

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



Dissertação

Título: Adsorção de surfactantes sobre superfícies homogêneas e heterogêneas: efeito da rugosidade e de centros hidrofóbicos na superfície

Tiago Azevedo Braga

Pelotas, 2019

Tiago Azevedo Braga

Adsorção de surfactantes sobre superfícies homogêneas e heterogêneas: efeito da rugosidade e de centros hidrofóbicos na superfície

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: Prof. Dr. Alexandre Diehl

Pelotas, 2019

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

B813a Braga, Tiago Azevedo

Adsorção de surfactantes sobre superfícies homogêneas e heterogêneas : efeito da rugosidade e de centros hidrofóbicos na superfície / Tiago Azevedo Braga ; Alexandre Diehl, orientador. — Pelotas, 2019.

94 f.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2019.

1. Surfactante. 2. Superfícies homogêneas. 3. Superfícies heterogêneas. I. Diehl, Alexandre, orient. II. Título.

CDD : 533.1

Elaborada por Ubirajara Buddin Cruz CRB: 10/901

Tiago Azevedo Braga

Título: Adsorção de surfactantes sobre superfícies homogêneas e heterogêneas: efeito da rugosidade e de centros hidrofóbicos na superfície

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: 28 de Junho de 2019

Banca examinadora:

Alexandre Diehl (Orientador)



Doutor em Física
Universidade Federal de Pelotas

José Rafael Bordin



Doutor em Física
Universidade Federal de Pelotas

Pedro Lovato Gomes Jardim



Doutor em Física
Universidade Federal de Pelotas

Marcia Cristina Bernardes Barbosa



Doutora em Física
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

“Nada na vida existe de permanente, a não ser o caráter de mudança”.

HERÁCLITO.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao meu orientador, Dr. Alexandre Diehl; por vezes Professor, por vezes orientador, por vezes incentivador. Agradeço pela confiança em mim depositada desde a graduação até a conclusão deste trabalho de mestrado. *“Se hoje cheguei até aqui, foi porque me apoiei no ombro de gigantes”*.

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

Também gostaria de agradecer à CAPES – (Fundação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), por viabilizar financeiramente este trabalho.

Aos colegas de Pós-Graduação (que têm o dom de transformar dias menos produtivos em dias alegres), por toda a ajuda, auxílio, cafés e momentos divididos. Muito obrigado.

Aos Professores Dr. José Rafael Bordin e Dr. Pedro Lovato, pela significativa colaboração neste trabalho desde os 12 meses até a apresentação final. A um grande amigo, Professor Dr. Mário Luiz Silva (Mariozão), por todas as palavras de incentivo a mim dedicadas.

Por último, mas não menos importante, na verdade a parte mais importante, minha família. Agradeço em especial a minha Mãe Maria Luciana por todo esforço realizado para me dar o maior suporte possível em todos os momentos, e por ter me mostrado a importância e a grandeza do estudo. A Minha Mãedrinha Carmen Lúcia, minha maior incentivadora e minha “gurú” pessoal (Todas as conversas foram válidas sim Mãedrinha, ainda são válidas e por muitos anos serão...). Ao meu irmão (o que sorri por minhas vitórias) mais velho Luciano, um exemplo para mim (que jamais estinguam-se os “Vida ganha”, que tanta força nos dão para seguir em frente). A minha cunhada Milene e minha afilhada Laura. Ao meu afilhado Fernando (Negãozinho), que embora não tenha conhecimento, têm a exata idade do início dos meus estudos (nascido na primeira semana do começo da minha graduação). A minha Esposa Gabriela, por sempre me incentivar a dar um passo a mais e principalmente ter muita paciência nos últimos meses de trabalho (“Se é difícil, é pra mim...”).

Enfim, a todos (que com certeza são muitos), que mesmo sem serem citados nesta página, de alguma maneira colaboraram para a conclusão deste trabalho. “Esta etapa não está sendo atravessada somente por mim, muitos me ajudaram e estenderam a mão para que essa passagem tenha sido possibilitada.”

Muito obrigado a todos!

RESUMO

BRAGA, Tiago Azevedo, **Adsorção de surfactantes sobre superfícies homogêneas e heterogêneas: efeito da rugosidade e de centros hidrofóbicos na superfície** 2019, 94 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

Nesta Dissertação, utilizamos simulação em Dinâmica de Langevin para investigar a adsorção de surfactantes não iônicos sobre superfícies homogêneas e heterogêneas contendo centros de adsorção. A metodologia empregada envolve o uso de modelos do tipo *coarse grained*, que reduzem a complexidade de representação dos surfactantes e da superfície adsorvente aos seus constituintes mínimos, a partir do uso do pacote de distribuição livre ESPResSo. O efeito hidrofóbico, responsável pela formação micelar e pela adsorção das moléculas de surfactante sobre a superfície, é representado no nosso modelo por uma atração de curto alcance do tipo Lennard-Jones, uma vez que não representamos de forma explícita a água presente na solução. Consideramos o caso de uma superfície homogênea totalmente hidrofóbica, plana ou com rugosidade do tipo gaussiana ou com modulação harmônica, bem como o caso de uma superfície heterogênea formada por faixas de adsorção hidrofóbicas, planas ou com rugosidade gaussiana. No caso das superfícies homogêneas, a presença de rugosidade gaussiana produz o aprisionamento das moléculas de surfactante adsorvidas sobre as depressões produzidas na superfície. No caso de rugosidade com modulação harmônica numa única direção, a sucessão de picos e vales sobre a superfície confina os surfactantes sobre os vales, na forma de faixas de adsorção. Para uma modulação harmônica em duas direções, por outro lado, a adsorção se dá na forma de regiões de aprisionamento nas depressões presentes na superfície. Para as superfícies heterogêneas, verificamos que a adsorção permanente é obtida a partir de duas faixas hidrofóbicas, sendo que o agregado produzido ao longo das faixas tem perfil semi-cilíndrico, com raio de curvatura que diminui com o aumento da largura das faixas. Quando as faixas têm rugosidade gaussiana, por outro lado, as regiões com diferentes alturas produzem regiões de aprisionamento para as moléculas adsorvidas. O agregado formado sobre as faixas ainda é semi-cilíndrico, com raio de curvatura maior do que o análogo com faixas planas.

Palavras Chave: Surfactante. Superfícies Homogêneas e Heterogêneas. Adsorção.

ABSTRACT

BRAGA, Tiago Azevedo, **Surfactant adsorption on homogeneous and heterogeneous surfaces: effect of roughness and hydrophobic centers on the surface** 2019, 94 p. Dissertation (Master Degree in Physics) – Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2019.

In this Dissertation, we have used Langevin Dynamics simulation to investigate the adsorption of nonionic surfactants on homogeneous and heterogeneous surfaces containing adsorption centers. Coarse grained methodology was employed to reduce the complexity of surfactants and adsorbing surfaces to their minimum constituents, using the free distribution package ESPResSo. The hydrophobic effect, responsible for the micellar formation and adsorption of surfactant molecules on the surface, is represented in our model by a short-range Lennard-Jones attraction, since we do not represent explicitly the water present in the solution. We consider a totally hydrophobic homogeneous surface, flat or with a gaussian or with a harmonic modulation roughness, as well as a heterogeneous surface formed by hydrophobic adsorption stripes, flat or with a gaussian roughness. In the case of homogeneous surfaces, the presence of gaussian roughness produces trapping of the surfactant molecules adsorbed on the surface depressions. In the case of roughness with harmonic modulation in one direction, the succession of peaks and valleys on the surface confines the surfactants on the valleys in the form of adsorption stripes. For harmonic modulation in two directions, on the other hand, the adsorption occurs in the form of trapping regions in the depressions present on the surface. For the heterogeneous surfaces, we find that the permanent adsorption is obtained from two hydrophobic stripes, and the aggregate produced along the stripes has a semi-cylindrical profile, with radius of curvature which decreases with increasing stripes width. When the stripes have gaussian roughness, on the other hand, the regions with different heights produce trapping regions for the adsorbed molecules. The aggregate formed on the stripes still is semi-cylindrical, with a radius of curvature greater than that with flat stripes.

Key-words: Surfactant. Homogeneous and Heterogeneous Surfaces. Adsorption.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE CÓDIGOS FONTE

1 INTRODUÇÃO

2 MODELO TEÓRICO

2.1	Modelo mínimo para o sistema	29
2.2	Representação do solvente	29
2.3	Representação do surfactante	31
2.4	Representação da superfície adsorvente	34

3 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

3.1	O Pacote ESPResSo	37
3.2	Definindo a Região de Simulação	38
3.3	Inserindo as Moléculas de Surfactante	40
3.4	Definindo as Interações	42
3.5	Criando a Superfície de Adsorção	45
3.6	Algoritmo Básico de Simulação Computacional	49
3.6.1	Equação de evolução temporal	50
3.6.2	Integrador das equações de movimento	52
3.6.3	Obtenção das configurações de equilíbrio	53

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1	Concentração micelar crítica	57
4.2	Surfactante em condições de confinamento	61
4.3	Superfície de adsorção homogênea não rugosa	61
4.4	Superfície de adsorção homogênea rugosa gaussiana	64
4.5	Superfície de adsorção homogênea rugosa harmônica	68
4.6	Superfícies de adsorção heterogêneas	75

5 CONCLUSÕES

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1.1 Representação esquemática dos tipos de surfactantes, classificados com relação à carga elétrica da parte hidrofílica.	24
1.2 Representação esquemática de alguns tipos de micelas: (a) micela cilíndrica, (b) bicamada lamelar, (c) lipossoma, (d) micela reversa e (e) micela esférica. . .	25
2.1 Representação esquemática do modelo CG para uma molécula de água, desde sua (a) fórmula molecular, (b) numa representação atomística e (c) num modelo CG.	30
2.2 Representação do modelo CG, onde cinco moléculas de água são agrupadas em um único monômero.	30
2.3 Representação do modelo CG para a molécula de surfactante usada neste trabalho.	31
2.4 Representação esquemática das interações ligadas (a) harmônicas e do (b) tipo cosseno usados no nosso modelo.	32
2.5 Representação do efeito hidrofóbico como uma atração efetiva entre dois monômeros terminais (identificados em verde) das caudas de duas moléculas de surfactantes.	33
2.6 Representação da região de simulação (esquerda) e da superfície adsorvente heterogênea em $z = 0$ (direita), com os centros de adsorção representados pelas linhas de monômeros em amarelo. Os monômeros da superfície representados em ciano repelem os surfactantes.	34
2.7 Representação da interação entre uma molécula de surfactante e os monômeros que formam a superfície heterogênea. Os sítios de adsorção (atrativos aos monômeros terminais da cauda do surfactante com energia LJ 12-6 de intensidade ε_S) da superfície são representados em amarelo, enquanto os demais monômeros (repelentes a todos os monômeros do surfactante, cabeça e cauda, com energia WCA de intensidade ε) são representados em ciano.	35
3.1 Representação da caixa de simulação usada nas simulações com confinamento. Os monômeros da superfície adsorvente em $z = 0$ são representados na cor amarela, enquanto a parede sem estrutura colocada em $z = L_z$ está representada na cor cinza.	40

3.2	Representação esquemática da molécula de surfactante, com as interações ligadas do tipo harmônico (a) linear e (b) angular empregadas no nosso modelo computacional. Os índices i, j, k e l e números 0, 1, e 2, indicados em (a), são usados na identificação dos monômeros que fazem parte da molécula de surfactante dentro do uso do pacote ESPResSo.	41
3.3	Configuração inicial típica usada nas simulações.	42
3.4	Representação da caixa de simulação com uma superfície adsorvente com perfil gaussiano na direção z , para uma rugosidade definida pela variância $\sigma_z^2 = 2 \text{ \AA}$	46
3.5	Representação da superfície adsorvente com perfil harmônico na direção z , com modulação (a) na direção x e (b) nas direções xy	48
3.6	Representação da superfície de confinamento com faixas de adsorção (em amarelo) e monômeros repulsivos (em ciano), para os casos (a) heterogêneo não rugoso e (b) heterogêneo rugoso gaussiano, ambos com faixas de adsorção.	50
4.1	Comportamento temporal da (a) energia potencial por partícula u e do (b) número de moléculas de surfactante no maior agregado formado N_s^m , para diferentes concentrações de surfactante, com $\varepsilon_H = 3.58 k_B T$	58
4.2	Histogramas de frequência para o número de moléculas de surfactantes que participam dos agregados, para (a) 10 mM e (b) 15 mM, com $\varepsilon_H = 3.58 k_B T$. No caso (a) foram usadas 2000 amostras independentes, enquanto no caso (b) usamos 1585 amostras, todas produzidas na etapa de produção.	59
4.3	Concentração de surfactantes livres, C_s^{livre} , em função da concentração total de surfactante, C_s , para $\varepsilon_H = 3.58 k_B T$. Para cada concentração total simulada, usamos de 1000 a 2000 amostras independentes para estimar o valor médio de cada concentração de surfactantes livres (e as barras de erros indicadas). A linha sólida representa a melhor interpolação cúbica possível.	60
4.4	Evolução temporal da concentração de surfactante fora da região de adsorção (entre $z = 0$ e $z = 25 \text{ \AA}$), durante a etapa de produção, para o caso de uma superfície homogênea não rugosa.	62
4.5	Perfil de concentração ao longo da direção z , para os três tipos de monômeros que formam a molécula de surfactante: cabeça (círculos), monômeros centrais (quadrados) e terminal (triângulos) da cauda. A superfície adsorvente é do tipo homogênea não rugosa.	63
4.6	Mapas de ocupação dos monômeros que formam as moléculas de surfactante dentro da região de adsorção, para uma superfície homogênea não rugosa, nos planos xy (primeira linha), xz (segunda linha) e yz (terceira linha).	64

4.7	Perfil de concentração ao longo da direção z , para os três tipos de monômeros que formam a molécula de surfactante: cabeça (círculos), monômeros centrais (quadrados) e terminal (triângulos) da cauda. A superfície adsorvente é do tipo homogênea rugosa gaussiana, com variância $\sigma_z^2 = 0.5 \text{ \AA}$	65
4.8	Mapas de ocupação dos monômeros que formam as moléculas de surfactante dentro da região de adsorção, para uma superfície homogênea rugosa com variância $\sigma_z^2 = 0.5 \text{ \AA}$, nos planos xy (primeira linha), xz (segunda linha) e yz (terceira linha).	66
4.9	Perfil de concentração ao longo da direção z , para os três tipos de monômeros que formam a molécula de surfactante: cabeça (círculos), monômeros centrais (quadrados) e terminal (triângulos) da cauda. A superfície adsorvente é do tipo homogênea rugosa gaussiana, com variância $\sigma_z^2 = 4 \text{ \AA}$	67
4.10	Mapas de ocupação dos monômeros que formam as moléculas de surfactante dentro da região de adsorção, para uma superfície homogênea rugosa com variância $\sigma_z^2 = 4 \text{ \AA}$, nos planos xy (primeira linha), xz (segunda linha) e yz (terceira linha).	68
4.11	Perfil de concentração ao longo da direção z , para os três tipos de monômeros que formam a molécula de surfactante: cabeça (círculos), monômeros centrais (quadrados) e terminal (triângulos) da cauda. A superfície adsorvente é do tipo homogênea com modulação harmônica na direção x , com comprimento de onda $\lambda_x = 40 \text{ \AA}$ e amplitude de oscilação na direção z de $A_z = 0.5 \text{ \AA}$	69
4.12	Mapas de ocupação dos monômeros que formam as moléculas de surfactantes dentro da região de adsorção, para uma superfície homogênea com modulação harmônica na direção x , com comprimento de onda $\lambda_x = 40 \text{ \AA}$ e amplitude de oscilação na direção z de $A_z = 0.5 \text{ \AA}$, nos planos xy (primeira linha), xz (segunda linha) e yz (terceira linha).	70
4.13	Perfil de concentração ao longo da direção z , para os três tipos de monômeros que formam a molécula de surfactante: cabeça (círculos), monômeros centrais (quadrados) e terminal (triângulos) da cauda. A superfície adsorvente é do tipo homogênea com modulação harmônica na direção x , com comprimento de onda $\lambda_x = 40 \text{ \AA}$ e amplitude de oscilação na direção z de $A_z = 4 \text{ \AA}$	71
4.14	Mapas de ocupação dos monômeros que formam as moléculas de surfactantes dentro da região de adsorção, para uma superfície homogênea com modulação harmônica na direção x , com comprimento de onda $\lambda_x = 40 \text{ \AA}$ e amplitude de oscilação na direção z de $A_z = 4 \text{ \AA}$, nos planos xy (primeira linha), xz (segunda linha) e yz (terceira linha).	72

4.15	Perfil de concentração ao longo da direção z , para os três tipos de monômeros que formam a molécula de surfactante: cabeça (círculos), monômeros centrais (quadrados) e terminal (triângulos) da cauda. A superfície adsorvente é do tipo homogênea harmônica nas direções x e y , com comprimento de onda $\lambda_x = \lambda_y = 40 \text{ \AA}$ e amplitude de oscilação na direção z de $A_z = 4 \text{ \AA}$	74
4.16	Mapas de ocupação dos monômeros que formam as moléculas de surfactantes dentro da região de adsorção, para uma superfície homogênea com modulação harmônica nas direções x e y , com comprimento de onda $\lambda_x = \lambda_y = 40 \text{ \AA}$ e amplitude de oscilação na direção z de $A_z = 4 \text{ \AA}$, nos planos xy (primeira linha), xz (segunda linha) e yz (terceira linha).	75
4.17	Perfil de concentração ao longo da direção z , para os três tipos de monômeros que formam a molécula de surfactante: cabeça (círculos), monômeros centrais (quadrados) e terminal (triângulos) da cauda. A superfície adsorvente é do tipo heterogênea não rugosa com duas faixas de absorção ao longo da direção x	76
4.18	Mapas de ocupação dos monômeros que formam as moléculas de surfactantes dentro da região de adsorção, para uma superfície heterogênea não rugosa com duas faixas de adsorção ao longo da direção x (em amarelo), nos planos xy (primeira linha), xz (segunda linha) e yz (terceira linha).	77
4.19	Perfil de concentração ao longo da direção z , para os três tipos de monômeros que formam a molécula de surfactante: cabeça (círculos), monômeros centrais (quadrados) e terminal (triângulos) da cauda. A superfície adsorvente é do tipo heterogênea não rugosa com sete faixas de absorção ao longo da direção x	78
4.20	Mapas de ocupação dos monômeros que formam as moléculas de surfactantes dentro da região de adsorção, para uma superfície heterogênea não rugosa com sete faixas de adsorção ao longo da direção x (em amarelo), nos planos xy (primeira linha), xz (segunda linha) e yz (terceira linha).	79
4.21	Configuração típica sobre uma superfície heterogênea com (a) duas e (b) sete faixas de adsorção (em amarelo), mostrando o perfil yz das cabeças (azul) e monômeros terminais (verde) sobre estas faixas. Os monômeros repelentes da superfície adsorvente estão representados em ciano. O tamanho dos monômeros centrais foi reduzido para permitir a visualização do interior do agregado semi-cilindrico formado.	80
4.22	Perfil de concentração ao longo da direção z , para os três tipos de monômeros que formam a molécula de surfactante: cabeça (círculos), monômeros centrais (quadrados) e terminal (triângulos) da cauda. A superfície adsorvente é do tipo heterogênea rugosa com sete faixas de absorção ao longo da direção x , com perfil de altura z gaussiano de variância $\sigma_z^2 = 2 \text{ \AA}$	81

- 4.23 Mapas de ocupação dos monômeros que formam as moléculas de surfactantes dentro da região de adsorção, para uma superfície heterogênea rugosa com sete faixas de adsorção, com perfil gaussiano de variância $\sigma_z^2 = 2 \text{ \AA}$, nos planos xy (primeira linha), xz (segunda linha) e yz (terceira linha). 82
- 4.24 Configuração típica sobre uma superfície heterogênea rugosa com sete faixas de adsorção (em amarelo), com perfil gaussiano de variância (a) $\sigma_z^2 = 1 \text{ \AA}$ e (b) $\sigma_z^2 = 2 \text{ \AA}$, mostrando o perfil yz das cabeças (azul) e monômeros terminais (verde). Os monômeros repelentes da superfície adsorvente estão representados em ciano. O tamanho dos monômeros centrais foi reduzido para permitir a visualização do interior do agregado semi-cilindrico formado. 83

LISTA DE CÓDIGOS FONTE

	<u>Pág.</u>
3.1 Segmento de <i>script</i> para a definição das unidades de comprimento e de energia usadas nas simulações.	38
3.2 Segmento de <i>script</i> para a definição das dimensões da caixa de simulação, a partir do número N_{sup} de partículas usadas para a criação da superfície adsorvente em $z = 0$, condições de contorno periódicas e tipo de parede sem estrutura colocada em $z = L_z$	39
3.3 Segmento de <i>script</i> para a inserção das N_s moléculas de surfactante.	41
3.4 Segmento de <i>script</i> para a introdução das interações ligadas do tipo harmônica linear entre os monômeros que formam a molécula de surfactante.	43
3.5 Segmento de <i>script</i> para a introdução das interações ligadas do tipo harmônicas linear entre os monômeros que formam a molécula de surfactante.	43
3.6 Segmento de <i>script</i> para a definição das interações não ligadas repulsivas do tipo WCA e LJ entre os monômeros de moléculas de surfactante e com a superfície confinante em $z = L_z$	44
3.7 Segmento de <i>script</i> para a criação de uma superfície adsorvente em $z = 0$, sem rugosidade na direção z	45
3.8 Segmento de <i>script</i> para a definição da interação hidrofóbica entre os monômeros terminais das moléculas de surfactante e os monômeros que formam a superfície adsorvente em $z = 0$	48
3.9 Segmento de <i>script</i> para a definição da interação repulsiva entre os monômeros terminais das moléculas de surfactante e os monômeros repulsivos (não hidrofóbicos) que formam a superfície em $z = 0$	49
3.10 Segmento de <i>script</i> para a definição da técnica de Dinâmica de Langevin.	51
3.11 Segmento de <i>script</i> para a integração das equações de movimento, para cada uma das partículas que fazem parte do sistema, para 1000 passos de integração.	52
3.12 Segmento de <i>script</i> para a integração das equações de movimento durante a etapa de <i>warm up</i>	53
3.13 Segmento de <i>script</i> para a integração das equações de movimento durante a etapa produção, para a obtenção das 1000 amostras usadas na análise das simulações.	54

3.14	Segmento de arquivo de uma amostra típica produzida na etapa de produção, mostrando as coordenadas (opção <i>pos</i>) da primeira molécula de surfactante.	55
4.1	Segmento de <i>script</i> para a obtenção das propriedades de agregação entre as $N_s = 500$ moléculas de surfactante, dentro da etapa de produção dos observáveis.	58

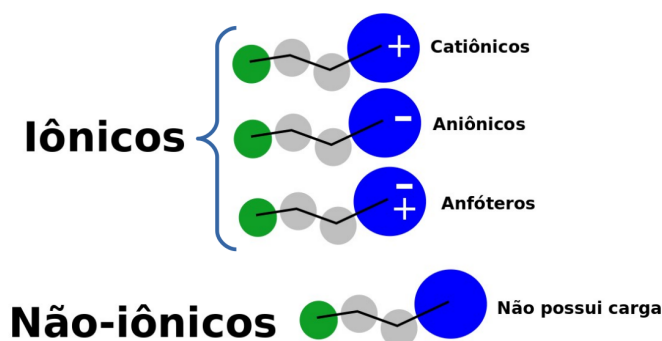
1 INTRODUÇÃO

Com o advento da pesquisa em nanociência novos campos de exploração têm sido abertos, em especial na região de interface entre os domínios quântico e clássico, o que permitiu avanços significativos na manufatura de dispositivos hoje disponíveis na dimensão mesoscópica. Nessa escala, dispositivos com tamanhos típicos entre 1 nm e 1 μm são organizados e manufaturados para desenvolverem as mais distintas tarefas. Esses dispositivos envolvem o uso de colóides, polímeros neutros ou carregados eletricamente, cristais líquidos, surfactantes, etc. Esses recursos são encontrados em áreas tão distintas como a produção de detergentes e tintas solúveis em água [1], na indústria alimentícia de produção de leite e maionese [2,3], bem como na área biomédica como agentes de liberação de fármacos no tratamento de tumores [4–7].

No caso dos surfactantes, tema deste projeto de Mestrado, o cenário é bastante rico. Definidos como cadeias poliméricas com uma cabeça polar hidrofílica e cauda carbônica hidrofóbica, quando dissolvidos numa solução contendo água, em geral concentram-se na superfície, com o intuito de evitar o contato das caudas carbônicas com as moléculas de água, reduzindo assim a tensão superficial da solução, o que os tornam excelentes agentes biodegradáveis. Por esse motivo os surfactantes são também chamados de agentes ativos de superfície. Por outro lado, a medida que a concentração de surfactantes aumenta na solução, para uma concentração definida na literatura como concentração micelar crítica (ou cmc, do inglês *critical micellar concentration*), as moléculas de surfactante arranjam-se em agregados, formados exclusivamente por surfactantes, produzindo toda uma nova gama de aplicações. Por exemplo, na biorremediação, os biosurfactantes amenizam os problemas gerados pelo derramamento de óleo, dada sua capacidade de acelerar a degradação do óleo através de seus microorganismos [8–10]. Na agricultura, o emprego de pesticidas e herbicidas, geralmente hidrofóbicos, demanda o uso de surfactantes, dado suas propriedades de emulsificação da solução [11].

A formação micelar tem sido estudada intensamente nos últimos anos, especialmente nas chamadas condições de *bulk*, onde efeitos de superfície são inexistentes, tanto do ponto de vista experimental [12–15] e teórico [16–18], quanto de simulação computacional [19]. A constituição e morfologia destas micelas é hoje bem conhecida, dependendo fortemente da natureza dos surfactantes. Para os surfactantes iônicos, as cabeças hidrofílicas podem ter carga elétrica positiva (catiônicos), negativa (aniônicos) ou mesmo conter as duas cargas (anfóteros). Como exemplos desses surfactantes temos o brometo de dodecil trimetil amônio (DTAB), o dodecil sulfato de sódio (SDS) e a C-alkil betaina, respectivamente. Já nos surfactantes não iônicos, as cabeças não possuem cargas elétricas, uma vez que não ionizam-se em solução aquosa. Como exemplo desse surfactante, podemos citar a

Figura 1.1 – Representação esquemática dos tipos de surfactantes, classificados com relação à carga elétrica da parte hidrofílica.

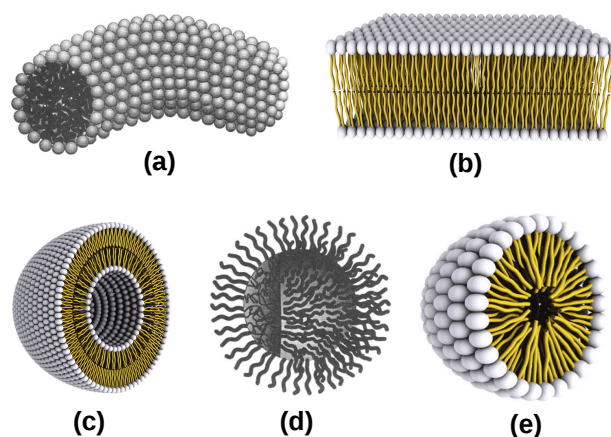


Fonte: o autor, 2019.

cocamidopropil betaína (CAPB). Na Figura 1.1 representamos esquematicamente estes diferentes tipos de surfactantes.

O caráter hidrofóbico/hidrofílico dos surfactantes, bem como a presença de cargas elétricas na parte hidrofílica, determina como estas moléculas irão se estruturar a medida que a sua concentração for aumentada além do valor do cmc. Além disso, algumas outras condições como temperatura, intensidade iônica e pH da solução interferem fortemente na morfologia desses agregados micelares. Por exemplo, podemos observar a formação de micelas esféricas, com a parte interna das esferas preenchida com as caudas hidrofóbicas, enquanto que a superfície da esfera pode ser carregada, como no caso dos surfactantes iônicos. Estas micelas são chamadas de micelas diretas [20], típicas em soluções aquosas. Temos ainda as chamadas micelas inversas [20], 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. Com relação à estrutura, logo acima do cmc a maior parte das micelas são esféricas, podendo assumir uma diversidade muito grande de formatos a medida que aumentamos a concentração de surfactantes, tais como micelas cilíndricas, lipossomas, organização em bicamadas ou em estruturas lamelares, dentre outras. A formação micelar para surfactantes catiônicos e aniônicos também é influenciada pela presença de íons de sal na solução [17,18,21,22]. Esta influência pode ser percebida em diversos sistemas, tão distintos como soluções coloidais [23], cristais líquidos [24], líquidos iônicos [25], dentre outros, na forma de ânions e cátions do sal afetam a estabilidade da solução. Este efeito é conhecido como especificidade iônica, estudado inicialmente por Hofmeister em 1888 [26], cujo o trabalho ficou conhecido na literatura como série liotrópica ou série de Hofmeister, pois ordena os íons pela sua capacidade de precipitar proteínas [27]. Na Figura 1.2 representamos esquematicamente alguns tipos de micelas que podem ser

Figura 1.2 – Representação esquemática de alguns tipos de micelas: (a) micela cilíndrica, (b) bicamada lamelar, (c) lipossoma, (d) micela reversa e (e) micela esférica.



Fonte: Figura adaptada das Refs. [28, 29].

observadas.

A caracterização da formação micelar, em especial a determinação do valor do cmc, não é uma tarefa fácil. Do ponto de vista experimental, a localização do cmc é percebida pela mudança nas propriedades da solução, como por exemplo a tensão superficial e a pressão osmótica [28], produzindo assim uma forte dependência com a técnica experimental empregada, podendo variar entre as realizações dos experimentos. Do lado 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 altamente complexas, dominadas principalmente por efeitos eletrostáticos, hidrofóbicos e de volume excluído, tornam a descrição molecular precisa das diferentes estruturas formadas na solução uma tarefa extraordinária [16–18, 30–33].

O cenário torna-se particularmente interessante em soluções contendo surfactantes confinados. Quando misturadas em espaços restritos, como por exemplo entre superfícies planas sólidas, dentro de poros cilíndricos ou cavidades esféricas, dentre outros, novas morfologias no sistema podem ser produzidas [34]. Neste caso, a auto-associação em micelas é fortemente afetada por efeitos como frustração estrutural, perda de entropia induzida pelo confinamento e seletividade das paredes confinantes em relação a uma dada espécie química. Estes efeitos em geral são os responsáveis pela formação de estruturas altamente ordenadas [35] e morfologias pouco usuais [36]. A gama de aplicações destes sistemas

confinados é ampla. Surfactantes têm sido usados em processos de ultra-filtração em materiais na escala nanométrica [37]. Na área biomédica, surfactantes são empregados no transporte molecular em nanoporos [38].

Nessa perspectiva, um dos sistemas mais estudados é a adsorção de surfactantes sobre superfícies sólidas planas [39]. Nesse tipo de sistema, duas possibilidades de superfícies devem ser consideradas: homogêneas e heterogêneas. No primeiro caso, extensivamente estudado, a superfície plana homogênea é lisa e oferece um centro de adsorção para as moléculas de surfactantes [40, 41], com forte dependência em propriedades como natureza química da superfície, estrutura molecular do surfactante, presença de eletrólitos e contraíons na solução, etc. No segundo caso, menos estudado, a superfície plana heterogênea apresenta diferentes centros de adsorção às moléculas de surfactantes [42–44]. Estes centros podem ser gerados por estruturas geométricas associadas às superfícies, tais como a rugosidade natural, formas e tamanhos característicos da superfície, como também pela variabilidade química da superfície, expressa na forma de defeitos, grupos funcionais e impurezas presentes. A heterogeneidade da superfície afeta fortemente as propriedades de adsorção, quando comparado com superfícies planas. Por exemplo, a morfologia das micelas formadas na superfície muda drasticamente, podendo serem encontradas micelas semi-esféricas e semi-cilíndricas.

Neste projeto de Mestrado estudamos soluções contendo surfactantes não iônicos, em condições de *bulk* e em condições de confinamento, a fim de descrever os mecanismos de adsorção desses surfactantes sobre superfícies sólidas homogêneas e heterogêneas. Diferentemente da convenção usual da literatura, as superfícies homogêneas que iremos considerar são totalmente hidrofóbicas, ou seja, todos os monômeros que formam tais superfícies atraem os monômeros terminais das caudas das moléculas de surfactantes. Além disso, a superfície homogênea pode ser totalmente plana ou possuir um perfil de altura rugoso. Com isso, as superfícies heterogêneas que consideramos são formadas por centros de adsorção, na forma de faixas de monômeros hidróbicos, circundadas por monômeros que repelem as moléculas de surfactante. A topografia dessas superfícies pode ser totalmente plana ou com um perfil de altura rugoso com diferentes. Nossa intenção é caracterizar as diferentes estruturas formadas, não só na solução como especialmente sobre a superfície, usando para tanto modelos teóricos e computacionais simples. O texto da Dissertação é dividido da seguinte forma. No Capítulo 2 apresentamos a abordagem teórica de representação do sistema de estudo. No Capítulo 3 apresentamos a metodologia computacional empregada no desenvolvimento do projeto. No Capítulo 4 apresentamos os resultados obtidos para os diferentes tipos de superfícies confinantes e topologias empregadas neste trabalho de mestrado. Finalmente, no Capítulo 5 apresentamos as conclusões e consi-

derações finais do projeto de Mestrado.

2 MODELO TEÓRICO

Neste capítulo será apresentado o modelo teórico usado para o desenvolvimento do projeto. Em particular, apresentamos a forma como vemos os surfactantes e a superfície de adsorção, a partir de um modelo bem simples de descrição do sistema.

2.1 Modelo mínimo para o sistema

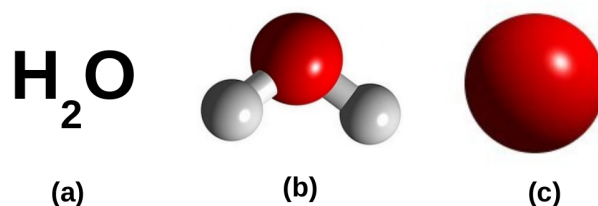
O sistema que estamos interessados em descrever envolve moléculas de surfactante, com diferentes grupos químicos arranjados na forma de uma cadeia polimérica, um solvente, em geral água, dissolvidos numa solução e expostos à uma superfície sólida, que contém sua própria complexidade de descrição. Essa superfície pode ser neutra ou carregada eletricamente, conter grupos hidrofílicos ou hidrofóbicos, que podem estar localizados de forma irregular ao longo da superfície. Assim, a partir de uma abordagem otimista, poderíamos esperar sermos capazes de descrever a totalidade destes constituintes, o que em geral é impossível. Do ponto de vista computacional, a metodologia escolhida neste trabalho, o custo computacional seria imenso, dado a grande quantidade de átomos envolvidos, especialmente na descrição do solvente. Mesmo resolvido o problema computacional, a dificuldade persistiria, uma vez que o modelo teórico de descrição de todas as interações envolvidas provavelmente seria incapaz de descrever a “física real” do sistema.

Uma alternativa que tem crescido fortemente nos últimos anos é o uso da abordagem *coarse grained* (ou CG, na ausência de uma tradução precisa do termo original em inglês), onde átomos, moléculas ou mesmo grupos de moléculas são reduzidos à sítios (ou centros) de interação. Assim, o uso de abordagens CG reduz o número de graus de liberdade (ou de partículas) necessários para a descrição do sistema, impactando os tempos computacionais envolvidos [45–47]. Do ponto de vista teórico, por outro lado, os modelos CG não interferem na obtenção de propriedades macroscópicas, desde que os parâmetros escolhidos na modelagem tenham alguma relação com o experimento.

2.2 Representação do solvente

No caso do solvente, formado por diversas moléculas de água, para uma dada densidade e temperatura da solução, uma abordagem CG típica reduz a representação da molécula (dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio) a um único monômero, em geral esférico e sem estrutura interna, como representado na Figura 2.1. Se por um lado perdemos os detalhes finos da molécula, o uso de uma abordagem CG desse tipo reduziria por um fator de três o número de partículas envolvidas na descrição do solvente. De fato, nos chamados modelos CG com solvente explícito, as interações entre as moléculas do solvente são representadas por potenciais efetivos entre esses monômeros CG, como nos

Figura 2.1 – Representação esquemática do modelo CG para uma molécula de água, desde sua (a) fórmula molecular, (b) numa representação atomística e (c) num modelo CG.

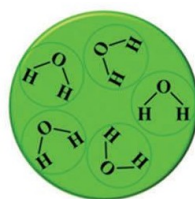


Fonte: Imagens retiradas das Refs. [49, 50].

casos de abordagens em dinâmica dissipativa de partículas (ou DPD, da expressão em inglês *Dissipative Particle Dynamics*) [48].

O grau de representação em CG pode ser reduzido ainda mais, agrupando mais de uma molécula de água por monômero CG. No chamado campo de força de Martini [51], muito usado na modelagem de soluções contendo surfactantes, cada monômero CG de solvente representa quatro moléculas de água. Suttipong *et al.* [43], por outro lado, para modelar a adsorção de surfactantes em superfícies, utilizaram um modelo em que cinco moléculas de água são agrupadas num único monômero CG de solvente, como representado na Figura 2.2.

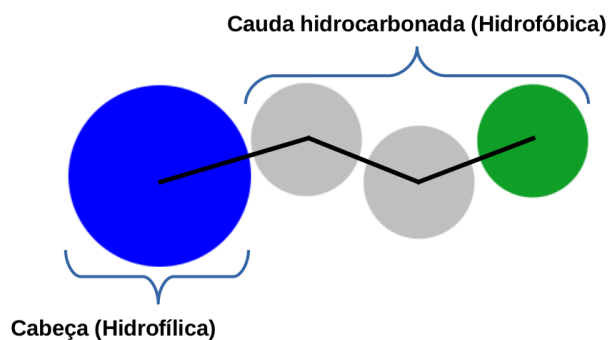
Figura 2.2 – Representação do modelo CG, onde cinco moléculas de água são agrupadas em um único monômero.



Fonte: Imagem retirada da Ref. [43].

Nesse trabalho escolhemos representar o solvente não de forma explícita, como descrito acima, mas usar uma representação implícita, onde a presença do solvente é descrita através de potenciais efetivos entre as moléculas do soluto, no nosso caso os grupos carbônicos das caudas das moléculas de surfactante, como será descrito a seguir.

Figura 2.3 – Representação do modelo CG para a molécula de surfactante usada neste trabalho.



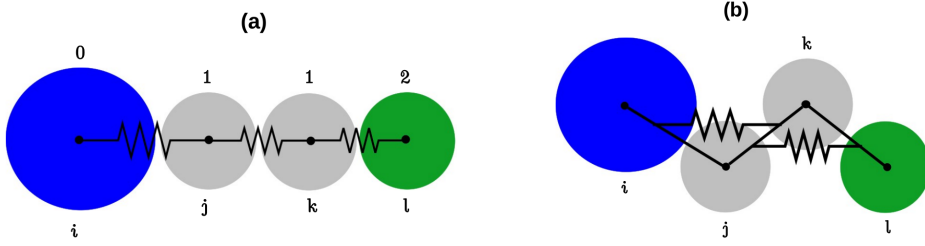
Fonte: o autor, 2019.

2.3 Representação do surfactante

O surfactante que usamos como referência de parametrização no nosso trabalho é o DTAB, formado por uma cabeça polar com carga elétrica positiva e uma cauda hidrocarbonada neutra, constituída por 12 carbonos e seus hidrogênios. A carga elétrica da cabeça hidrofílica é originada da ionização da molécula, quando em solução aquosa, que produz um contraíon de carga oposta [52–54]. Numa metodologia CG típica, ao invés de representar cada um dos átomos que constituem as regiões hidrofílicas e hidrofóbicas, escolhemos um nível de redução de grupos de átomos. Como no caso do campo de força de Martini [51], usaremos uma regra do tipo quatro para um, ou seja, reduzimos quatro grupos carbônicos (e seus hidrogênios) da cauda a um único monômero, fazendo com que a cauda hidrofóbica do nosso surfactante DTAB seja representada por três monômeros esféricos neutros, cada um com diâmetro $\sigma = 4 \text{ \AA}$. Para a cabeça hidrofílica, por outro lado, reduzimos o nitrogênio e seus três grupos metila a um único monômero, de diâmetro $\sigma_H = 6 \text{ \AA}$, sem carga elétrica, já que nosso surfactante é considerado não iônico. Neste sentido, usamos o DTAB apenas como valor de referência para a obtenção do valor do cmc através da nossa abordagem CG, como será descrito mais adiante. Na Figura 2.3 apresentamos nosso modelo CG para o surfactante não iônico estudado.

Tendo definido a representação CG de uma molécula de surfactante, precisamos agora estabelecer de que forma essas moléculas mantêm sua integridade estrutural e como interagem entre si. Começamos com as interações de volume excluído (não ligadas) e as interações que mantêm os monômeros da cauda e cabeça da molécula conectados (ligadas). Para o volume excluído usamos um potencial do tipo WCA (sigla derivada de Weeks,

Figura 2.4 – Representação esquemática das interações ligadas (a) harmônicas e do (b) tipo cosseno usados no nosso modelo.



Fonte: o autor, 2019.

Chandler e Andersen) [55],

$$V^{\text{WCA}}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right], & \text{se } r_{ij} < 2^{\frac{1}{6}} \sigma_{ij}, \\ 0, & \text{se } r_{ij} \geq 2^{\frac{1}{6}} \sigma_{ij}, \end{cases} \quad (2.1)$$

onde $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ é a distância centro-centro entre dois monômeros i e j , enquanto ε_{ij} e $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ são a energia e o comprimento característicos do sistema, respectivamente. Por simplicidade, tomamos $\varepsilon_{ij} = \varepsilon = 1 k_B T$ para todos os pares de monômeros, onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Para manter a integridade da molécula de surfactante, adicionamos ao potencial WCA da Equação (2.1) uma interação ligada de estiramento do tipo harmônica, definida para um par de monômeros i e j separados de uma distância r ,

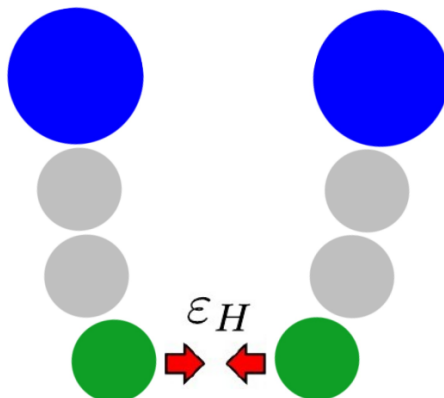
$$V(r) = \frac{1}{2} K (r - r_0)^2, \quad (2.2)$$

onde K é a constante de rigidez da mola e r_0 é a distância onde o potencial é mínimo. Além disso, consideramos também um segundo potencial de dobramento do tipo cosseno, definido para cada conjunto de três monômeros da molécula,

$$V(\phi) = K_\phi [1 - \cos(\phi - \phi_0)], \quad (2.3)$$

onde ϕ é o ângulo instantâneo, medido entre os vetores que ligam o monômero central com os outros dois monômeros que formam o conjunto que participa da interação de dobramento, e K_ϕ é a constante de dobramento. O ângulo ϕ_0 define um ângulo de equilíbrio, em torno do qual o potencial (2.3) é do tipo harmônico, com dependência do tipo $(\phi - \phi_0)^2/2$ em ordem dominante. Na Figura 2.4 apresentamos estas duas interações ligadas que usamos no modelo.

Figura 2.5 – Representação do efeito hidrofóbico como uma atração efetiva entre dois monômeros terminais (identificados em verde) das caudas de duas moléculas de surfactantes.



Fonte: o autor, 2019.

O efeito hidrofóbico é definido pelas conexões estabelecidas pelas moléculas polares de água na solução. Como nossa abordagem CG não representa a água de forma explícita, precisamos representar este efeito de alguma forma. Nossa escolha foi usar um potencial efetivo de atração de curto alcance entre dois monômeros terminais, localizados em duas moléculas de surfactantes distintos, como esquematizado na Figura 2.5. Como os monômeros das caudas dos surfactantes são apolares, não estabelecem conexões com as moléculas de água. Como resultado, se espera que estes monômeros repilam a água de suas vizinhanças. Numa abordagem de água implícita como a nossa, este efeito é descrito por uma atração efetiva entre dois monômeros localizados em duas caudas distintas. Escolhemos fixar a atração apenas entre os monômeros terminais das caudas, a fim de que as micelas formadas assumam uma forma mais esférica, como se espera a partir do cmc.

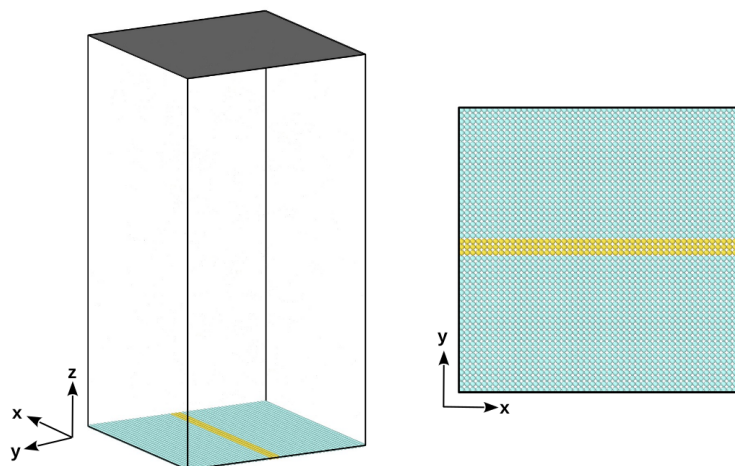
Para essa atração efetiva de curto alcance representando o efeito hidrofóbico usamos um potencial do tipo Lennard-Jones (LJ) 12-6,

$$V^H(r_{ij}) = 4\epsilon_H \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.4)$$

com o valor do parâmetro ϵ_H ajustado na nossa abordagem computacional pelo valor do cmc para o DTAB (em torno de 15 mM).

A superfície confinante que pretendemos investigar tem centros de adsorção com caráter hidrofóbico, ou seja, repele as moléculas de água (não representadas no nosso modelo) e as cabeças polares (hidrofílicas) das moléculas de surfactante. Além disso, não consideramos a possibilidade dos monômeros que formam esta superfície terem carga elétrica, uma vez

Figura 2.6 – Representação da região de simulação (esquerda) e da superfície adsorvente heterogênea em $z = 0$ (direita), com os centros de adsorção representados pelas linhas de monômeros em amarelo. Os monômeros da superfície representados em ciano repelem os surfactantes.



Fonte: o autor, 2019.

que nosso surfactante é não iônico.

2.4 Representação da superfície adsorvente

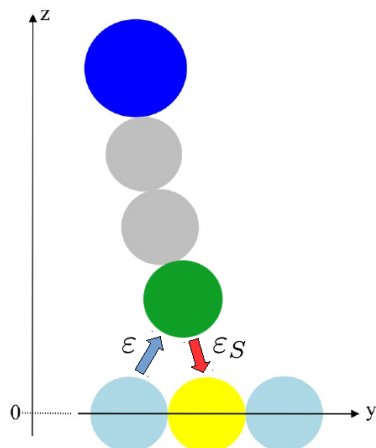
A superfície de adsorção para as moléculas de surfactante é representada no nosso trabalho da forma mais simples possível. Uma sequência de monômeros esféricos, de diâmetro $\sigma = 4 \text{ \AA}$, fixados de forma ordenada no plano xy a partir de $z = 0$. Para a superfície homogênea todos estes monômeros têm a mesma natureza, ou seja, são hidrofóbicos. Para a superfície heterogênea, por outro lado, os centros de adsorção são representados por uma ou mais linhas de monômeros, como mostrado na Figura 2.6. A largura desses centros pode ser modificada, ampliando (ou reduzindo) o número de linhas de monômeros.

Estes centros de adsorção são preenchidos por moléculas de surfactantes, uma vez que têm caráter hidrofóbico. Assim, os monômeros das caudas dos surfactantes são atraídos para esses centros, enquanto as cabeças são repelidas. Como anteriormente, consideramos que apenas os monômeros terminais das caudas dos surfactantes é que experimentam essa atração, representada por um potencial do tipo LJ 12-6,

$$V^S(r_{ij}) = 4\epsilon_S \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.5)$$

enquanto os demais monômeros (cabeça e os dois outros monômeros da cauda) interagem com os centros através de um potencial WCA do tipo da Equação (2.1). O parâmetro ϵ_S

Figura 2.7 – Representação da interação entre uma molécula de surfactante e os monômeros que formam a superfície heterogênea. Os sítios de adsorção (atrativos aos monômeros terminais da cauda do surfactante com energia LJ 12-6 de intensidade ϵ_S) da superfície são representados em amarelo, enquanto os demais monômeros (repelentes a todos os monômeros do surfactante, cabeça e cauda, com energia WCA de intensidade ϵ) são representados em ciano.



Fonte: o autor, 2019.

é ajustado durante a abordagem computacional. O restante dos monômeros da superfície, que não fazem parte dos centros de adsorção (esferas em ciano na Figura 2.6), interagem com os monômeros dos surfactantes através de um potencial WCA do tipo da Equação (2.1). Na Figura 2.7 representamos como as moléculas de surfactante interagem com os monômeros que formam a superfície heterogênea em $z = 0$.

Tendo definido os ingredientes mínimos de representação do sistema (solvente, surfactante e superfície de adsorção), precisamos explicitar a metodologia de trabalho usada neste projeto, no caso simulação em Dinâmica de Langevin.

3 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Neste Capítulo será apresentada a metodologia computacional empregada nesta Dissertação de Mestrado. Apresentamos as características do pacote computacional empregado para a realização das simulações, desde a concepção das estruturas básicas empregadas, moléculas de surfactantes e superfícies de adsorção, até o algoritmo da Dinâmica Molecular empregado na obtenção das configurações de equilíbrio do sistema estudado.

3.1 O Pacote ESPResSo

Nas simulações que realizamos utilizamos o pacote computacional ESPResSo [56–61] (acrônimo derivado da expressão em inglês *Extensible Simulation Package for Research on Soft-matter*), de distribuição livre e desenvolvido no Instituto de Física Computacional da Universidade de Stuttgart, Alemanha. O pacote foi desenvolvido originalmente para executar simulações em Dinâmica Molecular (MD) em diferentes *ensembles* (microcanônico, canônico, isotérmico-isobárico), a partir do uso de diferentes tipos de termostatos, tais como Langevin, Dinâmica Dissipativa de Partículas (DPD), dentre outros. Mais recentemente, passou a integrar Monte Carlo no *ensemble* grande canônico e rede de Boltzmann para problemas de hidrodinâmica, dentre as rotinas disponíveis no pacote. Tais abordagens são aplicadas para a análise de uma classe de problemas em matéria condensada mole, tais como polímeros (neutros ou carregados eletricamente), cristais líquidos, colóides e sistemas biológicos, dentre outros.

O pacote ESPResSo possui uma interface pré-compilada, onde as interações básicas dos sistemas de estudo, tais como Lennard-Jones e eletrostáticas (consideradas não ligadas), bem como harmônicas e do tipo FENE (consideradas ligadas), já estão definidas e escritas em linguagem C++. O pacote oferece também bibliotecas com rotinas de integração das equações de movimento, baseadas no algoritmo de *velocity-Verlet*, criação de estruturas como monômeros (neutros ou carregados) e cadeias poliméricas (neutros ou carregados). A comunicação com estas bibliotecas pré-compiladas é feita através de um *script*, que deve ser confeccionado pelo usuário. Até setembro de 2018, na versão 3.3.1 do ESPResSo, o *script* podia ser escrito em linguagem TCL (sigla da expressão em inglês “Tool Command Language”). A partir desta data, os *scripts* passaram a usar a linguagem Python, na versão 4.0, sem possibilidade do uso de TCL. A versão atual do ESPResSo é a 4.0.1, liberada em janeiro de 2019. Os resultados que apresentaremos nesta Dissertação foram produzidos com a versão 3.1.0 do ESPResSo. Diferentemente do *script* ser escrito em TCL ou Python, o uso do pacote ESPResSo é feito pelo usuário a partir da “escolha” dos comandos (e bibliotecas) do ESPResSo que devem ser inseridos no *script* para a execução das tarefas de simulação para o sistema de interesse.

A seguir, apresentamos a sequência de passos para a confecção do *script* básico usado na modelagem do sistema de interesse. Não apresentaremos em detalhes toda a construção do *script*, e sim as estruturas mais importantes, tais como a criação da caixa de simulação, criação das moléculas de surfactante e da placa de adsorção presente no sistema. Apresentamos também o algoritmo de simulação empregado, baseado no uso da Dinâmica de Langevin.

3.2 Definindo a Região de Simulação

Antes de definirmos as dimensões e geometria da caixa de simulação, precisamos escolher as unidades (comprimento e energia) que serão utilizadas, uma vez que o ESPResSo não tem unidades pré-definidas. Neste trabalho, tomou-se como unidades de comprimento e energia os parâmetros de Lennard-Jones $\sigma = 4\text{\AA}$ e $\varepsilon = 1k_B T$, respectivamente. No *script* em TCL que desenvolvemos, estas definições são feitas como mostrado no Código 3.1. Assim, todos os comprimentos e energias estarão escalados por estes dois parâmetros, na forma de unidades reduzidas (por comodidade, apresentaremos neste Capítulo as quantidades usadas no *script* em unidades dimensionais).

Código 3.1 – Segmento de *script* para a definição das unidades de comprimento e de energia usadas nas simulações.

```

1 (... )
2 set sigma 4.0
3 set eps 1.0
4 (... )

```

Nosso sistema de interesse possui uma superfície com centros de adsorção para as moléculas de surfactantes. Além disso, a superfície pode apresentar rugosidade numa das direções, como por exemplo na direção z . Assim, precisamos definir uma caixa de simulação que reproduza estas características. Para tanto, utilizamos uma caixa cúbica, de dimensões $L_x \times L_y \times L_z$, com $L_x = L_y = L$ e $L_z = 2L$, a fim de reduzir ao máximo o efeito do confinamento na direção z nas propriedades de adsorção dos surfactantes. O valor de L , e conseqüentemente de L_z , é definido pelo número de monômeros que utilizamos para criar a superfície de adsorção em $z = 0$, como descrito a seguir.

Para criar a superfície de adsorção em $z = 0$ utilizamos $N_{\text{sup}} = 2500$ monômeros de diâmetro σ , dispostos numa rede quadrada de lado L e separadas por uma distância centro a centro no plano xy igual a σ . Com isto, a dimensão linear da caixa de simulação nas direções xy pode ser calculada facilmente como $L = \sigma\sqrt{N_{\text{sup}}} = 200\text{\AA}$, tal que na direção z teremos $L_z = 400\text{\AA}$, como definido no Código 3.2, linhas 2 até 6. A rugosidade da superfície de adsorção na direção z é definida a partir do valor da coordenada z para

cada um dos monômeros que fazem parte da superfície adsorvente. Os tipos de rugosidades empregadas nesta Dissertação serão apresentados mais adiante.

Tendo definido as dimensões da caixa de simulação, precisamos caracterizar o confinamento da solução de moléculas de surfactante, já que a superfície adsorvente está localizada em $z = 0$ e o sistema está confinado nesta direção. Assim, o sistema tem periodicidade apenas nas direções x e y . No ESPResSo a periodicidade é fixada pelas condições de contorno periódicas aplicadas à caixa de simulação, como definido pelo comando *periodic* na linha 7 do Código 3.2 ¹. Com este comando, todas as bibliotecas pré-compiladas do pacote que utilizam condições de contorno periódicas (algoritmos de integração das equações de movimento, cálculo de interações, etc) saberão que na direção z o sistema não é periódico.

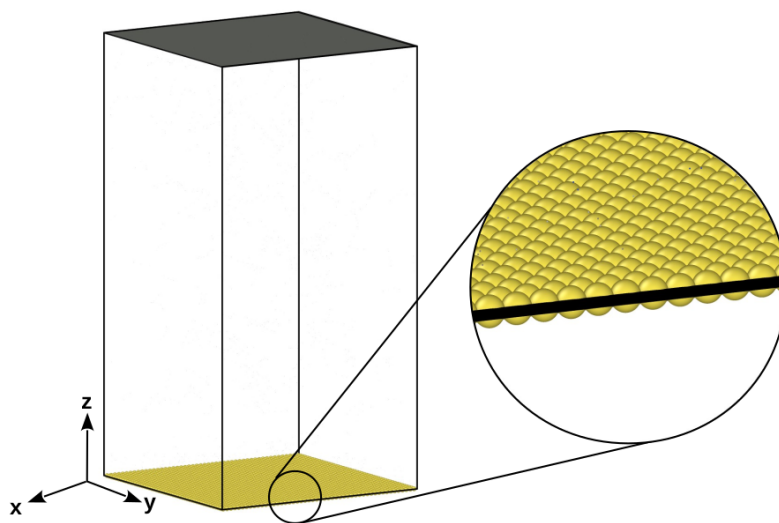
Código 3.2 – Segmento de *script* para a definição das dimensões da caixa de simulação, a partir do número N_{sup} de partículas usadas para a criação da superfície adsorvente em $z = 0$, condições de contorno periódicas e tipo de parede sem estrutura colocada em $z = L_z$.

```
1  (...)
2  set Nsup 2500
3  set L [expr power($Nsup,0.5)*$sigma]
4  set Lx L
5  set Ly L
6  set Lz [expr 2*L]
7  setmd periodic 1 1 0
8  set hwall 5
9  constraint wall normal 0 0 -1 dist [expr -$Lz] type $hwall
10 (...)
```

O confinamento na direção z é finalizado através da inserção de uma parede sem estrutura (não é constituída por partículas, como em $z = 0$) em $z = L_z$, através do comando *constraint wall* do ESPResSo, como expresso nas linha 8 e 9 do Código 3.2. Este comando cria uma parede no topo da caixa de simulação, a partir da sua normal (que neste caso tem sinal negativo na direção z) e da sua distância L_z até a origem de coordenadas da caixa de simulação. Do ponto de vista físico, esta parede é introduzida a partir de uma força sobre os monômeros das moléculas de surfactante na direção z (direção normal e sentido negativo), derivada de um potencial de interação que leva em conta a distância destes monômeros até a posição da parede. A definição das interações será discutida mais adiante. Na Figura 3.1 apresentamos uma caixa de simulação típica usada nas simulações com confinamento.

¹No ESPResSo o comando *setmd* é usado para atribuir valores às variáveis globais usadas nas bibliotecas pré-compiladas, sendo distinto do comando *set* da linguagem TCL.

Figura 3.1 – Representação da caixa de simulação usada nas simulações com confinamento. Os monômeros da superfície adsorvente em $z = 0$ são representados na cor amarela, enquanto a parede sem estrutura colocada em $z = L_z$ está representada na cor cinza.



Fonte: o autor, 2019.

3.3 Inserindo as Moléculas de Surfactante

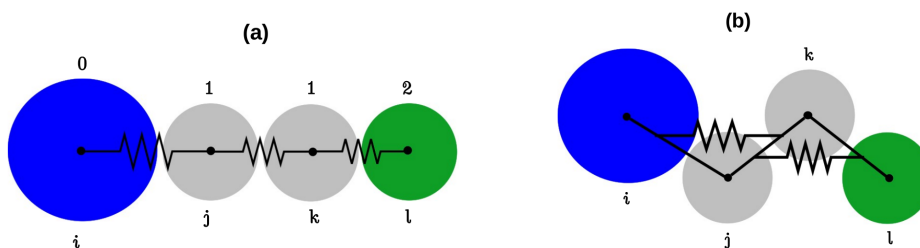
Como descrito no Capítulo 2, utilizamos o surfactante catiônico DTAB como referência para a montagem do nosso modelo CG, muito embora o surfactante que utilizamos nas nossas simulações não contenha carga elétrica. Assim, nossa molécula é totalmente neutra do ponto de vista eletrostático e formada por quatro monômeros: uma cabeça de diâmetro $\sigma_H = 6 \text{ \AA}$ e três monômeros de diâmetro σ constituindo a cauda da molécula. O número de moléculas usadas nas simulações não é fixo, especialmente nos casos com confinamento, sendo definido pela concentração C_s de surfactante utilizada e pelas dimensões da região de simulação,

$$N_s = (C_s L^2 L_z) 6.022 \times 10^{-4} , \quad (3.1)$$

onde a concentração C_s é dada em moles/litro.

As moléculas de surfactante são criadas usando a estrutura da Figura 3.2, inserindo os monômeros que formam a molécula de forma individual, usando o comando *part* do ESPResSo. A posição da cabeça da molécula (monômero i na Figura 3.2 (a)) é escolhida de forma aleatória dentro da caixa de simulação, para em seguida inserirmos os monômeros da cauda (monômeros j , k e l) ao longo da direção x , a partir da posição aleatória definida para a cabeça da molécula de surfactante, como mostrado no Código 3.3. Neste Código vemos que apenas a coordenada x dos monômeros que fazem parte da cauda da molécula

Figura 3.2 – Representação esquemática da molécula de surfactante, com as interações ligadas do tipo harmônico (a) linear e (b) angular empregadas no nosso modelo computacional. Os índices i , j , k e l e números 0, 1, e 2, indicados em (a), são usados na identificação dos monômeros que fazem parte da molécula de surfactante dentro do uso do pacote ESPResSo.



Fonte: o autor, 2019.

é distinta daquela atribuída para a cabeça na molécula.

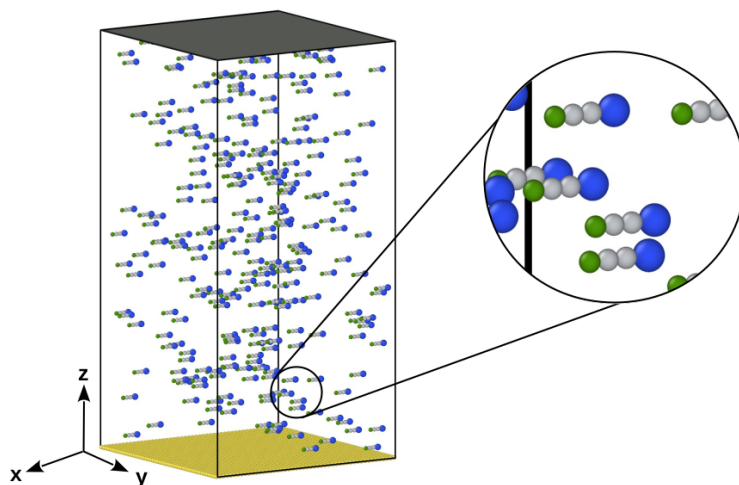
Código 3.3 – Segmento de *script* para a inserção das N_s moléculas de surfactante.

```

1 (...
2 set sigmah 6.0
3 set Cs 0.03
4 set Ns [expr int(ceil($Cs*$L*$L*$Lz*6.022e-4))]
5 set head 0
6 set tail1 1
7 set tail2 2
8 for { set i 0 } { $i < $Ns } { incr i } {
9     set posx [expr $Lx*[t_random]]
10    set posy [expr $Ly*[t_random]]
11    set posz [expr $Lz*[t_random]]
12    set j [expr $i + 1]
13    set k [expr $i + 2]
14    set l [expr $i + 3]
15    part $i pos $posx $posy $posz type $head
16    part $j pos [expr $posx + $sigmah/2.0 + $sigma/2.0] $posy
17        $posz type $tail1
18    part $k pos [expr $posx + $sigmah/2.0 + 3.0*$sigma/2.0]
19        $posy $posz type $tail1
20    part $l pos [expr $posx + $sigmah/2.0 + 5.0*$sigma/2.0]
21        $posy $posz type $tail2
22    (...)
23 }

```

Figura 3.3 – Configuração inicial típica usada nas simulações.



Fonte: o autor, 2019.

Evidentemente, esta forma de inserção não garante que durante a dinâmica do sistema os monômeros permanecerão ligados dentro da molécula. Precisamos definir também os tipos de ligação, denominadas interações ligadas, entre os diferentes monômeros que fazem parte de uma molécula, como veremos a seguir. Na Figura 3.3 apresentamos uma configuração inicial típica das nossas simulações com confinamento.

3.4 Definindo as Interações

No ESPResSo as interações entre os constituintes do sistema são introduzidas através do comando *inter*. No nosso modelo temos dois tipos básicos de interações: ligadas e não ligadas. No primeiro caso, precisamos definir de que forma os monômeros que fazem parte da molécula de surfactante (cabeça e monômeros da cauda) permanecem conectados, mantendo assim a integridade da molécula durante a dinâmica. Na Figura 3.2 os dois tipos de interações responsáveis por esta ligação estão representados de forma esquemática. No caso da Figura 3.2 (a) o potencial é do tipo harmônico linear, conforme Equação (2.2), sendo definido no ESPResSo através do comando *inter harmonic*, como mostrado no Código 3.4, linhas 2 até 7. A constante de mola K (linha 4 no Código 3.4) é escolhida para que a molécula tenha alguma flexibilidade, mantendo os dois monômeros envolvidos na interação numa distância de equilíbrio em torno da soma dos seus raios. Assim, como a cabeça da molécula tem diâmetro maior do que os monômeros que formam a cauda, precisamos definir a distância de equilíbrio para o par envolvendo a cabeça e o primeiro monômero da cauda (monômeros i e j na Figura 3.2 (a)), como mostrado nas linhas 5 e 6, bem como caracterizar a interação harmônica entre dois monômeros que fazem parte

da cauda (par j e k e par k e l na Figura 3.2 (a)), como mostrado na linha 7. Uma vez definidas as interações, a inclusão das interações ligadas entre os pares de partículas é feito através do comando *part bond*, como mostrado nas linhas 10 até 12 do Código 3.4.

Código 3.4 – Segmento de *script* para a introdução das interações ligadas do tipo harmônica linear entre os monômeros que formam a molécula de surfactante.

```

1 (... )
2 set harmonic1 10
3 set harmonic2 20
4 set K 10.0
5 set r0 [expr ($sigmah + $sigma)/2.0]
6 inter $harmonic1 harmonic $K $r0
7 inter $harmonic2 harmonic $K $sigma
8 for { set i 0 } { $i < $Ns } { incr i } {
9     (... )
10    part $i bond $harmonic1 $j
11    part $j bond $harmonic2 $k
12    part $k bond $harmonic2 $l
13    (... )
14 }
15 (... )

```

Além da interação harmônica linear, responsável pelo estiramento da molécula, incluímos no modelo a possibilidade da molécula sofrer dobramento em torno de um ângulo de equilíbrio, como mostrado na Figura 3.2 (b) e descrito através da Equação (2.3). No ES-PreSo o potencial dependente do ângulo da Equação (2.3) é inserido através do comando *inter angle*, como mostrado na linha 5 do Código 3.5, definido em termos da constante de dobramento K_ϕ (linha 3) e do ângulo de equilíbrio ϕ_0 (linha 4). Os valores escolhidos para K_ϕ e ϕ_0 foram tais que a molécula sofre pouco dobramento, mas ainda permite alguma flexibilidade angular. Uma vez definida a interação dependente do ângulo, a inclusão deste tipo de interação entre os monômeros que formam a molécula é feita através do comando *part bond*, como mostrado nas linhas 8 e 9. Diferentemente do caso anterior, para a interação de dobramento precisamos usar um conjunto com três monômeros, sendo um deles o pivô, em torno do qual o ângulo ϕ da interação irá variar. Na Figura 3.2 (b) o primeiro conjunto é composto pelo primeiro monômero j da cauda, tomado como pivô, a cabeça i e o segundo k da cauda, como indicado na linha 8 do Código 3.5. Para o segundo conjunto, os monômeros j e l oscilam em torno do pivô k , todos da cauda da molécula, como indicado na linha 9.

Código 3.5 – Segmento de *script* para a introdução das interações ligadas do tipo harmônicas linear entre os monômeros que formam a molécula de surfactante.

```
1 (...)  
2 set harmonic3 30  
3 set Kphi 10.0  
4 set phi0 3.14159265  
5 inter $harmonic3 angle $Kphi $phi0  
6 for { set i 0 } { $i < $Ns } { incr i } {  
7   (...)  
8   part $j bond $harmonic3 $i $k  
9   part $k bond $harmonic3 $j $l  
10  (...)  
11 }  
12 (...)
```

Por fim, precisamos definir as interações não ligadas entre as moléculas de surfactante e entre estas moléculas e os monômeros que formam as superfícies de confinamento na direção z . Os potenciais de interação são aqueles discutidos no Capítulo 2, ou seja, as interações repulsivas do tipo WCA, representando o efeito de volume excluído, e atrativas do tipo LJ, representando a hidrofobia presente no sistema. No ESPResSo isto é feito através do comando *inter lennard-jones*, usando a identificação do tipo (comando *type*) usado na inserção dos monômeros, de surfactante ou da superfície em $z = 0$, ou da parede em $z = L_z$.

Para as interações repulsivas, como por exemplo entre as cabeças das moléculas de surfactante, precisamos incluir uma repulsão do tipo WCA, como mostrado na linha 6 do Código 3.6. O mesmo tipo de interação deve ser incluída entre os demais tipos de monômeros que formam as estruturas inseridas na modelagem, como por exemplo entre o último monômero da cauda de uma molécula de surfactante e a superfície sem estrutura colocada em $z = L_z$ (linha 7).

Para as interações atrativas, o potencial escolhido é o LJ usual, com o valor da energia ε_H e ε_S escolhidos para representar o efeito hidrofóbico entre as caudas de moléculas de surfactante e destas moléculas com a placa em $z = 0$, respectivamente. Por exemplo, o efeito hidrofóbico entre moléculas de surfactante na solução, responsável pela formação das micelas, é representado como uma atração efetiva entre os dois últimos monômeros das caudas, como descrito na linha 8 do Código 3.6.

Código 3.6 – Segmento de *script* para a definição das interações não ligadas repulsivas do tipo WCA e LJ entre os monômeros de moléculas de surfactante e com a superfície confinante em $z = L_z$.

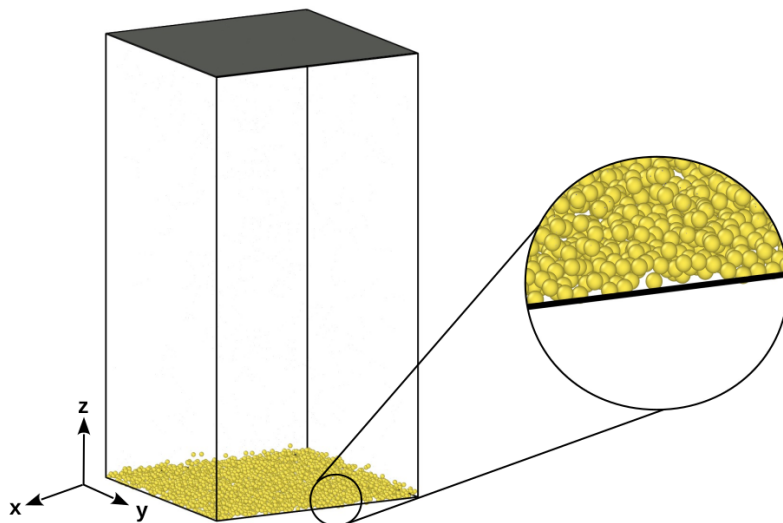
```
1 (...)  
2 set epsH 3.58  
3 set rCut [expr 2.5*$sigma]  
4 set head 0  
5 set tail2 2  
6 inter $head $head lennard-jones $eps $sigmah [expr power  
    (2.0,1.0/6.0)*$sigmah] auto 0.0  
7 inter $tail2 $hwall lennard-jones $eps $sigma [expr power  
    (2.0,1.0/6.0)*$sigma] auto 0.0  
8 inter $tail2 $tail2 lennard-jones $epsH $sigma $rcut auto 0.0  
9 (...)
```

3.5 Criando a Superfície de Adsorção

Neste trabalho estamos interessados em analisar o efeito das características da superfície de confinamento, colocada em $z = 0$, sobre as propriedades de adsorção de moléculas de surfactante. As características que analisaremos referem-se à topografia da superfície, representada pela rugosidade na direção de confinamento z , e a presença de centros de adsorção sobre esta. Começamos pela primeira característica, a rugosidade.

A rugosidade da superfície colocada em $z = 0$ é definida pelo valor da coordenada z para cada um dos monômeros que formam esta superfície. No primeiro caso, que denominamos **superfície homogênea não rugosa**, todos estes monômeros têm o mesmo valor $z = 0$. No ESPResSo a inserção destes monômeros é feita através do comando *part*, que faz parte das bibliotecas pré-compiladas do pacote, como mostrado na linha 9 do Código 3.7. Como estes monômeros têm posição fixa na superfície, ou seja, suas posições não são atualizadas pela dinâmica, no ESPResSo esta informação é definida através da opção *fix* do comando *part*, como mostrado na linha 9 do Código 3.7. Além disso, estes monômeros da superfície não interagem entre si, ou seja, não é preciso definir um potencial de interação entre eles, como foi feito no Capítulo 2 para a interação envolvendo os monômeros das moléculas de surfactante em solução. Deste código vemos que os monômeros da superfície têm igual espaçamento σ nas direções x e y , não permitindo assim que as moléculas de surfactante “escapem” através deste plano. O mesmo efeito será produzido pela parede sem estrutura colocada em $z = L_z$, como mostrado no Código 3.2. A superfície adsorvente homogênea sem rugosidade é apresentada nas Figuras 3.1 e 3.3.

Figura 3.4 – Representação da caixa de simulação com uma superfície adsorvente com perfil gaussiano na direção z , para uma rugosidade definida pela variância $\sigma_z^2 = 2 \text{ \AA}$.



Fonte: o autor, 2019.

Código 3.7 – Segmento de *script* para a criação de uma superfície adsorvente em $z = 0$, sem rugosidade na direção z .

```

1 (... )
2 set initUcell [expr int(ceil($L/$sigma))]
3 set awall 7
4 set j 0
5 for {set k 0} {$k < $initUcell} {incr k} {
6     set y [expr ($k + 0.5)*$sigma]
7     for {set l 0} {$l < $initUcell} {incr l} {
8         set x [expr ($l + 0.5)*$sigma]
9         part $j pos $x $y 0.0 type $awall fix 1 1 1
10        incr j
11    }
12 }
13 (... )

```

No segundo caso que analisamos, que denominamos **superfície homogênea rugosa gaussiana**, a superfície adsorvente tem uma rugosidade com perfil do tipo gaussiano ao longo da direção z . Isto é conseguido tomando a altura z dos monômeros que formam a superfície a partir de uma distribuição gaussiana (ou normal) típica, em torno do valor

médio $\langle z \rangle = 0$, dada por

$$z = \sqrt{\sigma_z^2} \zeta , \quad (3.2)$$

onde σ_z^2 é a variância (portanto σ_z é o desvio padrão) que define a rugosidade na direção z e ζ é um número aleatório, produzido a partir de uma distribuição gaussiana ou normal com variância igual a um e valor médio igual à zero. O uso da Equação (3.2) permite que a variância (portanto a rugosidade) na direção z seja controlada durante as simulações. Como em geral o valor de ζ pode ser qualquer, tipicamente entre $-\infty < \zeta < +\infty$, durante a definição da coordenada z de cada monômero que faz parte da superfície adsorvente permitimos apenas os valores de $z > 0$, por conveniência, e verificamos a distância deste monômero com seus vizinhos mais próximos. Se a distância for maior do que 2σ nova posição para o monômero deve ser procurada, usando a Equação (3.2), a fim de evitar a perda de moléculas de surfactante através desta superfície adsorvente. O resultado desta construção é apresentada na Figura 3.4.

Consideramos também a possibilidade da superfície adsorvente ter um perfil de altura na direção z do tipo harmônico, a partir do valor $z = 0$, que denominamos **superfície homogênea rugosa harmônica**. No caso, podemos ter uma modulação harmônica ao longo de uma dada direção, como por exemplo x , ou em mais de uma, como por exemplo xy . No primeiro caso, a altura z é calculada a partir de uma função harmônica do tipo cosseno,

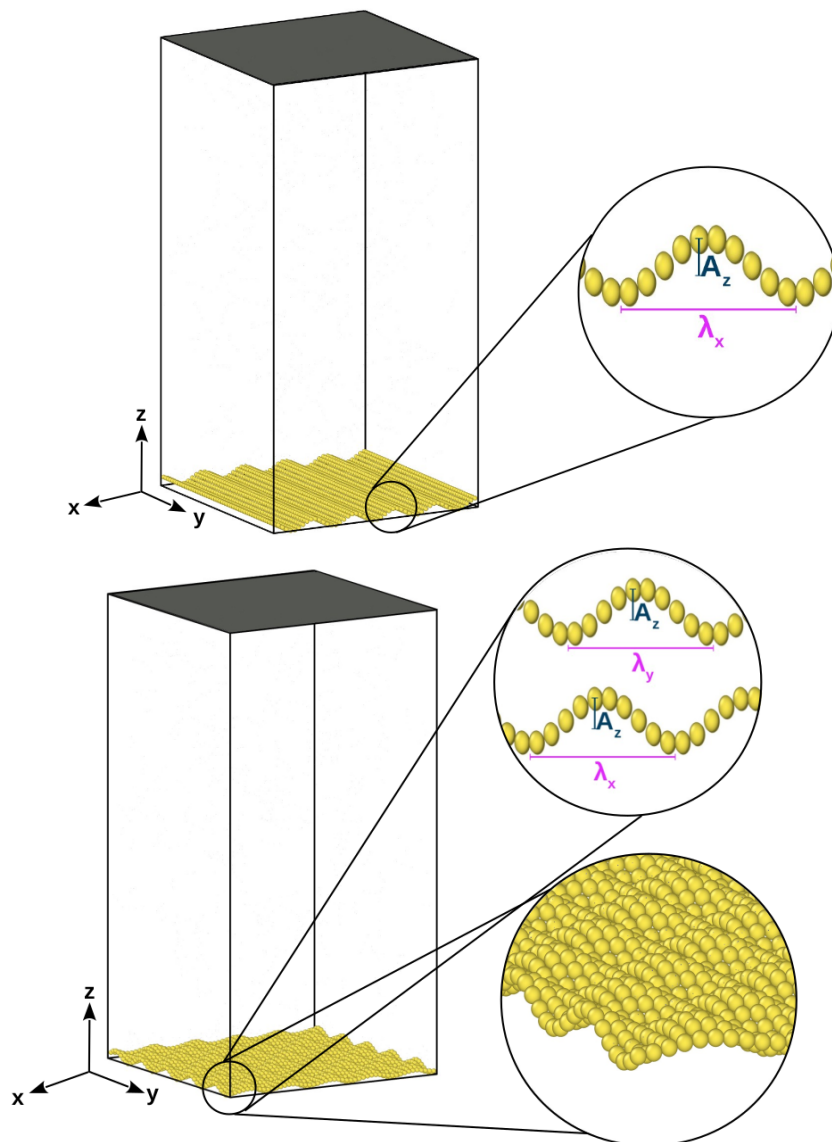
$$z(x, y) = A_z \left(1 + \cos \frac{2\pi x}{\lambda_x} \right) , \quad (3.3)$$

onde A_z é a amplitude da oscilação na direção z e λ_x é o comprimento desta oscilação ao longo da direção escolhida x . No segundo caso, a oscilação pode ser nas duas direções que definem o plano da superfície adsorvente, tal que a altura z do perfil é dada por

$$z(x, y) = A_z \left(1 + \cos \frac{2\pi x}{\lambda_x} \sin \frac{2\pi y}{\lambda_y} \right) , \quad (3.4)$$

onde λ_y é o comprimento desta oscilação ao longo da direção y . O valor da amplitude A_z nos dois casos deve ser escolhido de forma apropriada, de tal forma que a separação entre monômeros mais próximos da superfície não permita a perda de moléculas através da superfície, como no caso com rugosidade gaussiana. Com isto, podemos controlar o nível de rugosidade na direção z , desde o valor $A_z = 0$, que corresponde ao caso homogêneo não rugoso, até superfícies adsorventes com topografia diversificada. A ideia é verificar a dependência dos perfis de adsorção com esta rugosidade harmônica, a exemplo do caso com rugosidade gaussiana. O resultado destas construções está representado na Figura 3.5.

Figura 3.5 – Representação da superfície adsorvente com perfil harmônico na direção z , com modulação (a) na direção x e (b) nas direções xy .



Fonte: o autor, 2019.

Nas superfícies adsorventes até aqui apresentadas, todos os monômeros que formam tais superfícies apresentam uma interação atrativa com os monômeros terminais das caudas das moléculas de surfactante, representando o efeito hidrofóbico e descrito pela Equação (2.5). No ESPResSo isto é definido pelo comando *inter*, como descrito no Código 3.8, linha 4. Os parâmetros que definem tal potencial, no caso Lennard-Jones, são fornecidos a partir das opções do comando *inter*, em especial a intensidade da interação hidrofóbica, representada pelo parâmetro de ajuste ε_S . Nas Figuras 3.1, 3.3, 3.4 e 3.5 estes monômeros da superfície são representados em amarelo.

Código 3.8 – Segmento de *script* para a definição da interação hidrofóbica entre os monômeros terminais das moléculas de surfactante e os monômeros que formam a superfície adsorvente em $z = 0$.

```
1 (...)  
2 set awall 7  
3 set epsS 3.58  
4 inter $tail2 $awall lennard-jones $epsS $sigma $rcut auto 0.0  
5 (...)
```

A fim de analisar o efeito de centros de adsorção sobre a superfície em $z = 0$, consideramos a possibilidade de que apenas alguns dos monômeros que formam a superfície terem caráter hidrofóbico em relação aos monômeros terminais das moléculas de surfactante. Isto é feito considerando que apenas estes monômeros interagem através do potencial descrito pela linha 4 do Código 3.8, enquanto que para os demais devemos considerar uma interação repulsiva do tipo WCA com todos os monômeros que formam as moléculas de surfactante. No ESPResSo isto é feito através da identificação destes monômeros não hidrofóbicos (que repelem) pela instrução *type*, distinta daquela usada para os monômeros da superfície que são hidrofóbicos, como mostrado na linha 3 do Código 3.9. O resultado deste procedimento é que podemos controlar que monômeros da superfície em $z = 0$ têm caráter hidrofóbico, na forma de faixas, como mostrado na Figura 3.6. No caso da Figura 3.6 (a) a superfície tem um perfil não rugoso, que denominamos **heterogêneo não rugoso com faixas**, enquanto que na Figura 3.6 (b) o perfil é rugoso do tipo gaussiano, denominado **heterogêneo rugoso gaussiano com faixas**.

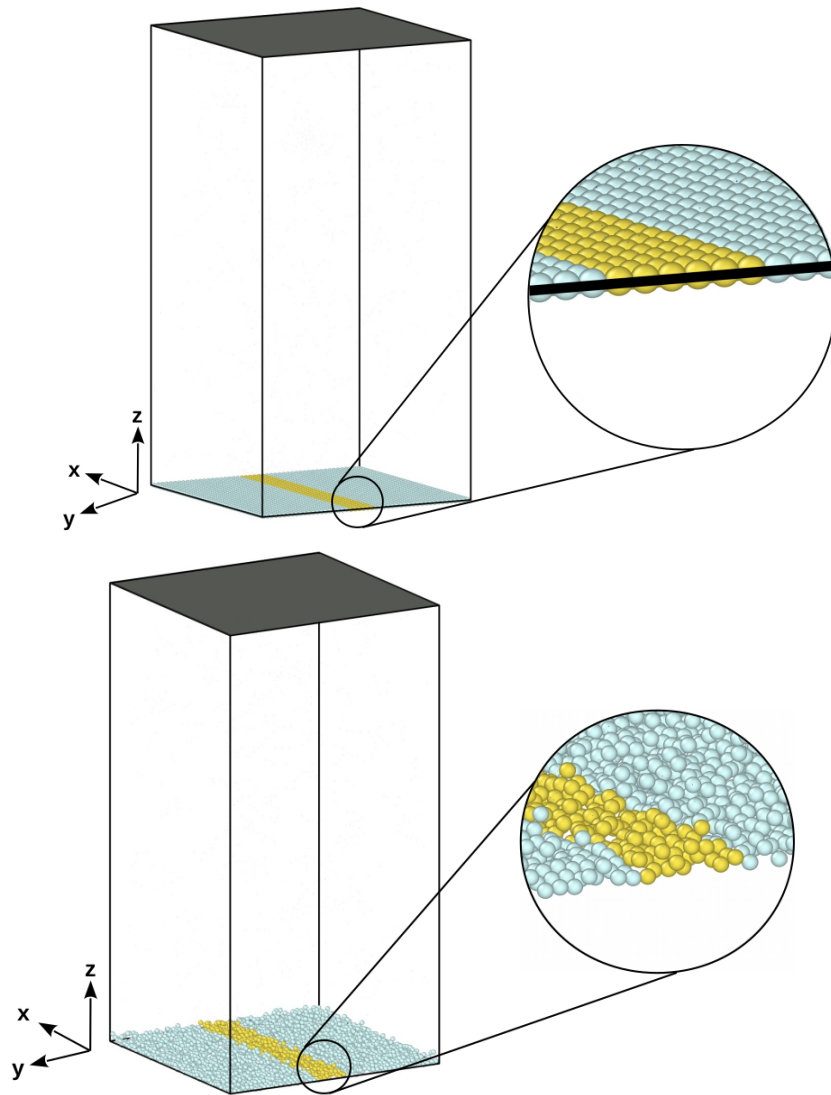
Código 3.9 – Segmento de *script* para a definição da interação repulsiva entre os monômeros terminais das moléculas de surfactante e os monômeros repulsivos (não hidrofóbicos) que formam a superfície em $z = 0$.

```
1 (...)  
2 set rwall 6  
3 inter $tail2 $rwall lennard-jones $eps $sigma [expr power  
   (2.0,1.0/6.0)*$sigma] auto 0.0  
4 (...)
```

3.6 Algoritmo Básico de Simulação Computacional

O ESPResSo oferece bibliotecas pré-compiladas para a obtenção da evolução temporal do sistema em estudo, não só para a solução das equações de movimento para cada um dos constituintes, como também rotinas de análise para algumas das propriedades físicas do sistema. Estas rotinas facilitam a tarefa de “escrever” um código computacional, baseado, por exemplo, em Dinâmica de Langevin, como é o caso desta Dissertação de Mestrado.

Figura 3.6 – Representação da superfície de confinamento com faixas de adsorção (em amarelo) e monômeros repulsivos (em ciano), para os casos (a) heterogêneo não rugoso e (b) heterogêneo rugoso gaussiano, ambos com faixas de adsorção.



Fonte: o autor, 2019.

3.6.1 Equação de evolução temporal

A evolução temporal de cada constituinte do sistema é governada pela solução da equação de movimento padrão da técnica de simulação, conhecida como Dinâmica de Langevin [62], descrita como

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = -\vec{\nabla} V_i - m_i \gamma \frac{d\vec{r}_i}{dt} + \vec{W}_i(t) . \quad (3.5)$$

Esta técnica difere de uma Dinâmica Molecular típica, conhecida como microcanônica, em função da inclusão dos dois últimos termos na Equação (3.5), ambos relacionados

com a representação do efeito do solvente, em geral não presente de forma explícita na modelagem, sobre a dinâmica do soluto. Se o primeiro termo no lado direito da igualdade na Equação (3.5) representa a força de interação resultante sobre a partícula i , obtida a partir do potencial de interação descrito no referencial teórico do Capítulo 2, os dois últimos termos simulam a presença do solvente. O segundo termo, proporcional à velocidade do constituinte (soluto), modela a dissipação de energia oferecida pelas moléculas do solvente, medida por uma frequência de colisões γ (tal que $1/\gamma$ é a velocidade de relaxação, ou seja, o tempo que uma partícula leva para “esquecer” sua velocidade inicial), enquanto o terceiro termo reproduz as colisões dos constituintes do soluto com as moléculas do solvente. Este efeito aleatório, representado por uma força aleatória $\vec{W}(t)$, na literatura é conhecido como ruído branco, uma vez que as forças aleatórias estão descorrelacionadas a tempos distintos, podendo ser descrito a partir do teorema da flutuação-dissipação [63],

$$\langle \vec{W}_i(t) \cdot \vec{W}_j(t') \rangle = 6k_B T m_i \gamma \delta_{ij} \delta(t - t') . \quad (3.6)$$

É importante ressaltar que o uso da Dinâmica de Langevin, com valores apropriados para os parâmetros γ e T , simula a presença de um termostato em contato com o sistema de estudo, ou seja, o *ensemble* canônico.

No ESPResSo a definição de uso da Dinâmica de Langevin é feita através do comando *thermostat langevin*, como descrito no Código 3.10.

Código 3.10 – Segmento de *script* para a definição da técnica de Dinâmica de Langevin.

```

1 (...)
2 set temp 1.0
3 set gamma 1.0
4 thermostat langevin $temp $gamma
5 (...)

```

Os parâmetros *gamma* e *temp* no Código 3.10 correspondem às constantes γ e T nas Equações (3.5) e (3.6), respectivamente. O valor do parâmetro *gamma*, definido em termos de unidades reduzidas como

$$\gamma^* = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\varepsilon}} \gamma , \quad (3.7)$$

é tomado como igual à um, o que corresponde ao valor $\gamma \approx 88 \text{ ps}^{-1}$ (tomando como valores de referência $m = 2 \times 10^{-26} \text{ kg}$, $\sigma = 4 \text{ \AA}$ e $\varepsilon = 1 k_B T$), suficiente para produzir uma rápida obtenção da equipartição da energia. O valor do parâmetro *temp* foi fixado em unidades de $k_B T$, a exemplo dos valores das intensidades hidrofóbicas ε_H e ε_S , como discutido no Capítulo 2.

3.6.2 Integrador das equações de movimento

Para a integração das equações de movimento (3.5) usamos o algoritmo de *velocity-Verlet* [62], com um passo de tempo Δt definido em unidades reduzidas de LJ como

$$\Delta t^* = \sqrt{\frac{\varepsilon}{m\sigma^2}} \Delta t. \quad (3.8)$$

Basicamente, a configuração do sistema é atualizada a cada ciclo de integração das equações de movimento, através da aplicação das equações abaixo,

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\vec{a}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (3.9)$$

para a posição da cada partícula, e

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2!}[\vec{a}(t + \Delta t) + \vec{a}(t)]\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (3.10)$$

para as velocidades das partículas. No pacote ESPResSo este é o integrador padrão, não precisando ser selecionado dentro *script* produzido. Precisamos apenas definir o valor do incremento de tempo usado na integração das equações de movimento, como mostrado na linha 2 do Código 3.11. Com isso, a integração das equações de movimento é facilmente implementada dentro do pacote ESPResSo através do comando *integrate*, como mostrado na linha 3 do Código 3.11. O valor de $\Delta t^* = 0.01$ usado no Código 3.11 corresponde a um incremento de tempo de aproximadamente $\Delta t \approx 9$ fs (tomando como valores de referência $m = 2 \times 10^{-26}$ kg, $\sigma = 4 \text{ \AA}$ e $\varepsilon = 1 k_B T$). Este valor será usado na integração das equações de movimento durante 1000 ciclos (ou passos) de integração, como definido no Código 3.11.

Código 3.11 – Segmento de *script* para a integração das equações de movimento, para cada uma das partículas que fazem parte do sistema, para 1000 passos de integração.

```
1 (...)  
2 setmd time_step 0.01  
3 integrate 1000  
4 (...)
```

É importante ressaltar que as Equações (3.9) e (3.10) deveriam ser modificadas para o caso de uso da Dinâmica de Langevin, em função da presença do termo dissipativo proporcional à velocidade da partícula. Uma das formas mais conhecidas é devida à Brünger, Brooks e Karplus, conhecida na literatura como integrador BBK [64]. O uso da forma usual do integrador de *velocity-Verlet*, Equações (3.9) e (3.10), em combinação com o termostato de Langevin, dentro do pacote ESPResSo é justificado em termos da otimização do pacote

e do erro produzido na avaliação das velocidades das partículas, que passa a ser da ordem de $\mathcal{O}(\Delta t^2)$, podendo ser compensado com uma escolha apropriada para Δt [59].

3.6.3 Obtenção das configurações de equilíbrio

O ciclo de integração das equações de movimento é iniciado com uma etapa de *warm up*, a fim de evitar possíveis superposições entre os constituintes do sistema. Isto é feito dentro do ESPResSo modificando a intensidade do potencial de curto alcance (LJ ou WCA) presente no sistema, através do comando *inter forcecap*, que passa agora a ser puramente repulsivo e ter um valor fixo independente da distância entre o par de partículas considerado. Desta forma, começando com um valor pequeno para a intensidade deste potencial, podemos inserir os constituintes dentro da região de simulação de forma completamente aleatória, sem necessidade de implementar um algoritmo sofisticado para a inserção, uma vez que a presença deste potencial garantirá o afastamento gradual entre os constituintes do sistema. Nas nossas simulações, iniciamos com uma intensidade igual a 20, aumentando este valor até 200, com incrementos de 10, como mostrado no Código 3.12.

Código 3.12 – Segmento de *script* para a integração das equações de movimento durante a etapa de *warm up*.

```
1 (...)  
2 for { set cap 20 } { $cap < 200 } { incr cap 10 } {  
3     inter forcecap $cap  
4     integrate 500  
5 }  
6 inter forcecap 0  
7 (...)
```

Após a etapa de *warm up* precisamos restabelecer os potenciais a suas formas originais (LJ ou WCA), através do comando *inter forcecap* com o parâmetro zero, como mostrado na linha 6 do Código 3.12, a fim de preparar o sistema para a próxima etapa da integração das equações de movimento, a termalização.

Durante a termalização (também chamada na literatura de equilibração) apenas integramos as equações de movimento, usando uma estrutura de *script* similar àquela mostrada no Código 3.11, durante um número arbitrário de passos. Como queremos uma configuração completamente descorrelacionada do instante inicial, integramos esta etapa durante 1×10^6 passos, sem monitorar qualquer observável físico do sistema, tal como energia potencial total, energia cinética total, etc. Isto será feito na próxima etapa da integração, conhecida como etapa de produção dos observáveis.

Na etapa de produção, monitoramos o comportamento de algumas propriedades físicas do sistema, como por exemplo a energia cinética por partícula e a potencial por partícula. Enquanto a primeira quantidade está relacionada com a equipartição de energia, diretamente ligada ao valor escolhido para o parâmetro γ da Equação (3.5), a energia potencial por partícula nos dará informações acerca da interação entre os constituintes do sistema. Esta interação é a responsável pela formação dos agregados micelares, formados exclusivamente por moléculas de surfactante, bem como pelo fenômeno da adsorção destas moléculas sobre a superfície colocada em $z = 0$. Dentro do ESPResSo a obtenção das energias características do sistema é garantida pelo comando *analyze energy*, como mostrado no Código 3.13.

Código 3.13 – Segmento de *script* para a integração das equações de movimento durante a etapa produção, para a obtenção das 1000 amostras usadas na análise das simulações.

```

1  (...)
2  set i 1
3  while { $i <= 1000 } {
4      integrate 40000
5      set e [analyze energy total]
6      set k [analyze energy kinetic]
7      set u [expr $e - $k]
8      set f [open "configuracao.dat" "w"]
9      blockfile $f write particles {id pos type mol}
10     (...)
11     incr i
12 }
13 (...)

```

A etapa de produção foi realizada durante 4×10^7 passos, produzindo um total de 1000 amostras para análise posterior das configurações de equilíbrio, como mostrado no Código 3.13. Esta análise é feita através dos arquivos de configuração da cada amostra produzida durante a etapa de produção. Nestes arquivos são armazenadas as coordenadas (x, y, z) de cada partícula do sistema, além da velocidade, acelerações e outras características que definem cada monômero do sistema. No ESPResSo isto é conseguido através do comando *blockfile*, uma das ferramentas pré-compiladas do pacote, que pode ser usado tanto na opção de leitura como de escrita (opção *write*), como mostrado na linha 9 do Código 3.13. A partir destas informações, especialmente o vetor de posição de cada um dos monômeros que formam as moléculas, podemos analisar a estruturação do surfactante dentro da solução, não só para determinar a formação micelar como os perfis de adsorção sobre as superfícies.

Código 3.14 – Segmento de arquivo de uma amostra típica produzida na etapa de produção, mostrando as coordenadas (opção *pos*) da primeira molécula de surfactante.

```
1  (...)  
2 {particles {id pos type mol}  
3   {0 37.738797472516 13.602544706858 4.617837701134 0 0}  
4   {1 37.552380508404 14.915909007958 3.547139363061 1 0}  
5   {2 38.000144212875 15.310483217144 2.377748396037 1 0}  
6   {3 38.432148825483 16.062107582677 1.114594908174 2 0}  
7  (...)  
8 }
```

Esta análise foi feita fora do pacote ESPResSo, através da confecção de programas em Fortran 90, especialmente pensados para esta Dissertação, no cálculo de propriedades como formação de agregados, caracterizados pela obtenção de histogramas de tamanhos de agregados, e mapas de ocupação sobre a superfície colocada em $z = 0$, no caso do estudo dos padrões de adsorção.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

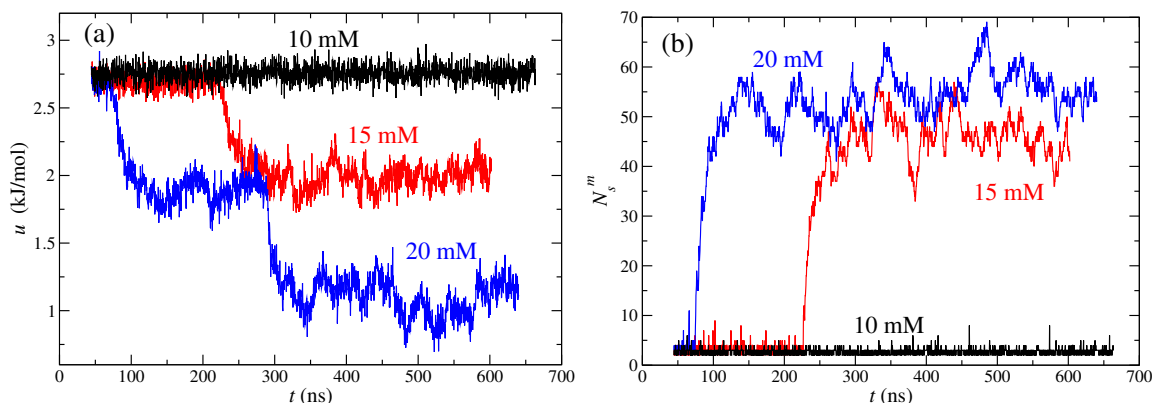
Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos ao longo do projeto de Mestrado. Todas as simulações foram realizadas no *cluster* de computadores do grupo Teoria e Simulação de Sistema Complexos da UFPel. Para a criação da molécula de surfactante, usamos na Equação (2.2) $K = 10 \varepsilon / \sigma^2$ e r_0 como a soma dos raios do par de monômeros envolvidos na ligação, enquanto na interação harmônica do tipo cosseno, Equação (2.3), usamos $K_\phi = 10 \varepsilon$ e $\phi_0 = \pi$.

4.1 Concentração micelar crítica

Antes de iniciar o estudo da solução de surfactantes confinada, precisamos ajustar o valor da variável ε_H usada na Equação (2.4) que simula a presença do efeito hidrofóbico no sistema. Isto é feito usando $N_s = 500$ moléculas de surfactante, numa caixa de simulação com volume $V = L^3$ (em unidades de σ , nossa unidade de comprimento), onde a dimensão L é dada a partir do valor da concentração de surfactante que queremos simular. O sistema é periódico nas três direções, uma vez que queremos simular as chamadas condições de *bulk* do sistema. Cada concentração analisada foi termalizada durante 5×10^6 passos, para depois serem produzidas entre 1000 e 2000 amostras na etapa de produção durante 4×10^7 passos, para fins de amostragem.

A determinação do valor da concentração micelar crítica (cmc) em modelagem computacional não é trivial. Como em geral ela é associada a uma mudança brusca em alguma propriedade física do sistema (tensão superficial, pressão osmótica, etc), numa abordagem puramente computacional como a deste trabalho precisamos “escolher” que propriedades vamos monitorar. Neste projeto escolhemos a energia potencial por partícula, a concentração de surfactantes livres e o número de moléculas de surfactante no maior agregado produzido durante as simulações. A primeira propriedade é facilmente obtida, usando as ferramentas do ESPResSo descritas no Código 3.13. O resultado é apresentado na Figura 4.1 (a), onde o comportamento temporal da energia potencial por partícula para três concentrações de surfactante, 10 mM, 15 mM e 20 mM, e para uma intensidade da interação hidrofóbica $\varepsilon_H = 3.58 k_B T$, é mostrado. Para baixas concentrações, a energia potencial por partícula não apresenta variação considerável. Entretanto, a medida que a concentração aumenta, em torno de 15 mM, esta energia tem uma mudança de comportamento, passando a oscilar em torno de um novo patamar de energia menor. Se aumentarmos ainda mais a concentração (não mostrado na Figura 4.1 (a)) esta energia potencial fica negativa, indicando forte atração no sistema. Associamos esta mudança de comportamento com a formação dos agregados de surfactantes, característicos da formação micelar.

Figura 4.1 – Comportamento temporal da (a) energia potencial por partícula u e do (b) número de moléculas de surfactante no maior agregado formado N_s^m , para diferentes concentrações de surfactante, com $\varepsilon_H = 3.58 k_B T$.



Fonte: o autor, 2019.

O comportamento apresentado em torno de 15 mM fica ainda mais evidente na Figura 4.1 (b), onde apresentamos a evolução temporal do tamanho do maior agregado formado durante a simulação, representado pelo número de moléculas de surfactantes que pertencem a um mesmo aglomerado. Esta caracterização é feita a partir de uma das ferramentas de análise oferecidas pelo ESPResSo, chamada *analyze aggregation*, como mostrado no Código 4.1.

Código 4.1 – Segmento de *script* para a obtenção das propriedades de agregação entre as $N_s = 500$ moléculas de surfactante, dentro da etapa de produção dos observáveis.

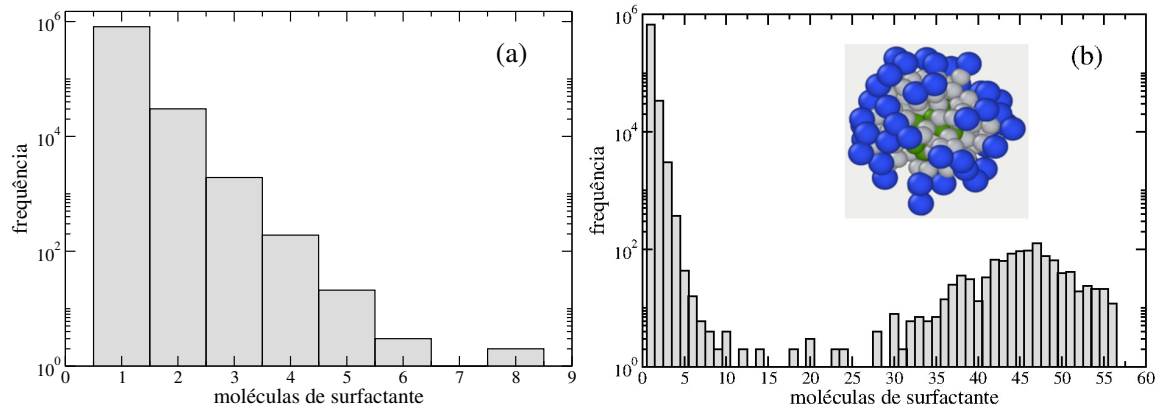
```

1 (... )
2 set Ns 500
3 set i 1
4 while { $i <= 1000 } {
5     (... )
6     analyze aggregation 2.0 0 [expr $Ns - 1]
7     (... )
8     incr i
9 }
10 (... )

```

Basicamente, esta ferramenta pré-compilada procura por aglomerados (ou *clusters*) cujos constituintes estejam a uma distância menor ou igual a uma dada distância r_{clu} , definida pelo usuário. Nesta Dissertação dizemos que dois surfactantes distintos pertencem

Figura 4.2 – Histogramas de frequência para o número de moléculas de surfactantes que participam dos agregados, para (a) 10 mM e (b) 15 mM, com $\varepsilon_H = 3.58 k_B T$. No caso (a) foram usadas 2000 amostras independentes, enquanto no caso (b) usamos 1585 amostras, todas produzidas na etapa de produção.

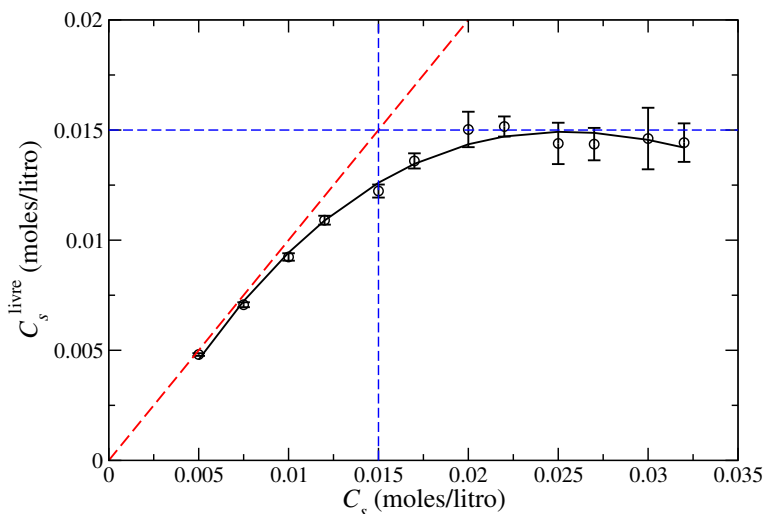


Fonte: o autor, 2019.

cem a um mesmo aglomerado sempre que pelo menos dois dos seus monômeros (cabeça ou monômeros da cauda) estão a uma distância menor ou igual a $r_{clu} = 2\sigma$. Na Figura 4.1 (b) vemos claramente que no mesmo instante de tempo em que a energia potencial por partícula tem uma mudança de comportamento, em torno de 15 mM, o número de moléculas de surfactantes que pertencem ao maior aglomerado cresce de forma abrupta, oscilando em torno de 47 moléculas. Como estamos usando o valor do cmc do surfactante DTAB, aproximadamente 15 mM, como valor de referência, neste trabalho definimos a formação micelar e, conseqüentemente, o valor de $\varepsilon_H = 3.58 k_B T$, a partir da mudança destes comportamentos característicos do sistema.

Na Figura 4.2 apresentamos os histogramas de frequência para o número de moléculas de surfactantes que participam da formação dos agregados, durante a etapa de produção das simulações. Enquanto para 10 mM, Figura 4.2 (a), grande parte dos surfactantes permanece livre, ou seja, não participa da formação micelar (eventualmente são formados agregados com até oito moléculas), em torno de 15 mM, Figura 4.2 (b), as simulações analisadas produzem duas regiões bem distintas. Enquanto na etapa inicial da produção os agregados têm a mesma característica da região de baixas concentrações, vemos claramente a formação de agregados com até 58 moléculas de surfactante na etapa final da produção. São estes agregados que definimos como micelas. Da Figura 4.2 (b) podemos estimar o valor mais provável para o tamanho destas micelas como sendo de 47 moléculas de surfactantes. É interessante observar que abaixo de 15 mM agregados com 10 ou mais surfactantes podem ser eventualmente formados, mas não são estáveis, pois são dissol-

Figura 4.3 – Concentração de surfactantes livres, C_s^{livre} , em função da concentração total de surfactante, C_s , para $\varepsilon_H = 3.58 k_B T$. Para cada concentração total simulada, usamos de 1000 a 2000 amostras independentes para estimar o valor médio de cada concentração de surfactantes livres (e as barras de erros indicadas). A linha sólida representa a melhor interpolação cúbica possível.



Fonte: o autor, 2019.

vidos com o decorrer da simulação. Para a obtenção dos histogramas apresentados na Figura 4.2 desenvolvemos um programa em Fortran 90, onde a contagem dos diferentes tamanhos de agregados micelares é feita.

Na Figura 4.3 reunimos os resultados para diferentes concentrações, a partir da análise do comportamento da concentração de surfactantes livres (que não participam da formação de agregados) em função da concentração total de surfactantes presente na solução. Para baixas concentrações de surfactantes grande parte dos surfactantes está livre, como mostrado na Figura 4.2 (a), pois a energia (2.4) não é suficiente para favorecer a formação de grandes agregados. À medida que aumentamos esta concentração, agregados com duas ou mais moléculas de surfactante são formados, mas ainda não grandes o suficiente para caracterizar uma formação micelar típica, fazendo com que a concentração de surfactantes livres cresça com a concentração total do sistema mais ou menos de forma linear (linha tracejada vermelha na Figura 4.3). A partir de 15 mM, por outro lado, grandes aglomerados (ou micelas) são formados, fazendo com que a concentração de surfactantes livres cresça de forma menos acentuada, atingindo um valor máximo em torno de 25 mM. Finalmente, aumentando ainda mais a concentração total, vemos que a concentração de surfactantes livres muda de comportamento, passando a diminuir com o aumento da concentração total. É interessante observar que a intersecção das linhas que passam pela concentração total de 15 mM e pelo máximo da Figura 4.3 (linhas tracejadas azuis) se dá sobre a curva

de não associação nesta Figura (linha tracejada vermelha, onde $C_s^{\text{livre}} = C_s$).

Tendo definido o valor do parâmetro ε_H que descreve o efeito hidrofóbico responsável pela formação micelar em condições de *bulk*, podemos iniciar a descrição do sistema confinado.

4.2 Surfactante em condições de confinamento

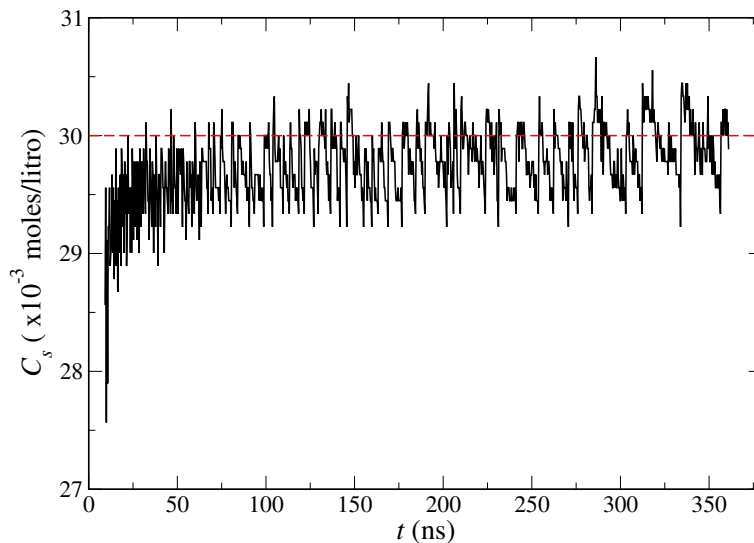
As propriedades de adsorção das moléculas de surfactante sobre a superfície colocada em $z = 0$ foram estudadas tomando o caso de uma superfície totalmente hidrofóbica, sem estrutura (ou rugosidade) na direção z ou contendo centros de adsorção no plano xy , como referência, Figura 3.1, denominada superfície homogênea não rugosa. A concentração na solução foi fixada em 30 mM para todos os casos estudados. O valor da intensidade hidrofóbica entre o monômero terminal da cauda de uma molécula de surfactante e os monômeros hidrofóbicos que formam a superfície foi fixada em $\varepsilon_S = 3.58 k_B T$, o mesmo valor usado na obtenção das micelas em solução. Isto nos permite ter um único parâmetro ajustável dentro da abordagem CG escolhida.

4.3 Superfície de adsorção homogênea não rugosa

No caso de uma superfície homogênea não rugosa, como a da Figura 3.1, precisamos em primeiro lugar manter a concentração de surfactante constante e igual à 30 mM na região mais distante da superfície de adsorção. A medida que as moléculas de surfactante vão sendo adsorvidas, o número de moléculas de surfactante livres, ou seja, não adsorvidas, deve diminuir, reduzindo assim a concentração de surfactante na solução. Este efeito é indesejado, uma vez que se espera que a concentração na solução permaneça fixa.

Na nossa abordagem computacional, procuramos manter a concentração inalterada (ou pelo menos em média) através do seguinte procedimento. Começamos inserindo um dado número de moléculas de surfactante (neste caso $N_s = 271$) dentro da região de simulação, num espaço compreendido entre $z = 25 \text{ \AA}$ e $z = 400 \text{ \AA}$, tal que a concentração nesta região seja 30 mM. Desta forma, a região compreendida entre $z = 0$ e $z = 25 \text{ \AA}$ (para este caso de superfície homogênea não rugosa) é definida como a região de adsorção, tal que toda molécula de surfactante cuja posição da cabeça da molécula estiver dentro desta região será considerada adsorvida à superfície. Durante a etapa de produção monitoramos estes números, ou seja, o de moléculas dentro e fora da região de adsorção. Sempre que a concentração fora da região diferir de 2% do valor pretendido (30 mM) devemos adicionar moléculas fora da região de adsorção, a fim de manter a concentração na solução próxima do valor pretendido. O resultado deste procedimento é apresentado na Figura 4.4. Vemos claramente que a medida que a evolução temporal do sistema é realizada, o procedimento acima descrito leva a concentração de surfactantes fora da região de adsorção para o valor

Figura 4.4 – Evolução temporal da concentração de surfactante fora da região de adsorção (entre $z = 0$ e $z = 25 \text{ \AA}$), durante a etapa de produção, para o caso de uma superfície homogênea não rugosa.



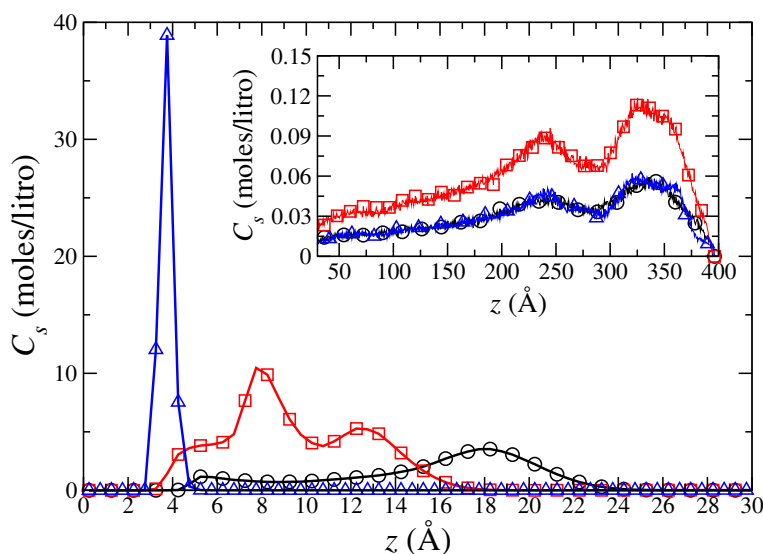
Fonte: o autor, 2019.

pretendido.

Na Figura 4.5 apresentamos o perfil de concentração para cada um dos monômeros que formam a molécula de surfactante, ao longo da direção z . Este perfil foi obtido durante a etapa de produção dos resultados, construindo os histogramas de ocupação ao longo da direção z para 1000 amostras independentes. O processo de obtenção destes histogramas é o usual, ou seja, dividimos a direção z em 800 *bins* equidistantes e contamos o número de monômeros de cada tipo em cada *bin*, para então calcular a concentração do *bin*. Para o monômero terminal da cauda da molécula, em função da atração hidrofóbica com os monômeros hidrofóbicos que formam a superfície em $z = 0$, vemos uma forte adsorção em torno de 4 \AA , a distância aproximada da soma dos raios do monômero terminal e de um monômero que forma a superfície. Os outros monômeros da molécula estão distribuídos dentro da região de adsorção, com a concentração se aproximando do valor esperado ($\sim 30 \text{ mM}$, para a cabeça e monômero terminal) a medida que nos afastamos da superfície adsorvente, como mostrado na inserção da Figura 4.5.

Para ter uma ideia mais precisa do perfil de adsorção das moléculas de surfactante, nos concentramos na região de adsorção, ou seja, entre $z = 0$ e $z = 25 \text{ \AA}$. Isto é feito a partir da construção dos mapas de ocupação dos monômeros que formam as moléculas de surfactante, nas projeções xy , xz e yz . Estes mapas foram obtidos através de um processo similar ao dos perfis de concentração na direção z , só que agora o processo de *binning* é

Figura 4.5 – Perfil de concentração ao longo da direção z , para os três tipos de monômeros que formam a molécula de surfactante: cabeça (círculos), monômeros centrais (quadrados) e terminal (triângulos) da cauda. A superfície adsorvente é do tipo homogênea não rugosa.

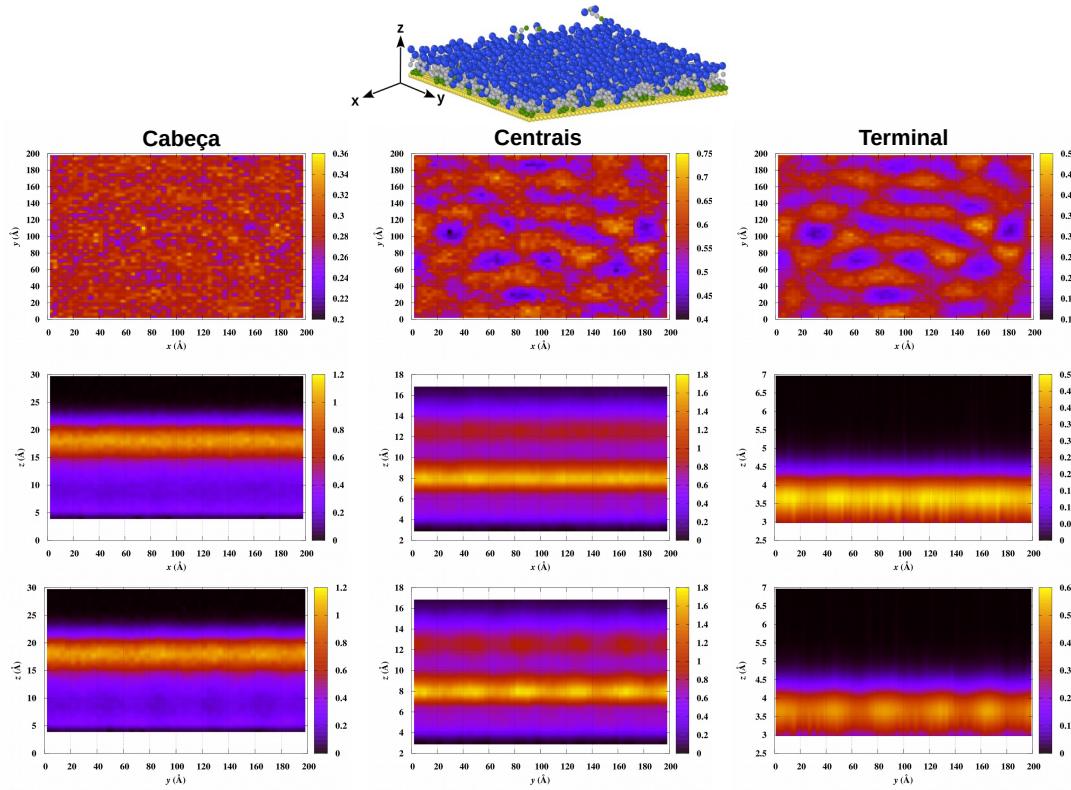


Fonte: o autor, 2019.

feito nos planos de interesse. Por exemplo, no plano xy usamos 50 *bins* entre 0 e 200 Å, nas direções x e y , tal que a largura do *bin* nestas direções é de 4 Å, enquanto que na direção z o *bin* tem a altura da região de adsorção, ou seja, 25 Å. Para os planos xz e yz , por outro lado, o *binning* na direção z depende do tipo de monômero considerado. Para os monômeros terminais a ocupação se dá até 7 Å, como sugerido pela Figura 4.5, enquanto que para os demais monômeros (cabeça e centrais da cauda) precisamos considerar toda a região de adsorção. Assim, o número de *bins* na direção z é variável para estes diferentes monômeros. A análise é feita em termos do número de partículas por unidade de volume, para cada um dos *bins* produzidos.

O resultado deste procedimento é mostrado na Figura 4.6. Embora o recobrimento total da superfície hidrofóbica pelas moléculas de surfactante seja aparente, como sugerido pelo perfil de ocupação das cabeças das moléculas adsorvidas, a adsorção do ponto de vista das caudas sugere uma estruturação mais rica. De fato, o pico de adsorção para os monômeros terminais das moléculas, observado na Figura 4.5, é claramente visível nos perfis de ocupação nos planos xz e yz . Entretanto, quando analisado no ponto de vista do plano xy , vemos que esta adsorção não produz um recobrimento total, uma vez que regiões com diferentes intensidades de ocupação são observadas. Regiões de baixa ocupação são observadas para os monômeros terminais, intercaladas por regiões de alta ocupação (o mesmo é observado para os monômeros centrais das caudas). Tal configuração deve-se

Figura 4.6 – Mapas de ocupação dos monômeros que formam as moléculas de surfactante dentro da região de adsorção, para uma superfície homogênea não rugosa, nos planos xy (primeira linha), xz (segunda linha) e yz (terceira linha).



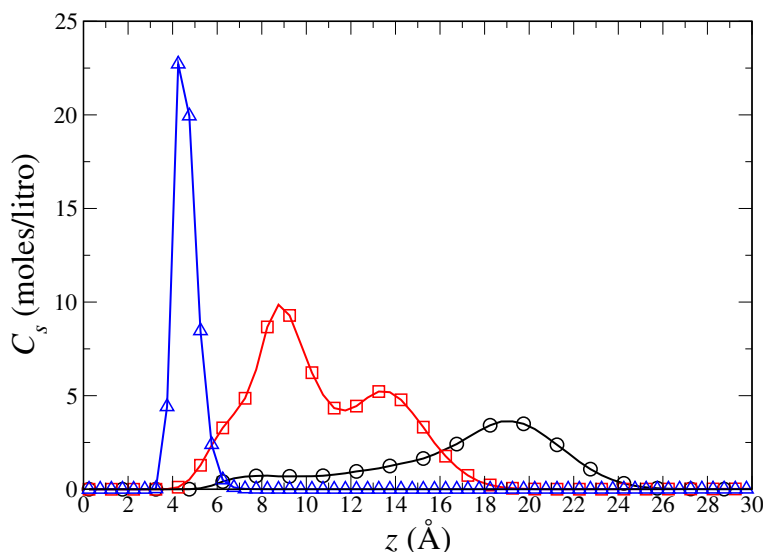
Fonte: o autor, 2019.

à possibilidade de encontrarmos as cabeças dos surfactantes em distâncias próximas aos monômeros da superfície, mesmo não existindo interação atrativa entre estes, como mostrado na Figura 4.5. É importante ressaltar que estas cabeças pertencem às moléculas que têm seus monômeros terminais adsorvidos à superfície.

4.4 Superfície de adsorção homogênea rugosa gaussiana

Tendo obtido os perfis de adsorção para a superfície homogênea não rugosa, começamos a analisar os casos com rugosidade na direção z . O primeiro caso analisado foi o de uma superfície homogênea rugosa gaussiana, cuja construção foi descrita na seção 3.5, Figura 3.4. Analisamos os casos em que altura z dos monômeros que formam a superfície adsorvente tem um perfil gaussiano com variâncias $\sigma_z^2 = 0.5 \text{ \AA}$ e $\sigma_z^2 = 4 \text{ \AA}$, respectivamente. Nossa intenção é verificar de que forma o padrão de adsorção observado no caso homogêneo não rugoso se modifica em função da presença de uma topologia na direção z .

Figura 4.7 – Perfil de concentração ao longo da direção z , para os três tipos de monômeros que formam a molécula de surfactante: cabeça (círculos), monômeros centrais (quadrados) e terminal (triângulos) da cauda. A superfície adsorvente é do tipo homogênea rugosa gaussiana, com variância $\sigma_z^2 = 0.5 \text{ \AA}$.

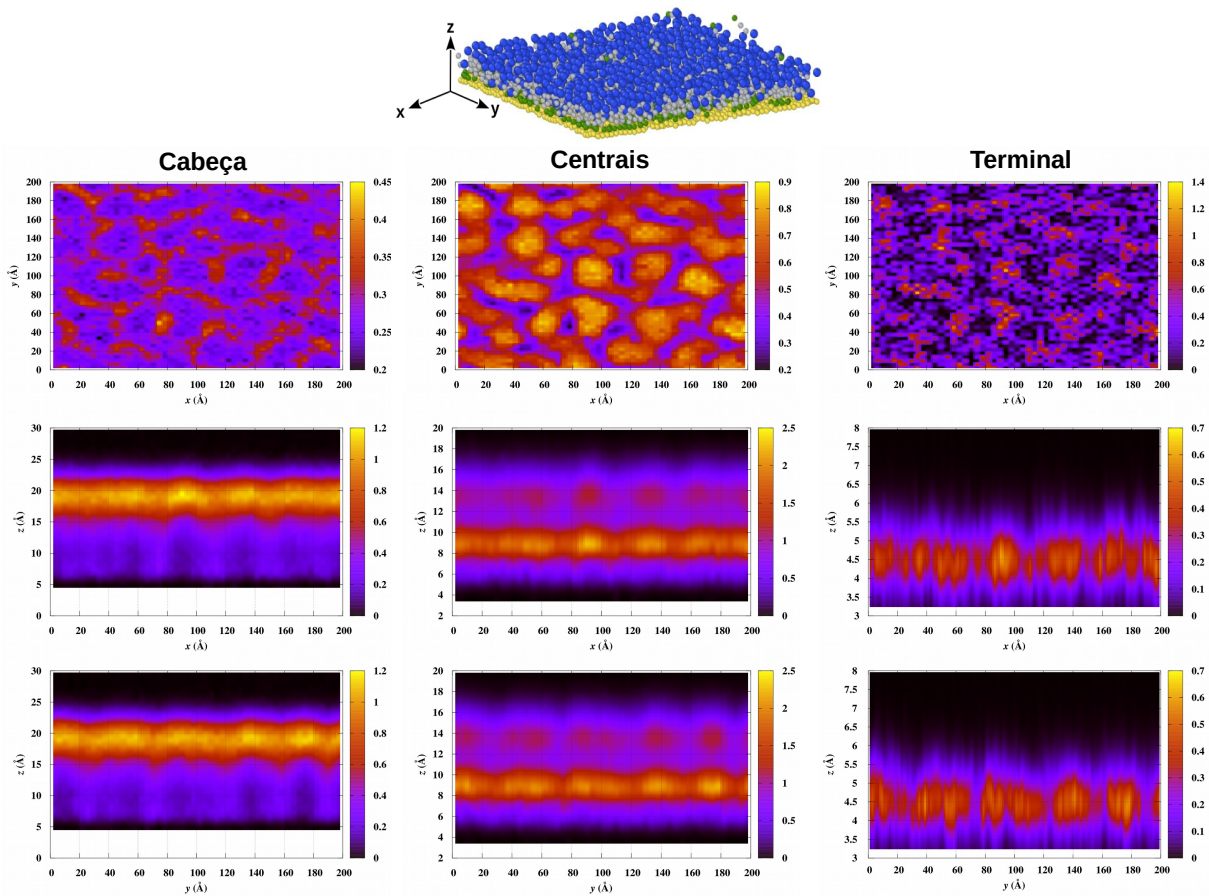


Fonte: o autor, 2019.

No primeiro caso, com variância $\sigma_z^2 = 0.5 \text{ \AA}$, o perfil de adsorção na direção z foi obtido e é apresentado na Figura 4.7. O comportamento para cada um dos monômeros que formam as moléculas de surfactante é basicamente o mesmo, ou seja, observamos forte adsorção dos monômeros terminais, acompanhados dos respectivos monômeros centrais e cabeça de cada molécula adsorvida. Entretanto, comparando a Figura 4.7 com a Figura 4.5, vemos que os picos de adsorção para cada um destes monômeros são deslocados para alturas z maiores. Isto se deve à presença da rugosidade na direção z . Esta rugosidade produz uma distribuição dos monômeros terminais nesta direção, ao invés de simplesmente localizá-los numa única camada em torno de $z = 4 \text{ \AA}$, como no caso homogêneo não rugoso da Figura 4.5.

Analisando os mapas de ocupação dentro da região de adsorção, que agora foi ampliada até uma altura z de 45 \AA , vemos que esta rugosidade é capaz de produzir regiões de “aprisionamento” no plano xy , como pode ser visto na Figura 4.8. A mobilidade dos monômeros terminais das moléculas de surfactante adsorvidas é fortemente restringida nas regiões de mais baixo valor de altura z , tal que o perfil de ocupação muda de forma considerável em relação ao caso homogêneo não rugoso, Figura 4.6. Esta restrição é estendida aos demais monômeros da molécula adsorvida, em especial para a cabeça da molécula, que agora não produz mais um recobrimento expressivo, como no caso não rugoso.

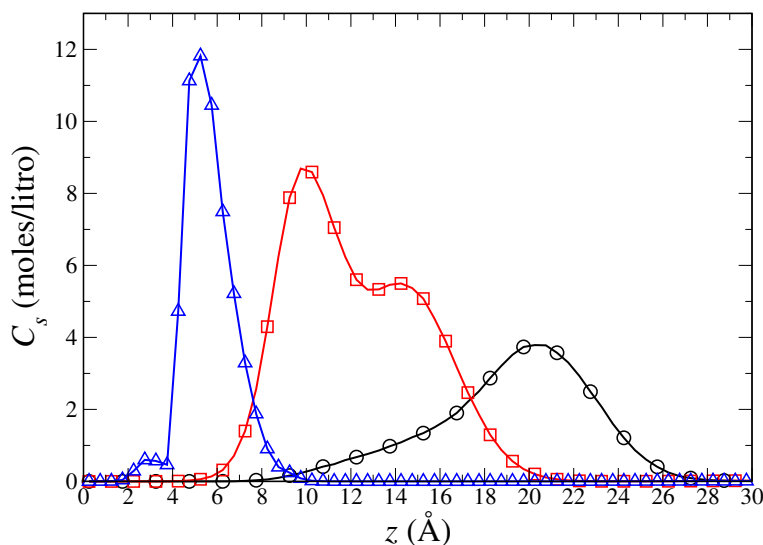
Figura 4.8 – Mapas de ocupação dos monômeros que formam as moléculas de surfactante dentro da região de adsorção, para uma superfície homogênea rugosa com variância $\sigma_z^2 = 0.5 \text{ \AA}$, nos planos xy (primeira linha), xz (segunda linha) e yz (terceira linha).



Fonte: o autor, 2019.

Aumentamos então a variância da altura no caso rugoso gaussiano para um valor igual à $\sigma_z^2 = 4 \text{ \AA}$, sendo que a extensão em z para a região de adsorção é mantida inalterada (45 \AA). O resultado para o perfil de concentração na direção z é mostrado na Figura 4.9. De fato, como agora o perfil é mais rugoso, os picos de adsorção são deslocados ainda mais para valores maiores de z , sendo que para os monômeros terminais temos o surgimento de um primeiro pico, entre 2 \AA e 4 \AA , enquanto que o segundo pico de mais forte adsorção, presente no caso anterior, é deslocado para aproximadamente $z = 5 \text{ \AA}$. Os monômeros centrais das moléculas adsorvidas não têm mais dois picos claros de adsorção, o que sugere uma compactação destes monômeros dentro da camada adsorvida. O pico de adsorção das cabeças, por outro lado, desloca-se para aproximadamente 20 \AA .

Figura 4.9 – Perfil de concentração ao longo da direção z , para os três tipos de monômeros que formam a molécula de surfactante: cabeça (círculos), monômeros centrais (quadrados) e terminal (triângulos) da cauda. A superfície adsorvente é do tipo homogênea rugosa gaussiana, com variância $\sigma_z^2 = 4 \text{ \AA}$.

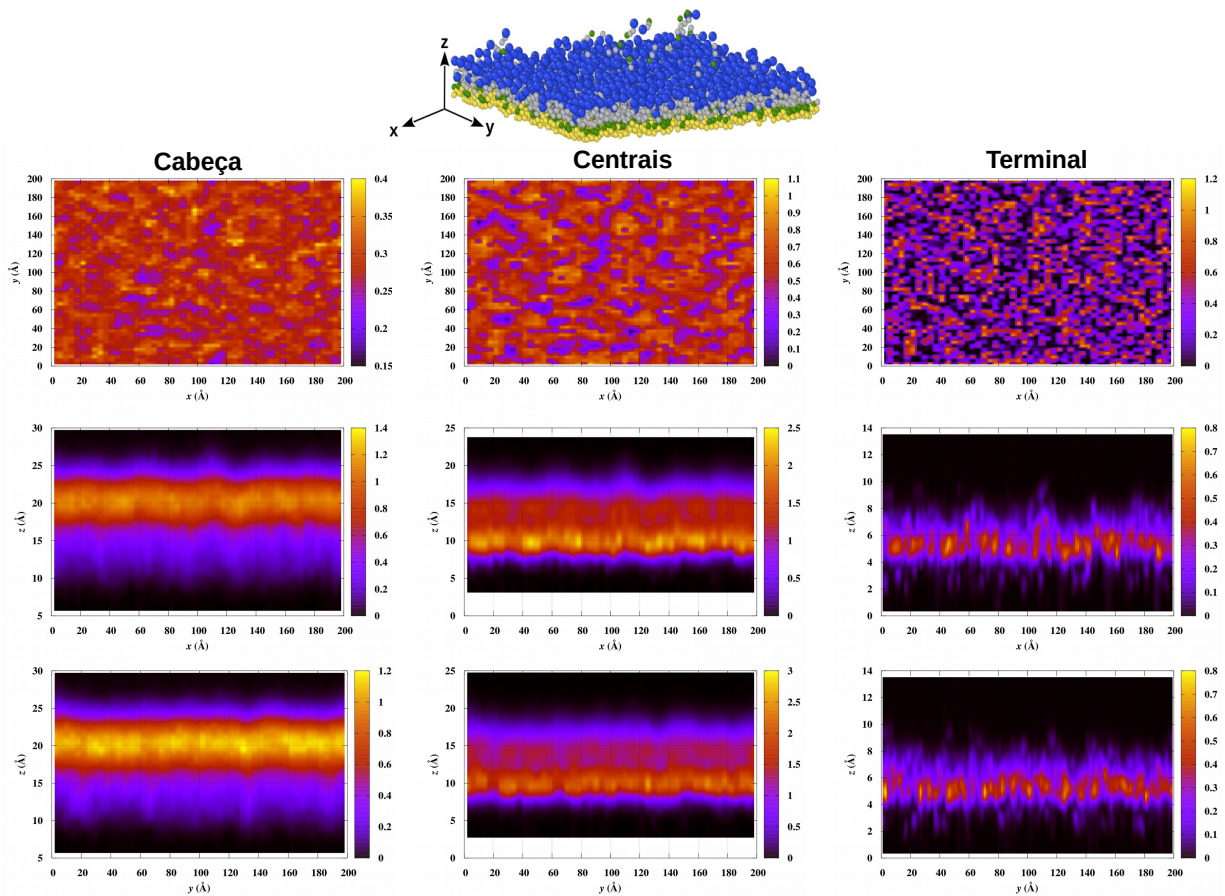


Fonte: o autor, 2019.

Para entender a origem destas modificações nos perfis de adsorção, analisamos os mapas de ocupação. O resultado está apresentado na Figura 4.10. Comparado com caso anterior, o aumento da variância (conseqüentemente, da rugosidade) tem forte impacto na mobilidade dos monômeros terminais das moléculas adsorvidas. O primeiro pico de adsorção para os monômeros terminais observado na Figura 4.9 é representado no plano xy da Figura 4.10 não como uma região de forte ocupação, como nos casos não rugoso e rugoso com variância $\sigma_z^2 = 0.5 \text{ \AA}$, mas como pontos de adsorção. Sobre estes pontos é que os monômeros terminais ficam adsorvidos durante a evolução temporal do sistema. O segundo pico observado na Figura 4.9 se deve à topologia na direção z , como pode ser visto nos planos xz e yz da Figura 4.10. O perfil de altura na direção z é claramente gaussiano, a exemplo daquele observado na Figura 4.8. Tal efeito é acompanhado pelo outros monômeros da molécula, como pode ser visto nas Figuras 4.9 e 4.10.

Os resultados obtidos para o caso de rugosidade do tipo gaussiano na direção z indicam claramente uma forte dependência do padrão de adsorção do surfactante com o relevo da superfície. De fato, mesmo para uma variância pequena como $\sigma_z^2 = 0.5 \text{ \AA}$, o recobrimento total da superfície adsorvente não é observado. Atribuímos este resultado ao efeito de aprisionamento nas caudas das moléculas adsorvidas, especialmente para os monômeros terminais destas moléculas, nas regiões com depressão na direção z .

Figura 4.10 – Mapas de ocupação dos monômeros que formam as moléculas de surfactante dentro da região de adsorção, para uma superfície homogênea rugosa com variância $\sigma_z^2 = 4 \text{ \AA}$, nos planos xy (primeira linha), xz (segunda linha) e yz (terceira linha).

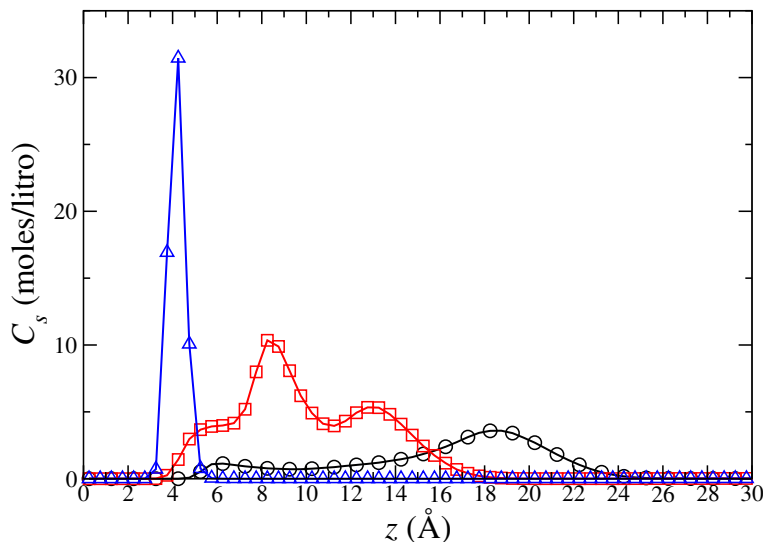


Fonte: o autor, 2019.

4.5 Superfície de adsorção homogênea rugosa harmônica

Analisamos também o caso de uma superfície adsorvente totalmente hidrofóbica com perfil de altura na direção z do tipo harmônico. Duas possibilidades de modulação foram investigadas: harmônico na direção x , Equação (3.3), e harmônico nas direções x e y , Equação (3.4). Para o primeiro caso, fixamos o comprimento de onda da oscilação na direção x em $\lambda_x = 40 \text{ \AA}$, para duas amplitudes da oscilação (ou alturas) $A_z = 0.5 \text{ \AA}$ e $A_z = 4 \text{ \AA}$. No segundo caso, o comprimento de onda nas direções x e y é o mesmo, ou seja, $\lambda_x = \lambda_y = 40 \text{ \AA}$, para uma altura $A_z = 4 \text{ \AA}$. A ideia é verificar o efeito da oscilação nos perfis de adsorção, em comparação com os resultados obtidos para o caso homogêneo não rugoso, Figuras 4.5 e 4.6, uma vez que os perfis com modulação harmônica permitem

Figura 4.11 – Perfil de concentração ao longo da direção z , para os três tipos de monômeros que formam a molécula de surfactante: cabeça (círculos), monômeros centrais (quadrados) e terminal (triângulos) da cauda. A superfície adsorvente é do tipo homogênea com modulação harmônica na direção x , com comprimento de onda $\lambda_x = 40 \text{ \AA}$ e amplitude de oscilação na direção z de $A_z = 0.5 \text{ \AA}$

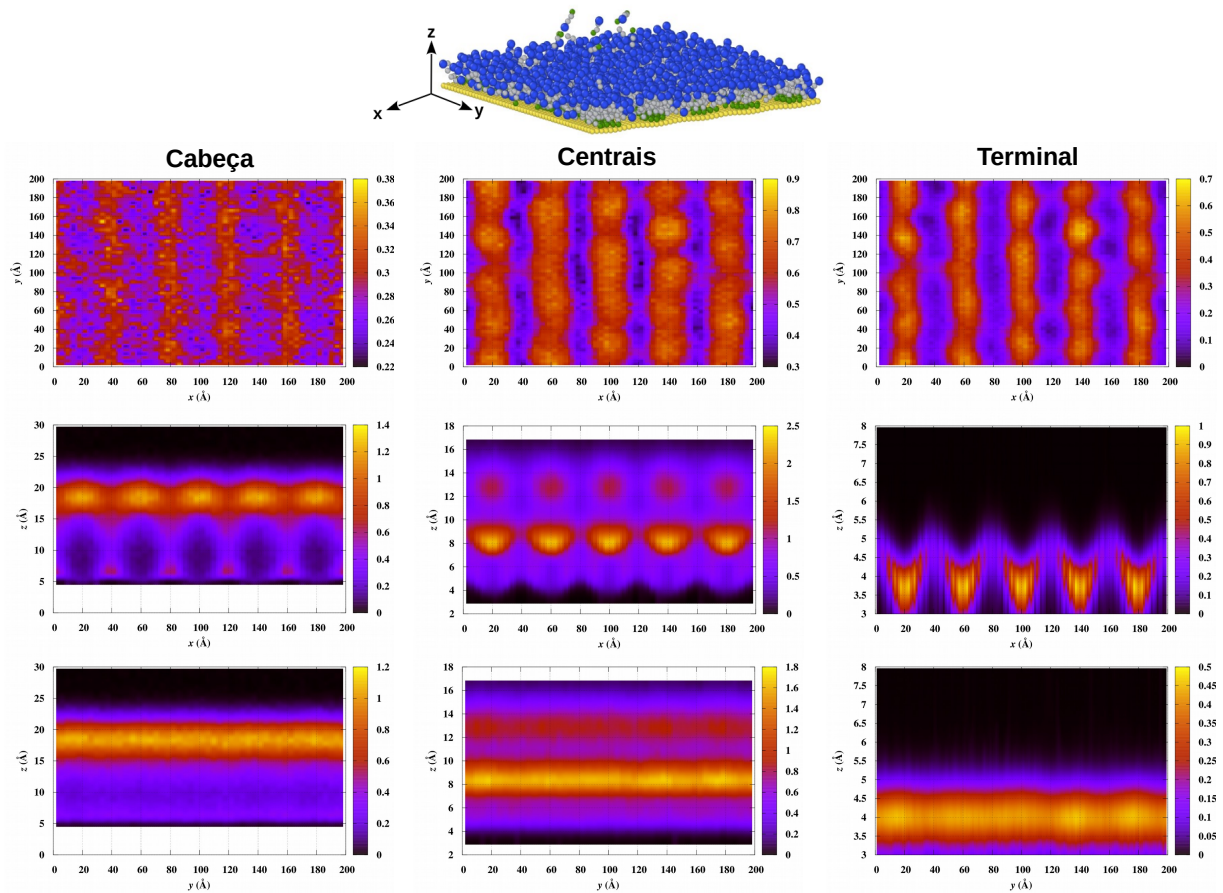


Fonte: o autor, 2019.

um controle maior na rugosidade das superfícies na direção z , quando comparado com o caso rugoso gaussiano discutido anteriormente.

No caso com modulação harmônica na direção x , temos dois parâmetros de controle, a amplitude A_z e o comprimento de onda λ_x da oscilação, de acordo com a Equação (3.3). Como queremos analisar o efeito desta modulação (que corresponde uma rugosidade na direção z) em relação ao caso não rugoso, começamos fixando uma amplitude pequena, ou seja, $A_z = 0.5 \text{ \AA}$. Além disso, o comprimento de onda da modulação não pode ser pequeno, pois favoreceria o confinamento das moléculas adsorvidas. Escolhemos um valor igual a $\lambda_x = 40 \text{ \AA}$, grande o suficiente para permitir uma definição clara de região de adsorção no plano xy , mas pequena o suficiente para comportar cinco comprimentos de onda dentro da largura da caixa de simulação que usamos, ou seja, $L_x = 200 \text{ \AA}$. Na Figura 4.11 apresentamos os perfis de concentração na direção z para os três tipos de monômeros da molécula de surfactante. Quando comparado com a Figura 4.5 para o caso não rugoso, o perfil de concentração para o caso rugoso harmônico não parece indicar grandes modificações no perfil de adsorção. Verificamos apenas um leve deslocamento no pico de adsorção dos monômeros terminais, semelhante àquele observado para o caso rugoso gaussiano com variância $\sigma_z^2 = 0.5 \text{ \AA}$. Embora a distância entre o mínimo e o máximo da oscilação na direção z seja de $2A_z = 1 \text{ \AA}$, tal que os monômeros que formam a

Figura 4.12 – Mapas de ocupação dos monômeros que formam as moléculas de surfactantes dentro da região de adsorção, para uma superfície homogênea com modulação harmônica na direção x , com comprimento de onda $\lambda_x = 40 \text{ \AA}$ e amplitude de oscilação na direção z de $A_z = 0.5 \text{ \AA}$, nos planos xy (primeira linha), xz (segunda linha) e yz (terceira linha).

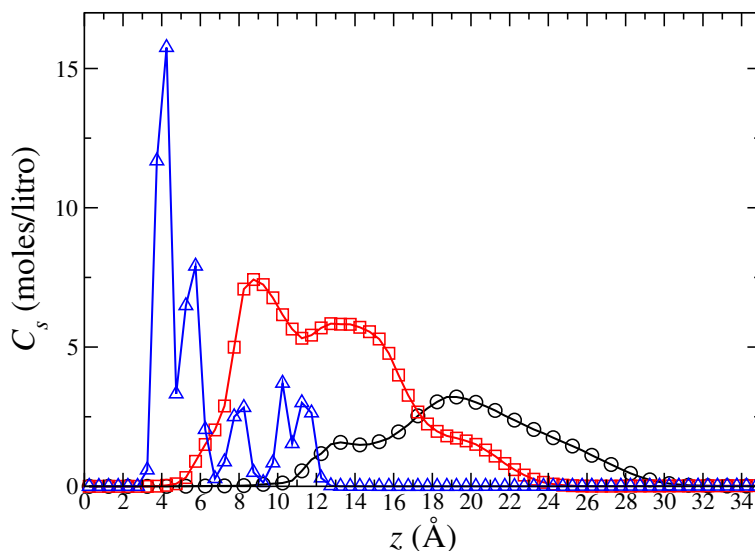


Fonte: o autor, 2019.

superfície adsorvente sejam encontrados de $z = 0$ até $z = 1 \text{ \AA}$, os monômeros terminais dos surfactantes adsorvidos preferem ficar localizados próximos à altura $z = 4 \text{ \AA}$, basicamente a mesma posição do caso não rugoso. Os demais monômeros da molécula, cabeça e centrais, têm basicamente a mesma distribuição na direção z .

Para ter uma ideia mais clara, analisamos os mapas de ocupação nos planos xy , xz e yz dentro da região de adsorção. Para este caso rugoso com modulação harmônica, esta região foi definida de $z = 0$ até $z = 26 \text{ \AA}$. Na Figura 4.12 mostramos estes mapas de ocupação. Diferentemente dos casos não rugoso e com rugosidade gaussiana, a introdução de uma pequena oscilação na altura z da superfície adsorvente introduz forte efeito de confinamento e estruturação das moléculas adsorvidas. No plano xy observamos a formação de faixas

Figura 4.13 – Perfil de concentração ao longo da direção z , para os três tipos de monômeros que formam a molécula de surfactante: cabeça (círculos), monômeros centrais (quadrados) e terminal (triângulos) da cauda. A superfície adsorvente é do tipo homogênea com modulação harmônica na direção x , com comprimento de onda $\lambda_x = 40 \text{ \AA}$ e amplitude de oscilação na direção z de $A_z = 4 \text{ \AA}$



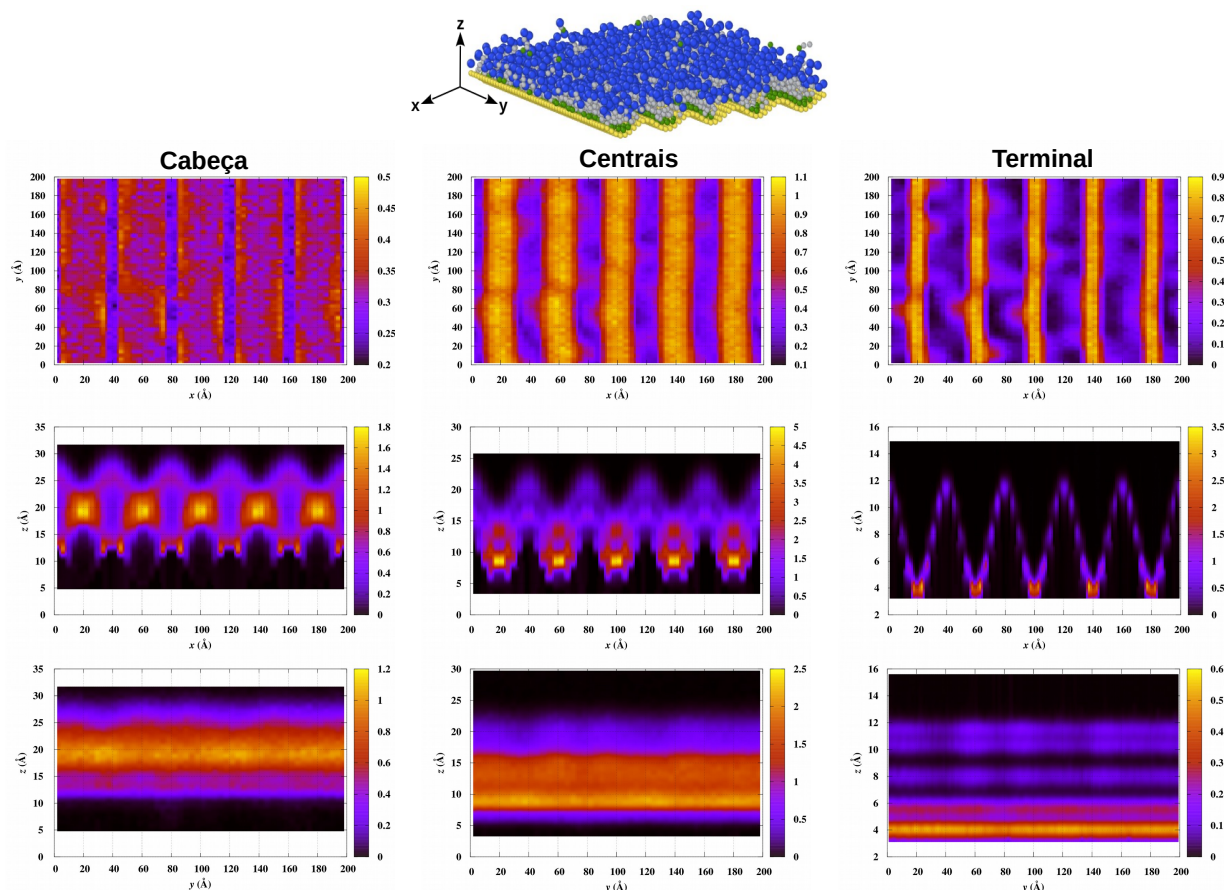
Fonte: o autor, 2019.

paralelas de adsorção sobre a superfície, alinhadas na direção y e separadas na direção x por uma distância igual ao comprimento de onda da oscilação, ou seja, $\lambda_x = 40 \text{ \AA}$. No caso dos monômeros terminais, as faixas de adsorção estão claramente indicadas e localizadas nas posições dos mínimos da amplitude harmônica, com largura aproximada de 20 \AA . Estes monômeros preferem ficar nestas regiões de baixo valor de z , ao invés dos picos da oscilação, como pode ser verificado no mapa de ocupação para o plano xz da Figura 4.12.

Para os monômeros centrais dos surfactantes adsorvidos, os dois picos da Figura 4.11 estão claramente indicados no mapa de ocupação no plano xz , sendo que o primeiro, em torno de 8 \AA , tem menos mobilidade que o segundo, em torno de 13 \AA . Para estes monômeros vemos também a formação das faixas paralelas de adsorção, com larguras muito próximas daquelas observadas para os monômeros terminais. Para as cabeças, por outro lado, a formação das faixas não é tão nítida, quando comparadas com os monômeros das caudas, embora sejam indicadas no plano xy da Figura 4.12. A superfície de adsorção produzida é praticamente homogênea, como pode ser verificado no plano xz da Figura 4.12 para as cabeças dos surfactantes adsorvidos, uma vez que o perfil de oscilação da superfície não é claramente percebido na camada adsorvida.

A fim de verificar o efeito da oscilação harmônica na altura z da superfície adsorvente,

Figura 4.14 – Mapas de ocupação dos monômeros que formam as moléculas de surfactantes dentro da região de adsorção, para uma superfície homogênea com modulação harmônica na direção x , com comprimento de onda $\lambda_x = 40 \text{ \AA}$ e amplitude de oscilação na direção z de $A_z = 4 \text{ \AA}$, nos planos xy (primeira linha), xz (segunda linha) e yz (terceira linha).



Fonte: o autor, 2019.

aumentamos a amplitude desta oscilação para $A_z = 4 \text{ \AA}$, mantendo o comprimento de onda da oscilação em $\lambda_x = 40 \text{ \AA}$. Na Figura 4.13 apresentamos o perfil de concentração ao longo da direção z para os diferentes tipos de monômeros que formam a molécula. Pela inspeção da figura fica claro que o aumento da amplitude de oscilação tem forte impacto sobre o perfil de adsorção. Observamos forte estruturação dos monômeros terminais dos surfactantes dentro da região de adsorção (que neste caso é aumentada para 33 \AA), em especial na região mais próxima da superfície. De fato, verificamos o surgimento de diversos picos de adsorção entre $z = 4 \text{ \AA}$ e $z = 12 \text{ \AA}$. Os demais monômeros das moléculas adsorvidas acompanham esta estruturação, ficando mais afastados na superfície de adsorção, porém com menor estruturação que no caso com amplitude $A_z = 0.5 \text{ \AA}$

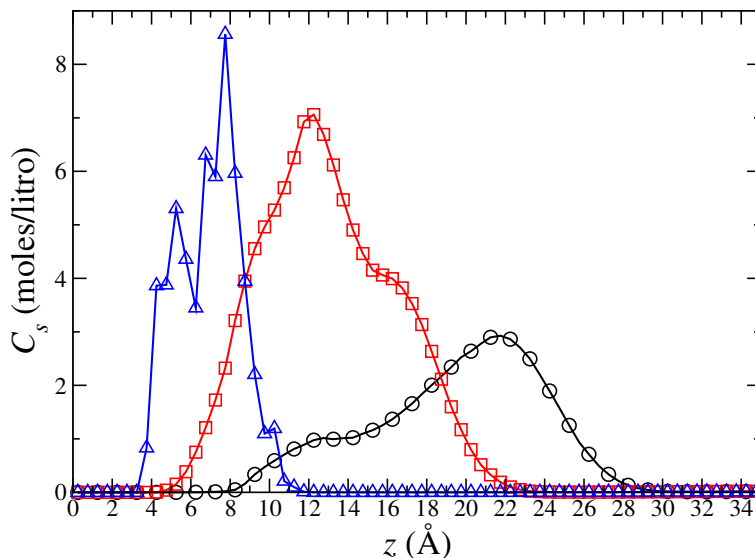
Para compreendermos melhor este caso de amplitude elevada de oscilação, precisamos analisar os mapas de ocupação dentro da região de adsorção. Na Figura 4.14 apresentamos os resultados nos planos de interesse para os três tipos de monômeros que formam a molécula de surfactante. Para os monômeros terminais, por exemplo, os picos de adsorção encontrados na Figura 4.13 estão claramente indicados nos planos xz e yz da Figura 4.14. Se na Figura 4.12 verificamos que estes monômeros preferem ficar adsorvidos no fundo da depressão produzida pela oscilação harmônica, para este caso com $A_z = 4 \text{ \AA}$ observamos que os monômeros terminais são adsorvidos em diferentes alturas ao longo da oscilação, mesmo no topo da oscilação. As faixas de adsorção para estes monômeros, observadas no plano xy da Figura 4.14, têm espessura um pouco menor do que o caso anterior, com forte concentração na região em torno das depressões da oscilação em $z = 4 \text{ \AA}$.

Observando os mapas de ocupação da Figura 4.14 para os outros monômeros das moléculas adsorvidas, vemos claramente a formação das faixas de adsorção. No caso das cabeças estas faixas paralelas estão mais evidenciadas, como pode ser visto no plano xy . O perfil da superfície adsorvente é agora claramente observado no perfil de ocupação das cabeças (e dos monômeros centrais e terminais), tal que, quando comparada com o caso $A_z = 0.5 \text{ \AA}$, vemos que o aumento da rugosidade harmônica produzirá uma camada de adsorção não homogênea.

No caso de superfícies homogêneas com rugosidade harmônica, investigamos também o caso de uma oscilação que se processa nas direções x e y , de acordo com a Equação (3.4), com parâmetros $\lambda_x = \lambda_y = 40 \text{ \AA}$ e $A_z = 4 \text{ \AA}$. Na Figura 4.15 apresentamos os perfis de concentração na direção z . Novamente, observamos estruturação para os monômeros terminais dentro da região de adsorção (ainda 33 \AA). Diferentemente do caso anterior, com modulação apenas na direção x , o pico de adsorção mais intenso é deslocado para uma altura em torno de $z = 8 \text{ \AA}$. Isto é resultado da modulação da superfície de adsorção, que agora é nas direções x e y . Com isso, a região de baixos valores de z (ou depressões na superfície) é reduzida em relação ao caso com modulação apenas na direção x , fazendo com que a adsorção dos monômeros terminais seja observada em alturas maiores de z . Não observamos faixas de adsorção e sim regiões, localizadas mais ou menos em torno das posições com depressão em z no plano xy .

Para os monômeros centrais, de acordo com a Figura 4.15 e os planos xz e yz da Figura 4.16, vemos a formação de uma única camada de adsorção, distribuída em torno de $z = 12 \text{ \AA}$. Visto no plano xy , esta camada de adsorção mais uma vez se concentra em torno das regiões de depressão em z , formando uma camada não homogênea, vista como regiões mais ou menos circulares neste plano. Para as cabeças, por outro lado, a adsorção sobre a placa se dá a partir da camada de monômeros centrais, tal que, como pode ser

Figura 4.15 – Perfil de concentração ao longo da direção z , para os três tipos de monômeros que formam a molécula de surfactante: cabeça (círculos), monômeros centrais (quadrados) e terminal (triângulos) da cauda. A superfície adsorvente é do tipo homogênea harmônica nas direções x e y , com comprimento de onda $\lambda_x = \lambda_y = 40 \text{ \AA}$ e amplitude de oscilação na direção z de $A_z = 4 \text{ \AA}$.

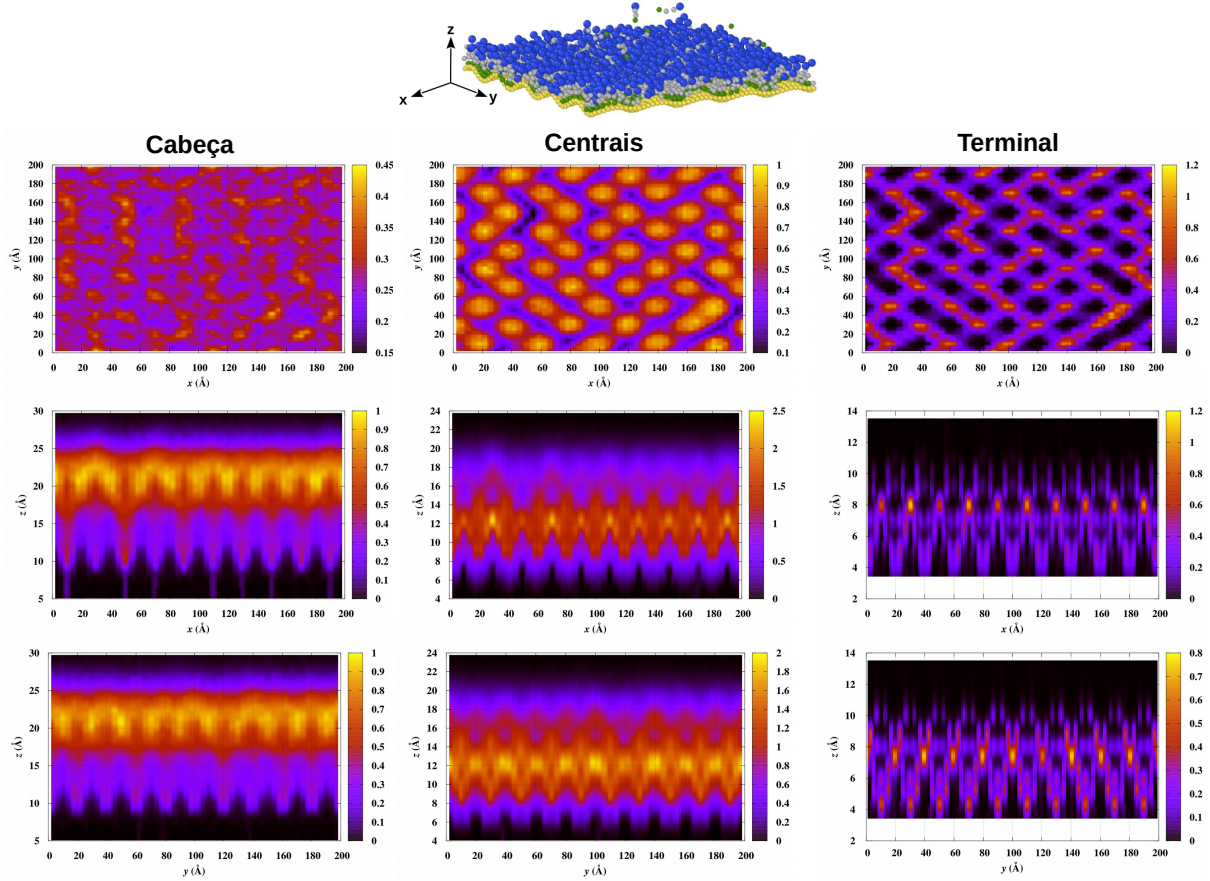


Fonte: o autor, 2019.

visto na Figura 4.15 e nos planos xz e yz da Figura 4.16, o pico de adsorção é deslocado para alturas em torno de $z = 22 \text{ \AA}$. O relevo desta camada é mais ou menos plana, ou seja, a rugosidade harmônica nas direções x e y não é facilmente percebida neste caso, quando comparada com o caso de modulação harmônica na direção x com este valor de amplitude A_z . Da mesma forma que para os monômeros terminais, não observamos a formação de faixas paralelas no plano xy para os monômeros centrais e cabeças dos surfactantes adsorvidos.

Os resultados apresentados até aqui para uma superfície homogênea totalmente hidrofóbica, para diferentes formas de rugosidade na direção z , parecem sugerir a possibilidade de formação de faixas (ou regiões) de adsorção para as moléculas de surfactante. Tais estruturas foram geradas apenas por efeitos topológicos da superfície. No caso da superfície homogênea com rugosidade de modulação harmônica, ainda que esta topologia pareça artificial, o surgimento das faixas é evidente. Na próxima seção, apresentamos as últimas estruturas que investigamos neste Dissertação, a saber, a adsorção sobre uma superfície que possui centros de adsorção, na forma de faixas hidrofóbicas, além de regiões não adsorventes (ou repulsivas), que denominamos superfícies heterogêneas. A heterogeneidade nesse caso é gerada pela presença destas faixas, ao invés das camadas de adsorção em faixas observadas no com modulação harmônica.

Figura 4.16 – Mapas de ocupação dos monômeros que formam as moléculas de surfactantes dentro da região de adsorção, para uma superfície homogênea com modulação harmônica nas direções x e y , com comprimento de onda $\lambda_x = \lambda_y = 40 \text{ \AA}$ e amplitude de oscilação na direção z de $A_z = 4 \text{ \AA}$, nos planos xy (primeira linha), xz (segunda linha) e yz (terceira linha).

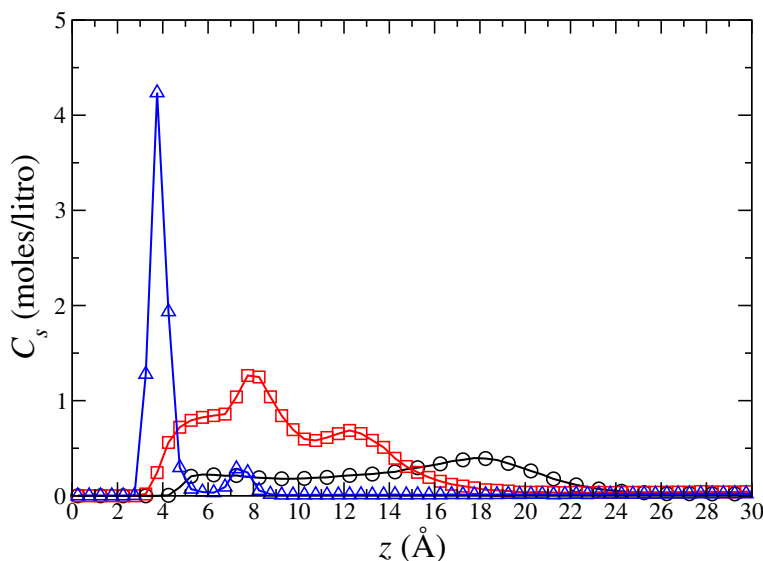


Fonte: o autor, 2019.

4.6 Superfícies de adsorção heterogêneas

Para produzir as faixas hidrofóbicas, selecionamos alguns monômeros da superfície em $z = 0$ e consideramos que apenas estes monômeros são hidrofóbicos, ou seja, atraem os monômeros terminais das moléculas de surfactante com uma intensidade ε_S . Os demais monômeros da superfície interagem com os monômeros do surfactante através de uma repulsão do tipo WCA. Analisamos dois tipos de superfície heterogênea com faixas: não rugosa, onde todos os monômeros têm a mesma altura $z = 0$, e rugosa do tipo gaussiana. Nos dois casos, investigamos o efeito da largura das faixas e da topologia da superfície sobre os padrões de adsorção das moléculas de surfactante. A descrição detalhada desta construção pode ser encontrada na Seção 3.5, Figura 3.6.

Figura 4.17 – Perfil de concentração ao longo da direção z , para os três tipos de monômeros que formam a molécula de surfactante: cabeça (círculos), monômeros centrais (quadrados) e terminal (triângulos) da cauda. A superfície adsorvente é do tipo heterogênea não rugosa com duas faixas de absorção ao longo da direção x .

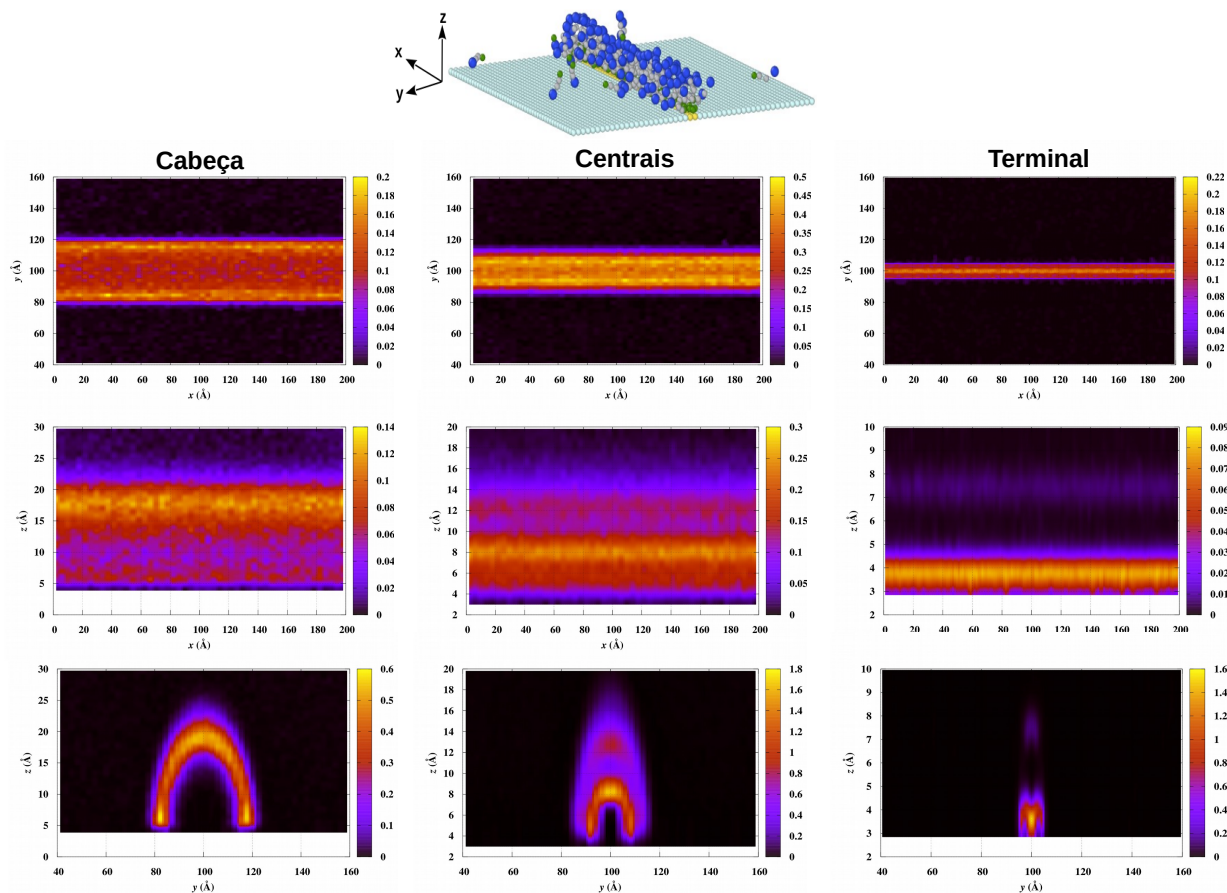


Fonte: o autor, 2019.

Começamos com a superfície heterogênea não rugosa. A primeira questão que deve ser respondida é se existe uma largura mínima para a faixa adsorvente, a partir da qual a adsorção é permanente. Da forma como construímos a superfície e as faixas, verificamos que se a faixa é formada por apenas uma linha de monômeros (por exemplo, ao longo da direção x), a adsorção observada não é permanente. Moléculas de surfactante são adsorvidas de forma temporária sobre a faixa e liberadas, a medida que a evolução temporal do sistema é processada. As moléculas de surfactante são adsorvidas de forma individual, sem a formação de agregados sobre a faixa, uma vez que não existe largura suficiente para a formação de tais estruturas. Neste caso, como grande parte da superfície é repelente em relação a todos os monômeros das moléculas de surfactante, estas preferem ficar em solução, na forma de moléculas livres ou fazendo parte das micelas formadas, já que a concentração de surfactante fora da região de adsorção (25 Å, neste caso) é mantida acima do valor do cmc. O efeito de confinamento lateral imposto pela presença dos monômeros repelentes impede a formação de agregados permanentes sobre a superfície.

Aumentamos então a região de adsorção sobre a superfície, considerando a existência de duas linhas de monômeros hidrofóbicos ao longo da direção x . Na Figura 4.17 apresentamos os perfis de concentração para os monômeros das moléculas de surfactantes ao longo da direção z . Diferentemente do caso anterior, aumentando a largura da faixa, po-

Figura 4.18 – Mapas de ocupação dos monômeros que formam as moléculas de surfactantes dentro da região de adsorção, para uma superfície heterogênea não rugosa com duas faixas de adsorção ao longo da direção x (em amarelo), nos planos xy (primeira linha), xz (segunda linha) e yz (terceira linha).

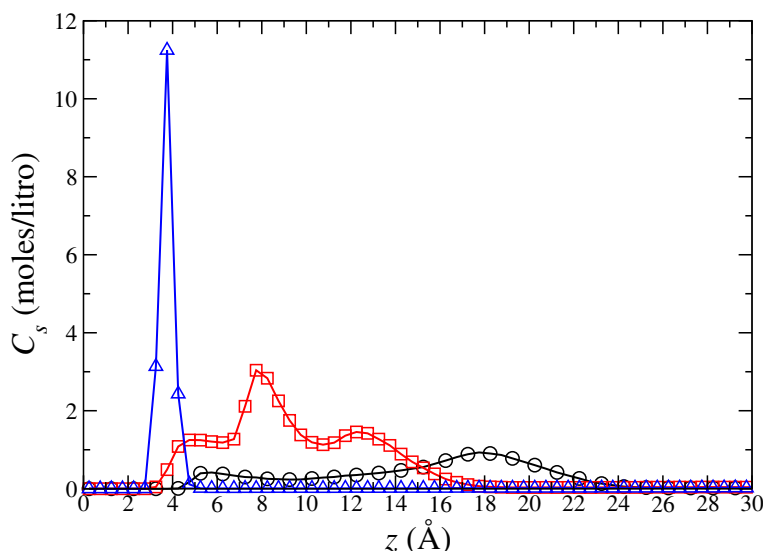


Fonte: o autor, 2019.

demos observar a adsorção permanente das moléculas de surfactante sobre as faixas. No perfil de concentração da Figura 4.17, esta adsorção para os monômeros terminais (os únicos atraídos para esta região pelo parâmetro ε_s) é percebida pela presença de dois picos de adsorção, o primeiro em $z = 4 \text{ \AA}$ e o segundo em torno de $z = 7 \text{ \AA}$. Os outros monômeros da molécula adsorvida seguem os monômeros terminais, já que estão ligados a este, formando uma camada de adsorção para estes monômeros, como pode ser visto na Figura 4.17. Os perfis neste caso são muito similares aos do caso homogêneo não rugoso, não permitindo uma análise mais aprofundada, simplesmente fazendo a inspeção dos perfis de concentração.

Analisamos então os mapas de ocupação dentro da região de adsorção. Os resultados

Figura 4.19 – Perfil de concentração ao longo da direção z , para os três tipos de monômeros que formam a molécula de surfactante: cabeça (círculos), monômeros centrais (quadrados) e terminal (triângulos) da cauda. A superfície adsorvente é do tipo heterogênea não rugosa com sete faixas de absorção ao longo da direção x .

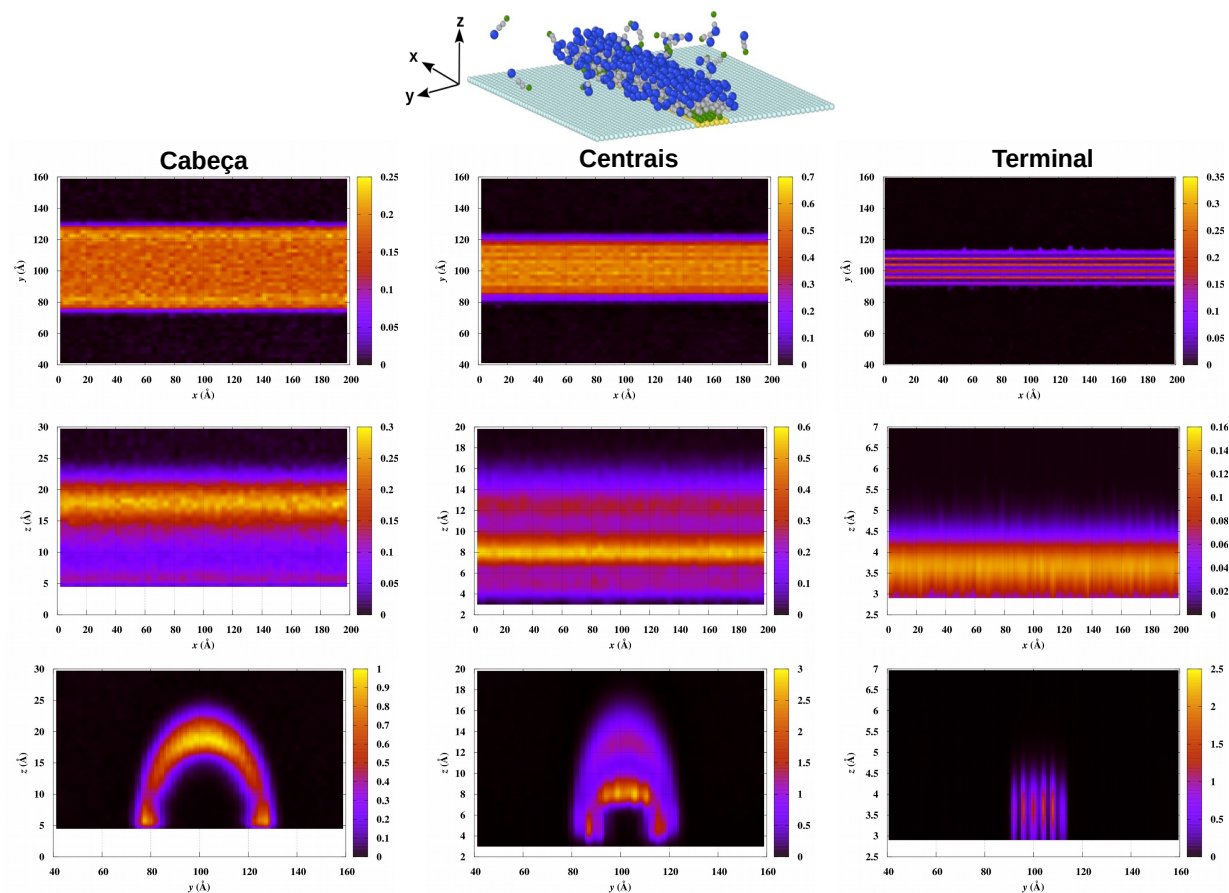


Fonte: o autor, 2019.

estão apresentados na Figura 4.18. Para o plano xy vemos claramente a formação de uma camada de adsorção, com largura aproximada de 40 \AA para as cabeças, muito além da largura da faixa de adsorção, que neste caso vale 8 \AA . Analisando o plano yz para estes monômeros, vemos que a camada de adsorção tem um formato semi-cilíndrico ao longo da direção x , com um raio de curvatura tal que podemos encontrar cabeças de moléculas adsorvidas muito próximas aos monômeros repelentes da superfície. Tal efeito é consequência direta do ganho energético produzido pelo aumento da largura da faixa de adsorção, que agora favorece a formação de contatos entre os monômeros terminais das moléculas de surfactantes e os monômeros hidrofóbicos das faixas. Como as cabeças das moléculas estão ligadas a estes monômeros terminais, a molécula pode assumir conformações que permitem uma aproximação maior com os monômeros repelentes da superfície. O efeito de confinamento lateral não é grande o suficiente para localizar os monômeros terminais no interior da faixa de adsorção, como pode ser visto nas projeções xy e yz da Figura 4.18. De fato, podemos encontrar monômeros terminais além da largura da faixa, muito próximos dos monômeros repelentes da superfície. O segundo pico de adsorção para estes monômeros da Figura 4.17, próximo de 7 \AA , é visível na projeção yz , indicando uma estruturação ao longo da direção z .

Para analisar o efeito da largura da faixa de adsorção sobre a formação dos agregados semi-cilíndricos sobre a faixa, aumentamos a largura de forma gradual, desde duas até 10

Figura 4.20 – Mapas de ocupação dos monômeros que formam as moléculas de surfactantes dentro da região de adsorção, para uma superfície heterogênea não rugosa com sete faixas de adsorção ao longo da direção x (em amarelo), nos planos xy (primeira linha), xz (segunda linha) e yz (terceira linha).

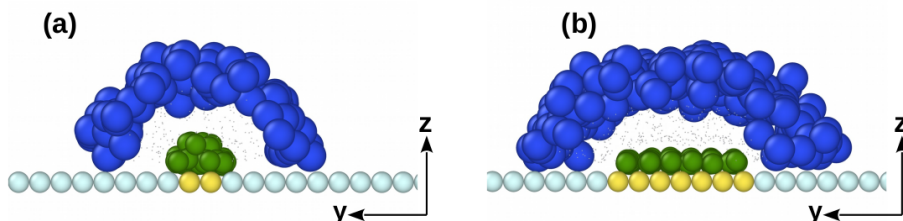


Fonte: o autor, 2019.

faixas. Na Figura 4.19 apresentamos os perfis de concentração ao longo da direção z , para sete faixas de adsorção, onde fica claro que o segundo pico de adsorção para os monômeros terminais desaparece completamente, restando apenas uma camada de adsorção próxima de 4 \AA . Os perfis para os demais monômeros da molécula, centrais e cabeça, não permitem uma clara identificação da adsorção observada, pois não se diferenciam do caso com duas faixas, ou mesmo do caso homogêneo não rugoso.

Para uma análise mais precisa, novamente precisamos construir os mapas de ocupação dentro da região de adsorção. Os resultados para os planos de interesse estão mostrados na Figura 4.20. No plano xy vemos claramente um aumento da largura da camada de adsorção, não só das cabeças (que agora é da ordem de 50 \AA) como também dos monômeros

Figura 4.21 – Configuração típica sobre uma superfície heterogênea com (a) duas e (b) sete faixas de adsorção (em amarelo), mostrando o perfil yz das cabeças (azul) e monômeros terminais (verde) sobre estas faixas. Os monômeros repelentes da superfície adsorvente estão representados em ciano. O tamanho dos monômeros centrais foi reduzido para permitir a visualização do interior do agregado semi-cilindrico formado.



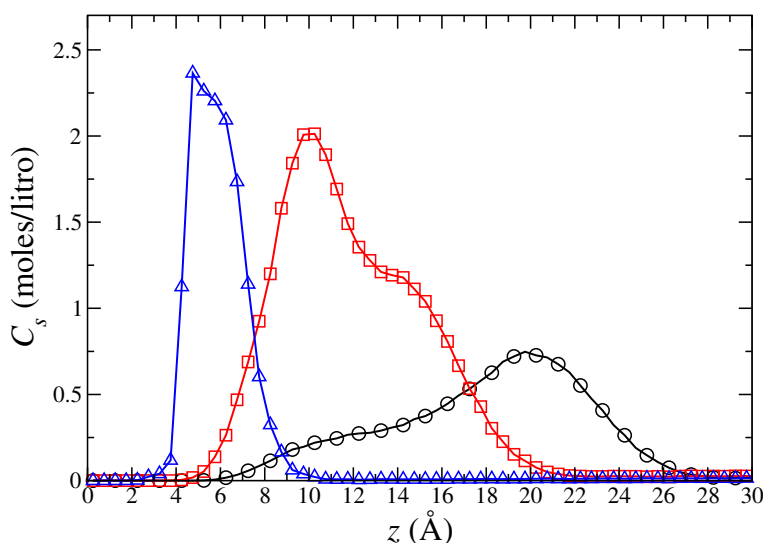
Fonte: o autor, 2019.

centrais (aproximadamente 40 \AA) e dos monômeros terminais (aproximadamente 20 \AA). Este aumento da largura da camada de adsorção para as cabeças dos surfactantes é acompanhado por uma redução do raio de curvatura do agregado formado ao longo do eixo x . Ele ainda tem formato claramente semi-cilíndrico, mas quando comparado com o caso com duas faixas, verifica-se um leve achatamento na sua altura z , quando visto no plano yz da Figura 4.20. Este achatamento é ainda mais claro no mapa de ocupação dos monômeros centrais, especialmente para o monômero central que está conectado com o monômero terminal da cauda da molécula de surfactante adsorvido. O confinamento lateral é novamente observado, especialmente para as cabeças das moléculas adsorvidas, que agora é mais acentuado em relação ao caso anterior com duas faixas. De fato, observamos moléculas adsorvidas praticamente paralelas ao plano xy , mesmo tendo uma repulsão do tipo WCA com os monômeros fora da faixa hidrofóbica.

O confinamento lateral com sete faixas é evidente para os monômeros terminais, como pode ser visto na Figura 4.20. Como agora a largura da faixa hidrofóbica é de 28 \AA , os monômeros terminais preferem ser adsorvidos entre duas linhas de monômeros hidrofóbicos, evitando o contato com os monômeros repelentes da superfície. Com isto, vemos a formação de seis faixas de adsorção para os monômeros terminais, numa única altura ao longo da direção z , aproximadamente 4 \AA , o que explica o desaparecimento do segundo pico de adsorção na Figura 4.19, que era observado para o caso com duas faixas de adsorção.

Na Figura 4.21 reunimos duas configurações típicas observadas no plano yz , para os casos com duas e sete faixas hidrofóbicas. Vemos claramente a formação das estruturas discutidas nos perfis de concentração na direção z e mapas de ocupação dentro da região de adsorção. O confinamento lateral para os monômeros terminais é identificado na Fi-

Figura 4.22 – Perfil de concentração ao longo da direção z , para os três tipos de monômeros que formam a molécula de surfactante: cabeça (círculos), monômeros centrais (quadrados) e terminal (triângulos) da cauda. A superfície adsorvente é do tipo heterogênea rugosa com sete faixas de absorção ao longo da direção x , com perfil de altura z gaussiano de variância $\sigma_z^2 = 2 \text{ \AA}$.

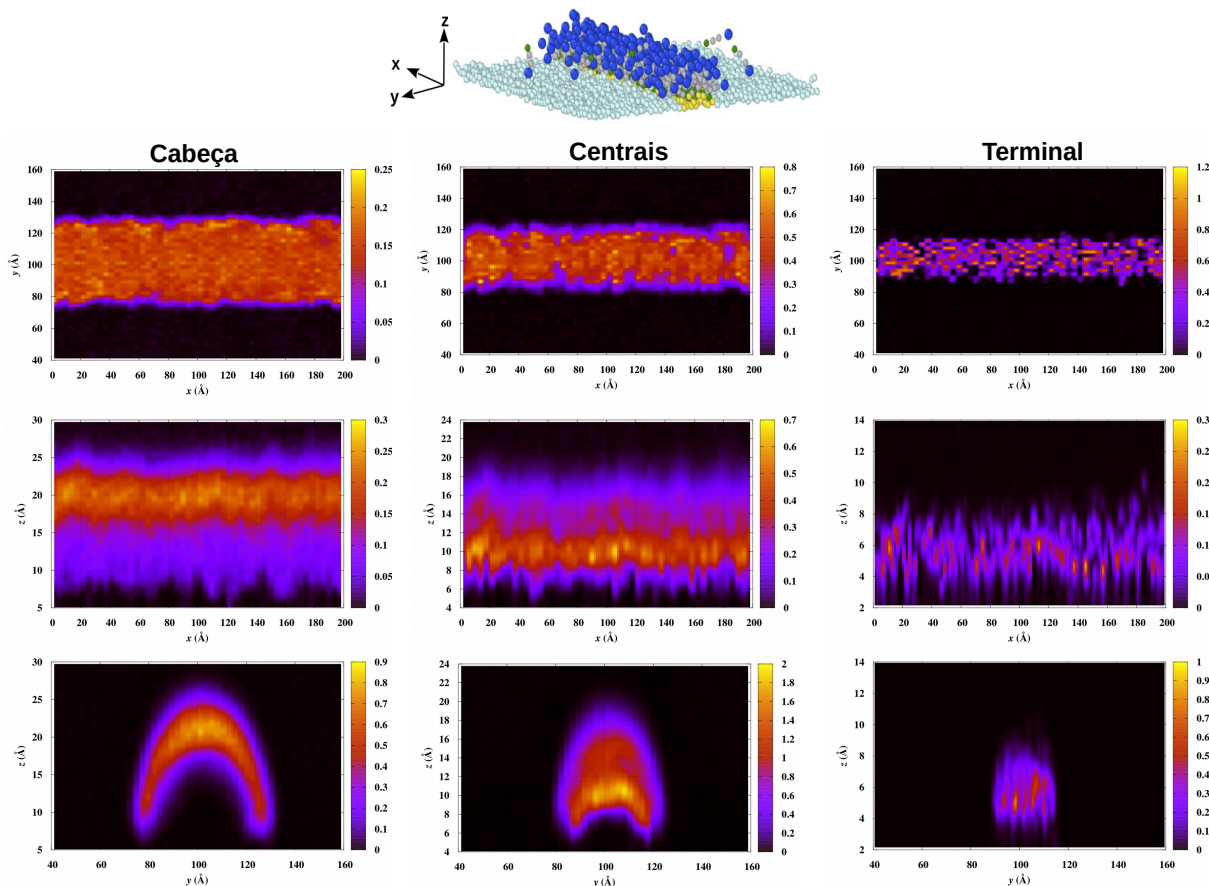


Fonte: o autor, 2019.

gura 4.21 (b), através das seis linhas de adsorção mostradas no plano xy da Figura 4.20. A diferença no raio de curvatura da camada para as cabeças das moléculas adsorvidas é visível, ou seja, o aumento da largura da faixa de adsorção favorece a redução do raio de curvatura da camada de adsorção semi-cilíndrica, bem como a aproximação destas cabeças com os monômeros repelentes da superfície. Por fim, a presença dos dois picos no perfil de concentração do caso com duas faixas é verificada na Figura 4.21 (a), bem como a redução para um único pico de adsorção na Figura 4.21 (b).

Como último teste do confinamento produzido pelas superfícies adsorventes, permitimos que a altura dos monômeros que formam estas superfícies pudessem ter um perfil do tipo gaussiano, a exemplo do que fizemos no caso de uma superfície homogênea totalmente hidrofóbica. Chamamos esta nova superfície de heterogênea rugosa com faixas de adsorção. Como no caso anterior, o perfil de altura na direção z é governado pela Equação (3.2), e caracterizado por um determinado valor de variância σ_z^2 . Na Figura 4.22 apresentamos o perfil de concentração ao longo da direção z , para uma superfície heterogênea rugosa do tipo gaussiano com sete faixas de adsorção, com um perfil de altura na direção z com variância $\sigma_z^2 = 2 \text{ \AA}$. Comparado com o caso de uma superfície heterogênea não rugosa com sete faixas de adsorção, apresentado na Figura 4.19, vemos que a introdução da rugosidade na superfície tem impacto no perfil de adsorção ao longo da direção z . Os monômeros terminais das moléculas adsorvidas estão distribuídos dentro de uma região

Figura 4.23 – Mapas de ocupação dos monômeros que formam as moléculas de surfactantes dentro da região de adsorção, para uma superfície heterogênea rugosa com sete faixas de adsorção, com perfil gaussiano de variância $\sigma_z^2 = 2 \text{ \AA}$, nos planos xy (primeira linha), xz (segunda linha) e yz (terceira linha).

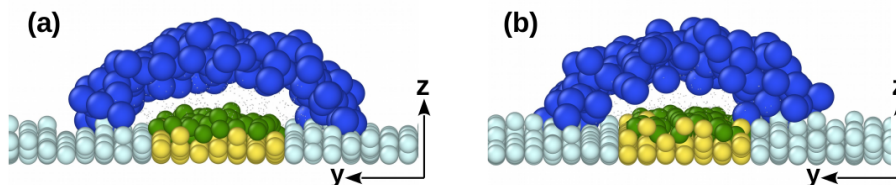


Fonte: o autor, 2019.

entre $z = 3 \text{ \AA}$ e $z = 8 \text{ \AA}$, ao invés de um único pico em $z = 4 \text{ \AA}$, como no caso não rugoso. O mesmo acontece com os outros monômeros das moléculas adsorvidas. Para as cabeças, por exemplo, o pico de adsorção é deslocado para uma posição $z = 20 \text{ \AA}$, enquanto que para os monômeros centrais a posição dos dois picos de adsorção não é claramente identificada como no caso heterogêneo não rugoso.

A análise dos mapas de ocupação para este caso heterogêneo rugoso com faixas é novamente importante, a fim de verificar como se dá a adsorção de cada um dos monômeros sobre as faixas hidrofóbicas da superfície. No caso homogêneo rugoso gaussiano, verificamos que a medida que a variância σ_z^2 do perfil de altura foi aumentada, a diferença de altura entre os monômeros da superfície produz regiões de depressão que tendem a

Figura 4.24 – Configuração típica sobre uma superfície heterogênea rugosa com sete faixas de adsorção (em amarelo), com perfil gaussiano de variância (a) $\sigma_z^2 = 1 \text{ \AA}$ e (b) $\sigma_z^2 = 2 \text{ \AA}$, mostrando o perfil yz das cabeças (azul) e monômeros terminais (verde). Os monômeros repelentes da superfície adsorvente estão representados em ciano. O tamanho dos monômeros centrais foi reduzido para permitir a visualização do interior do agregado semi-cilindrico formado.



Fonte: o autor, 2019.

aprisionar os monômeros terminais das moléculas adsorvidas sobre a superfície. Como resultado, verificamos que estas moléculas têm baixa mobilidade ao longo do plano xy da superfície. No caso heterogêneo rugoso que estamos analisando, a região de adsorção é limitada às sete faixas hidrofóbicas. Com isto, este efeito de aprisionamento observado anteriormente deve estar limitado à região das faixas, como pode ser verificado no plano xy da Figura 4.23 para os monômeros terminais. De fato, ao invés das seis linhas de adsorção observadas na Figura 4.20, produzidas pelo efeito de confinamento lateral imposto pelos monômeros repelentes da superfície, com a presença da rugosidade na direção z , estas faixas são reduzidas à centros (ou mesmo pontos) de adsorção de baixa mobilidade ao longo do plano definido pelas sete faixas hidrofóbicas. Analisando o plano xz para estes monômeros terminais, vemos que estes centros de adsorção têm alturas z que reproduzem o perfil gaussiano imposto pela Equação (3.2). O efeito de confinamento lateral para estes monômeros é claramente reduzido, uma vez que as bordas que delimitam a camada de adsorção não tem uma separação clara com os monômeros repelentes da superfície, quando comparada com o caso heterogêneo não rugoso mostrado no plano xy da Figura 4.20.

Em função deste comportamento dos monômeros terminais, o perfil de adsorção das cabeças é modificado em relação ao caso não rugoso. O raio de curvatura da estrutura semi-cilíndrica formada é maior, como pode ser visto no plano yz da Figura 4.23. A separação entre esta camada e os monômeros repelentes, quando vista no plano xy , é novamente irregular, indicando a diferença de altura destes monômeros em relação aos monômeros da superfície. De fato, quando um perfil rugoso é introduzido neste caso heterogêneo com faixas de adsorção, esperamos forte efeito topológico sobre os perfis de adsorção das moléculas de surfactante.

Na Figura 4.24 reunimos duas configurações típicas observadas nas nossas simulações para

o caso heterogêneo rugoso com sete faixas de adsorção, para as variâncias $\sigma_z^2 = 1 \text{ \AA}$ e $\sigma_z^2 = 2 \text{ \AA}$. Comparando os dois casos, vemos que para variâncias mais baixas, Figura 4.24 (a), que deveria se aproximar do caso heterogêneo não rugoso, o efeito de aprisionamento produzido pela diferença de altura z dos monômeros das faixas é reduzido, mas ainda é presente. Não se observam as seis faixas de adsorção para os monômeros terminais, como no caso heterogêneo não rugoso. Além disso, estes monômeros não estão todos localizados numa única altura z , pois o perfil de altura dos monômeros das faixas hidrofóbicas é do tipo gaussiano.

5 CONCLUSÕES

Nesta Dissertação, analisamos o problema da adsorção de moléculas de surfactantes não iônicos em superfícies homogêneas, ou totalmente hidrofóbicas, e heterogêneas, contendo centros hidrofóbicos. Nos dois casos, incluímos o efeito da topologia do plano de adsorção, na forma de perfis de altura com rugosidade gaussiana ou harmônica. Para este estudo, utilizamos uma abordagem metodológica baseada em simulação computacional em Dinâmica de Langevin, através do uso do pacote ESPResSo, a partir da introdução de um modelo do tipo *coarse grained* (CG) que reduz a complexidade do sistema, uma vez que as moléculas de surfactante e a superfície adsorvente são descritos em termos dos seus elementos mínimos. Isto é feito descrevendo as interações relevantes na solução através de potenciais (e suas forças) efetivos, como por exemplo Lennard-Jones, WCA e do tipo massa-mola, que permitem não só obter a formação micelar, como também a adsorção esperada sobre as superfícies. O modelo CG empregado não contém água na forma explícita. Ao invés disso, representamos o efeito hidrofóbico esperado através de dois parâmetros de ajuste do tipo Lennard-Jones, ε_H e ε_S , ambos iguais a $3.58 k_B T$, que representam o efeito hidrofóbico responsável pela formação micelar e pela adsorção sobre as superfícies, respectivamente.

No caso da adsorção sobre superfícies homogêneas, o caso não rugoso foi usado como referência para a comparação dos padrões de adsorção sobre as diversas formas de superfícies adsorventes consideradas. Obtivemos os perfis de concentração ao longo da direção z normal à superfície adsorvente, bem como os mapas de ocupação dentro da região que consideramos como sendo de adsorção. Estas propriedades foram usadas para analisar o efeito da topologia (ou rugosidade) sobre a adsorção, uma vez que toda a superfície é hidrofóbica. No caso homogêneo rugoso, investigamos duas formas de topologia na direção z : superfícies rugosas com perfil de altura gaussiana e com perfil harmônico.

No primeiro caso, verificamos que o aumento da altura do perfil rugoso, expresso pelo valor da variância da distribuição gaussiana usada, favorece o aprisionamento das moléculas de surfactante adsorvidas sobre as regiões com baixo valor de altura z . O recobrimento da superfície adsorvente pelas moléculas de surfactante não é total, quando comparado com o caso homogêneo não rugoso, pois a topografia do plano xy não é totalmente plana, reproduzindo o perfil de altura gaussiano na direção z .

No caso de uma superfície homogênea com rugosidade harmônica, investigamos os casos de modulação ao longo da direção x e nas direções x e y . No primeiro caso, a presença de um perfil de altura z com uma amplitude variável produz uma sucessão de vales e picos, que favorecem a formação de faixas de adsorção nas regiões de baixos valores de z . A

largura destas faixas é fortemente dependente da amplitude de oscilação, sendo que para o maior valor de amplitude na altura z trabalhado a topografia da camada de surfactantes adsorvidos reproduz o perfil harmônico que define a superfície adsorvente. As camadas formadas nos vales ao longo da direção y têm alta mobilidade nesta direção, enquanto que na direção x as moléculas adsorvidas não têm mobilidade considerável. No caso de modulação nas direções x e y , por outro lado, não observamos a formação das faixas de adsorção. Ao invés disso, observamos regiões de forte adsorção em torno dos vales (ou depressões) produzidos pela oscilação harmônica da superfície, com baixa mobilidade ao longo do plano xy . O relevo (ou a topografia) da camada de adsorção produzida sobre a superfície é mais ou menos plana, não reproduzindo a modulação harmônica do plano xy da superfície.

Analisamos também o comportamento do sistema quando a superfície é heterogênea, ou seja, possui centros de adsorção, representados por faixas de monômeros hidrofóbicos, além de regiões totalmente repelentes aos surfactantes. Esta superfície pode ser não rugosa, ou seja, todos os monômeros da superfície têm a mesma altura z , ou ter um perfil de altura z do tipo gaussiano. Investigamos o efeito da largura das faixas sobre os perfis de adsorção, em especial, o valor de largura mínima a partir do qual a adsorção é permanente. Encontramos que para observarmos esta adsorção permanente, a região de adsorção deve conter pelo menos duas faixas de monômeros hidrofóbicos. Abaixo deste valor, o efeito de confinamento lateral produzido pelos monômeros repelentes da superfície é muito forte, impedindo a formação de agregados sobre a superfície. Para duas faixas hidrofóbicas, por outro lado, o ganho energético com a adsorção de moléculas de surfactantes sobre os monômeros hidrofóbicos supera a penalidade imposta pelo confinamento lateral oferecido pelos monômeros repelentes. O resultado é a formação de um agregado de formato semi-cilíndrico, constituído por surfactantes adsorvidos ao longo da direção x das faixas de monômeros hidrofóbicos, com mobilidade acentuada ao longo desta direção. O raio de curvatura deste agregado diminui com o aumento da largura das faixas de monômeros hidrofóbicos, produzindo uma camada de adsorção mais ou menos similar ao caso homogêneo não rugoso quando a largura das faixas hidrofóbicas cresce de forma significativa.

Por fim, para esta superfície heterogênea com faixas hidrofóbicas, introduzimos uma rugosidade gaussiana na altura z dos monômeros que formam a superfície. Analisamos o caso com sete faixas hidrofóbicas, verificando que a presença da rugosidade tem impacto no perfil de adsorção sobre as faixas. A presença de um perfil de altura dentro das faixas produz regiões de depressão, que tendem a confinar os monômeros terminais das moléculas adsorvidas. O agregado formado é ainda semi-cilíndrico, com raio de curvatura maior do

que o análogo não rugoso com sete faixas, porém com mobilidade reduzida ao longo da direção das faixas hidrofóbicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] 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. 23
- [2] 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. 23
- [3] 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. 23
- [4] ZABNER, J. Cationic Lipids Used in Gene Transfer. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 27, p. 17–29, 1997. 23
- [5] LASIC, D. Boca Rotation. **Liposomes in Gene Delivery: Taylor and Francis**, v. 320, p. 9, 1997. 23
- [6] GRUESCO, E.; CERRILLOS, C.; HIDALGO, J.; LOPES-CORNEJO, P. Compaction and Decompaction of DNA Induced by the Cationic Surfactant CTAB. **Langmuir**, v. 28, p. 10968–10979, 2012. 23
- [7] WEI, T.; LIU, J.; MA, H.; CHENG, Q.; HUANG, Y.; ZHAO, J.; HUO, S.; XUE, X.; LIANG, Z.; LIANG, X. Functionalized Nanoescale Micelles Improve Drug Delivery for Cancer Therapy in Vitro and in Vivo. **Nano Letter**, v. 13, p. 2528–2534, 2013. 23
- [8] 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. 23
- [9] MARIANO, A. P. **Avaliação do Potencial de Biorremediação de Solos e de Águas Subterrâneas Contaminados com Óleo Diesel**. Tese (Doutorado) — Instituto de Geociências, 2006. 23
- [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. 23
- [11] PATEL, M. N.; GOPINATHAN, K. P. Lysozyme-sensitive Bioemulsifier for Immiscible Organophosphorus Pesticides. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 52, p. 1224–1226, 1986. 23

- [12] DIAS, R. S.; INNERLOHINGER, J.; GLATTER, O.; MIGUEL, M. G.; LINDMAN, B. Coil-globule transition of dna molecules induced by cationic surfactants: A dynamic light scattering study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 20, p. 10458–10463, 2005. 23
- [13] 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 catanionic mixtures. **FEBS Letters**, v. 453, n. 1, p. 113 – 118, 1999. 23
- [14] DIAS, R. S.; LINDMAN, B.; MIGUEL, M. G. Compaction and decompaction of dna in the presence of catanionic amphiphile mixtures. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 48, p. 12608 – 12612, 2002. 23
- [15] DIAS, R. S.; INNERLOHINGER, J.; GLATTER, O.; MIGUEL, M. G.; LINDMAN, B. Coil - globule transition of dna molecules induced by cationic surfactants: A dynamic light scattering study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 20, p. 10458 – 10463, 2005. 23
- [16] FERBER, C. von; LÖWEN, H. Complexes of Polyelectrolytes and Oppositely Charged Ionic Surfactants. **The Journal of Chemical Physics**, v. 118, p. 10774–10779, 2003. 23, 25
- [17] KUHN, P. S.; DIEHL, A. Flexible Polyelectrolyte Conformation in the Presence of Oppositely Charged Surfactants. **Physical Review E**, v. 76, p. 041807, 2007. 23, 24, 25
- [18] DIEHL, A.; KUHN, P. S. Effect of Monovalent Salt on the Conformation of Polyelectrolyte-surfactant Complexes. **Physical Review E**, v. 79, p. 011805, 2009. 23, 24, 25
- [19] SHINODA, W.; DEVANE, R.; KLEIN, M. L. Coarse - grained force field for ionic surfactants. **Soft Matter**, v. 7, p. 6178 – 6186, 2011. 23
- [20] 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. 24
- [21] 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. 24

- [22] 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. 24
- [23] 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. 24
- [24] 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. 24
- [25] AO, M.; KIM, D. Aggregation Behavior of Aqueous Solutions of 1-Dodecyl-3-methylimidazolium Salts with Different Halide Anions. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 58, p. 121–1534, 2013. 24
- [26] HOFMEISTER, F. Zur Lehre von der Wirkung der Salze. **Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie**, v. 24, p. 247–260, 1888. 24
- [27] RICHARDS, F. M.; EISENBERG, D. S.; KIM, P. S.; CERA, E. D. **Linkage Thermodynamics of Macromolecular Interactions. Volume 51**. 1. ed. San Diego: Academic Press, 1998. 486 p. 24
- [28] HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B. **Surfactants and Polymer in Aqueous Solution**. 2. ed. West Sussex: John Wiley & Sons, 2002. 562 p. 25
- [29] BITOUNIS, D.; FANCIULLINO, R.; ILIADIS, A.; CICCOLINI, J. Optimizing druggability through liposomal formulations: New approaches to an old concept. v. 2012, p. 738432, 2012. 25
- [30] KUHN, P. S.; LEVIN, Y.; BARBOSA, M. C. Complex Formation between Polyelectrolytes and Ionic Surfactants. **Chemical Physics Letters**, v. 298, p. 51–56, 1998. 25
- [31] DIAMANT, H.; ANDELMAN, D. Onset of Self-assembly in Polymer-surfactant Systems. **Europhysics Letters**, v. 48, p. 170, 1999. 25
- [32] HANSSON, P. A Fluorescence Study of Divalent and Monovalent Cationic Surfactants Interacting with Anionic Polyelectrolytes. **Langmuir**, v. 17, p. 4161–4166, 2001. 25

- [33] FERBER, C. von; LÖWEN, H. Polyelectrolyte-surfactant Complex: Phases of Self-assembled Structures. **Faraday Discuss.**, v. 128, p. 389–405, 2005. 25
- [34] LI, Z.; WANG, P.; MA, Y.; ZHANG, J.; DAI, C.; YAN, Y.; LIU, B. Tuning the self-assembly of surfactants by the confinement of carbon nanotube arrays: a cornucopia of lamellar phase variants. **Nanoscale**, v. 7, p. 6069–6074, 2015. 25
- [35] YU, B.; SUN, P.; CHEN, T.; JIN, Q.; DING, D.; LI, B.; SHI, A. Confinement-induced novel morphologies of block copolymers. **Physical Review Letters**, v. 96, p. 138306, 2006. 25
- [36] HUANG, J. H.; LI, X. Z. Self-assembly of double hydrophilic block copolymer-nanoparticle mixtures within nanotubes. **Soft Matter**, v. 8, p. 5881–5887, 2012. 25
- [37] F. ITALENS-ALESSON; URBASKI, R.; SZYMANOWSKI, J. Evolution of resistance to permeation during micellar enhanced ultrafiltration of phenol and 4-nitrophenol. **Colloid Surf. A**, v. 178, p. 71 – 77, 2001. 26
- [38] SCHMUHL, R.; BERG, A. van der; BLANK, D. H. A.; ELSHOF, J. E. ten. Surfactant-modulated switching of molecular transport in nanometer-sized pores of membrane gates. **Angew. Chem.**, v. 45, p. 3341–3345, 2006. 26
- [39] ATKIN, R.; CRAIG, V. S. J.; WANLESS, E. J.; BIGGS, S. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 103, p. 219 – 304, 2003. 26
- [40] TIBERG, F.; JONSSON, B.; LINDMAN, B. Ellipsometry Studies of the Self-Assembly of Nonionic Surfactants at the Silica-Water Interface: Kinetic Aspects. **Langmuir**, v. 10, p. 3714, 1994. 26
- [41] XU, Z.; YANG, X.; YANG, Z. On the mechanism of surfactant adsorption on solid surfaces: Free-energy investigations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 44, p. 13802–13811, 2008. 26
- [42] SCHNIEPP, H. C.; SHUM, D. A. S. H. C.; AKSAY, I. A. Orientational order of molecular assemblies on rough surfaces. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, p. 14902 – 14906, 2008. 26
- [43] SUTTIPONG, M.; GRADY, B. P.; STRIOLO, A. Self-assembled surfactants on patterned surfaces: confinement and cooperative effects on aggregate morphology. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 16388–16398, 2014. 26, 30

- [44] SUTTIPONG, M.; GRADYB, B. P.; STRIOLO, A. Surfactants adsorption on crossing stripes and steps. **Soft Matter**, v. 13, p. 862–874, 2017. 26
- [45] VOTH, G. A. **Coarse-Graining of Condensed Phase and Biomolecular Systems**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009. 29
- [46] MAO, R.; LEE, M.-T.; VISHNYAKOV, A.; NEIMARK, A. V. Modeling aggregation of ionic surfactants using a smeared charge approximation in dissipative particle dynamics simulations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 119, p. 11673–11683, 2015. 29
- [47] SETHERAMAN, V.; NGUYEN, B. H.; GANESAN, V. Coarse-graining in simulations of multicomponent polymer systems. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 141, p. 244904(1)–244904(11), 2014. 29
- [48] GROOT, R. D.; WARREN, P. B. Dissipative particle dynamics: bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. **J. Chem. Phys.**, v. 107, p. 4423 – 4435, 1997. 30
- [49] Disponível em: <http://www.quimica.seed.pr.gov.br/modules/galeria/detalhe.php?foto=1402&evento=3>. Acesso em: 27 de jul. de 2018. 30
- [50] FIGUEIREDO, B.; BASTOS, I.; FREITAS, J.; DANTAS, J.; BARRETTO, M. **De onde vem o oxigênio que respiramos?** 2012. Disponível em: <http://admiradoresdafisica.blogspot.com/2012/06/normal-0-21-false-false-false-pt-br-x.html>. Acesso em: 27 de jul. de 2018. 30
- [51] MARRINK, S. J.; VRIES, A. H. D.; MARK, A. E. Coarse grained model for semiquantitative lipid simulations. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 750 – 760, 2004. 30, 31
- [52] ANNAKA, M.; MORISHITA, K.; OKABE, S. Electrostatic self-assembly of neutral and polyelectrolyte block copolymers and oppositely charged surfactant. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, p. 11700–11707, 2007. 31
- [53] SANDERS, S. A.; SAMMALKORPI, M.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Atomistic simulations of micellization of sodium hexyl, heptyl, octyl, and nonyl sulfates. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, p. 2430–2437, 2012. 31
- [54] BERNARDINO, K.; MOURA, A. F. Aggregation thermodynamics of sodium octanoate micelles studied by means of molecular dynamics simulations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, p. 7324–7334, 2013. 31

- [55] 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. 32
- [56] 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. 37
- [57] ICP, INSTITUTE FOR COMPUTACIONAL PHYSICS. 2015. ESPResSo – An Extensible Simulation Package for Research on Soft Matter Systems. Disponível em: <http://espressomd.org/wordpress/>. Acesso em: 18 Apr. 37
- [58] 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**. Berlin: Springer-Verlag, 2013. (Lecture Notes in Computational Science and Engineering, v. 89), p. 1–23. 37
- [59] ARNOLD, A. **Computer simulations of charged systems in partially periodic geometries**. Tese (Doutorado) — Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2004. 37, 53
- [60] 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. 37
- [61] WARNER, H. R. Kinetic Theory and Rheology of Dilute Suspensions of Finitely Extendible Dumbbells. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 11, p. 379–387, 1972. 37
- [62] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer Simulation of Liquids**. Oxford: Oxford University Press, 1987. 385 p. 50, 52
- [63] WIENER, N. Differential Space. **Journal of Mathematical Physics**, v. 2, p. 131, 1923. 51
- [64] BRÜNGER, A.; BROOKS, C. L.; KARPLUS, M. Stochastic boundary conditions for molecular dynamics simulations of STP2 water. **Chemical Physics Letters**, v. 105, p. 495–500, 1984. 52