}} \right)^3 \right], \quad (7.3)$$

apenas para a interação *catiônico-aniônico*, uma vez que este potencial tem um alcance mais longo quando comparado com o LJ 12-6 típico. Neste caso, o parâmetro  $\varepsilon_{12}$  seria ajustável, mantendo os valores dos parâmetros  $\varepsilon_{11}$  e  $\varepsilon_{22}$  obtidos com LJ 12-6 para os surfactantes catiônicos e aniônicos, respectivamente, inalterados. Esperamos obter com isto, valores de  $\varepsilon_{12}$  não tão elevados, como àqueles obtidos com nossa regra NLB anterior, com valores de CMC mais próximos dos experimentais. Não realizamos este estudo durante esta Dissertação de Mestrado.

A existência de três ou mais parâmetros ajustáveis, embora a primeira vista pareça não ser razoável, em geral é o caminho a ser seguido em modelos do tipo *coarse grained* (CG). Num dos mais utilizados para sistemas contendo surfactantes, o campo de força de Martini [104, 105], onde quatro átomos e seus hidrogênios associados são representados por um único sítio de interação (sítio polar, não polar, apolar e carregado), diversos parâmetros ajustáveis (parametrizáveis) para as interações entre pares de sítios de interação são usados. A parametrização é feita usando dados experimentais (interações não ligadas) e resultados de simulação atomísticas (interações ligadas). No campo de força de Martini, quatro moléculas de água (e seus hidrogênios) são representadas por apenas um sítio (ou partícula polar), enquanto quatro carbonos (e seus hidrogênios) localizados na cauda de um surfactante são representados por um único sítio (ou partícula apolar). Assim, a interação entre uma partícula polar  $i$  e uma apolar  $j$ , representando o efeito hidrofóbico, dentro do campo de força de Martini, terá uma intensidade de LJ 12-6 igual à  $\varepsilon_{ij} = 2\text{kJ/mol}$  [105]. Por este motivo é que entendemos que nossa regra NLB, equação (7.2), deva ser modificada.

Por fim, reunimos todos os parâmetros e resultados encontrados neste trabalho, com o uso do nosso modelo computacional para soluções contendo surfactantes iônicos, na Tabela 7.1.

<b>Surfactante (tipo)</b>	$N_{\text{mol}}$	$N_{\text{mon}}$	$\beta\varepsilon$	$\delta_\varepsilon$	$\beta\varepsilon_{12}$ com $\delta_\varepsilon$ (NLB)	$\rho_{\text{sal}}$ [mM]	<b>Razão</b> [%]	<b>CMC</b> [mM]
Catiônico	100	6	0.5	-	-	-	100	-
Catiônico	100	6	0.8	-	-	-	100	-
Catiônico	100	6	1.0	-	-	-	100	-
Catiônico	100	6	1.13	-	-	-	100	62.68
Catiônico	100	6	1.5	-	-	-	100	8.39
Catiônico	100	4	1.13	-	-	-	100	$\approx 400$
Catiônico	100	5	1.13	-	-	-	100	286.48
Catiônico	100	7	1.13	-	-	-	100	28.94
Catiônico	100	8	1.13	-	-	-	100	9.3
Catiônico	100	9	1.13	-	-	-	100	6.36
Catiônico	100	6	1.13	-	-	10.0	-	56.09
Catiônico	100	6	1.13	-	-	20.0	-	45.14
Catiônico	100	6	1.13	-	-	30.0	-	42.16
Catiônico	100	6	1.13	-	-	40.0	-	38.76
Catiônico	100	6	1.13	-	-	50.0	-	37.68
Catiônico	100	9	1.5	-	-	-	100	1.27
Aniônico	100	5	1.24	-	-	-	100	122.89
Aniônico	100	5	1.3	-	-	-	100	83.11
Cat./Ani.	11/180	9/5	1.5/1.24	0.0	1.363	-	10/90	86.94
Cat./Ani.	33/140	9/5	1.5/1.24	0.0	1.363	-	30/70	70.0
Cat./Ani.	56/100	9/5	1.5/1.24	0.0	1.363	-	50/50	15.03
Cat./Ani.	78/60	9/5	1.5/1.24	0.0	1.363	-	70/30	4.43
Cat./Ani.	100/20	9/5	1.5/1.24	0.0	1.363	-	90/10	1.0
Cat./Ani.	56/100	9/5	1.5/1.24	0.1	1.5	-	50/50	3.12
Cat./Ani.	56/100	9/5	1.5/1.24	1.0	2.727	-	50/50	0.48
Cat./Ani.	56/100	9/5	1.5/1.24	10.0	15.002	-	50/50	0.33
Cat./Ani.	56/100	9/5	1.5/1.24	20.0	28.64	-	50/50	0.34

Tabela 7.1 - Resumo dos principais parâmetros e resultados obtidos. Todas as simulações foram realizadas à temperatura ambiente ( $T = 300$  K), utilizando o potencial LJ 12-6 com raio de corte de 16 Å. Os monômeros das cabeças de todas as moléculas de surfactantes possuem um tamanho de 6 Å e os monômeros das caudas 4 Å.





## 8 CONCLUSÕES

Neste trabalho, realizamos um estudo computacional da agregação de moléculas de surfactantes iônicos em solução, processo chamado de micelização, com ou sem a presença de sal monovalente. Usando um modelo CG para simular o efeito hidrofóbico presente nos grupos carbônicos que definem as caudas das moléculas de surfactantes catiônicos e aniônicos, calculamos a concentração micelar crítica (CMC) para diferentes situações físicas. Para este estudo, utilizamos simulação computacional via Dinâmica de Langevin com o uso extensivo do pacote ESPResSo.

Usamos uma forma indireta de simular o efeito hidrofóbico, onde a interação entre os monômeros das caudas dos surfactantes e as moléculas de água é substituída por uma atração efetiva entre monômeros presentes em caudas de moléculas de surfactantes distintos, representada pela intensidade hidrofóbica  $\varepsilon_H$  utilizada no potencial LJ. Com este procedimento, na ausência de sal, fomos capazes de obter através de ajustes no parâmetro de energia hidrofóbica, o valor do CMC com boa concordância com resultados experimentais e de simulação de Monte Carlo para o surfactante DMIM. Verificamos que, quanto maior  $\varepsilon_H$ , valores mais baixos para o CMC são obtidos, pois as interações hidrofóbicas presentes na solução tornam-se relevantes.

Com a adição de sal monovalente na solução, fomos capazes de verificar a relação entre a presença do sal e o valor do CMC, ou seja, a diminuição do valor para o CMC. Para altas concentrações de sal a solubilidade diminui, favorecendo assim a interação *surfactante-surfactante*, uma vez que o sal tem grande habilidade de precipitar proteínas, em função da blindagem eletrostática oferecida.

Estudamos ainda o efeito do tamanho das caudas carbônicas dos surfactantes sobre o valor do CMC encontrado, para uma solução de surfactantes catiônicos na ausência de sal. Verificamos que o aumento do tamanho da cauda hidrofóbica do surfactante tem o mesmo efeito sobre o CMC que o aumento da intensidade hidrofóbica  $\varepsilon_H$ , ou seja, quanto maior a cauda carbônica, mais interações hidrofóbicas tem o surfactante e menor será o valor do seu CMC.

Analisamos também a aplicação do nosso modelo CG para o caso de misturas cataniônicas, ou seja, contendo surfactantes catiônicos e aniônicos. A fim de comparar com os dados experimentais disponíveis, analisamos a mistura do surfactante catiônico CTAB com o surfactante aniônico SOS, para diferentes razões de mistura. Inicialmente, obtivemos os valores dos parâmetros  $\varepsilon_H$  que reproduzem os valores experimentais do CMC para estes dois surfactantes, separadamente. De posse desses valores, propusemos uma forma de

obter o valor da intensidade da interação hidrofóbica entre monômeros nas caudas dos surfactantes catiônicos com àqueles nas caudas dos surfactantes aniônicos. Esta forma é baseada nas regras de combinação de Lorentz-Berthelot (LB). Iniciamos com uma regra de LB pura, para diferentes razões de mistura. Obtivemos o resultado qualitativo esperado, ou seja, o valor do CMC cai drasticamente quando misturamos dois tipos de surfactantes. Do ponto de vista quantitativo, por outro lado, nossos resultados foram encontrados com duas ordens de grandeza maior do que os valores experimentais disponíveis.

A fim de obter resultados quantitativos mais aceitáveis, alteramos nossa regra de combinação, usando agora uma regra de LB modificada (NLB) simples. Mais uma vez, nossos resultados se aproximam dos valores experimentais, mas ainda uma ordem de grandeza acima. Em função desse resultado, concluímos que uma regra do tipo LB, modificada ou não, não é capaz de reproduzir os valores experimentais para o CMC. Regras mais sofisticadas deveriam ser consideradas, ou mesmo utilizar um número maior de parâmetros ajustáveis, como por exemplo no método *coarse grained* do campo de força de Martini. Como neste trabalho optamos por um número reduzido de parâmetros de ajuste, uma opção viável seria considerar um potencial do tipo Lennard-Jones (LJ) com um alcance mais longo, como é o caso do potencial LJ 9-3 para o caso da interação entre um par de monômeros localizados nas caudas dos surfactantes catiônicos e aniônicos.

## A APÊNDICE A - UNIDADES REDUZIDAS

Neste apêndice vamos expressar as propriedades do sistema em unidades reduzidas, sinalizadas com o asterisco (\*), tal que através de uma unidade de energia, comprimento e massa, ( $\varepsilon$ ,  $\sigma$  e  $m$ , respectivamente), todas as outras quantidades possam ser relacionadas a estas, como nas equações abaixo

$$t^* = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\varepsilon}{m}} t \quad (\text{A.1a})$$

$$r^* = \frac{r}{\sigma} \quad (\text{A.1b})$$

$$L^* = \frac{L}{\sigma} \quad (\text{A.1c})$$

$$u^* = \frac{u}{\varepsilon} \quad (\text{A.1d})$$

$$\rho^* = \rho \sigma^3 \quad (\text{A.1e})$$

$$T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon} \quad (\text{A.1f})$$

onde  $\sigma$  está em termos de  $\text{\AA}$ ,  $\varepsilon$  em  $\kappa_B T$ ,  $m$  a massa dos átomos no sistema e  $T$  fixo a 300K.

### Tamanho da caixa de simulação

Vamos então definir a caixa de simulação  $L$  em unidades reduzidas, com auxílio de uma análise dimensional. Para uma densidade qualquer temos que,

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{N}{L^3},$$

$$L = \left( \frac{N}{\rho} \right)^{1/3}.$$

Separamos então as suas unidades,

$$L = \left( \frac{N^* \cdot \text{partículas}}{\rho^* \cdot \text{mol}} \right)^{1/3},$$

onde  $1 \text{ mol} = 6.022 \cdot 10^{23} / 10^{-3} m^3$ ,

$$L = \left( \frac{N^*}{\rho^*} \cdot \frac{\text{partículas}}{6.022 \cdot 10^{23} \text{partículas}} \cdot 10^{-3} m^3 \right)^{1/3},$$

$$L = \left( \frac{N^*}{\rho^*} \cdot \frac{10^{-3} m^3}{6.022 \cdot 10^{23}} \right)^{1/3}.$$

Ainda temos a unidade “metro”, então dividimos por  $\sigma$ ,

$$\frac{L}{\sigma} = \left( \frac{N^*}{\rho^*} \cdot \frac{10^{-3}m^3}{6.022 \cdot 10^{23}} \right)^{1/3} \cdot \frac{1}{\sigma} = L^* ,$$

$$L^* = \left( \frac{N^*}{\rho^*} \cdot \frac{10^{-3}m^3}{6.022 \cdot 10^{23}} \cdot \frac{1}{\sigma^3} \right)^{1/3} ,$$

separamos a unidade e a ordem de grandeza ( $10^{-10}$ ) de  $\sigma$ , onde  $\sigma = 4.0 \cdot 10^{-10}m$ ,

$$L^* = \left( \frac{N^*}{\rho^* \sigma^{*3}} \cdot \frac{10^{-3}m^3}{6.022 \cdot 10^{23}} \cdot \frac{1}{10^{-30}m^3} \right)^{1/3} ,$$

$$\boxed{L^* = \left( \frac{N^*}{\rho^* \sigma^{*3}} \cdot \frac{10^4}{6.022} \right)^{1/3}} . \quad (\text{A.2})$$

### Alguns potenciais de interação em unidades reduzidas

Da equação (A.1b) temos que  $r = r^* \sigma$  e, conseqüentemente,  $\Delta r = \Delta r^* \sigma$ . De  $K^{\text{fene}} = K^* \varepsilon / \sigma^2$ , obtemos os seguintes potenciais em unidades reduzidas

$$\boxed{\frac{U^{\text{WCA}}}{\varepsilon} = 4 \left[ \left( \frac{1}{r^*} \right)^{12} - \left( \frac{1}{r^*} \right)^6 + \frac{1}{4} \right]} ,$$

e

$$\boxed{\frac{U^{\text{FENE}}}{\varepsilon} = -\frac{1}{2} K^* (\Delta r_{\text{max}}^*)^2 \ln \left[ 1 - \left( \frac{r^*}{\Delta r_{\text{max}}^*} \right)^2 \right]} ,$$

onde utilizamos no potencial FENE,  $K^* = 30.0$  para a constante de mola reduzida e  $\Delta r_{\text{max}}^* = 1.5$  para distância máxima permitida entre pares de partículas da mesma molécula.

### Cálculo do tempo físico simulado

Utilizando a equação (A.1a) verificamos o tempo real simulado. Por convenção, consideramos a massa de um monômero com média de 2 carbonos e 4 hidrogênios,  $m = 28u$ ,  $\varepsilon = k_B T$ ,  $t^* = \delta t^* \cdot (\text{quantidade de passos}) \cdot (\text{quantidade de integração por passo}) =$

$0.005 \cdot 5000 \cdot 2000 = 5.0 \cdot 10^4$ , temos então:

$$t = \sigma \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} t^* = \sigma \sqrt{\frac{m}{k_B T}} t^* = 4 \text{Å} \sqrt{\frac{28u}{k_B T}} \cdot 5.0 \cdot 10^4,$$

$$t = 4 \text{Å} \sqrt{\frac{28 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \text{kg}}{1.38 \cdot 10^{-23} \text{J/K} \cdot 300 \text{K}}} \cdot 5.0 \cdot 10^4,$$

$$\boxed{t \approx 65.8 \text{ ns}}, \tag{A.3}$$

onde  $\delta t^*$  é o tempo de cada passo em unidades de Lennard-Jones ( $\delta t^* = 0.005$ ). A variação da massa  $m$  não muda drasticamente (falando em termos de ordem de grandeza) o valor do tempo físico simulado.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WEI, T.; LIU, J.; MA, H.; CHENG, Q.; HUANG, Y.; ZHAO, J.; HUO, S.; XUE, X.; LIANG, Z.; LIANG, X.-J. Functionalized nanoscale micelles improve drug delivery for cancer therapy in vitro and in vivo. **Nano Letters**, v. 13, p. 2528–2534, 2013. 27
- [2] ZABNER, J. Cationic lipids used in gene transfer. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 27, p. 17–28, 1997. 27
- [3] MAURER, K.-H. Detergent proteases. **Current opinion in Biotechnology**, Elsevier, v. 15, n. 4, p. 330–334, 2004. 27
- [4] WELCH, R. G.; GITHUKU, D. N.; HOLLIHAN, L. J.; JACKSON, C. A. **Process for Producing Detergent Agglomerates from High Active Surfactant Pastes Having Non-linear Viscoelastic Properties**. [S.l.]: Google Patents, nov. 12 1996. US Patent 5,574,005. 27
- [5] BUTLER, L. N.; FELLOWS, C. M.; GILBERT, R. G. Effect of surfactants used for binder synthesis on the properties of latex paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 53, p. 112–118, 2005. 27
- [6] HELLGREN, A.-C.; WEISSENBORN, P.; HOLMBERG, K. Surfactants in water-borne paints. **Progress in organic coatings**, Elsevier, v. 35, n. 1, p. 79–87, 1999. 27
- [7] MCCLEMENTS, D. J. Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 47, p. 611–649, 2007. 27
- [8] \_\_\_\_\_. **Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques**. [S.l.]: CRC press, 2004. 27
- [9] SILVESTRE, M.; DECKER, E.; MCCLEMENTS, D. Influence of copper on the stability of whey protein stabilized emulsions. **Food Hydrocolloids**, v. 13, p. 419–424, 1999. 27
- [10] ANDRADE, J. A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I. C. S. F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética química**, v. 35, p. 17–43, 2010. 28
- [11] SANTOS, L. C. dos; MILLIOLI, V. S. Avaliação da potencialidade do uso de biossurfactante na biorremediação de solo contaminado por óleo cru. **XI Seminário de Iniciação Científica, Ouro Preto**, 2003. 28

- [12] MARIANO, A. P. **Avaliação do Potencial de Biorremediação de Solos e de águas Subterrâneas Contaminados com Óleo Diesel**. Tese (Doutorado) — Instituto de Geociências, 2006. 28
- [13] NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biosurfactantes: propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 25, p. 772–776, 2002. 28
- [14] LIN, S.-C. Biosurfactants: recent advances. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Wiley Online Library, v. 66, n. 2, p. 109–120, 1996. 28
- [15] PATEL, M. N.; GOPINATHAN, K. P. Lysozyme-sensitive bioemulsifier for immiscible organophosphorus pesticides. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 52, p. 1224–1226, 1986. 28
- [16] HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B. **Surfactants and Polymer in Aqueous Solution**. 2nd. ed. West Sussex: John Wiley & Sons, 2002. 562 p. 28, 39
- [17] MEL'NIKOV, S. M.; DIAS, R.; MEL'NIKOVA, Y. S.; MARQUES, E. F.; MIGUEL, M. G.; LINDMAN, B. DNA conformational dynamics in the presence of cationic mixtures. **FEBS Letters**, v. 453, p. 113–118, 1999. 28, 29
- [18] DIAS, R. S.; LINDMAN, B.; MIGUEL, M. G. Compaction and decompaction of DNA in the presence of cationic amphiphile mixtures. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 12608–12612, 2002. 28, 29
- [19] LASIC, D. D. **Liposomes in Gene Delivery**. Boca Raton: Taylor & Francis, 1997. 320 p. 28
- [20] GRUESO, E.; CERRILLOS, C.; HIDALGO, J.; LOPEZ-CORNEJO, P. Compaction and decompaction of DNA induced by the cationic surfactant CTAB. **Langmuir**, v. 28, p. 10968–10979, 2012. 28
- [21] KUHN, P. S.; DIEHL, A. Flexible polyelectrolyte conformation in the presence of oppositely charged surfactants. **Physical Review E**, v. 76, p. 041807, 2007. 29, 30
- [22] DIEHL, A.; KUHN, P. S. Effect of monovalent salt on the conformation of polyelectrolyte-surfactant complexes. **Physical Review E**, v. 79, p. 011805, 2009. 29, 30
- [23] JIANG, N.; LI, P.; WANG, Y.; WANG, J.; YAN, H.; THOMAS, R. K. Micellization of cationic gemini surfactants with various counterions and their interaction with DNA in aqueous solution. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 15385–15391, 2004. 29



- [24] MANET, S.; KARPICHEV, Y.; DEDOVETS, D.; ODA, R. Effect of Hofmeister and alkylcarboxylate anionic counterions on the krafft temperature and melting temperature of cationic gemini surfactants. **Langmuir**, v. 29, p. 3518–3526, 2013. 29, 30
- [25] LÓPEZ-LEÓN, T.; JÓDAR-REYES, A. B.; BASTOS-GONZÁLEZ, D.; ORTEGA-VINUESA, J. L. Hofmeister effects in the stability and electrophoretic mobility of polystyrene latex particles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 5696–5708, 2003. 29, 30
- [26] DAWIN, U. C.; LAGERWALL, J. P. F.; GIESSELMANN, F. Electrolyte effects on the stability of nematic and lamellar lyotropic liquid crystal phases: Colligative and ion-specific aspects. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, p. 11414–11420, 2009. 29
- [27] AO, M.; KIM, D. Aggregation behavior of aqueous solutions of 1-dodecyl-3-methylimidazolium salts with different halide anions. **Journal of Chemical & Engineering Data**, ACS Publications, v. 58, n. 6, p. 1529–1534, 2013. 29
- [28] JUNGNICHEL, C.; LUCZAK, J.; RANKE, J.; FERNÁNDEZ, J. F.; MÜLLER, A.; THÖMING, J. Micelle formation of imidazolium ionic liquids in aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 316, p. 278–284, 2008. 29, 40, 79, 81, 82
- [29] LUCZAK, J.; JUNGNICHEL, C.; JOSKOWSKA, M.; THÖMING, J.; HUPKA, J. Thermodynamics of micellization of imidazolium ionic liquids in aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 336, p. 111–116, 2009. 29, 40, 73, 79, 82
- [30] SEOUD, O. A. E.; PIRES, P. A. R.; ABDEL-MOGHNY, T.; BASTOS, E. L. Synthesis and micellar properties of surface-active ionic liquids: 1-alkyl-3-methylimidazolium chlorides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 313, p. 296–304, 2007. 29, 40, 73
- [31] HOFMEISTER, F. Zur lehre von der wirkung der salze. **Archiv fur experimentelle Pathologie und Pharmakologie**, v. 24, p. 247–260, 1888. 29
- [32] JR, M. T. R.; ZHANG, W.; ANDERSON, C. F. Analysis of effects of salts and uncharged solutes on protein and nucleic acid equilibria and processes: A practical guide to recognizing and interpreting polyelectrolyte effects, Hofmeister effects, and osmotic effects of salts. **Advances in protein chemistry**, v. 51, p. 281, 1998. 30

- [33] SANTOS, A. P. dos; DIEHL, A.; LEVIN, Y. Surface tensions, surface potentials, and the Hofmeister series of electrolyte solutions. **Langmuir**, v. 26, p. 10778–10783, 2010. 30
- [34] ŁUCZAK, J.; MARKIEWICZ, M.; THÖMING, J.; HUPKA, J.; JUNGNICHEL, C. Influence of the Hofmeister anions on self-organization of 1-decyl-3-methylimidazolium chloride in aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 362, p. 415–422, 2011. 30, 31, 73, 74, 76, 77, 78, 79, 82
- [35] LEVIN, Y.; SANTOS, A. P. dos; DIEHL, A. Ions at the air-water interface: An end to a hundred-year-old mystery? **Phys. Rev. Lett.**, v. 103, p. 257802, 2009. 30
- [36] KUHN, P. S.; LEVIN, Y.; BARBOSA, M. C. Complex formation between polyelectrolytes and ionic surfactants. **Chemical Physics Letters**, v. 298, p. 51–56, 1998. 30
- [37] DIAMANT, H.; ANDELMAN, D. Onset of self-assembly in polymer-surfactant systems. **Europhysics Letters**, v. 48, p. 170, 1999. 30
- [38] HANSSON, P. A fluorescence study of divalent and monovalent cationic surfactants interacting with anionic polyelectrolytes. **Langmuir**, v. 17, p. 4161–4166, 2001. 30
- [39] FERBER, C. von; LÖWEN, H. Complexes of polyelectrolytes and oppositely charged ionic surfactants. **The Journal of Chemical Physics**, v. 118, p. 10774–10779, 2003. 30
- [40] \_\_\_\_\_. Polyelectrolyte-surfactant complex: Phases of self-assembled structures. **Faraday Discuss.**, v. 128, p. 389–405, 2005. 30
- [41] DAS, J.; EUN, C.; PERKIN, S.; BERKOWITZ, M. L. Restructuring of hydrophobic surfaces created by surfactant adsorption to mica surfaces. **Langmuir**, v. 27, p. 11737–11741, 2011. 30
- [42] TIELEMAN, D. P.; BERENDSEN, H. J. C. Molecular dynamics simulations of a fully hydrated dipalmitoylphosphatidylcholine bilayer with different macroscopic boundary conditions and parameters. **The Journal of Chemical Physics**, v. 105, p. 4871–4880, 1996. 30
- [43] SMITH, A. V.; HALL, C. K.  $\alpha$ -Helix formation: Discontinuous molecular dynamics on an intermediate-resolution protein model. **Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics**, John Wiley & Sons, Inc., v. 44, p. 344–360, 2001. 30

- [44] DING, F.; BORREGUERO, J. M.; BULDYREY, S. V.; STANLEY, H. E.; DOKHOLYAN, N. V. Mechanism for the  $\alpha$ -Helix to  $\beta$ -Hairpin transition. **Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics**, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 53, p. 220–228, 2003. 30
- [45] MARRINK, . S. J.; VRIES, A. H. de; ; MARK, A. E. Coarse grained model for semiquantitative lipid simulations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 2, p. 750–760, 2004. 30
- [46] SHINODA, W.; DEVANE, R.; KLEIN, M. L. Coarse-grained force field for ionic surfactants. **Soft Matter**, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 13, p. 6178–6186, 2011. 30, 48, 65, 74, 75, 79
- [47] AGRAWAL, V.; ARYA, G.; OSWALD, J. Simultaneous iterative boltzmann inversion for coarse-graining of polyurea. **Macromolecules**, v. 47, p. 3378–3389, 2014. 30
- [48] OSWALD, J. Multiscale Polymer Analysis. Disponível em: <<http://compmech.lab.asu.edu/research.php>>. Acesso em: 20 fev. 2015. 30
- [49] SPAETH, J. R.; DALE, T.; KEVREKIDIS, I. G.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Coarse-graining of chain models in dissipative particle dynamics simulations. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 1, p. 69–77, 2011. 30
- [50] LEBARD, D. N.; LEVINE, B. G.; MERTMANN, P.; BARR, S. A.; JUSUFI, A.; SANDERS, S.; KLEIN, M. L.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Self-assembly of coarse-grained ionic surfactants accelerated by graphics processing units. **Soft Matter**, v. 8, p. 2385–2397, 2012. 30, 41, 48, 62, 65
- [51] SANTOS, A. P. dos; FIGUEIREDO, W.; LEVIN, Y. Ion specificity and micellization of ionic surfactants: A monte carlo study. **Langmuir**, v. 30, p. 4593–4598, 2014. 30, 48, 72, 74, 77, 78, 79, 82
- [52] LIMBACH, H. J.; ARNOLD, A.; MANN, B. A.; HOLM, C. ESPResSo – An extensible simulation package for research on soft matter systems. **Computer Physics Communications**, v. 174, p. 704–727, 2006. 31
- [53] ICP, INSTITUTE FOR COMPUTACIONAL PHYSICS. ESPResSo – An Extensible Simulation Package for Research on Soft Matter Systems. Disponível em: <<http://espressomd.org/wordpress/>>. Acesso em: 18 abr. 2015. 31
- [54] ARNOLD, A.; LENZ, O.; KESSELHEIM, S.; WEEBER, R.; FAHRENBERGER, F.; ROEHM, D.; KOŠOVAN, P.; HOLM, C. ESPResSo 3.1 – Molecular dynamics

- software for coarse-grained models. In: GRIEBEL, M.; SCHWEITZER, M. A. (Ed.). **Meshfree Methods for Partial Differential Equations VI. Vol. 89**. Berlin: Springer-Verlag, 2013. (Lecture Notes in Computational Science and Engineering), p. 1–23. 31
- [55] ARNOLD, A. **Computer Simulations of Charged Systems in Partially Periodic Geometries**. Tese (Doutorado) — Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2004. 31, 57
- [56] PAULING, L. The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 9, p. 3570–3582, 1932. 33
- [57] BREAKING IFES. NO<sub>x</sub> e Nomenclatura dos ácidos. Disponível em: <<http://www.breakingifes.com.br/2014/11/funcoes-inorganicas.html>>. Acesso em: 10 dez. 2015. 34
- [58] Brasil Escola. Ligações de hidrogênio. Disponível em: <<http://brasilecola.uol.com.br/quimica/ligacoes-hidrogenio.htm>>. Acesso em: 10 dez. 2015. 35
- [59] CHEMISTRY, R. S. of. ChemSpider - Search and Share Chemistry. Disponível em: <<http://www.chemspider.com/Search.aspx>>. Acesso em: 29 mai. 2015. 37
- [60] FARAH, J. P. S. **Estudos de aminólise de ésteres em presença de micelas inversas**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 1984. 38
- [61] SANTANNA, V. C. **Obtenção e Estudo das Propriedades de um Novo Fluido de Fraturamento Hidráulico Biocompatível**. Tese (Doutorado) — Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos da ANP em Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural–PRH14, 2003. 38
- [62] WEEKS, J. D.; CHANDLER, D.; ANDERSEN, H. C. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 54, p. 5237–5247, 1971. 44
- [63] JONES, J. E. On the determination of molecular fields. I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 106, p. 441–462, 1924. 44

- [64] \_\_\_\_\_. On the determination of molecular fields. II. From the equation of state of a gas. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 106, p. 463–477, 1924. 44
- [65] LENNARD-JONES, J. E. Cohesion. **Proceedings of the Physical Society**, v. 43, p. 461, 1931. 44
- [66] WARNER, H. R. Kinetic theory and rheology of dilute suspensions of finitely extendible dumbbells. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 11, p. 379–387, 1972. 45
- [67] HERRCHEN, M.; OTTINGER, H. C. A detailed comparison of various FENE dumbbell models. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 68, p. 17–42, 1997. 45
- [68] JIN, S.; COLLINS, L. R. Dynamics of dissolved polymer chains in isotropic turbulence. **New Journal of Physics**, v. 9, p. 360, 2007. 45
- [69] LIU, Z.; SHANG, Y.; FENG, J.; PENG, C.; LIU, H.; HU, Y. Effect of hydrophilicity or hydrophobicity of polyelectrolyte on the interaction between polyelectrolyte and surfactants: Molecular dynamics simulations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, p. 5516–5526, 2012. 45
- [70] CHEONG, D. W.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Monte carlo simulations of micellization in model ionic surfactants: Application to sodium dodecyl sulfate. **Langmuir**, ACS Publications, v. 22, n. 9, p. 4076–4083, 2006. 48, 61, 65
- [71] JUSUFI, A.; HYNINEN, A.-P.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Implicit solvent models for micellization of ionic surfactants. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 44, p. 13783–13792, 2008. 48, 65
- [72] VERLET, L. Computer “experiments” on classical fluids. I. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. **Physical review**, APS, v. 159, n. 1, p. 98, 1967. 49
- [73] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer Simulation of Liquids**. Oxford: Oxford University Press, 1987. 385 p. 49, 50, 52, 54
- [74] SALINAS, S. R. A. **Introdução a Física Estatística**. 2a. ed. São Paulo: Editora EDUSP, 2005. 472 p. 52, 69
- [75] IZAGUIRRE, J. A.; CATARELLO, D. P.; WOZNIAK, J. M.; SKEEL, R. D. Langevin stabilization of molecular dynamics. **The Journal of chemical physics**, AIP Publishing, v. 114, n. 5, p. 2090–2098, 2001. 52

- [76] WIENER, N. Differential space. **Journal of Mathematical Physics**, v. 2, p. 131, 1923. 52
- [77] BRÜNGER, A.; BROOKS, C. L.; KARPLUS, M. Stochastic boundary conditions for molecular dynamics simulations of ST2 water. **Chemical physics letters**, Elsevier, v. 105, n. 5, p. 495–500, 1984. 52
- [78] EWALD, P. P. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale. **Annalen der Physik**, Wiley Online Library, v. 369, n. 3, p. 253–287, 1921. 54
- [79] FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications**. 2. ed. San Diego: Academic press, 2002. 638 p. 54, 85, 90
- [80] EASTWOOD, J.; HOCKNEY, R. Shaping the force law in two-dimensional particle-mesh models. **Journal of Computational Physics**, Elsevier, v. 16, n. 4, p. 342–359, 1974. 56
- [81] HOCKNEY, R. W.; GOEL, S. P.; EASTWOOD, J. W. Quiet high-resolution computer models of a plasma. **Journal of Computational Physics**, v. 14, p. 148–158, 1974. 56, 57
- [82] HOCKNEY, R. W.; EASTWOOD, J. W. **Computer Simulation Using Particles**. Bristol: CRC Press, 1988. 540 p. 56, 57
- [83] STREBEL, R. **Pieces of Software for the Coulombic  $m$  body Problem**. Tese (Doutorado) — Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2000. 56, 57
- [84] DESERNO, M.; HOLM, C. How to mesh up ewald sums. I. A theoretical and numerical comparison of various particle mesh routines. **The Journal of chemical physics**, AIP Publishing, v. 109, n. 18, p. 7678–7693, 1998. 56, 57
- [85] MAGGS, A. C.; ROSSETO, V. Local simulation algorithms for coulombic interactions. **Physical Review Letters**, v. 88, p. 196402, 2002. 57
- [86] GROOT, R. D.; MADDEN, T. J.; TILDESLEY, D. J. On the role of hydrodynamic interactions in block copolymer microphase separation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, p. 9739–9749, 1999. 57
- [87] MCNAMARA, G. R.; ZANETTI, G. Use of the Boltzmann equation to simulate lattice-gas automata. **Physical Review Letters**, v. 61, p. 2332–2335, 1988. 57

- [88] LADD, A. J. C. Short-time motion of colloidal particles: Numerical simulation via a fluctuating lattice-Boltzmann equation. **Physical Review Letters**, v. 70, p. 1339–1342, 1993. 57
- [89] THEORETICAL; GROUP, C. B. VMD. Disponível em: <<http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>>. Acesso em: 24 abr. 2015. 57
- [90] GRETT, G. S.; KREMER, K. Molecular dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath. **Phys. Rev. A**, v. 33, p. 3628–3631, 1986. 60
- [91] SHINTO, H.; MORISADA, S.; MIYAHARA, M.; ; HIGASHITANI, K. Langevin dynamics simulations of cationic surfactants in aqueous solutions using potentials of mean force. **Langmuir**, v. 20, n. 5, p. 2017–2025, 2004. 65
- [92] MULLER, N. Temperature dependence of critical micelle concentrations and heat capacities of micellization for ionic surfactants. **Langmuir**, v. 9, p. 96–100, 1993. 73
- [93] BALES, B. L.; ZANA, R. Characterization of micelles of quaternary ammonium surfactants as reaction media I: dodecyltrimethylammonium bromide and chloride. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 106, n. 8, p. 1926–1939, 2002. 75
- [94] GOODCHILD, I.; COLLIER, L.; MILLAR, S. L.; PROKEŠ, I.; LORD, J. C.; BUTTS, C. P.; BOWERS, J.; WEBSTER, J. R.; HEENAN, R. K. Structural studies of the phase, aggregation and surface behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium halide + water mixtures. **Journal of colloid and interface science**, Elsevier, v. 307, n. 2, p. 455–468, 2007. 75
- [95] EVANS, H. 117. Alkyl sulphates. part I. Critical micelle concentrations of the sodium salts. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 579–586, 1956. 79, 82
- [96] YATCILLA, M. T.; HERRINGTON, K. L.; BRASHER, L. L.; KALER, E. W.; CHIRUVOLU, S.; ZASADZINSKI, J. A. Phase behavior of aqueous mixtures of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and sodium octyl sulfate (SOS). **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 100, n. 14, p. 5874–5879, 1996. 83, 84, 89, 90
- [97] FAVARO, Y. L.; REINSBOROUGH, V. C. Micellar catalysis in mixed anionic/cationic surfactant systems. **Canadian Journal of Chemistry**, NRC Research Press, v. 72, n. 12, p. 2443–2446, 1994. 83
- [98] HERRINGTON, K. L.; KALER, E. W.; MILLER, D. D.; ZASADZINSKI, J. A.; CHIRUVOLU, S. Phase behavior of aqueous mixtures of dodecyltrimethylammonium

- bromide (DTAB) and sodium dodecyl sulfate (SDS). **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 97, n. 51, p. 13792–13802, 1993. 83
- [99] SUÁREZ, M. J.; MOSQUERA, V. et al. Mixed micelles of n-alkyltrimethylammonium bromides: Influence of alkyl chain length. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 1, p. 3583–3587, 1999. 83
- [100] ANWAR, J.; BOATENG, P. K. Computer simulation of crystallization from solution. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 120, n. 37, p. 9600–9604, 1998. 85, 90
- [101] TUTSCHKA, C.; KAHL, G. The mean spherical model for a Lorentz-Berthelot mixture of sticky hard spheres. **Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 108, n. 22, 1998. 85, 90
- [102] ROUHA, M.; NEZBEDA, I. Non-Lorentz-Berthelot Lennard-Jones mixtures: A systematic study. **Fluid Phase Equilibria**, v. 277, n. 1, p. 42–48, 2009. 90
- [103] DUH, D.-M.; HENDERSON, D.; ROWLEY, R. L. Some effects of deviations from the Lorentz-Berthelot combining rules for mixtures of Lennard-Jones fluids. **Molecular Physics**, Taylor & Francis, v. 91, n. 6, p. 1143–1147, 1997. 90
- [104] MARRINK, S. J.; VRIES, A. H. D.; MARK, A. E. Coarse grained model for semiquantitative lipid simulations. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 108, n. 2, p. 750–760, 2004. 92
- [105] MARRINK, S. J.; TIELEMAN, D. P. Perspective on the Martini model. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 42, n. 16, p. 6801–6822, 2013. 92