



TEORIA DE MICELIZAÇÃO: PROPRIEDADES DE SOLUÇÕES DE  
SURFACTANTES VIA MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS

Mirella Simões Santos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Evaristo Chalbaud Biscaia Jr.

Frederico Wanderley Tavares

Rio de Janeiro

Agosto de 2014

TEORIA DE MICELIZAÇÃO: PROPRIEDADES DE SOLUÇÕES DE  
SURFACTANTES VIA MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS

Mirella Simões Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. Evaristo Chalbaud Biscaia Jr., D. Sc.

---

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D. Sc.

---

Prof. Eduardo Rocha de Almeida Lima, D. Sc.

---

Prof. Marcio José Estillac de Mello Cardoso, Ph. D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2014

Santos, Mirella Simões

Teoria de micelização: Propriedades de soluções de surfactantes via minimização da energia livre de Gibbs/  
Mirella Simões Santos – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE,  
2014.

XVI, 68 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Evaristo Chalbaud Biscaia Jr.

Frederico Wanderley Tavares

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de  
Engenharia Química, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 62-67.

1. Surfactantes. 2. Concentração micelar crítica. 3.  
Propriedades de micelas. I. Biscaia Jr., Evaristo Chalbaud  
*et al.*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE,  
Programa de Engenharia Química. III. Título.

Em memória de  
Conceição de Sousa Simões,  
minha querida Tia Ção.

# Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço à minha família. Agradeço por todo o esforço que vocês, mãe e pai, fizeram para que tivéssemos as melhores condições de vida possível e para que nunca tivéssemos que renunciar a algum sonho nosso. Obrigada por valorizarem o estudo e obrigada por entenderem que por causa dele tive que sair de casa. Sei que a distância não é fácil, mas vocês nunca permitiram que eu tivesse medo de correr atrás dos meus sonhos. Tudo que sou hoje devo a vocês. Ao meu querido irmão Matheus, agradeço por sempre me motivar e por lutar para que a distância não seja uma barreira na nossa relação. Amo vocês!

Agradeço também a minha família de coração, a família Farina, a qual sempre de forma muito amorosa tanto me ajudou a chegar até aqui. À Vó Theresinha e ao Vô Clóvis, à dinda e ao dindo e a todos os outros membros desta família o meu eterno agradecimento.

Muito obrigada ao Daniel por me apoiar e me deixar livre para seguir meus sonhos. À Dona Eliana e ao Seu Chico por acreditarem em mim e por toda ajuda que me deram e ainda dão para que eu possa estar aqui.

Agradeço aos meus queridos orientadores, Prof. Evaristo e Prof. Fred, pela brilhante orientação e pela enriquecedora formação profissional. Ao professor Evaristo um obrigada também pelo engrandecimento cultural e ao professor Fred por toda motivação para seguir em frente. Tenho grande admiração e carinho por vocês.

Agradeço aos meus formadores ao longo do tempo, à professora Cleiva por me mostrar como o amor pela profissão faz toda a diferença, ao querido professor Walter por me mostrar que nunca devemos deixar de lutar por aquilo que acreditamos e ao professor Renato por confiar na minha capacidade e por todo o incentivo.

Não posso deixar de citar minhas amigas de longa data, Ellem e Karine, com as quais passei ótimos momentos da minha vida e que agora, mesmo com a distância entre nós, não deixaram que a nossa amizade morresse. Agradeço aos meus amigos da graduação, dos quais lembro sempre com muito carinho e que gostaria de compartilhar esta vitória: Tomás, Rute, Dani, Vitor, Talita, Rodrigo, Raphael, Rafael e Gabriel. Ao meu grande amigo e conterrâneo Bruno (e eterno veterano) pelo apoio, pelas conversas

e conselhos, e por deixar que eu lhe seguisse até aqui! Ao Tafarel obrigada por todo apoio que me fez chegar até aqui. A Carla pela companhia sempre agradável e também pelos conselhos sempre sensatos.

Reservo este parágrafo para agradecer a minha família que fala espanhol, Javier, Diana, Sarinha e Marcela. Gostaria que vocês soubessem que fizeram a minha vida aqui no Rio de Janeiro muito mais feliz. Tenham certeza que o amor que sinto por vocês é imensurável. Muito obrigada por me ajudarem em todos os momentos e obrigada pela alegria que sempre trouxeram aos meus dias. *Los quiero mucho!*

Agradeço aos amigos do segundo andar da G-130, Bruna, Mayara, Tiago, Izaq e Jimena pela convivência e as tarde alegres. Agradeço também a todos do ATOMS por toda a ajuda que recebi.

Agradeço ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## TEORIA DE MICELIZAÇÃO: PROPRIEDADES DE SOLUÇÕES DE SURFACTANTES VIA MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS

Mirella Simões Santos

Agosto/2014

Orientadores: Evaristo Chalbaud Biscaia Jr.  
Frederico Wanderley Tavares

Programa: Engenharia Química

Surfactantes são moléculas anfifílicas, contendo uma parte lipofílica (cauda) e outra hidrofílica (cabeça). Esses são capazes de se organizar espontaneamente em solução, formando estruturas conhecidas como micelas. Mudanças na temperatura, pH e concentração de eletrólitos no meio geram mudanças nas interações entre as micelas e, também, entre as moléculas que as compõem, alterando a estabilidade, a distribuição de tamanhos e o formato das micelas. Uma abordagem termodinâmica molecular foi utilizada para descrever/prever as condições de formação de micelas a partir de soluções de surfactantes por meio da minimização da energia de Gibbs, através de uma metodologia para encontrar a distribuição de tamanhos e a forma (com base em esferocilindros) mais estável das micelas. A partir do processo de otimização, pela imposição de mínimo da energia de Gibbs do sistema, obtêm-se a concentração micelar crítica, a distribuição de tamanhos das micelas formadas e sua geometria. A modelagem termodinâmica proposta apresenta boa concordância com dados experimentais referidos na literatura para diferentes tipos de surfactantes em diversas condições de temperatura.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

MICELLIZATION THEORY: PROPERTIES OF SURFACTANTS SOLUTIONS BY  
GIBBS FREE ENERGY MINIMIZATION

Mirella Simões Santos

August/2014

Advisors: Evaristo Chalbaud Biscaia Jr.  
Frederico Wanderley Tavares

Department: Chemical Engineering

Surfactants are amphiphilic molecules, which have a lipophilic part (tail) and a hydrophilic part (head). In solution, they are able to spontaneously self-organize, and the resulting structures are known as micelles. Changes in temperature, pH and electrolyte concentration impact on the interactions between the micelles and also between the molecules that they are made of. These interactions may change their stability, their size distribution and their shape. The molecular thermodynamic approach was used to describe/predict the micelle's formation conditions for a given surfactant solutions by the Gibbs free energy minimization. A methodology was proposed to find the most stable micelle size distribution and shape (based on spherocylinders). Through the optimization to obtain the minimum Gibbs free energy it was possible to calculate the critical micelle concentration, the size distribution of the micelles and their geometry. The thermodynamic model presents a good agreement with experimental data available in the literature for different surfactants and different temperature conditions.

# Índice

Índice de Figuras .....	xi
Índice de Tabelas .....	xiv
Nomenclatura.....	xv
<b>Capítulo 1: Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1. <i>Surfactantes e Sistemas Micelares</i> .....	2
1.2. <i>Objetivos</i> .....	3
1.3. <i>Estrutura da dissertação</i> .....	3
Capítulo 2: Revisão Bibliográfica .....	5
2.1. <i>Surfactantes e micelas</i> .....	5
2.2. <i>Termodinâmica da formação de micelas</i> .....	7
2.2.1 <i>Fundamentos da termodinâmica molecular:</i> .....	8
2.3 <i>Outras teorias para descrição de sistemas micelares:</i> .....	17
2.3.1. <i>Teoria RST (Regular Solution Theory)</i> .....	17
2.3.2. <i>Uso de teoria do funcional da densidade</i> .....	18
2.4. <i>Comentários gerais</i> .....	18
Capítulo 3: Modelagem Matemática e Métodos Numéricos .....	20
3.1. <i>Modelo de energia livre de Gibbs</i> .....	20
3.1.2. <i>Propriedades geométricas de micelas</i> .....	29
3.2. <i>Métodos de otimização</i> .....	32
3.2.1. <i>Método enxame de partículas (PSO)</i> .....	32
3.2.2. <i>Método Programação Quadrática Sequencial (SQP)</i> .....	33
3.3. <i>Solução Numérica</i> .....	33
3.3.1. <i>Concentração micelar crítica (CMC):</i> .....	36
3.3.2. <i>Pseudocódigos</i> .....	37

Capítulo 4: Resultados e Discussões .....	44
4.1 <i>Sistemas com único surfactante</i> .....	44
4.2 <i>Misturas de surfactantes</i> .....	48
4.3 <i>Distribuições de tamanho e aproximação do máximo termo</i> .....	51
4.4 <i>Transições de geometrias</i> .....	54
Capítulo 5: Conclusão e Sugestões.....	60
Referências Bibliográficas.....	62
Anexo 1 .....	68

# Índice de Figuras

Figura 1 - Exemplos de estruturas de surfactantes iônicos e não-iônicos. (a) decil dimetil óxido de fosfina; (b) n-álquil brometo de trimetilamônio; (c) decil metil sulfóxido; (d) n-álquil sulfato de sódio. ....	6
Figura 2 - Geometrias de micelas. (a) esférica, (b) globular, (c) esferocilíndrica. ....	6
Figura 3 - Determinação da CMC. Cada ponto representa um processo de otimização de energia de Gibbs e, assim, encontra-se o número de moléculas de surfactante livre ( $N_{IA}$ ) para cada número de moléculas de surfactante total ( $N_{SA}$ ) especificado (em que foram fixadas as variáveis $T$ , $P$ e $N_w$ ). A CMC é encontrada por meio de estimação não linear usando a função de regularização Equação 3.39. ....	37
Figura 4 - Determinação da concentração micelar crítica para o tridecil brometo de piridínio. $N_{IA}$ é o número de moléculas de surfactante livre e $N_{SA}$ o número de moléculas de surfactantes adicionados à solução. Os pontos representam cada simulação realizada e a curva contínua representa o ajuste realizado através da função de regularização. Foram especificadas $T = 30^\circ\text{C}$ , $P = 1 \text{ atm}$ e $N_w = 3400000$ . ....	45
Figura 5 - Concentração micelar crítica (CMC) utilizando o método do máximo termo (linha contínua), e a metodologia com distribuição de tamanhos de micelas (linha tracejada), sendo os quadrados os dados experimentais (Fonte: KHAN e SHAH, 2008; NEVES <i>et al.</i> , 2007; EVANS, 1956; ZHAO <i>et al.</i> , 2012 e VELÁZQUEZ e LOPEZ-DÍAS, 2007) (a) $n_c$ -álquil sulfato de sódio, (b) $n_c$ -álquil brometo de piridínio, (c) $n_c$ -álquil brometo de trimetil amônio, (d) $n_c$ -álquil dimetil óxido de fosfina. Foram especificadas $T = 25^\circ\text{C}$ para (a), (c) e (d) e $T = 30^\circ\text{C}$ para (b), $P = 1 \text{ atm}$ e $N_w = 3400000$ . ....	46
Figura 6 - Número médio de moléculas de surfactantes nas micelas formadas ( $g$ ) em função do número de carbonos na cauda ( $n_c$ ) nas proximidades da concentração micelar crítica (CMC). (a) $n_c$ -álquil sulfato de sódio, (b) $n_c$ -álquil brometo de piridínio, (c) $n_c$ -álquil brometo de trimetil amônio, (d) $n_c$ -álquil dimetil óxido de fosfina. Foram utilizadas as mesmas condições que para a Figura 5. ....	48

Figura 7 - Concentração micelar crítica (CMC) para misturas de decil dimetil óxido de fosfina ( $C_{10}PO$ ) e decil metil sulfóxido ( $C_{10}SO$ ) em função da fração molar de  $C_{10}PO$  ( $X_{C_{10}PO}$ ). A linha contínua representa o modelo e os quadrados, dados experimentais (HOLLAND e RUBINGH, 1983). Foram especificadas  $T = 25^{\circ}C$ ,  $P = 1$  atm e  $N_w = 3400000$ . ..... 49

Figura 8 - Verificação da presença de uma segunda concentração micelar crítica para a mistura 55% de decil dimetil óxido de fosfina ( $C_{10}PO$ ) e 45% decil metil sulfóxido ( $C_{10}SO$ ).  $N_1$  é o número de moléculas de surfactante livres e  $N_s$  é o número de moléculas de surfactante adicionadas na solução. Cada quadrado representa um sistema com diferente quantidade de surfactante inicialmente adicionada, com quantidade de água ( $N_w$ ), temperatura ( $T$ ) e pressão ( $P$ ) mantidas constantes. Foram especificadas  $T = 25^{\circ}C$ ,  $P = 1$  atm e  $N_w = 3400000$ . ..... 50

Figura 9 - Fração molar de decil dimetil óxido de fosfina ( $\alpha_{C_{10}PO}$ ) na micela próxima à concentração micelar crítica em função da fração molar de  $C_{10}PO$  adicionado na mistura ( $X_{C_{10}PO}$ ). Foram especificadas  $T = 25^{\circ}C$ ,  $P = 1$  atm e  $N_w = 3400000$ . ..... 51

Figura 10 - Distribuição de tamanho para o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) a uma concentração dez vezes maior que a concentração micelar crítica.  $X_g$  é a fração molar da micela contendo  $g$  moléculas de surfactantes. Foram especificadas  $T = 25^{\circ}C$ ,  $P = 1$  atm e  $N_w = 3400000$ . ..... 52

Figura 11 - Distribuição de tamanho das micelas formadas, sendo  $X_g$  a fração molar de micelas formadas por  $g$  moléculas de surfactante: (a) solução de 16,34 mM de SDS; (b) solução 81,7 mM de  $C_{12}TAB$ ; (c) solução 32,68 mM de  $C_{14}TAB$ ; (d) solução 32,68 mM de  $C_{16}TAB$ . Foram especificadas  $T = 25^{\circ}C$ ,  $P = 1$  atm e  $N_w = 3400000$ . ..... 53

Figura 12 - Energia livre,  $G'/kT$ , como função do número de micelas de tamanho  $g$  ( $N_g$ ) e do número de surfactantes na parte esférica da micela  $g_{esf}$ . Os valores de comprimento da parte cilíndrica,  $L_c$ , do raio das extremidades esféricas,  $R_s$  e do número de surfactantes na parte cilíndrica da micela,  $g_{cil}$ , foram fixados iguais a 2,894 nm,

1,232 nm e 4, respectivamente. Foram especificadas  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$  e  $N_w = 3400000$ . ..... 55

Figura 13 – Energia livre,  $G'/kT$ , como função do número de micelas de tamanho  $g$  ( $N_g$ ) e do número de moléculas de surfactantes na parte cilíndrica da micela  $g_{cil}$ . Os valores de comprimento da parte cilíndrica,  $L_c$ , e do raio das extremidades esféricas,  $R_s$ , foram fixados iguais a 2,894 nm e 1,232 nm respectivamente. (a) Caso com formação de agregado esferocilíndrico, (b) caso com formação de agregado esférico..... 56

Figura 14 - Energia livre,  $G'/kT$ , como função do número de micelas de tamanho  $g$  ( $N_g$ ) e (a) do comprimento da parte cilíndrica,  $L_c$ , (b) do raio das extremidades esféricas,  $R_s$ . Para o primeiro caso foram fixados valores de  $R_s$  igual a 1,232 nm e  $g_{cil}$  igual a 20, e para o segundo caso, fixados  $L_c$  igual a 2,894 nm e  $g_{cil}$  igual a 20. .... 57

Figura 15 - Determinação das duas concentrações micelares críticas para a mistura 55% de decil dimetil óxido de fosfina ( $\text{C}_{10}\text{PO}$ ) e 45% decil metil sulfóxido.  $N_l$  é o número de moléculas de surfactante livre e  $N_s$  o número de moléculas de surfactantes adicionados à solução. Os pontos representam cada simulação realizada e a curva contínua representa o ajuste realizado através da função de regularização. Foram especificadas  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$  e  $N_w = 3400000$ . ..... 69

# Índice de Tabelas

Tabela 1 - Seleção de trabalhos em termodinâmica molecular. ....	16
Tabela 2 - Trabalhos recentes que utilizam a teoria RST.....	17
Tabela 3 - Trabalhos sobre o fenômeno de micelização baseados na teoria do funcional da densidade. ....	18
Tabela 4 - Constantes moleculares para as cabeças dos surfactantes (NAGARAJAN, 1995).....	27
Tabela 5 - Relações geométricas para cada tipo de micela (NAGARAJAN e RUCKENSTEIN, 1991).....	30
Tabela 6 - Constantes utilizadas nas simulações, em que $e$ é a carga elementar, $N_A$ é o número de Avogadro, $\epsilon_0$ é a permissividade do vácuo e $k_B$ a constante de Boltzmann. ....	34
Tabela 7 - Raio equivalente médio de micelas em condições próximas à concentração micelar crítica. ....	47
Tabela 8 - Transição de geometria esférica e esferocilíndrica .....	58
Tabela 9 - Dados experimentais (VICTOROV <i>et al.</i> , 2014) de concentrações limiares de sais para a formação de micelas esferocilíndricas. ....	59

# Nomenclatura

$a$	Área da micela por molécula de surfactante
$A_g$	Área da micela composta por g moléculas de surfactantes
$a_0$	Área por molécula de surfactante do núcleo da micela blindada do contato com a água pelas cabeças
$a_p$	Área transversal da cabeça do surfactante
$a_\delta$	Área da micela a partir da distância de máxima aproximação do íon
$C, s$	Parâmetros de curvatura da micela
$C_{tot}$	Concentração de sal e surfactante dispersos na fase aquosa
$e$	Carga elementar
$g$	Número de moléculas de surfactante em uma micela
$G$	Energia livre de Gibbs
$G_f$	Energia livre de formação
$G_m$	Energia livre de mistura
$k$	Constante de Boltzmann
$l_s$	Comprimento estendido da cauda do surfactante
$L$	Comprimento de um segmento da cauda do surfactante
$N_{Av}$	Número de Avogadro
$n_c$	Número de carbonos da cauda do surfactante
$N_i$	Número de moléculas do componente i
$N_{seg,i}$	Número de segmentos da cauda do componente i
$n_0$	Número de íons e moléculas de surfactantes dispersos na fase aquosa
$P$	Pressão
$P_f$	Fator de empacotamento
$R_c$	Raio da parte cilíndrica da micela
$R_s$	Raio da parte esférica da micela
$T$	Temperatura
$V_g$	Volume da micela composta por g surfactantes
$v_s$	Volume da cauda do surfactante
$X_i$	Fração molar do componente i
$\alpha_i$	Fração molar da substância i no interior da micela
$\delta$	Distância de máxima aproximação do íon
$\delta_i^H$	Parâmetro de solubilidade da substância i
$\epsilon_0$	Permissividade do vácuo
$\epsilon$	Constante dielétrica do meio
$\mu_i^0$	Potencial químico de referência da substância i
$\Delta\mu_g^0$	Energia livre de micelização
$\sigma_{agg}$	Tensão interfacial entre o núcleo do agregado e a água

$\sigma_{tail}$	Tensão superficial do hidrocarboneto correspondente à cauda do surfactante
$\sigma_w$	Tensão superficial da água

### Subíndices

1	Relativo ao monômero
<i>g</i>	Relativo à micela composta por <i>g</i> moléculas de surfactantes
<i>w</i>	Relativo à água
<i>A</i>	Relativo ao surfactante
<i>B</i>	Relativo ao cosurfactante
<i>S</i>	Relativo à quantidade total de surfactante
<i>trans</i>	Transferência da cauda do surfactante
<i>def</i>	Deformação e empacotamento da cauda do surfactante
<i>int</i>	Formação da interface
<i>est</i>	Interações estéricas entre as cabeças
<i>ionic</i>	Interações iônicas entre as cabeças
<i>mist</i>	Fração molar da substância <i>i</i> no interior da micela

# Capítulo 1: Introdução

Auto-organização é um termo amplo aplicado à formação espontânea e ordenação de algumas substâncias sob condições e proporções adequadas. Esse processo é reversível e representa o equilíbrio termodinâmico do sistema. Pode-se citar um grande número de casos em que a auto-organização está presente, como, por exemplo, a formação de cristais e de coloides, na dupla camada lipídica, entre outros (WHITESIDES e BONCHEVA, 2002). Apesar dos grandes avanços no âmbito experimental do fenômeno de auto-organização, há a necessidade de abordagens teóricas e computacionais que auxiliem a interpretação de observações experimentais e sirvam, também, como uma ferramenta preditiva.

Quando as substâncias envolvidas em processos de auto-organização são surfactantes, as estruturas formadas são denominadas micelas. Há muito tempo, o estudo de soluções de surfactantes tem sido de grande interesse tanto ao meio acadêmico quanto ao meio industrial. O pleno entendimento do fenômeno de micelização constitui o aspecto mais importante nesses estudos. A relativa facilidade com que os dados de concentração micelar crítica são obtidos e a grande importância dessa propriedade no comportamento físico-químico de soluções de surfactantes reforçam a necessidade de intensificação desses estudos.

Com a formação de micelas em soluções de surfactantes, tais agentes atuam como emulsificantes, permitindo a "dissolução" de componentes não solúveis das soluções. Isso ocorre devido à inserção desses componentes não solúveis dentro do núcleo da micela formada, e pelo fato da micela ser solúvel na solução. Como exemplo, é possível citar os detergentes que removem material lipofílico (óleos e graxas) que não pode ser removido somente pela ação da água. A formação de micelas está relacionada também com a absorção de vitaminas solúveis em meios oleosos e de lipídeos complexos no corpo humano. Um exemplo desses casos são os sais biliares formados no fígado, responsáveis pela formação de micelas de ácidos graxos, o que permite a absorção de lipídeos complexos como a lecitina e vitaminas solúveis em meio oleoso (A, D, E e K) pela micela no intestino delgado.

Já na indústria do petróleo, surfactantes têm sua aplicação em inúmeros processos, tanto no tratamento da água produzida no processamento primário quanto em processos de recuperação avançada. As micelas formadas nesses processos favorecem a solubilização do óleo e a formação de emulsões em água (MELO, 2013).

Tendo em vista a importância dos sistemas que envolvem o fenômeno de micelização, simulações que possam descrever adequadamente esse sistema são de grande interesse. RAJAGOPALAN (2001) define simulações como experimentos virtuais que servem como complemento da teoria e do experimento e fornecem, muitas vezes, informações pouco acessíveis, tanto macroscópicas quanto microscópicas, sendo úteis para o âmbito teórico e para o experimental. Ao longo dos anos, as observações obtidas através de simulações vêm sendo úteis na descrição de formato, tamanho e outras características de agregados formados, o que auxilia na compreensão de comportamentos obtidos experimentalmente. E, além disso, as simulações acabam exercendo um papel fundamental ao descrever condições que seriam impraticáveis de serem realizadas experimentalmente como, por exemplo, no caso de temperaturas e pressões extremas.

### ***1.1. Surfactantes e Sistemas Micelares***

Surfactantes são moléculas anfifílicas, que são caracterizadas por possuírem em sua estrutura uma parte lipofílica (cauda) e outra hidrofílica (cabeça). A auto-organização de surfactantes em micelas ocorre espontaneamente dependendo das condições do meio em que se encontram, sendo este fenômeno conhecido como *micelização*. Essas estruturas e as soluções formadas - também conhecidas como fluidos complexos - se diferenciam das partículas coloidais convencionais em um aspecto muito importante: são macias e flexíveis. Tais aspectos são justificados pela intensidade das ligações existentes entre as moléculas anfifílicas das micelas, que são menos fortes que as ligações covalentes ou iônicas. As forças de menor intensidade são do tipo forças de van der Waals, forças hidrofóbicas, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas. Devido a isso, mudanças na temperatura do meio, pH e concentração de eletrólitos provocam não somente mudanças nas interações entre as micelas mas, também, entre as moléculas que as compõem, podendo levar a mudanças no tamanho e formato da micela

(ISRAELACHVILI, 1992). Muitas propriedades termodinâmicas e de transporte são fortemente afetadas pelo tamanho e formato das micelas formadas. Como exemplo, é possível citar que a viscosidade de soluções aquosas contendo micelas cilíndricas é significativamente maior que no caso de soluções com micelas globulares e esféricas (IYER e BLANKSCHTEIN, 2012).

Uma das abordagens para o estudo teórico da formação de micelas é o uso da dinâmica molecular, porém as suas limitações levam a grandes simplificações que não permitem a análise de alguns aspectos estruturais do sistema. Um exemplo disso é a seleção a priori da forma da própria micela, a qual claramente reduz o potencial uso da dinâmica molecular para examinar o processo de auto-organização. (RAJAGOPALAN, 2001). Assim, a abordagem da termodinâmica molecular surge como uma alternativa para uma rápida descrição dos sistemas envolvendo a micelização. Com isso, neste trabalho será utilizada a abordagem termodinâmica molecular, que foi inicialmente desenvolvida por TANFORD (1974) para descrever/prever as condições de formação de micelas auto-organizadas.

## ***1.2. Objetivos***

O objetivo geral deste trabalho é a modelagem do fenômeno de micelização em soluções aquosas a partir da termodinâmica molecular. Como objetivos específicos tem-se o desenvolvimento de uma metodologia para a minimização da energia livre de Gibbs considerando a distribuição de tamanhos das micelas, assim como uma metodologia para a predição da formação de micelas esferocilíndricas. Os sistemas a serem analisados são compostos por surfactantes iônicos e/ou não iônicos.

## ***1.3. Estrutura da dissertação***

Esta dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão da literatura sobre surfactantes e sistemas micelares, assim como diferentes metodologias utilizadas para a descrição teórica destes sistemas. Maior ênfase é aplicada à descrição da termodinâmica molecular e das contribuições já realizadas nesta área, tendo em vista que tal metodologia é o alicerce deste trabalho.

No terceiro capítulo, são descritos em detalhes os modelos utilizados para a simulação de sistemas micelares. São discutidas a metodologia do máximo termo e a consideração da distribuição de tamanho das micelas, assim como a busca pela geometria ótima das micelas formadas, considerando a possibilidade da formação de agregados esferocilíndricos. Além disso, são discutidos os métodos numéricos de otimização empregados, e as diferentes abordagens utilizadas em cada um dos casos estudados, como sistemas de um único surfactante, sistemas com misturas de surfactantes, sistemas concentrados de surfactantes e sistemas contendo eletrólitos.

O Capítulo 4 apresenta as discussões e análises relativas aos resultados obtidos. As conclusões gerais e perspectivas para futuros trabalhos são apresentadas no Capítulo 5.

## Capítulo 2: Revisão Bibliográfica

### 2.1. *Surfactantes e micelas*

Surfactantes apresentam uma ampla área de aplicação em produtos e processos, indo desde as áreas farmacêutica e petroquímica até a aplicação na indústria de alimentos. Seus efeitos nas soluções em que estiverem presentes dependem da formação ou não de agregados micelares, sendo assim, de grande relevância o conhecimento da concentração em que se tem início a formação de micelas e das características que essas apresentarão. Ao ser possível prever tais comportamentos, tem-se uma ferramenta de grande utilidade para o projeto de novos surfactantes que atenderão a ações específicas.

Os surfactantes podem ser classificados como iônico, não iônico e zwitteriônico em acordo com a característica de sua cabeça. Como surfactantes iônicos, podemos citar os de grupos funcionais aniônicos os sulfatos, sulfonatos, carboxilatos e fosfatos e, os dos grupos catiônicos, aminas e cátion trimetilamônio. Alcoóis muito longos podem apresentar características de surfactantes, sendo classificados como surfactantes não iônicos. Outros exemplos de surfactantes não iônicos são alquil éteres e copolímeros de blocos. Já os surfactantes zwitteriônicos possuem centros catiônicos e aniônicos ligados à mesma molécula. A parte catiônica é constituída por aminas primárias, secundárias ou terciárias e cátions quaternários amônio. A parte aniônica, em geral, é mais variável, podendo ser sulfonados, sultainas, betainas e fosfatos. As estruturas de alguns surfactantes são apresentadas na Figura 1.

As micelas formadas em soluções aquosas têm a cabeça dos surfactantes localizadas em sua superfície, mantendo o contato com o solvente da solução, e sua parte interna é composta pelas caudas dos surfactantes. Esse tipo de micela é conhecido como micela de fase normal ou micela óleo-em-água. Micelas inversas apresentam as cabeças dos surfactantes localizadas no interior do agregado enquanto as caudas se estendem para fora desse, sendo essas micelas conhecidas também como micelas água-em-óleo. As micelas podem assumir diferentes formatos e tamanhos, sendo isso uma função das características dos surfactantes utilizados e das condições do meio em que esses se encontram. A Figura 2 ilustra os formatos mais comumente encontrados em sistemas micelares. Um mesmo surfactante pode formar diferentes geometrias de micelas. Em concentrações próximas da concentração micelar crítica, há a formação de

micelas esféricas e globulares menores e, em concentrações mais elevadas, há a formação de estruturas mais complexas, como micelas esferocilíndricas, elipsoidais e vesiculares.

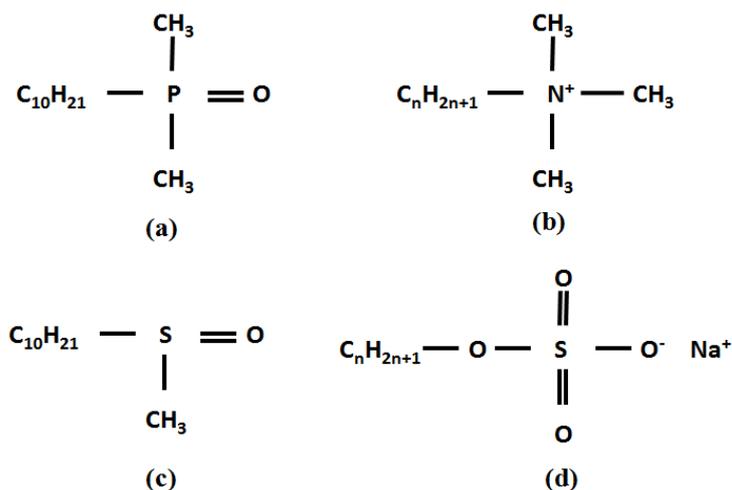


Figura 1 - Exemplos de estruturas de surfactantes iônicos e não-iônicos. (a) decil dimetil óxido de fosfina; (b) n-álquil brometo de trimetilamônio; (c) decil metil sulfóxido; (d) n-álquil sulfato de sódio.

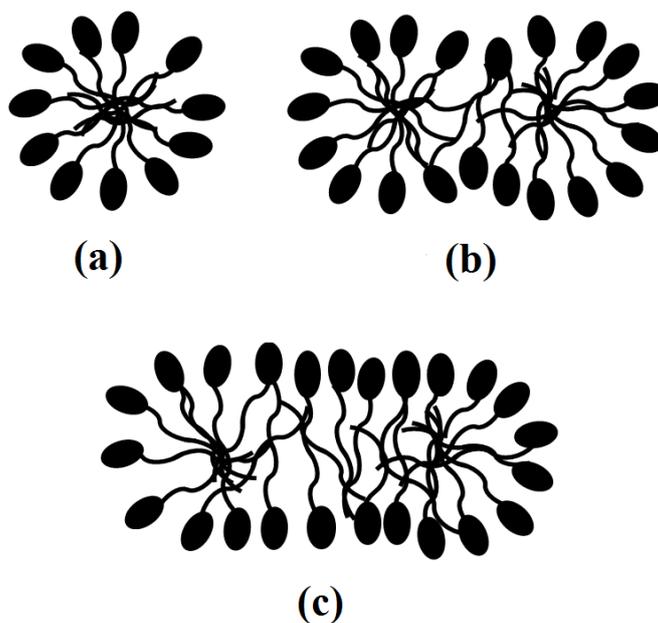


Figura 2 - Geometrias de micelas. (a) esférica, (b) globular, (c) esferocilíndrica.

A concentração em que se tem o início da formação dos agregados micelares é denominada concentração micelar crítica (CMC). A presença das micelas no sistema gera uma mudança brusca em suas propriedades físicas e químicas. Sendo assim, o valor da concentração de surfactante adicionado que marca o momento de transição nas propriedades do sistema tem uma grande importância para a definição da quantidade a ser aplicada de surfactante, dependendo da ação esperada. Em geral, a determinação experimental da CMC é feita por adições sucessivas de surfactante na solução, monitorando-se simultaneamente propriedades físico-químicas típicas do meio. Alguns exemplos das propriedades analisadas são a tensão superficial, a condutividade elétrica e a viscosidade. É importante salientar que a concentração micelar crítica não depende do método de medição utilizado apenas em agregações monodispersas. Em agregações polidispersas, podem ocorrer variações no valor de CMC dependendo da metodologia utilizada para a sua obtenção e da dispersão das micelas. Essas variações nas medições, quando realizadas em regiões próximas à zona de transição, não costumam ser superiores a 2%.

- **Simulações do fenômeno de micelização:**

Simulações do fenômeno de micelização não têm como objetivo substituir experimentos ou a teoria, mas sim servir como uma ferramenta fornecedora de informações que, muitas vezes, não estão facilmente disponíveis. Essas informações são de grande importância para melhor compreensão de dados experimentais e para elaboração teórica. Além disso, simulações podem ser utilizadas também para a descrição de sistemas em condições muitas vezes inexecutáveis, como, por exemplo, temperatura e pressão muito elevadas. Outra contribuição importante está na sua aplicação para o desenvolvimento de novos surfactantes através da predição do comportamento desses antes mesmo de serem sintetizados (RAJAGOPALAN, 2001). Dessa forma, é essencial que sejam desenvolvidos modelos adequados para descrever o fenômeno de micelização, para diferentes tipos de surfactantes e de condições do meio.

## ***2.2. Termodinâmica da formação de micelas***

O tratamento termodinâmico do fenômeno de formação de agregados micelares foi originalmente proposto por TANFORD (1974), fundamentado na análise

termodinâmica de equilíbrio de Gibbs para a descrição da auto-organização de moléculas em estruturas definidas. Para isso, Tanford leva em conta a contribuição no fenômeno de micelização do efeito de atração hidrofóbica e de repulsão entre as cabeças dos surfactantes presentes no meio.

O modelo molecular de micelização vem de uma busca pelo cálculo sistematizado das características do processo de micelização em função dos fatores físicos envolvidos nesse processo (PUVVADA e BLANKSCHTEIN, 1990). A abordagem por termodinâmica molecular busca ser totalmente preditiva, ou seja, não requer nenhum dado experimental das propriedades de micelização dos surfactantes de interesse. Pelo contrário, modela o processo de micelização baseada somente nas características moleculares dos surfactantes envolvidos e condições da solução estudada, como temperatura, força iônica e concentração de surfactante (GOLDSIPE e BLANKSCHTEIN, 2007).

### **2.2.1 Fundamentos da termodinâmica molecular:**

Em uma solução de surfactantes em que existam agregados formados, o equilíbrio químico ocorre quando o potencial químico de todos os surfactantes presentes em micelas de qualquer tamanho seja igual ao de um surfactante disperso no meio. Fazendo uma analogia com uma reação química que possui como reagente os surfactantes livres e como produtos as micelas compostas por  $g$  surfactantes livres podemos escrever:



Ou seja, para diferentes valores de  $g$  :

$$\mu = \mu_1^0 + kT \ln X_1 = \mu_2^0 + \frac{1}{2} kT \ln \left( \frac{1}{2} X_2 \right) = \mu_3^0 + \frac{1}{3} kT \ln \left( \frac{1}{3} X_3 \right) = \dots \quad (2.1)$$

Que pode ser reescrita na forma genérica:

$$\mu = \mu_g = \mu_g^0 + \frac{kT}{g} \ln \left( \frac{X_g}{g} \right) = \text{constante} , \quad (2.2)$$

em que  $\mu_g$  é o potencial químico de uma molécula em uma micela composta por  $g$  moléculas de surfactante,  $\mu_g^0$  é o potencial químico de referência de uma molécula de surfactante em uma micela composta por  $g$  moléculas de surfactante,  $X_g$  é a fração molar de agregados de tamanho  $g$  e  $T$  a temperatura.

A condição necessária para a formação de agregados estáveis é que a energia livre de um agregado com  $g$  moléculas seja menor do que a de uma molécula dispersa na solução. Através da análise da energia livre do agregado é possível determinar muitas propriedades físicas do agregado, tais como seu tamanho e sua distribuição. Como a energia livre é uma propriedade de estado no que diz respeito a processos reversíveis, é possível definir um caminho adequado para a descrição dessa energia entre dois estados. Nos casos aqui estudados, esses dois estados são definidos como o estado em que não ocorre a formação de micelas e o estado em que essas são formadas. A energia livre de micelização traduz a energia necessária para retirar uma molécula de surfactante da solução e inseri-la dentro de uma micela composta por  $g$  moléculas de surfactante. Os principais autores desta área destacam a importância da correta e clara definição desse caminho que descreva a energia livre de micelização e, para isso, as abordagens de maior interesse são as que definem expressões para cada passo desse caminho.

A abordagem por termodinâmica molecular teve grandes contribuições além das apresentadas por Tanford, das quais é possível citar as realizadas por Israelachvili, (ISRAELACHVILI *et al.*, 1976) os quais identificaram regimes de empacotamento em diferentes formatos de micelas. Tal abordagem permitiu expressar contribuições energéticas importantes em função da morfologia da micela e do empacotamento molecular, tornando possíveis os cálculos de concentração micelar crítica e de outras propriedades relevantes.

Por não estar restrita à parametrização de coeficientes de atividade, a abordagem através da termodinâmica molecular apresenta inúmeras vantagens sobre as demais, pois, além de ser uma teoria de fundamentação molecular, apresenta comprovada e confiável capacidade preditiva (HINES, 2001). A descrição da auto-organização de micelas através da termodinâmica molecular fundamenta-se primordialmente nos trabalhos pioneiros de NAGARAJAN e RUCKENSTEIN (NAGARAJAN e RUCKENSTEIN, 1991; NAGARAJAN, 2002; NAGARAJAN, 1993). Os modelos desenvolvidos nessas contribuições são aplicados a micelas pequenas e monodispersas e

leva em conta a transição entre duas geometrias, esférica e esferocilíndrica. Entretanto, nesses trabalhos, apenas a condição necessária de equilíbrio é utilizada, não considerando o mínimo de energia livre de Gibbs. Um aprimoramento da abordagem citada anteriormente é apresentado por MOREIRA e FIROOZABADI (2009), que utilizaram o mínimo da energia livre de Gibbs como condição de equilíbrio na termodinâmica molecular de micelização. Porém, Moreira e Firoozabadi utilizaram a abordagem do máximo termo, que considera apenas um único tamanho característico, e não uma distribuição de tamanhos para as micelas formadas. Além disso, foi considerada apenas a formação de micelas pequenas, esféricas ou globulares. Em seus trabalhos subsequentes (MOREIRA e FIROOZABADI, 2012, MOREIRA e FIROOZABADI, 2010) mantiveram a consideração de micelas pequenas e apenas um tamanho característico de micela formada. Na presente dissertação, uma extensão das contribuições supracitadas é proposta, considerando a condição de mínimo da energia de Gibbs na descrição da auto-organização de surfactantes associada à distribuição de tamanhos e à morfologia das micelas. Tal enfoque constitui uma contribuição original deste trabalho.

Nos próximos itens deste capítulo são introduzidos cada efeito importante para o fenômeno de micelização e as contribuições existentes na literatura para a sua descrição. Esses efeitos são o efeito hidrofóbico, efeito de deformação da cauda do surfactante, efeito de formação da interface e efeitos de repulsão entre as cabeças dos surfactantes.

- ***O efeito hidrofóbico***

O efeito hidrofóbico é uma das principais causas da organização de moléculas em estruturas complexas como, por exemplo, membranas celulares. Quando as moléculas tratadas são de natureza anfifílica, como o caso dos surfactantes, nas quais uma parte é solúvel em água e a outra é repelida, essas moléculas são forçadas a adotarem orientações não usuais com respeito ao meio aquoso, formando, assim, estruturas convenientes (TANFORD, 1973).

A partir da quantificação do efeito hidrofóbico, TANFORD (1973), em seu trabalho, estimou valores de alguns parâmetros para descrever o efeito de atração hidrofóbica. Isso foi feito através de experimentos que permitiram a construção da curva da pressão versus a área das monocamadas na interface de uma solução aquosa e um hidrocarboneto líquido. As informações obtidas por Tanford geraram expressões gerais

que relacionam a magnitude do efeito hidrofóbico com diferentes tamanhos de caudas de surfactantes. Já EVANS e NINHAM (1983) caracterizaram a dependência do efeito hidrofóbico com a temperatura. Através de algumas análises, os autores concluíram que o modelo que considera o interior da micela como um fluido com características equivalentes ao do hidrocarboneto com o mesmo número de carbonos da cauda do surfactante só é aplicável a surfactantes com caudas longas. Esses autores (EVANS e NINHAM, 1983) desencorajam o emprego dessa aproximação a soluções com surfactantes de caudas menores.

Na análise do efeito hidrofóbico, é de grande importância a caracterização dos solutos (surfactantes e solubilizantes) que são hidratados no estágio micelar. EVANS e NINHAM (1983) também realizaram trabalhos em que o grau de hidratação de um soluto era definido através de simulações atômica, utilizando posteriormente essa informação nos cálculos de termodinâmica molecular. A desvantagem dessa abordagem consiste no fato de que um átomo individual é modelado como pertencendo somente a um desses dois estados - cabeça ou cauda-, desconsiderando a existência de um espectro contínuo de hidratação entre os dois limites.

BRAIBANTI *et al.* (2000) analisaram o efeito da contribuição hidrofóbica na energia livre de micelização de uma forma muito mais detalhada do que a anteriormente realizada. Associado à parametrização de dados experimentais, os autores elaboraram um modelo de termodinâmica molecular que inclui explicitamente a relação do número de moléculas de água reestruturadas pela presença das entidades hidrofóbicas (BRAIBANTI *et al. apud* HINES, 2001). Já STEPHENSON *et al.* publicaram em 2007 uma trilogia de artigos os quais discutem a quantificação do efeito hidrofóbico primeiramente para moléculas hidrofóbicas e anfífilas, após é feita a extensão para surfactantes não iônicos e, por último, para surfactantes iônicos e zwitteriônicos. É corrente na literatura a necessidade de uma correta definição das proporções de solutos (surfactantes e solubilizantes) que são hidratados e desidratados para chegar ao estado micelar. As teorias tradicionais acabam utilizando regras heurísticas ou métodos de contribuições de grupos para a descrição desse grau de hidratação. Então, assim como EVANS e NINHAM (1983), STEPHENSON *et al.* propuseram uma metodologia para uma melhor descrição do efeito hidrofóbico. O primeiro artigo da série apresenta um modelo de simulação computacional da termodinâmica molecular o qual é aplicado a diferentes óleos presentes no sistema (STEPHENSON *et al.*, 2007b). No artigo seguinte

desta sequência é aplicada a abordagem a surfactantes não iônicos em soluções aquosas. São usadas informações de simulações dinâmicas sobre as mudanças que ocorrem durante a auto-organização das micelas para definir as forças motrizes de hidratação e desidratação. Os autores apresentam resultados para misturas de C<sub>10</sub>PO e C<sub>10</sub>SO melhores que as abordagens tradicionais. Com testes para diferentes surfactantes, os autores concluíram que esta abordagem deve ser utilizada somente para surfactantes com cabeças pequenas e não poliméricas (STEPHENSON *et al.*, 2007a). Já no último artigo desta série, os autores aplicam essa abordagem a soluções aquosas contendo surfactantes iônicos e zwitteriônicos. Nesse caso os efeitos de hidratação e desidratação acabam sendo analisados através de simulações moleculares de diferentes condições do sistema (STEPHENSON, BEERS e BLANKSCHTEIN, 2007).

A importância do efeito hidrofóbico na auto-organização de surfactantes em soluções aquosas é uma certeza, porém, a observação de que as micelas tendem a serem formadas em tamanhos reduzidos, indica que devem existir forças opostas ao efeito hidrofóbico as quais limitam o crescimento de tais estruturas. Até mesmo quando ocorre a formação de micelas de maiores dimensões, deve haver alguma força que impeça que as micelas que estão se formando se tornem uma fase separada (TANFORD, 1973). Assim, nos próximos itens deste capítulo, serão tratados os principais efeitos opostos ou concorrentes ao efeito hidrofóbico.

- *Efeito da formação da interface*

A estrutura de uma micela consiste em um núcleo hidrofóbico formado pelas caudas dos surfactantes rodeado por uma superfície polar formada pelas cabeças dos surfactantes em contato com o meio aquoso. NAGARAJAN em um de seus trabalhos de 1986 mostrou que a área por molécula de surfactante no agregado depende somente das interações interfaciais nesse. Isso implicaria que o tipo, tamanho e distribuição dos agregados formados dependeriam unicamente dessas interações (NAGARAJAN, 1986). Devido ao equilíbrio entre as forças hidrofóbicas, a interface formada entre o núcleo do agregado e a água acaba apresentando uma curvatura dependendo do formato assumido pela micela. MITCHELL e NINHAM (1983) desenvolveram uma abordagem para levar em consideração o efeito da curvatura da micela na tensão interfacial de sistemas micelares.

- ***Efeitos de empacotamento e deformação***

É observado que nas micelas as cadeias de hidrocarbonetos que compõem o núcleo estão iso-ordenadas, o que faz com que o núcleo seja, na verdade, um pequeno volume de hidrocarboneto líquido. A diferença deste para um volume grande de hidrocarboneto líquido está na relação com a proximidade de todas as partes do líquido com a superfície, o que faz com que partes da cadeia de hidrocarboneto mais próximas às partes polares acabem sendo restringidas a ficarem perpendiculares à interface (TANFORD, 1973). Isso gera um aumento da ordem na microfase de hidrocarboneto formada, o que gera uma penalidade em termos de energia livre.

O conceito de fator de empacotamento vem sendo amplamente utilizado na descrição do fenômeno de micelização. Pela definição desse fator, tem-se a sua dependência com a área por molécula no núcleo do agregado a qual é dita depender exclusivamente da cabeça do surfactante. Como a razão entre o volume da cauda do surfactante e o seu comprimento é fixa, acabaria que o fator de empacotamento seria uma função somente da característica da cabeça do surfactante, e a cauda não exerceria nenhum efeito na deformação que ocorre durante o processo de formação das micelas. Porém, NAGARAJAN, em seu artigo de 2002, provou que o efeito da cauda não pode ser desprezado e que esta também controla a condição de equilíbrio termodinâmico do sistema.

- ***Efeitos de interação entre as cabeças***

Quando um surfactante é removido de um estado disperso no meio para formar uma micela, a cabeça deste acaba ficando limitada a ocupar um espaço restrito. Isso faz com que as cabeças de todos os surfactantes na micela acabem ficando tão próximas que efeitos de repulsão estérica e, no caso de surfactantes iônicos ou zwitteriônicos, efeitos de interações iônica acabem surgindo. A repulsão entre as cabeças deve aumentar em função do tamanho da micela, pois para que a micela aumente, as cabeças devem se aproximar cada vez mais, aumentando assim a repulsão entre estas. Para surfactantes não iônicos, a repulsão entre as cabeças se dá principalmente pelo efeito estérico sendo que esse efeito também está presente em surfactantes iônicos, porém, com menos intensidade que os efeitos de interações iônicas (TANFORD, 1973).

Quando é tratada especificamente a interação iônica entre as cabeças, um aspecto importante a ser levado em consideração é o grau de ligação do contra-íon com o surfactante. As teorias tradicionais não fazem menção a este grau de ligação e usualmente assumem que os surfactantes estão completamente dissociados (EVANS e NINHAM, 1983). Buscando também uma melhor descrição da ligação de íons à superfície da micela, GOLDSIPE e BLANKSCHTEIN (2005) propuseram uma teoria na qual combinam uma descrição de termodinâmica molecular da micelização de misturas de surfactantes com uma abordagem de ligação de contra-íons em micelas formadas de surfactantes iônicos. O tipo e a concentração de íons pode ter um efeito muito pronunciado nas propriedades de soluções micelares de surfactantes iônicos em água.

As abordagens simplificadas que consideram somente o efeito da carga de cada molécula de surfactante não são adequadas, pois a grande densidade de cargas geradas pela proximidade das cabeças é neutralizada pela ação de contra-íons, mesmo quando não há adição de sais no sistema. Para driblar este problema, alguns autores inicialmente propuseram a utilização de dados experimentais para obter a influência da interação iônica entre as cabeças na formação dos agregados micelares. Essa abordagem pode apresentar vantagens para sistemas específicos, porém acaba removendo uma das principais vantagens da abordagem por termodinâmica molecular, a qual é ser um método totalmente preditivo.

Os efeitos das interações iônicas entre as cabeças são afetados, também, pela concentração de sais existentes no meio. Isso se deve ao efeito exercido pelos íons na força iônica da solução. Por exemplo, ao ser aumentada a força iônica da solução, pode ocorrer um crescimento no tamanho de micelas compostas por surfactantes iônicos, passando de micelas esféricas a micelas mais alongadas. Co-íons ou íons com a mesma carga que o íon do surfactante afetam, principalmente, a força iônica da solução. Enquanto contra-íons, ou íons com carga oposta à do íon do surfactante implicam em um efeito mais específico (GOLDSIPE e BLANKSCHTEIN, 2005).

Recentemente, VICTOROV, ALEXEY e KOROLEVA (2014) apresentaram um novo modelo para a teoria termodinâmica molecular que leva em conta o efeito da especificidade iônica. Foi mostrado que esse efeito é importante para sistemas com altas concentrações de sais, além de ter possibilitado reproduzir os efeitos de Hoffmeister e

verificar o efeito da transição entre micelas esféricas e cilíndricas. O modelo apresentado por estes realiza o ajuste de alguns parâmetros moleculares para uma melhor descrição da concentração micelar crítica, sendo que, desta forma, não é um modelo totalmente preditivo. Além disso, a condição mais estável do sistema é buscada pela condição que representa a menor energia livre de micelização. Assim, como não é considerada a condição mais estável como aquela de menor energia livre de Gibbs, no trabalho em questão não são levados em consideração efeitos de mistura para a obtenção da condição mais estável do sistema.

A fim de elencar outros trabalhos de relevância na descrição da formação de micelas através da termodinâmica molecular, é apresentada a Tabela 1.

É importante salientar que, entre todos os trabalhos citados nesta seção, somente os desenvolvidos por MOREIRA e FIROOZABADI consideraram como condição de equilíbrio termodinâmico o mínimo de energia livre de Gibbs do sistema.

A abordagem pela termodinâmica molecular não limita sua aplicação somente ao fenômeno de micelização a partir de surfactantes. É relatada, na literatura, a utilização dessa abordagem para a previsão do comportamento na formação de agregados proteicos. O modelo prevê que as proteínas se agregam em micelas em formato de vesícula esférica com dupla camada. Os autores provam que a teoria termodinâmica molecular combinada com a termodinâmica de separação de fases pode ser usada com sucesso para descrever a separação de fases desses sistemas (ENDERS e HANTZSCHEL, 1998).

Tabela 1 - Seleção de trabalhos em termodinâmica molecular.

<b>Autores, ano</b>	<b>Sistema</b>	<b>Mínimo G?</b>	<b>Distr. tamanho?</b>	<b>Objetivo principal</b>
DRACH et al., 2005	Surfactantes zwitteriônicos na interface água-sílica	N	S	Descrição da agregação de surfactantes nas proximidades de superfícies de sílica.
ENDERS e HANTZSCHEL, 1998	Soluções aquosas com carboidratos	N	S	Verificação da forma mais estável das micelas formadas.
JOHNSON e NAGARAJAN, 2000	Soluções aquosas com surfactantes iônicos, não iônicos, ou zwitteriônicos	N	S	Extensão da abordagem tradicional para a descrição de agregação sobre superfícies hidrofóbicas.
MOREIRA e FIROOZABADI, 2012	Microemulsões	S	N	Descrição de microemulsões através da minimização da energia livre de Gibbs.
NAGARAJAN, 1985	Misturas de surfactantes	N	S	Expressão da energia livre considerando a formação de micelas mistas.
BLANKSCHTEIN <i>et al.</i> , 1986	Soluções de surfactantes com separação de fases	N	S	Desenvolvimento de expressão para a energia livre que leve em consideração a separação de fases.
IYER e BLANKSCHTEIN, 2012	Soluções aquosas com um único surfactante	N	S	Verificação se micelas elipsoides podem ser estáveis.
NIKAS e BLANKSCHTEIN, 1994	Soluções de surfactantes e polímeros	N	S	Predição da CMC e do comportamento das micelas formadas.
REIF <i>et al.</i> , 2001	Surfactantes comerciais	N	N/A	Predição da CMC para misturas complexas de surfactantes.
SARMORIA <i>et al.</i> , 1992	Misturas binárias não ideais de surfactantes	N	N/A	Desenvolvimento de um modelo simplificado para predição de CMC de misturas a partir da termodinâmica molecular.
SHILOACH e BLANKSCHTEIN, 1997	Surfactantes zwitteriônicos	N	S	Análise do sinergismo de misturas de surfactantes.
YUET e BLANKSCHTEIN, 1996	n-alkil brometo de trimetilamônio e n-alkil sulfato de sódio.	N	S	Formação de vesículas. Verificado que a assimetria na mistura de surfactantes favorece a estabilização destas.

\* N = não, S = sim, N/A = não aplicável.

## 2.3 Outras teorias para descrição de sistemas micelares:

### 2.3.1. Teoria RST (Regular Solution Theory)

Nesta teoria, para prever a concentração micelar crítica (CMC) de uma mistura de surfactantes, é necessário o conhecimento da CMC de cada componente e parâmetros adicionais os quais caracterizam as interações de pares dos surfactantes micelizados. Determinar empiricamente estes parâmetros requer um número muito grande de medições de CMC. A termodinâmica molecular se sobrepõe em relação à RST por além de prever a concentração micelar crítica, também fornecer informações de tamanho e formato da micela formada, o que não é possível na teoria RST, pois a aproximação de pseudofase homogênea faz com que as micelas sejam assumidas como infinitamente grandes (GOLDSIPE e BLANKSCHTEIN, 2007).

Apesar de ser uma metodologia relativamente simples, é bastante útil na caracterização e diferenciação entre sistemas contendo mais de dois tipos de moléculas anfifílicas, assim como a extensão e tipo de interações contidas nestes. O uso de um único parâmetro ajustável e as restrições que isto impõe são o seu ponto forte e o seu ponto fraco (HINES, 2001). Na Tabela 2, são apresentados alguns trabalhos recentes de sistemas de surfactantes que utilizam a teoria RST.

Tabela 2 - Trabalhos recentes que utilizam a teoria RST

<b>Autores, ano</b>	<b>Sistema</b>	<b>Análises</b>
SCHULZ <i>et al.</i> , 2013	Misturas de C <sub>10</sub> TAB, C <sub>12</sub> TAB e C <sub>14</sub> TAB	Avaliação de CMC para todo o diagrama triangular. Verificação da composição das micelas de maior estabilidade.
POŠA <i>et al.</i> , 2013	Sais de sódio de ácido biliar e Tween 80	Obtenção de dados experimentais e sua utilização para cálculo de coeficientes de interação pela teoria RST.
LETELLIER <i>et al.</i> , 2011	Diferentes combinações de misturas de surfactantes (iônicos e não iônicos)	Como a definição da fração molar de cada surfactante no agregado impacta nos resultados e interpretações pela teoria RST.

### 2.3.2. *Uso de teoria do funcional da densidade*

A teoria do funcional da densidade (DFT da sigla em inglês) é usada para calcular perfis de densidade de micelas, presumindo que micelas se comportam como esferas carregadas interagindo uma com a outra e com a interface através de potenciais de Coulomb. Essa teoria vem sendo muito utilizada para o estudo de fluidos estruturados. Pela DFT, a energia livre do sistema é expressa como um funcional da distribuição espacial das partículas, o que para o caso do fenômeno de micelização essas partículas seriam as micelas formadas (POLLARD e RADKE, 1994). Na Tabela 3 estão citados alguns trabalhos sobre o fenômeno de micelização utilizando a teoria do funcional da densidade.

Tabela 3 - Trabalhos sobre o fenômeno de micelização baseados na teoria do funcional da densidade.

<b>Autores, ano</b>	<b>Sistema</b>	<b>Análises</b>
LEWIŃSKA <i>et al.</i> , 2014	2-(dodecanoilamino)- etildimetilamina-N-óxido	DFT é utilizada para calcular o número de agregação para os surfactantes investigados.
ŠTURCOVÁ <i>et al.</i> , 2010	poli(etileno óxido)-poli(propileno óxido)-poli(etileno óxido)	Análise para obter uma melhor visão das interações de ligações de hidrogênio em estruturas poliéter em meio aquoso.
POLLARD e RADKE, 1994	Dodecil sulfato de sódio em meio aquoso	DFT é utilizada para calcular os perfis de densidade das micelas.

### 2.4. *Comentários gerais*

A termodinâmica molecular é uma alternativa muito atrativa na descrição da formação de micelas. As simulações realizadas através desta não exigem um grande esforço computacional, além de possibilitar estimações da concentração micelar crítica e características geométricas das micelas formadas. Até o momento na literatura existe um número muito reduzido de trabalhos que utilizam a condição de mínimo de energia livre de Gibbs do sistema para a descrição do fenômeno de micelização. E, salvo melhor

juízo, não há trabalhos utilizando essa consideração ao mesmo tempo em que é abordada a dispersão de tamanhos das micelas formadas e/ou a formação de micelas esferocilíndricas. Assim, o trabalho aqui apresentado visa fornecer uma metodologia que possa ser aplicada a sistemas em que a distribuição de tamanho das micelas formadas seja relevante, assim como naqueles em que ocorre a formação de micelas esferocilíndricas.

# Capítulo 3: Modelagem Matemática e Métodos Numéricos

## 3.1. Modelo de energia livre de Gibbs

O modelo para o cálculo da energia de Gibbs utilizado é similar ao apresentado por NAGARAJAN e RUCKENSTEIN (1991) e MOREIRA e FIROOZABADI (2009). Dada uma especificação global,  $T$  (temperatura),  $P$  (pressão),  $N_S$  (número total de moléculas de surfactante no sistema) e  $N_w$  (número de moléculas de água), a energia de Gibbs ( $G$ ) é calculada como a soma de duas contribuições: a energia livre de formação, e a energia livre de mistura.

$$G = G_f + G_m \quad (3.1)$$

Desconsiderando qualquer interação entre os monômeros dispersos e as micelas, supondo mistura ideal, tem-se:

$$G_f = N_w \mu_w^0 + N_{1A} \mu_{1A}^0 + N_{1B} \mu_{1B}^0 + \sum_{g=2}^{\infty} N_g \mu_g^0 \quad (3.2)$$

em que  $N_w$ ,  $N_{1A}$ ,  $N_{1B}$  e  $N_g$  são respectivamente o número de moléculas de água, de surfactante A livre, cosurfactante B livre e de micelas contendo  $g$  moléculas de surfactante e/ou cosurfactante. As propriedades  $\mu_w^0$ ,  $\mu_{1A}^0$ ,  $\mu_{1B}^0$  e  $\mu_g^0$  são os potenciais químicos no estado de referência puro na temperatura e pressão do sistema para a água, para o surfactante A livre, para o cosurfactante B livre e para as micelas de tamanho  $g$ , respectivamente. Existem restrições de balanço de massa dos componentes da mistura as quais devem ser respeitadas, sendo as expressões para o número de moléculas de surfactante A adicionadas ( $N_{sA}$ ) e para o número de moléculas de surfactante B adicionadas ( $N_{sB}$ ) descritas a seguir:

$$N_{sA} = N_{1A} + \sum_{g=2}^{\infty} g_A N_g \quad (3.3)$$

$$N_{sB} = N_{1B} + \sum_{g=2}^{\infty} g_B N_g \quad (3.4)$$

sendo  $g_A$  e  $g_B$  o número de moléculas de surfactante A e de moléculas de cosurfactante B na micela formada, respectivamente. Com isso, a Equação 3.2 pode ser reescrita na forma:

$$G_f = N_w \mu_w^o + N_{sA} \mu_{1A}^o + N_{sB} \mu_{1B}^o + \sum_{g=2}^{\infty} N_g g \Delta \mu_g^o \quad (3.5)$$

$$\text{em que } g \Delta \mu_g^o = \mu_g^o - g_A \mu_{1A}^o - g_B \mu_{1B}^o.$$

A contribuição da energia livre de mistura, considerando-se mistura ideal (ou seja, apenas efeitos entrópicos), é dada como:

$$G_m = kT \left[ N_w \ln X_w + N_{1A} \ln X_{1A} + N_{1B} \ln X_{1B} + \sum_{g=2}^{\infty} N_g \ln X_g \right] \quad (3.6)$$

sendo  $X_w$ ,  $X_{1A}$ ,  $X_{1B}$  e  $X_g$  as frações molares de água, surfactante A livre, surfactante B livre e micelas de tamanho  $g$ ,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura do sistema e  $N_{1A}$  e  $N_{1B}$  são os números de moléculas de surfactantes A e B dispersos (livres) no meio. As frações molares podem ser escritas como:

$$\begin{aligned} X_w &= \frac{N_w}{N_w + N_{1A} + N_{1B} + N_g} \\ X_{1A} &= \frac{N_{1A}}{N_w + N_{1A} + N_{1B} + N_g} \\ X_{1B} &= \frac{N_{1B}}{N_w + N_{1A} + N_{1B} + N_g} \\ X_g &= \frac{N_g}{N_w + N_{1A} + N_{1B} + N_g} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Assim, a equação para a energia livre de micelização será definida por:

$$G = N_w \mu_w^o + N_{sA} \mu_{1A}^o + N_{sB} \mu_{1B}^o + \sum_{g=2}^{\infty} N_g g \Delta \mu_g^o + kT \left[ N_w \ln X_w + N_{1A} \ln X_{1A} + N_{1B} \ln X_{1B} + \sum_{g=2}^{\infty} N_g \ln X_g \right] \quad (3.8)$$

É possível reorganizar os termos ao separarem-se aqueles dependentes somente de variáveis especificadas ( $T$ ,  $P$ ,  $N_{sA}$ ,  $N_{sB}$  e  $N_w$ ) para o lado esquerdo da equação.

$$G' = G - N_w \mu_w^o - N_{sA} \mu_{1A}^o - N_{sB} \mu_{1B}^o = \sum_{g=2}^{\infty} N_g g \Delta \mu_g^o + kT \left[ N_w \ln X_w + N_{1A} \ln X_{1A} + N_{1B} \ln X_{1B} + \sum_{g=2}^{\infty} N_g \ln X_g \right] \quad (3.9)$$

dividindo a expressão por  $kT$ :

$$\frac{G'}{kT} = \sum_{g=2}^{\infty} N_g g \frac{\Delta \mu_g^o}{kT} + N_w \ln X_w + N_{1A} \ln X_{1A} + N_{1B} \ln X_{1B} + \sum_{g=2}^{\infty} N_g \ln X_g \quad (3.10)$$

A modificação do modelo apresentado acima para a descrição de soluções com um único surfactante é direta, partindo somente da desconsideração da presença de cosurfactante (B).

Na Equação 3.10 é considerada que existe uma distribuição de tamanho de micelas formadas. Porém, alguns surfactantes apresentam uma distribuição de tamanho muito estreita e, para esses casos, é possível descrever o sistema, com um bom grau de aproximação, utilizando o método do máximo termo. Esse método consiste em considerar que um tamanho de micela pode ser representativo o suficiente para descrever todo o conjunto de micelas formadas. Utilizando esta metodologia, a Equação 3.10 se reduz a:

$$\frac{G'}{kT} = N_g g \frac{\Delta \mu_g^o}{kT} + N_w \ln X_w + N_{1A} \ln X_{1A} + N_{1B} \ln X_{1B} + N_g \ln X_g \quad (3.11)$$

A Equação 3.11, a menos de uma constante, representa a expressão a ser minimizada para fornecer o estado mais estável do sistema quando considerada a metodologia do máximo termo, e a Equação 3.10 quando considerada a distribuição de tamanho das micelas.

Neste trabalho, serão utilizadas e comparadas tanto a abordagem do máximo termo quanto a consideração da distribuição de tamanho de micelas formadas. Nessa última abordagem, uma distribuição Gaussiana será adotada.

### 3.1.1 Energia livre de micelização

A energia livre de micelização ( $\Delta\mu_g^0/kT$ ) é definida como a soma de diferentes contribuições. Como essa energia livre é uma propriedade de estado, é escolhido o caminho mais conveniente entre os dois estados para a obtenção dessa propriedade. O caminho utilizado neste trabalho (PUVVADA e BLANKSCHTEIN, 1990) se inicia com a quebra da ligação entre a cauda e a cabeça do surfactante. A seguir essa cauda é transferida do meio aquoso para um meio com as mesmas características de um hidrocarboneto líquido de mesmo tamanho que essa cauda. Após essa transferência, ocorre a reorganização das caudas no núcleo da micela, tendo em vista que existe a necessidade de uma das pontas estar localizada na superfície do núcleo do agregado. Assim, depois dessa organização das caudas, é possível reconectar as cabeças às pontas que estão na interface água-núcleo do agregado. Como essa interface é limitada, acabam ocorrendo efeitos de repulsão entre as cabeças, tais efeitos constituem o último passo do caminho para descrever a energia livre envolvida no processo de micelização. Com esses passos podemos escrever a energia livre de micelização como:

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right) = \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{trans} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{def} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{int} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{ester} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{ionic} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{mist} \quad (3.12)$$

As contribuições utilizadas são detalhadas nos trabalhos de NAGARAJAN e RUCKENSTEIN (1991) e MOREIRA e FIROOZABADI (2009) e apresentadas brevemente nos itens seguintes. Essas contribuições incluem a energia livre de transferência da cauda do surfactante, a energias livre de deformação e empacotamento da cauda do surfactante, a energia livre de formação da interface água-núcleo do agregado, a energia livre de interações estéricas entre as cabeças, a energia livre de interação iônica entre as cabeças e a energia livre de mistura das caudas dos surfactantes.

- **Energia livre de transferência da cauda do surfactante:**

Para surfactantes que possuem caudas hidrocarboneto, a cauda que se encontra livre é levada do seio da fase aquosa para uma fase hidrocarboneto composta pelos alcanos lineares de mesmo número de carbonos que a cauda. As expressões utilizadas para a definição desta contribuição são baseadas na solubilidade de hidrocarbonetos em água (NAGARAJAN e RUCKENSTEIN, 1991).

$$\begin{aligned} \left( \frac{\Delta\mu_g^0}{kT} \right)_{tr,CH_2} &= 5,85 \ln T + \frac{896}{T} - 36,15 - 0,0056T \quad (\text{para } CH_2) \\ \left( \frac{\Delta\mu_g^0}{kT} \right)_{tr,CH_3} &= 3,83 \ln T + \frac{4064}{T} - 44,13 + 0,02595T \quad (\text{para } CH_3) \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$\left( \frac{\Delta\mu_g^0}{kT} \right)_{trans} = (n_c - 1) \left( \frac{\Delta\mu_g^0}{kT} \right)_{tr,CH_2} + \left( \frac{\Delta\mu_g^0}{kT} \right)_{tr,CH_3} \quad (3.14)$$

Sendo  $T$  a temperatura (K) e  $n_c$  o número de carbonos da cauda do surfactante.

Quando o sistema estudado for composto por surfactante (A) e cosurfactante (B), a expressão para a contribuição da transferência da cauda do surfactante será uma função da composição do interior da micela. As frações molares de surfactante A e cosurfactante B no interior da micela são dadas pelo número desses no interior da micela ( $g_A$  e  $g_B$ , respectivamente):

$$\alpha_A = \frac{g_A}{g_A + g_B}, \quad \alpha_B = \frac{g_B}{g_A + g_B}. \quad (3.15)$$

$$\left( \frac{\Delta\mu_g^0}{kT} \right)_{trans} = \alpha_A \cdot \left( \frac{\Delta\mu_g^0}{kT} \right)_{trans,A} + \alpha_B \cdot \left( \frac{\Delta\mu_g^0}{kT} \right)_{trans,B} \quad (3.16)$$

A transferência da cauda do surfactante é uma contribuição negativa à energia livre de micelização.

- **Energia livre de deformação e empacotamento da cauda do surfactante:**

Depois que a cauda é transferida para a fase hidrocarboneto, essa sofre uma restrição devido à necessidade de uma de suas pontas estar localizada na interface núcleo do agregado-água. Para isso a cauda se deforma tendo também como restrição manter constante a densidade dentro do núcleo do agregado micelar. A expressão para essa contribuição é definida com base em restrições geométricas e é uma contribuição positiva para a energia livre de micelização (NAGARAJAN e RUCKENSTEIN, 1991).

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{def,esf/ glob} = \left(\frac{9P_f\pi^2}{80}\right) \left(\alpha_{gA} \frac{R_s^2}{N_A L^2} + \alpha_{gB} \frac{Q_g^2}{N_B L^2}\right) \quad (3.17)$$

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{def,cil} = \left(\frac{10P_f\pi^2}{80}\right) \left(\alpha_{gA} \frac{R_c^2}{N_A L^2} + \alpha_{gB} \frac{Q_g^2}{N_B L^2}\right) \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} Q_g &= R_s \quad \text{se } R_s < l_{sA}, l_{sB} \\ Q_g &= l_{sB} = N_B L \quad \text{se } l_{sA} > R_s > l_{sB} \end{aligned} \quad (3.19)$$

Em que  $P_f$  é o fator de empacotamento, definido em função da geometria da micela,  $R_s$  o raio da micela esférica ou o raio equivalente da micela globular,  $R_c$  o raio da parte cilíndrica de micelas esferocilíndricas,  $N$  o número de segmentos da cauda do surfactante,  $l_{sA}$  e  $l_{sB}$  são o comprimento estendido da cauda do surfactante A e do cosurfactante B e  $L$  é o comprimento de um segmento da cauda, considerado igual a 0,46 nm.

- **Energia livre de formação da interface núcleo do agregado-água.**

A formação de um agregado micelar gera uma interface entre o domínio hidrofóbico e o meio aquoso em volta. Essa contribuição é obtida em função da área do núcleo do agregado em contato com a água e da tensão interfacial (NAGARAJAN e RUCKENSTEIN, 1991).

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{int} = \frac{\sigma_{agg}}{kT} (a - \alpha_{gA} a_{oA} - \alpha_{gB} a_{oB}) \quad (3.20)$$

Em que  $\sigma_{agg}$  é a tensão interfacial núcleo do agregado-água,  $a$  é a área do núcleo hidrofóbico por molécula de surfactante e  $a_o$  é a área por molécula de surfactante do núcleo blindado do contato com a água pela cabeça dos surfactantes.

A tensão interfacial entre o núcleo do agregado e a água,  $\sigma_{agg}$ , é definida a partir das expressões para a tensão superficial do hidrocarboneto,  $\sigma_{tail}$ , e a da água,  $\sigma_w$ , segundo as expressões:

$$\sigma_{tail} = 35,0 - 325M^{-2/3} - 0,098(T - 298) \quad (3.21)$$

$$\sigma_w = 72,0 - 0,16(T - 298) \quad (3.22)$$

$$\sigma_{agg} = \sigma_{tail} + \sigma_w - 2\sqrt{\sigma_{tail}\sigma_w} \quad (3.23)$$

Em que a unidade de tensão superficial é  $N/m$ , a de temperatura K e a de massa molar da cauda do surfactante  $M$  é expressa em  $Da$ .

- ***Energia livre para as interações estéricas das cabeças:***

A etapa de religação da cabeça do surfactante com uma das pontas da cauda faz com que as cabeças passem a estar em uma região de maior aproximação entre as mesmas em comparação à condição de diluição infinita. Isso faz com que ocorram interações repulsivas entre as cabeças. A abordagem utilizada neste trabalho leva em consideração a interação de partículas rígidas pela abordagem de van der Waals (NAGARAJAN, 1985).

$$\left( \frac{\Delta\mu_g^0}{kT} \right)_{steric} = -\ln \left( 1 - \frac{a_{pA} + a_{pB}}{a} \right) \quad (3.24)$$

A constante molecular  $a_p$  representa a área transversal da cabeça do surfactante e  $a$  é a área por molécula no agregado, sendo a primeira apresentada para diferentes surfactantes na Tabela 4 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Nessa tabela também são apresentados valores da área por molécula blindada do contato com água pela cabeça do surfactante ( $a_o$ ) e a distância da superfície do agregado até o local em que o dipolo está localizado ( $\delta$ ).

Tabela 4 - Constantes moleculares para as cabeças dos surfactantes (NAGARAJAN, 1995).

Cabeça do surfactante	$a_p$ (nm <sup>2</sup> )	$a_o$ (nm <sup>2</sup> )	$\delta$ (nm)
Metil sulfóxido	0,39	0,21	-
Dimetil óxido de fosfina	0,48	0,21	-
Sulfato de sódio	0,17	0,17	0,545
Brometo de piridínio	0,34	0,21	0,22
Brometo de trimetilamônio	0,54	0,21	0,345

- **Energia livre de interações eletrostáticas entre as cabeças:**

Interações eletrostáticas entre as cabeças tornam-se relevantes quando os surfactantes presentes no meio são iônicos ou zwitteriônicos. Neste trabalho, a contribuição utilizada para a energia livre de micelização devido à interação iônica na solução foi a proposta por NAGARAJAN e RUCKENSTEIN (1991). Tal contribuição foi obtida através da resolução analítica da forma linearizada da equação de Poisson-Boltzmann.

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{ionic} = 2 \ln \left\{ \frac{s}{2} + \left(1 + \frac{s^2}{4}\right)^{1/2} \right\} - \frac{4}{s} \left\{ \left(1 + \frac{s^2}{4}\right)^{1/2} - 1 \right\} - \frac{4C}{\kappa s} \ln \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{s^2}{4}\right)^{1/2} \right\} \quad (3.25)$$

em que  $\kappa$  é o inverso do comprimento de Debye, definido por:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2n_0 e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon kT}}, \quad (3.26)$$

$n_0 = C_{tot} \cdot N_{av}$  é o número de íons e surfactantes na fase aquosa,  $C_{tot}$  é a soma da concentração molar de sal adicionado ao sistema com a concentração molar de surfactante iônico livre,  $e$  é a carga elementar,  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do meio e  $N_{av}$  é o número de Avogadro. As variáveis  $C$  e  $s$  da Equação (3.25) são os efeitos de curvatura, definidos por:

$$C = \frac{2}{R_s + \delta}, \quad \frac{2}{R_{eq} + \delta}, \quad \frac{1}{R_c + \delta} \quad (3.27)$$

na qual a primeira expressão é empregada para micelas esféricas, a segunda para micelas globulares e a terceira para cilíndricas.

$$s = \frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon \kappa a_{\delta, ion} kT} \quad (3.28)$$

A constante dielétrica do meio é obtida em função da temperatura ( $T$  em  $K$ ) por meio da expressão (expressa em  $C^2 J^{-1} m^{-1}$ ):

$$\varepsilon = -1,0677 + 306,4670 \cdot e^{-4,52 \times 10^{-3} \cdot T} \quad (3.29)$$

A área considerando um raio igual ao raio da micela acrescido de uma distância  $\delta$  de máxima aproximação do íon à cabeça do surfactante ( $a_{\delta, ion}$ ) é definida de forma diferente para quando o sistema abordado é composto por uma mistura de surfactantes iônicos, ou surfactante iônico junto com um não iônico. Para cada um desses casos, tem-se  $a_{\delta}$  detalhado a seguir.

- Mistura de dois surfactantes iônicos (A e B) com mesmo tipo de cabeça (catiônico + catiônico ou aniônico + aniônico):

$$\alpha_{g, ion} = \alpha_{gA} + \alpha_{gB} = 1 \quad a_{\delta, ion} = a_{\delta} \quad \delta = \alpha_{gA} \delta_A + \alpha_{gB} \delta_B \quad (3.30)$$

- Mistura de um surfactante iônico (A) com um surfactante não iônico ou zwitteriônico (B):

$$\alpha_{g, ion} = \alpha_{gA} \quad a_{\delta, ion} = \frac{a_{\delta}}{\alpha_{g, ion}} \quad \delta = \delta_A \quad (3.31)$$

- Mistura de dois surfactantes iônicos (A e B) com tipos de cabeça diferentes (catiônico + aniônico):

$$\alpha_{g, ion} = |\alpha_{gA} - \alpha_{gB}| \quad a_{\delta, ion} = \frac{a_{\delta}}{\alpha_{g, ion}} \quad \delta = \alpha_{gA} \delta_A + \alpha_{gB} \delta_B \quad (3.32)$$

- **Energia livre de mistura das caudas:**

Esta contribuição é considerada quando existe a presença de surfactante e cosurfactante e leva em consideração a entropia e a entalpia envolvida no processo de mistura das caudas no interior do núcleo do agregado micelar. Para isso é utilizado o modelo de Flory-Huggins.

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{mix} = \alpha_{gA} \ln \eta_A + \alpha_{gB} \ln \eta_B + \left[ \alpha_{gA} v_{sA} (\delta_A^H - \delta_{mix}^H)^2 + \alpha_{gB} v_{sB} (\delta_B^H - \delta_{mix}^H)^2 \right] / kT \quad (3.33)$$

em que  $\delta_{mix}^H = \eta_A \delta_A^H + \eta_B \delta_B^H$ ,  $\eta_A$  e  $\eta_B$  são as frações volumétricas dos surfactantes no núcleo da micela e  $\delta_i^H$  é o parâmetro de solubilidade de Hidelbrand das caudas dos surfactantes A e B. Os valores destes parâmetros podem ser estimados em unidades de *MPa* através da relação (HIDELBRAND *et al.*, 1970):

$$\delta^H = \frac{0,7 + 0,471 \cdot (n_c - 1)}{v_s} \quad \text{com } v_s \text{ em nm}^3 \quad (3.34)$$

### 3.1.2. Propriedades geométricas de micelas

As relações geométricas são definidas em função do número de surfactantes presentes no interior da micela. A consideração da inexistência de espaços vazios no interior da micela conduz a uma limitação física de seu tamanho. Assim, o raio máximo possível da micela é igual ao comprimento estendido da cauda do surfactante.

Tabela 5 - Relações geométricas para cada tipo de micela (NAGARAJAN e RUCKENSTEIN, 1991).

<b>Esféricas:</b>	
$V_g = \frac{4\pi R_s^3}{3} = gv_s$ $A_g = 4\pi R_s^2 = ga$	$A_{g\delta} = 4\pi (R_s + \delta)^2 = ga_\delta$ $P_f = \frac{V_g}{A_g R_s} = \frac{v_s}{aR_s} = \frac{1}{3}$
<b>Globulares:</b>	
$V_g = \frac{4\pi R_s^2 b}{3} = gv_s$ $A_g = 2\pi R_s^2 \left[ 1 + \frac{\arcsen(E)}{E(1-E^2)^{1/2}} \right] = ga$ $E = \left[ 1 - \left( \frac{R_s}{b} \right)^2 \right]^{1/2}$	$A_{g\delta} = 2\pi (R_s + \delta)^2 \left[ 1 + \frac{\arcsen(E_\delta)}{E_\delta(1-E_\delta^2)^{1/2}} \right] = ga_\delta$ $E_\delta = \left[ 1 - \left( \frac{R_s + \delta}{b + \delta} \right)^2 \right]^{1/2}$ $P_f = \frac{V_g}{A_g R_s} = \frac{v_s}{aR_s}$ $R_{eq} = \left( \frac{3V_g}{4\pi} \right)^{1/3}$
<b>Esferocilíndricas:</b>	
<p>Parte cilíndrica:</p> $V_g = \pi R_c^2 L_c = gv_s$ $A_g = 2\pi R_c L_c = ga$ $A_{g\delta} = 2\pi (R_c + \delta) = ga_\delta$ $P_f = \frac{V_g}{A_g R_c} = \frac{v_s}{aR_c} = \frac{1}{2}$	<p>Parte esférica:</p> $H = R_s \left[ 1 - \left\{ 1 - (R_c/R_s)^2 \right\}^{1/2} \right]$ $V_g = \left[ \frac{8\pi R_s^3}{3} - \frac{2\pi}{3} H^2 (3R_s - H) \right] = gv_s$ $A_g = \left[ 8\pi R_s^2 - 4\pi R_s H \right] = ga$ $A_{g\delta} = \left[ 8\pi (R_s + \delta)^2 - 4\pi (R_s + \delta)(H + \delta) \right] = ga_\delta$ $P_f = \frac{V_g}{A_g R_s}$

Em que  $V_g$  é o volume da micela,  $A_g$  é a área da micela,  $A_{g\delta}$  é a área da micela a uma distância  $\delta$  da superfície da micela,  $P_f$  é o fator de empacotamento e  $R$  é o raio da micela. As variáveis  $E$ ,  $E_\delta$ ,  $b$  e  $H$  são parâmetros geométricos. O volume da cauda do surfactante ( $v_s$ ) é obtido a partir das expressões (NAGARAJAN e RUCKSTEIN, 1991):

$$v_s = v_{CH_3} + (n_c - 1) \cdot v_{CH_2} \quad (3.35)$$

$$\begin{aligned} v_{CH_3} &= 0,0546 + 1,24 \times 10^{-4} \cdot (T - 298) \quad \text{em nm}^3 \\ v_{CH_2} &= 0,0269 + 1,46 \times 10^{-5} \cdot (T - 298) \quad \text{em nm}^3 \end{aligned} \quad (3.36)$$

em que  $n_c$  é o número de carbonos da cauda e T (K) é a temperatura.

O comprimento da cauda do surfactante estendida ( $l_s$ ) é obtido através da consideração de que o segmento  $CH_3$  possui um comprimento igual a 0,2765 nm e o segmento  $CH_2$  um comprimento igual a 0,1265 nm.

Quando a geometria esferocilíndrica é considerada, existem algumas particularidades em seu tratamento que são apresentadas no próximo item.

- **Geometria esferocilíndrica:**

O equacionamento e relações geométricas utilizadas para micelas esferocilíndricas (conforme apresentados na Tabela 5) são feitos de tal forma que é possível, dependendo das condições do meio, chegar a uma micela esférica. Para isso, é necessário que o comprimento da parte cilíndrica da micela ( $L_c$ ) correspondente ao mínimo de energia livre de Gibbs, seja igual a zero, e/ou o número de moléculas de surfactantes na parte cilíndrica ( $g_{cil}$ ) seja igual a zero.

A energia livre de micelização para micelas esferocilíndricas é definida pela soma de duas contribuições. Uma função da diferença de energia entre uma molécula de surfactante livre e uma molécula de surfactante na parte cilíndrica da micela e outra função da diferença entre uma molécula de surfactante livre e uma nas extremidades esféricas da micela.

$$g \cdot \left( \frac{\Delta\mu_g^0}{kT} \right) = g_{cil} \cdot \left( \frac{\Delta\mu_{g_{cil}}^0}{kT} \right) + g_{esf} \cdot \left( \frac{\Delta\mu_{g_{esf}}^0}{kT} \right) \quad (3.37)$$

em que  $g_{cil}$  é o número de moléculas de surfactantes na parte cilíndrica e  $g_{esf}$  é o número de moléculas de surfactantes nas extremidades esféricas das micelas esferocilíndricas.

Dessa forma, é necessário o cálculo de todas as contribuições de energia livre com as informações geométricas da parte cilíndrica da micela e, novamente, com as informações geométricas das pontas esféricas.

### **3.2. Métodos de otimização**

A busca pelo mínimo da energia livre de Gibbs foi realizada por um procedimento híbrido de otimização. Nesse é feita inicialmente uma busca pelo mínimo global através do algoritmo enxame de partículas (PSO) e o valor das variáveis de otimização encontradas são inseridas como estimativa inicial para o método determinístico de programação quadrática sequencial (SQP). Para os casos em que são realizadas diferentes simulações para o mesmo surfactante a diferentes concentrações, após a primeira simulação, a estimativa inicial para o método determinístico passa a ser o resultado obtido da simulação anterior, com uma concentração mais baixa de surfactantes. Ambos os métodos de otimização utilizados são brevemente discutidos nos itens seguintes.

#### **3.2.1. Método enxame de partículas (PSO)**

O método de enxame de partículas (PSO da sigla em inglês *Particle Swarm Optimization*) é um método de otimização não determinístico, o qual tem seu mecanismo de busca influenciado pela forma em que grupos de animais, por exemplo, abelhas e peixes, se movimentam em busca de alimento. Tem sua origem tanto na vida artificial (A-life), quanto em algoritmos genéticos e programação evolucionária. A metodologia conforme proposta por seus autores requer unicamente operadores matemáticos simples e não é computacionalmente custosa, tanto em relação ao tempo de processamento quanto à necessidade de memória (KENNEDY e EBERHART, 1995). Nesse método a função objetivo é avaliada para cada partícula e o menor valor é

armazenado. É feita uma troca de informações entre essas partículas afim de "decidir" a melhor direção a ser seguida pelo grupo (PRATA *et al.*, 2009).

### 3.2.2. Método Programação Quadrática Sequencial (SQP)

O método de programação quadrática sequencial é amplamente utilizado na solução numérica de problemas de otimização não lineares e sujeitos a restrições. Assim, o tipo de problema em que, em geral, esta metodologia é aplicada é expresso na forma:

$$\begin{aligned} &\text{minimizar } f(x) \\ &\text{em } x \in \mathbb{R}^n \\ &\text{sujeito a } h(x) = 0 \\ &\quad \quad \quad g(x) \leq 0, \end{aligned}$$

em que  $f(x)$  é a função objetivo,  $h(x)$  e  $g(x)$  são as restrições de igualdade e desigualdade, respectivamente (BOGGS e TOLLE, 1995). Este tipo de método é bastante sensível à estimativa inicial dos parâmetros, o que justifica o emprego preliminar de um método não determinístico para o estabelecimento das estimativas iniciais.

### 3.3. Solução Numérica

Os sistemas foram simulados com temperaturas e pressões especificadas, além da especificação do número de moléculas de água, de surfactante A e de surfactante B adicionadas ao sistema. A minimização da energia livre de Gibbs foi realizada através do método Enxame de Partículas (PSO) para obtenção da primeira estimativa das variáveis de otimização a ser informada ao método determinístico de programação quadrática sequencial (SQP). As variáveis de otimização dependem do problema abordado e serão discutidas nos próximos tópicos. Todas as simulações foram realizadas no software comercial *Matlab*® versão R2008a. Os parâmetros utilizados nas simulações são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Constantes utilizadas nas simulações, em que  $e$  é a carga elementar,  $N_A$  é o número de Avogadro,  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo e  $k_B$  a constante de Boltzmann.

$e = 1,602 \times 10^{-9} \text{ C}$	$\epsilon_0 = 8,8543 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$
$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$k = 1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Conforme apresentado no Capítulo 3, a energia livre de Gibbs pode ser simplificada através da consideração do máximo termo, ou ser obtida em sua forma completa considerando a distribuição de tamanhos. Para cada um desses dois casos são definidas diferentes variáveis de otimização. Além disso, inicialmente é feita a análise comparativa desses dois métodos utilizando a consideração de que é possível que sejam formadas somente micelas esféricas ou globulares. Nos próximos itens são detalhadas as escolhas das variáveis de otimização assim como detalhes do procedimento.

- ***Método do máximo termo:***

Para soluções compostas por um único surfactante e com formação de micelas globulares e esféricas, são definidas como variáveis de otimização o número de micelas formadas ( $N_g$ ) e o número de moléculas de surfactantes na micela ( $g$ ). Já para soluções em que existe a presença de surfactante (A) e cosurfactante (B), é necessária a definição uma nova variável de otimização: a fração molar de surfactante A no núcleo do agregado ( $\alpha_{gA}$ ). Se  $\alpha_{gA}$  é igual a 1, a micela é formada somente pelo surfactante A, e se igual a 0, somente pelo cosurfactante B.

Neste procedimento, o valor mínimo de energia livre é calculado considerando inicialmente que a micela formada é esférica, a seguir, determina-se novamente o mínimo da energia livre considerando a micela como globular. Após a comparação dos dois valores obtidos, descarta-se o maior dos valores e seleciona-se a morfologia de menor valor do mínimo de energia livre de Gibbs como a mais estável.

- ***Distribuição de tamanhos de micelas formadas:***

Inicialmente, foram realizadas algumas simulações para verificar a tendência natural da distribuição de tamanhos das micelas formadas para os surfactantes estudados. Dessa forma, a estratégia de otimização utilizada para esse estudo consistiu

em definir como variáveis de otimização o número de micelas formadas ( $N_g$ ) para cada número de moléculas de surfactante na micela ( $g$ ) que está definido dentro de uma determinada faixa, ou seja, os parâmetros obtidos para o mínimo de energia livre de Gibbs são um vetor  $N_g(g)$  em que são  $g$  os números inteiros entre 2 e um valor máximo. Nessa análise foram consideradas que as geometrias possíveis para as micelas formadas eram as geometrias esféricas e globulares. Após a verificação de que é possível aproximar as distribuições de tamanho como uma função Gaussiana, foram definidas como variáveis de otimização o número total de micelas formadas ( $N_{g,tot}$ ), a média da distribuição e o desvio padrão.

- **Geometria esferocilíndrica:**

Para estudo da abordagem proposta para a transição entre as geometrias esférica e esferocilíndrica, foi analisado o modelo utilizando a consideração de máximo termo. Com essa consideração, foram utilizadas como variáveis de otimização o número de agregados formados ( $N_g$ ), o número de moléculas de surfactantes na parte cilíndrica da micela ( $g_{cil}$ ), o comprimento da parte cilíndrica ( $L_c$ ) e o raio das extremidades esféricas ( $R_s$ ). O número de moléculas de surfactantes presentes nas extremidades esféricas ( $g_{esf}$ ) é determinado pela seguinte expressão, originária das relações geométricas para esta estrutura apresentadas na Tabela 5.

$$g_{esf} = \frac{1}{v_s} \cdot \left[ \frac{8\pi}{3} \cdot R_s^3 - \frac{2\pi}{3} \cdot H^2 \cdot (3R_s - H) \right] \quad (3.38)$$

Para reduzir a região de busca na otimização, foram definidos limites para as variáveis de otimização. O raio das extremidades esféricas ( $R_s$ ) da micela esferocilíndrica assumiu um valor máximo igual ao comprimento estendido da cauda do surfactante, para garantir que não haja espaços vazios dentro da micela. Além disso, este raio deve ser maior ou igual ao raio da parte cilíndrica  $R_c$ , para que a quantidade de surfactante presente nas extremidades esféricas da micela seja positiva.

### 3.3.1. Concentração micelar crítica (CMC):

Experimentalmente, a concentração micelar crítica (CMC) é definida como a concentração em que uma mudança brusca de uma propriedade do sistema é observada. Para obter a CMC no modelo proposto, foram realizadas diferentes simulações de um sistema contendo uma quantidade fixa de água e uma quantidade crescente de surfactante adicionada. Isso permite relacionar graficamente o número total de moléculas de surfactante adicionado ( $N_{SA}$ ), com o número de moléculas de surfactante livre no sistema, ( $N_{IA}$ ). Conforme apresentado na Figura 3, a CMC fica definida como a concentração de surfactante adicionado que se encontra na inflexão da curva obtida. Para determinar este valor, utiliza-se uma função de regularização que relaciona  $N_{IA}$  como função de  $N_{SA}$ , conforme:

$$N_{IA}(N_{SA}) = a \cdot N_{SA} + b - c \cdot (N_{SA} - N_{SA}^*) \cdot \left[ 1 + \frac{(N_{SA} - N_{SA}^*)}{\sqrt{(N_{SA} - N_{SA}^*)^2 + \xi^2}} \right] \quad (3.39)$$

em que  $N_{SA}^*$ , determinado por regressão não linear, corresponde ao número de moléculas de surfactante adicionado correspondente à concentração micelar crítica (CMC) do surfactante nas condições de  $T$  e  $P$ ,  $\xi$  é um parâmetro de regularização arbitrário, convenientemente selecionado ( $\xi \ll 1$ ) e  $a$ ,  $b$  e  $c$  são parâmetros ajustados juntamente com  $N_{SA}^*$ .

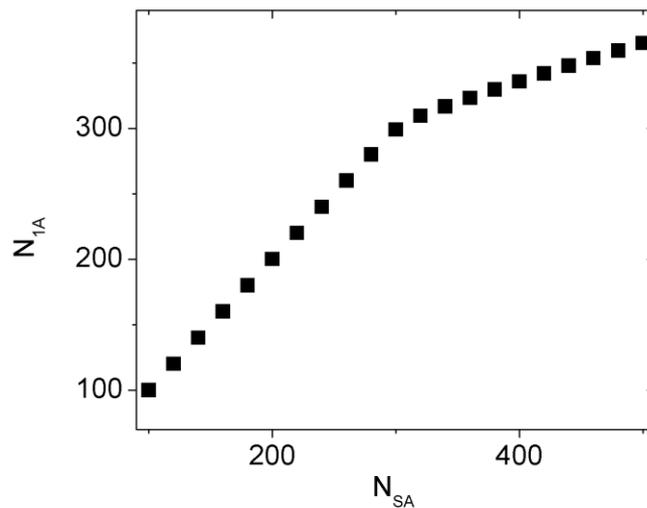


Figura 3 - Determinação da CMC. Cada ponto representa um processo de otimização de energia de Gibbs e, assim, encontra-se o número de moléculas de surfactante livre ( $N_{IA}$ ) para cada número de moléculas de surfactante total ( $N_{SA}$ ) especificado (em que foram fixadas as variáveis  $T$ ,  $P$  e  $N_w$ ). A CMC é encontrada por meio de estimação não linear usando a função de regularização Equação 3.39.

### 3.3.2. Pseudocódigos

Para auxiliar na compreensão dos procedimentos computacionais realizados são apresentados nos itens seguintes pseudocódigos que incluem todos os passos para a obtenção dos resultados apresentados nesta dissertação.

- ***Máximo termo e apenas um tipo de surfactante - obtenção da concentração micelar crítica***

1-) Dados de entrada: (i) quantidade de água; (ii) quantidade, tipo e propriedades físico-químicas do surfactante empregado na solução; (iii) temperatura da solução;

2-) Minimização da Energia Livre de Gibbs:

2-1) Cálculo da Energia Livre de Gibbs:

2-1-i) Cálculo das frações molares da água, do surfactante livre e das micelas (Equação 3-7);

2-1-ii) Cálculo da energia livre de micelização considerando micelas esféricas(Equação 3-12) ;

2-1-iii) Cálculo da energia livre de micelização considerando micelas globulares(Equação 3-12) ;

2-1-iv) Cálculo da Energia Livre de Gibbs considerando micelas esféricas (Equação 3-10);

2-1-v) Cálculo da Energia Livre de Gibbs considerando micelas globulares (Equação 3-10);

2-1-v) Comparação entre os valores da Energia Livre de Gibbs para as duas geometrias e aquela que o valor for menor será assumida como a Energia Livre de Gibbs da solução.

2-2) Minimização da Energia Livre de Gibbs - por um método híbrido de otimização (PSO seguido do SQP) - utilizando como variáveis de otimização o número de micelas formadas e o número de moléculas de surfactante na micela. Resultando no número, tamanho e morfologia das micelas formadas. Além do número de moléculas de surfactante livres na solução.

3-) Incrementa-se a quantidade de surfactante empregado na solução até ser atingido o valor final pré-selecionado. Retorna-se à etapa 1 com a nova quantidade de surfactante empregado. A partir desse ponto, na etapa 2-2 é utilizada como estimativa inicial das variáveis de otimização para o método SQP o valor ótimo obtido para a quantidade de surfactante anterior.

4-) Atingida a quantidade final de surfactante na solução relaciona-se o número de surfactante livre com a quantidade de surfactante empregado. Cálculo dos parâmetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $N_{SA}^*$  da expressão da Equação 3-39 através do ajuste da curva obtida ao final da Etapa 3 (número de moléculas de surfactante livres VS número total de moléculas de surfactante adicionadas).

### ***Distribuição de tamanho de micelas e apenas um tipo de surfactante***

1-) Dados de entrada: (i) quantidade de água; (ii) quantidade, tipo e propriedades físico-químicas do surfactante empregado na solução; (iii) temperatura da solução; (iv) faixa de variação do número de surfactantes no interior da micela.

2-) Minimização da Energia Livre de Gibbs:

2-1) Cálculo da Energia Livre de Gibbs:

2-1-i) Cálculo do número de micelas formadas para cada número de moléculas de surfactante na faixa definida considerando uma função Gaussiana;

2-1-ii) Cálculo das frações molares da água, do surfactante livre e das micelas (Equação 3-7);

2-1-iii) Cálculo da energia livre de micelização considerando micelas esféricas para cada tamanho de micela(Equação 3-12) ;

2-1-iv) Cálculo da energia livre de micelização considerando micelas globulares para cada tamanho de micela( (Equação 3-12) ;

2-1-v) Cálculo da Energia Livre de Gibbs considerando micelas esféricas (Equação 3-10);

2-1-vi) Cálculo da Energia Livre de Gibbs considerando micelas globulares (Equação 3-10);

2-1-vii) Comparação entre os valores da Energia Livre de Gibbs para as duas geometrias e aquela que o valor for menor será assumida como a Energia Livre de Gibbs da solução.

2-2) Minimização da Energia Livre de Gibbs - por um método híbrido de otimização (PSO seguido do SQP) - utilizando como variáveis de otimização o número máximo de micelas formadas, a média e o desvio padrão da função Gaussiana. Resultando no número, distribuição de tamanho e morfologia das micelas formadas. Além do número de moléculas de surfactante livres na solução.

3-) Incrementa-se a quantidade de surfactante empregada na solução até ser atingido o valor final pré-selecionado. Retorna-se à etapa 1 com a nova quantidade de surfactante empregado. A partir desse ponto, na etapa 2-2 é utilizada como estimativa inicial das variáveis de otimização para o método SQP o valor ótimo obtido para a quantidade de surfactante anterior.

4-) Atingida a quantidade final de surfactante na solução relaciona-se o número de surfactante livre com a quantidade de surfactante empregado. Cálculo dos parâmetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $N_{SA}^*$  da expressão da Equação 3-39 através do ajuste da curva obtida ao final da Etapa 3 (número de moléculas de surfactante livres VS número total de moléculas de surfactante adicionadas).

### ***Máximo termo e uma mistura de dois tipos de surfactante***

1-) Dados de entrada: (i) quantidade de água; (ii) quantidade, tipo e propriedades físico-químicas dos dois surfactantes empregados na solução; (iii) temperatura da solução; (iv) faixa de variação do número de surfactantes no interior da micela.

2-) Minimização da Energia Livre de Gibbs:

2-1) Cálculo da Energia Livre de Gibbs:

2-1-i) Cálculo das frações molares da água, do surfactante livre e das micelas (Equação 3-7);

2-1-ii) Cálculo da energia livre de micelização considerando micelas esféricas(Equação 3-12) ;

2-1-iii) Cálculo da energia livre de micelização considerando micelas globulares(Equação 3-12) ;

2-1-iv) Cálculo da Energia Livre de Gibbs considerando micelas esféricas (Equação 3-10);

2-1-v) Cálculo da Energia Livre de Gibbs considerando micelas globulares (Equação 3-10);

2-1-vi) Comparação entre os valores da Energia Livre de Gibbs para as duas geometrias e aquela que o valor for menor será assumida como a Energia Livre de Gibbs da solução.

2-2) Minimização da Energia Livre de Gibbs - por um método híbrido de otimização (PSO seguido do SQP) - utilizando como variáveis de otimização o número de micelas formadas, o número total de moléculas de surfactante dentro da micela e a fração de um dos surfactantes no interior da micela. Resultando no número, tamanho, morfologia e composição das micelas formadas. Além do número de moléculas de surfactante livres na solução.

3-) Incrementa-se a quantidade de surfactante empregado na solução até ser atingido o valor final pré-selecionado. Retorna-se à etapa 1 com a nova quantidade de surfactante empregado. A partir desse ponto, na etapa 2-2 é utilizada como estimativa inicial das variáveis de otimização para o método SQP o valor ótimo obtido para a quantidade de surfactante anterior.

4-) Atingida a quantidade final de surfactante na solução relaciona-se o número de surfactante livre com a quantidade de surfactante empregado. Cálculo dos parâmetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $N_{SA}^*$  da expressão da Equação 3-39 através do ajuste da curva obtida ao final da Etapa 3 (número de moléculas de surfactante livres VS número total de moléculas de surfactante adicionadas).

### ***Distribuição de tamanho e mistura de surfactantes***

1-) Dados de entrada: (i) quantidade de água; (ii) quantidade, tipo e propriedades físico-químicas dos dois surfactantes empregados na solução; (iii) temperatura da solução; (iv) faixa de variação do número de surfactantes no interior da micela.

2-) Minimização da Energia Livre de Gibbs:

2-1) Cálculo da Energia Livre de Gibbs:

2-1-i) Cálculo do número de micelas formadas para cada número de moléculas de surfactante na faixa definida considerando uma função Gaussiana;

2-1-ii) Cálculo das frações molares da água, do surfactante livre e das micelas (Equação 3-7);

2-1-iii) Cálculo da energia livre de micelização considerando micelas esféricas para cada tamanho de micela(Equação 3-12) ;

2-1-iv) Cálculo da energia livre de micelização considerando micelas globulares para cada tamanho de micela( Equação 3-12) ;

2-1-v) Cálculo da Energia Livre de Gibbs considerando micelas esféricas (Equação 3-10);

2-1-vi) Cálculo da Energia Livre de Gibbs considerando micelas globulares (Equação 3-10);

2-1-vii) Comparação entre os valores da Energia Livre de Gibbs para as duas geometrias e aquela que o valor for menor será assumida como a Energia Livre de Gibbs da solução.

2-2) Minimização da Energia Livre de Gibbs - por um método híbrido de otimização (PSO seguido do SQP) - utilizando como variáveis de otimização o número máximo de micelas formadas, a composição do interior da micela, a média e o desvio padrão da função Gaussiana. Resultando no número, distribuição de tamanho e morfologia das micelas formadas. Além do número de moléculas de surfactante livres na solução.

3-) Incrementa-se a quantidade de surfactante empregada na solução até ser atingido o valor final pré-selecionado. Retorna-se à Etapa 1 com a nova quantidade de surfactante empregado. A partir desse ponto, na etapa 2-2 é utilizada como estimativa inicial das variáveis de otimização para o método SQP o valor ótimo obtido para a quantidade de surfactante anterior.

4-) Atingida a quantidade final de surfactante na solução relaciona-se o número de surfactante livre com a quantidade de surfactante empregado. Cálculo dos parâmetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $N_{SA}^*$  da expressão da Equação 3-39 através do ajuste da curva obtida ao final da

Etapa 3 (número de moléculas de surfactante livres VS número total de moléculas de surfactante adicionadas).

### ***Máximo termo e transição de geometria esferocilíndrica***

1-) Dados de entrada: (i) quantidade de água; (ii) quantidade, tipo e propriedades físico-químicas do surfactante empregado na solução; (iii) temperatura da solução;

2-) Minimização da Energia Livre de Gibbs:

2-1) Cálculo da Energia Livre de Gibbs:

2-1-ii) Cálculo das frações molares da água, do surfactante livre e das micelas (Equação 3-7);

2-1-iii) Cálculo da energia livre de micelização (Equação 3-12) ;

2-1-iv) Cálculo da Energia Livre de Gibbs (Equação 3-10).

2-2) Minimização da Energia Livre de Gibbs - por um método híbrido de otimização (PSO seguido do SQP) - utilizando como variáveis de otimização o número de micelas formadas, o número de moléculas de surfactante na parte cilíndrica da micela, comprimento da parte cilíndrica e raio das pontas esféricas da micela. Resultando no número, tamanho, morfologia e composição das micelas formadas. Além do número de moléculas de surfactante livres na solução.

# Capítulo 4: Resultados e Discussões

## 4.1 Sistemas com único surfactante

Nesta seção a concentração micelar crítica de surfactantes iônicos e não iônicos é obtida usando a abordagem tradicional do máximo termo e usando a metodologia de distribuição de tamanhos de micelas proposta neste trabalho. Os valores de concentração micelar crítica (CMC) calculados por ambos os modelos são comparados a dados experimentais reportados na literatura. Deve-se salientar que, nesta dissertação, os valores obtidos das concentrações micelares críticas fundamentam-se exclusivamente em propriedades físico-químicas inerentes aos componentes das soluções, e não resultam de ajustes de dados experimentais. Os dados experimentais reportados na literatura são utilizados apenas para validar os valores obtidos e para verificar a capacidade preditiva dos modelos e dos procedimentos desenvolvidos.

Para exemplificar o cálculo da concentração micelar crítica para um dos surfactantes estudados, apresenta-se, para o tridecil brometo de piridínio, a curva da variação da quantidade de surfactante livre ( $N_{1A}$ ) com a quantidade de surfactante adicionado ( $N_{SA}$ ). A linha contínua da Figura 4 representa o ajuste realizado através da função de regularização (Equação 3.39). Para esse caso, os parâmetros obtidos da função de regularização foram  $a = 0,997$ ,  $b = 0,362$ ,  $c = 0,346$ ,  $N_{SA}^* = 306,87$ . Sabendo a quantidade de água considerada no sistema, é possível, então, calcular a concentração micelar crítica a partir da quantidade crítica de surfactante adicionado  $N_{SA}^*$ .

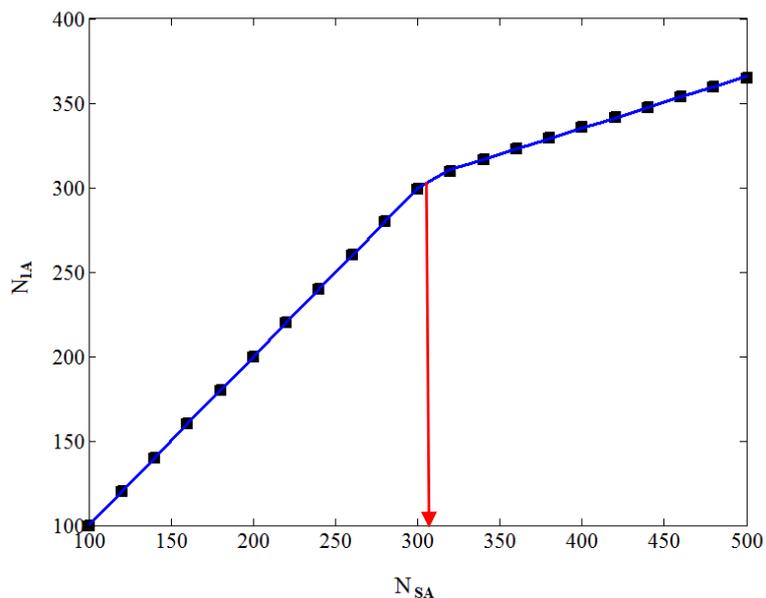


Figura 4 - Determinação da concentração micelar crítica para o tridecil brometo de piridínio.  $N_{1A}$  é o número de moléculas de surfactante livre e  $N_{SA}$  o número de moléculas de surfactantes adicionados à solução. Os pontos representam cada simulação realizada e a curva contínua representa o ajuste realizado através da função de regularização. Foram especificadas  $T = 30^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$  e  $N_w = 3400000$ .

Seguindo o mesmo procedimento, foram calculadas as concentrações micelares críticas para outros dezenove surfactantes, apresentadas na Figura 5.

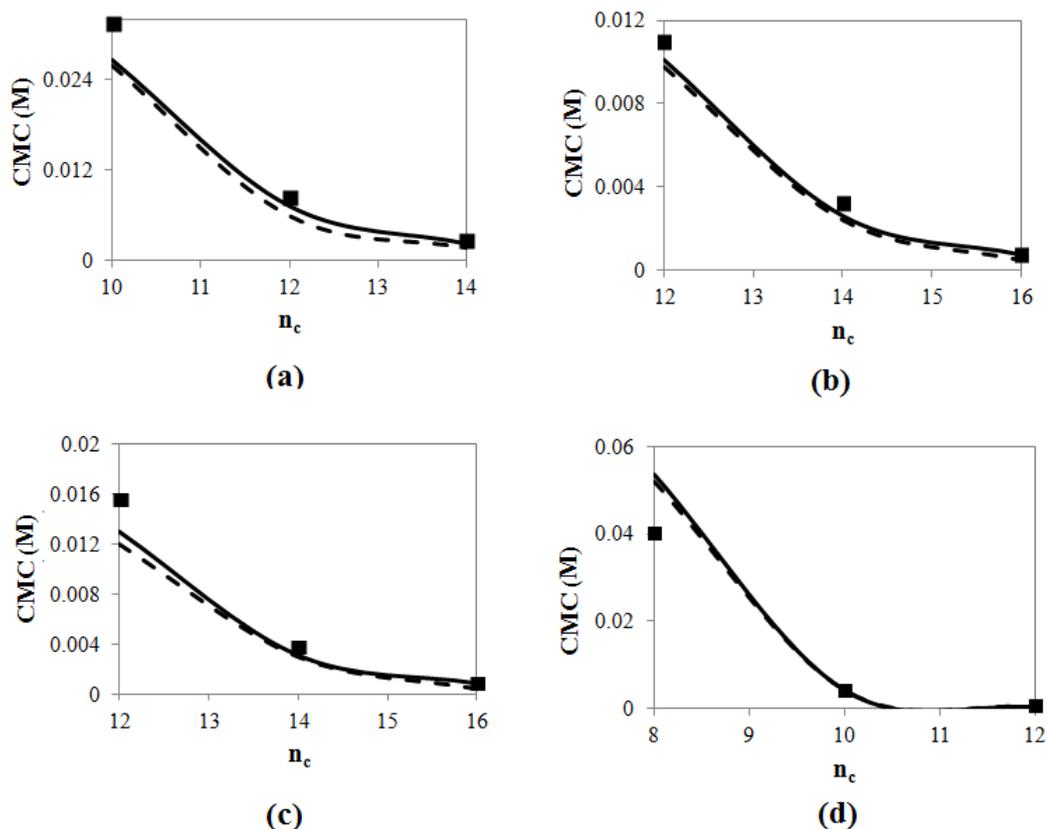


Figura 5 - Concentração micelar crítica (CMC) utilizando o método do máximo termo (linha contínua), e a metodologia com distribuição de tamanhos de micelas (linha tracejada), sendo os quadrados os dados experimentais (Fonte: KHAN e SHAH, 2008; NEVES *et al.*, 2007; EVANS, 1956; ZHAO *et al.*, 2012 e VELÁZQUEZ e LOPEZ-DÍAS, 2007) (a)  $n_c$ -alquil sulfato de sódio, (b)  $n_c$ -alquil brometo de piridínio, (c)  $n_c$ -alquil brometo de trimetil amônio, (d)  $n_c$ -alquil dimetil óxido de fosfina. Foram especificadas  $T = 25^\circ\text{C}$  para (a), (c) e (d) e  $T = 30^\circ\text{C}$  para (b),  $P = 1 \text{ atm}$  e  $N_w = 3400000$ .

A linha contínua da Figura 5 representa a predição de concentração micelar crítica através do método do máximo termo e a linha tracejada a partir do método da distribuição de tamanho de micelas. Observa-se que ambos os modelos apresentam boa adequação dos valores preditos de CMC em relação aos dados experimentais. Esse resultado ajuda a validar o modelo proposto para distribuição de tamanhos de micelas pois é esperado que o método do máximo termo em condições de concentrações próximas à concentração micelar crítica seja representativo das distribuições de tamanho de micelas. Isso é justificado pelo fato de que, nas proximidades da

concentração micelar crítica, os agregados formados tendem a ser menores e com baixa dispersão de tamanhos.

Outra informação que pode ser obtida dos modelos e cálculos realizados é o tamanho de cada micela formada. A Figura 6 apresenta para os mesmo surfactantes analisados na figura anterior, o número médio de surfactantes presentes no interior das micelas formadas. Essa característica não é uma informação de fácil comprovação experimental. Na literatura, é possível encontrar, para alguns surfactantes, informações sobre massa molecular das micelas formadas. Como exemplo de um dos surfactantes aqui estudados, tem-se que a massa molecular esperada para micelas de dodecil sulfato de sódio (SDS) a 25°C é de 18000 Da. Com o número de surfactantes predito pelo modelo aqui apresentado, o peso molecular médio da micela de SDS nas proximidades da concentração micelar crítica é igual a 17014 Da. Já para o tetradecil brometo de piridínio, tem-se que o número de moléculas de surfactante na micela ( $g$ ) obtido experimentalmente é igual a 122 nas proximidades da concentração micelar crítica e o valor médio predito pelo modelo foi igual a 106 (HALDAR *et al.*, 2004). Para ambos os casos o modelo considerando a distribuição de tamanho apresentou uma boa predição destas propriedades.

A partir dos modelos utilizados também é obtida a informação sobre o raio médio das micelas formadas. Da mesma forma que para os casos apresentados anteriormente, foram simuladas somente condições em que ocorrem micelas de menor tamanho, esféricas ou globulares, nas proximidades da concentração micelar crítica. Na Tabela 7 estão apresentados valores do raio da micela formada para diferentes surfactantes.

Tabela 7 - Raio equivalente médio de micelas em condições próximas à concentração micelar crítica.

<b>Surfactante</b>	<b>Raio médio da micela (nm) Máximo termo</b>	<b>Raio médio da micela (nm) Dist. tamanho</b>
Decil dimetil óxido de fosfina	1,549	1,534
Dodecil sulfato de sódio	1,767	1,683
Tetradecil brometo de trimetil amônio	1,438	1,376
Hexadecil brometo de piridínio	1,913	1,872

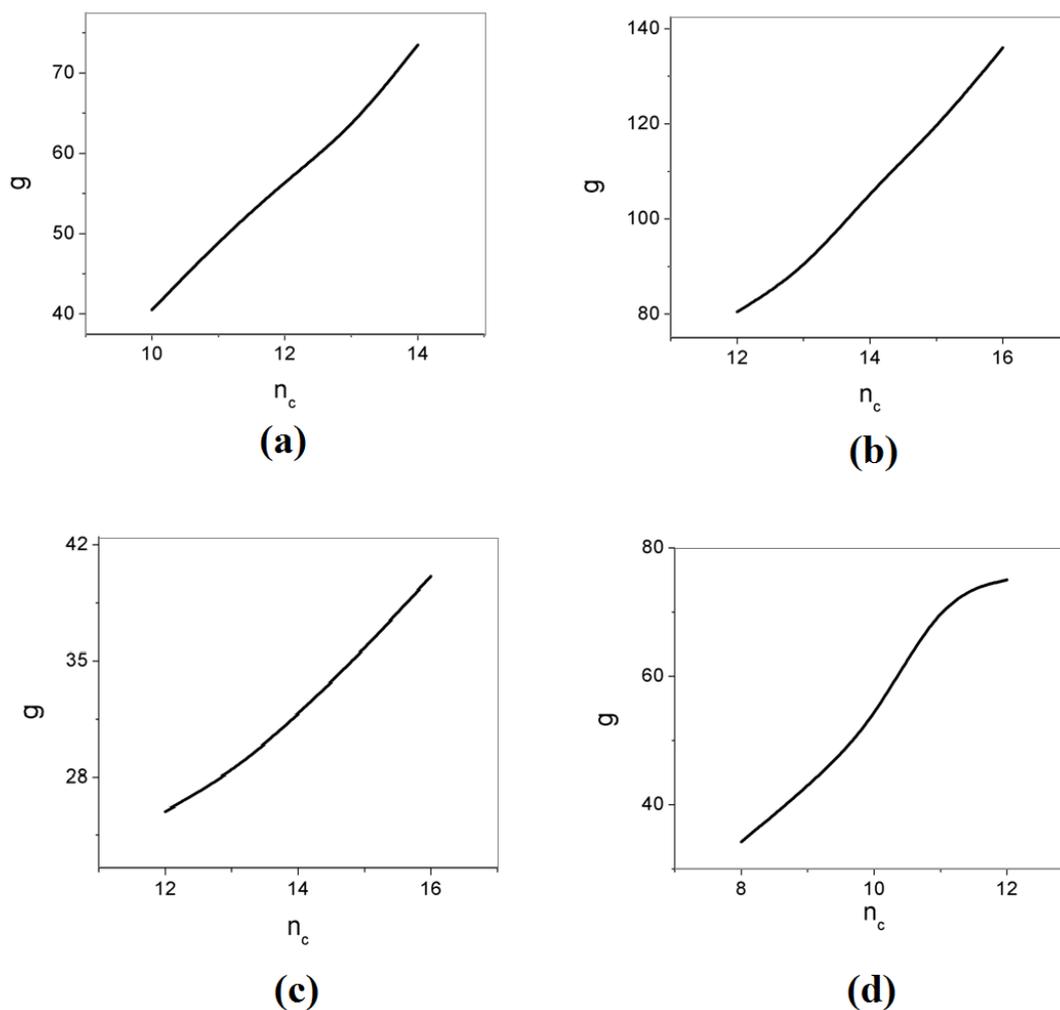


Figura 6 - Número médio de moléculas de surfactantes nas micelas formadas ( $g$ ) em função do número de carbonos na cauda ( $n_c$ ) nas proximidades da concentração micelar crítica (CMC). (a)  $n_c$ -alquil sulfato de sódio, (b)  $n_c$ -alquil brometo de piridínio, (c)  $n_c$ -alquil brometo de trimetil amônio, (d)  $n_c$ -alquil dimetil óxido de fosfina. Foram utilizadas as mesmas condições que para a Figura 5.

#### 4.2. Misturas de surfactantes

Utilizando a metodologia apresentada no Item 3.3 desta dissertação, realizou-se o cálculo da concentração micelar crítica para uma mistura de dois surfactantes não iônicos, decil dimetil óxido de fosfina ( $C_{10}PO$ ) e decil metil sulfóxido ( $C_{10}SO$ ). Nesta etapa considerou-se a abordagem com inclusão da distribuição de tamanhos de micelas e as geometrias possíveis consideradas foram esféricas e globulares. Foram realizadas

simulações com diferentes proporções de cada um destes surfactantes e a comparação da CMC obtida com valores experimentais é apresentada na Figura 7. Os dados experimentais foram obtidos do trabalho realizado por HOLLAND e RUBINGH (1983). Como é possível observar, o modelo apresenta boa concordância com o comportamento experimental da concentração micelar crítica em função da fração molar de decil dimetil óxido de fosfina ( $C_{10}PO$ ) presente na mistura.

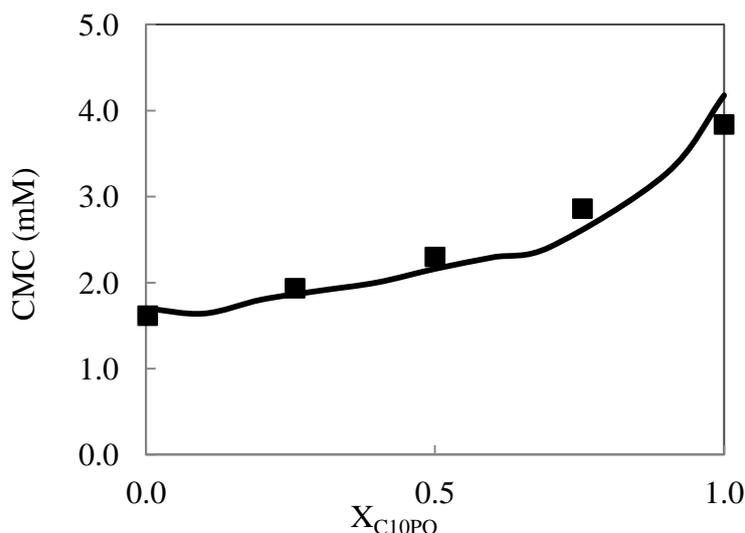


Figura 7 - Concentração micelar crítica (CMC) para misturas de decil dimetil óxido de fosfina ( $C_{10}PO$ ) e decil metil sulfóxido ( $C_{10}SO$ ) em função da fração molar de  $C_{10}PO$  ( $X_{C_{10}PO}$ ). A linha contínua representa o modelo e os quadrados, dados experimentais (HOLLAND e RUBINGH, 1983). Foram especificadas  $T = 25^{\circ}C$ ,  $P = 1 \text{ atm}$  e  $N_w = 3400000$ .

Apresentando um caso específico para esta mistura em que se tem 55% de decil dimetil óxido de fosfina, podemos observar que o modelo prevê a ocorrência de uma segunda concentração micelar crítica, conforme ilustrado na Figura 8. Para sistemas com essa característica, é necessário estender a função de regularização (Eq. 3.39) para casos em que há duas inflexões na curva  $N_{1A}$  versus  $N_{SA}$ . Detalhes da extensão dessa abordagem são apresentados no Anexo 1.

Assim, a primeira concentração micelar crítica foi estimada como sendo 2,27 mM e a segunda como 4,42 mM.

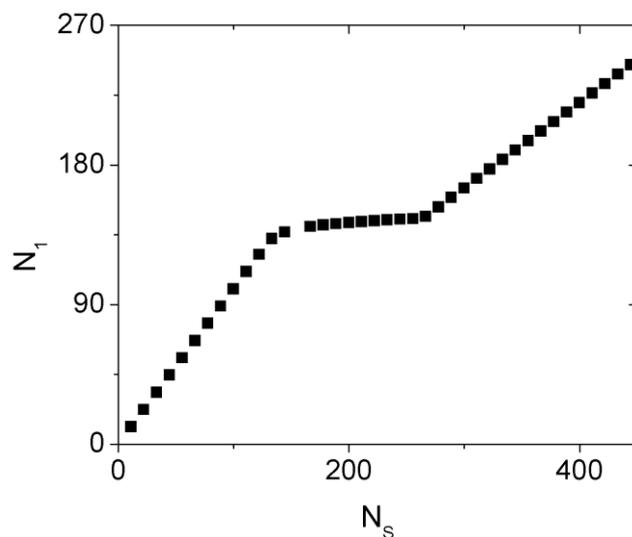


Figura 8 - Verificação da presença de uma segunda concentração micelar crítica para a mistura 55% de decil dimetil óxido de fosfina ( $C_{10}PO$ ) e 45% decil metil sulfóxido ( $C_{10}SO$ ).  $N_1$  é o número de moléculas de surfactante livres e  $N_s$  é o número de moléculas de surfactante adicionadas na solução. Cada quadrado representa um sistema com diferente quantidade de surfactante inicialmente adicionada, com quantidade de água ( $N_w$ ), temperatura ( $T$ ) e pressão ( $P$ ) mantidas constantes. Foram especificadas  $T = 25^\circ C$ ,  $P = 1 \text{ atm}$  e  $N_w = 3400000$ .

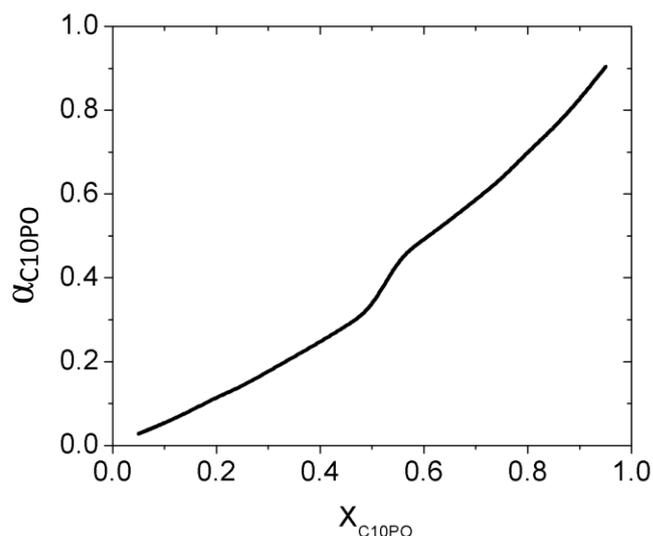


Figura 9 - Fração molar de decil dimetil óxido de fosfina ( $\alpha_{C_{10}PO}$ ) na micela próxima à concentração micelar crítica em função da fração molar de  $C_{10}PO$  adicionado na mistura ( $X_{C_{10}PO}$ ). Foram especificadas  $T = 25^{\circ}C$ ,  $P = 1 \text{ atm}$  e  $N_w = 3400000$ .

Outra informação obtida através dos modelos utilizados para misturas de surfactantes é a composição do interior das micelas formadas. A Figura 9 apresenta como varia a fração molar de  $C_{10}PO$  na micela em função da fração molar de  $C_{10}PO$  adicionado no sistema analisado.

#### **4.3. Distribuições de tamanho e aproximação do máximo termo**

Inicialmente, buscou-se a verificação do comportamento da distribuição de tamanhos das micelas formadas. Para isso, considerou-se que as micelas formadas pudessem assumir uma faixa de tamanhos variando de 2 a 100 surfactantes pertencentes a cada micela. Para a próxima figura, foram utilizadas como variáveis de otimização os elementos de um vetor que representa o número de micelas formadas,  $N_g(g)$ , para cada tamanho  $g$  de micela.

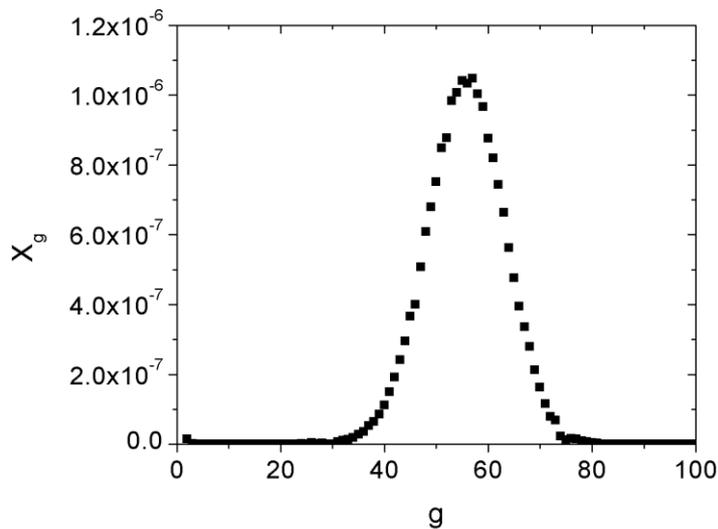


Figura 10 - Distribuição de tamanho para o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) a uma concentração dez vezes maior que a concentração micelar crítica.  $X_g$  é a fração molar da micela contendo  $g$  moléculas de surfactantes. Foram especificadas  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$  e  $N_w = 3400000$ .

Devido ao grande número de variáveis de otimização, foram necessárias 1500 partículas e 3000 gerações até se obter convergência pelo primeiro método de otimização empregado, o que exige um esforço computacional muito elevado. A Figura 10 demonstra a tendência encontrada para a distribuição de tamanhos do dodecil sulfato de sódio (SDS) a uma concentração dez vezes maior que a concentração micelar crítica, a qual apresenta um comportamento muito bem definido. É interessante notar que o sistema, naturalmente, converge para uma distribuição de tamanhos, com um comportamento semelhante a uma distribuição Gaussiana.

Essa característica da distribuição de tamanhos torna plausível a utilização de uma função que represente a distribuição de tamanhos apresentadas pelos surfactantes aqui estudados. Com isso, é utilizada a abordagem para a inclusão de tamanhos apresentada no Capítulo 3 na qual é definido que a distribuição de tamanhos pode ser aproximada como uma função Gaussiana. Assim, as variáveis de otimização utilizadas foram a média e a variância da distribuição de tamanho das micelas e o número total de micelas formadas, o que acarreta em somente três variáveis de otimização reduzindo, assim, o tempo computacional para a simulação dos sistemas estudados.

A seguir são apresentadas análises das distribuições de tamanho de micelas obtidas para quatro surfactantes diferentes, dodecil sulfato de sódio (SDS), dodecil trimetilamônio ( $C_{12}TAB$ ), tetradecil trimetilamônio ( $C_{14}TAB$ ), e hexadecil trimetilamônio ( $C_{16}TAB$ ). Para cada surfactante, obteve-se a distribuição de tamanhos de micelas formadas para diferentes concentrações de surfactante, variando desde valores próximos à concentração micelar crítica até dez vezes este valor.

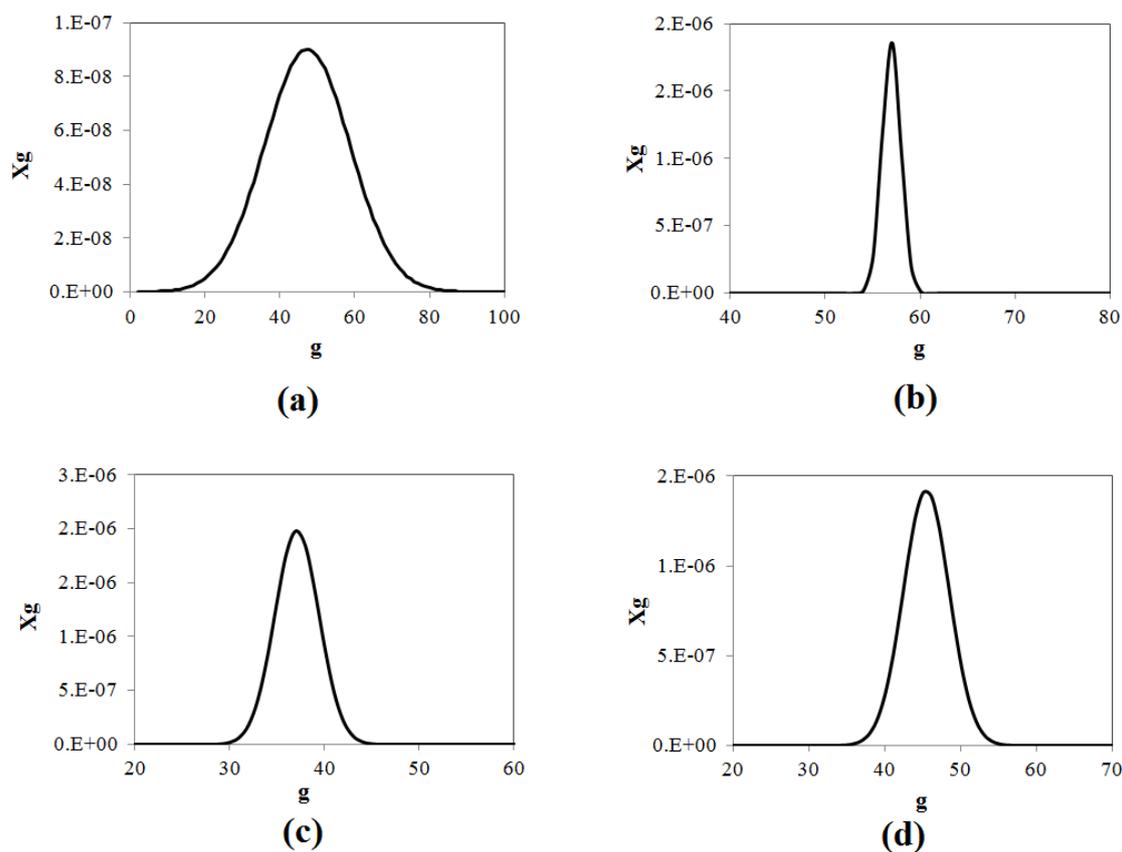


Figura 11 - Distribuição de tamanho das micelas formadas, sendo  $X_g$  a fração molar de micelas formadas por  $g$  moléculas de surfactante: (a) solução de 16,34 mM de SDS; (b) solução 81,7 mM de  $C_{12}TAB$ ; (c) solução 32,68 mM de  $C_{14}TAB$ ; (d) solução 32,68 mM de  $C_{16}TAB$ . Foram especificadas  $T = 25^\circ C$ ,  $P = 1 \text{ atm}$  e  $N_w = 3400000$ .

Para os três casos de n-alkil-trimetilamônio ( $C_nTAB$ ) apresentados, podemos observar que as distribuições de tamanho obtidas são relativamente amplas, incentivando assim o uso da metodologia que considera a distribuição de tamanhos das micelas. Já para o surfactante dodecil sulfato de sódio a altas concentrações tem-se uma distribuição de tamanhos bastante ampla, onde certamente a metodologia do máximo

termo não conseguiria uma descrição tão adequada de tal sistema. Outro aspecto que incentiva o uso da metodologia da distribuição de tamanhos de micelas formadas é que essa distribuição é relevante para a estabilidade de emulsões. Por exemplo, pode-se citar que quando um campo elétrico é aplicado a emulsões a estabilidade dessas é função do diâmetro das micelas elevado à quarta ordem (BASHEVA *et al.*, 1999).

#### **4.4. Transições de geometrias**

Como em todos os problemas de otimização, deve-se atentar na busca do mínimo da energia livre de Gibbs na especificação correta das variáveis de otimização a serem utilizadas no algoritmo numérico empregado. A seleção incorreta das variáveis, que não atendam às restrições de igualdade ou que correspondam a uma superespecificação, pode levar a resultados equivocados e que comprometem a convergência do procedimento. Esse comportamento é mais evidente no emprego de algoritmos de busca não determinísticos (como o PSO), nos quais a analiticidade das funções e a verificação das restrições de igualdade não são levadas em conta, podendo levar a interpretações indesejáveis da função objetivo, como, por exemplo, a identificação incorreta de múltiplos mínimos locais.

Como exemplo das consequências de uma má escolha das variáveis de otimização, ilustra-se um caso em que se tem uma superparametrização do problema envolvendo micelas esferocilíndricas. Nesse exemplo, foram utilizadas como variáveis de otimização o número de micelas formadas ( $N_g$ ), o número de surfactantes na parte cilíndrica da micela ( $g_{cil}$ ), o número de surfactantes nas extremidades esféricas ( $g_{esf}$ ), o raio dessas extremidades ( $R_s$ ) e o comprimento da parte cilíndrica da micela ( $L_c$ ). Na Figura 12 é apresentada a curva da energia livre de Gibbs obtida nesse caso com superparametrização. Para a construção desse gráfico foram fixadas as variáveis  $L_c$ ,  $R_s$  e  $g_{cil}$ . É possível observar a presença de inúmeros mínimos locais de energia livre de Gibbs, o que tornaria a busca pelo mínimo global de energia livre uma tarefa complicada. Esse comportamento é obtido, pois, ao definir como variáveis de otimização tanto o número de surfactantes na parte cilíndrica quanto o número de

surfactantes nas extremidades esféricas não é respeitada uma das relações geométricas para esse tipo de micela (Eq. 3.38).

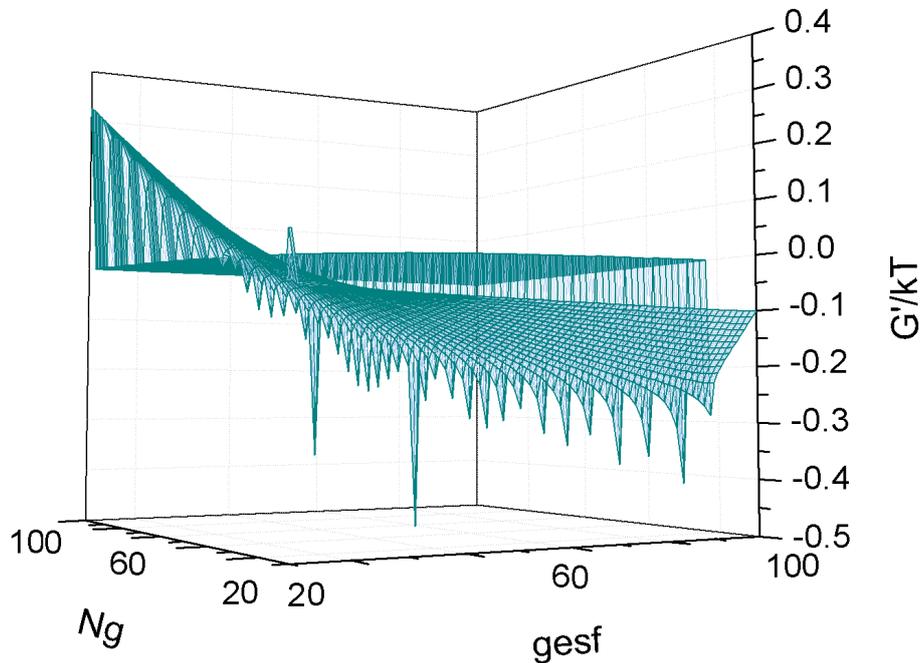
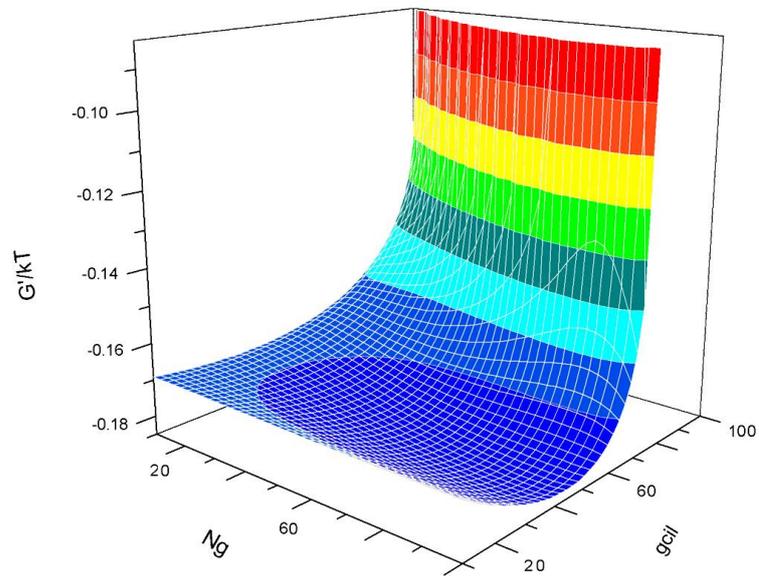


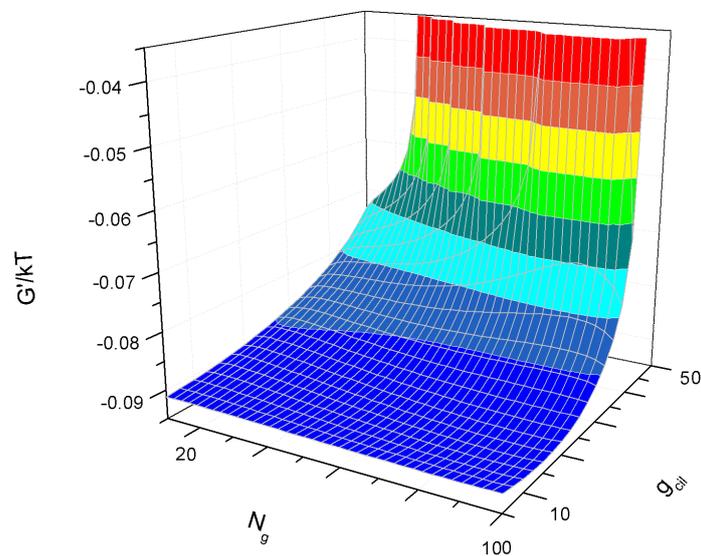
Figura 12 - Energia livre,  $G'/kT$ , como função do número de micelas de tamanho  $g$  ( $N_g$ ) e do número de surfactantes na parte esférica da micela  $g_{esf}$ . Os valores de comprimento da parte cilíndrica,  $L_c$ , do raio das extremidades esféricas,  $R_s$  e do número de surfactantes na parte cilíndrica da micela,  $g_{cil}$ , foram fixados iguais a 2,894 nm, 1,232 nm e 4, respectivamente. Foram especificadas  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$  e  $N_w = 3400000$ .

A Figura 13, apresenta a superfície da função energia livre, a ser minimizada, fixando-se valores para  $L_c$  e  $R_s$ . Observa-se que a função apresenta um comportamento suave com um mínimo global bem definido. Nessa mesma figura, a parte (a) corresponde a um caso em que ocorre a formação de agregados esferocilíndricos. Assim, o mínimo de energia livre é observado para micelas com cerca de 40 surfactantes na parte cilíndrica da micela. Já na parte (b) desta Figura, não ocorre a formação de agregado, sendo que o valor ótimo para a quantidade de surfactante na parte cilíndrica é igual a zero. O mesmo pode ser observado na figura seguinte, em que são fixados diferentes pares de variáveis de otimização.

Foi utilizada a abordagem para formação de micelas com geometria esferocilíndrica utilizando a metodologia de máximo termo. A Tabela 8 apresenta resultados obtidos para diferentes surfactantes. São analisados sistemas com diferentes concentrações de surfactantes, com ou sem a inclusão de sais.



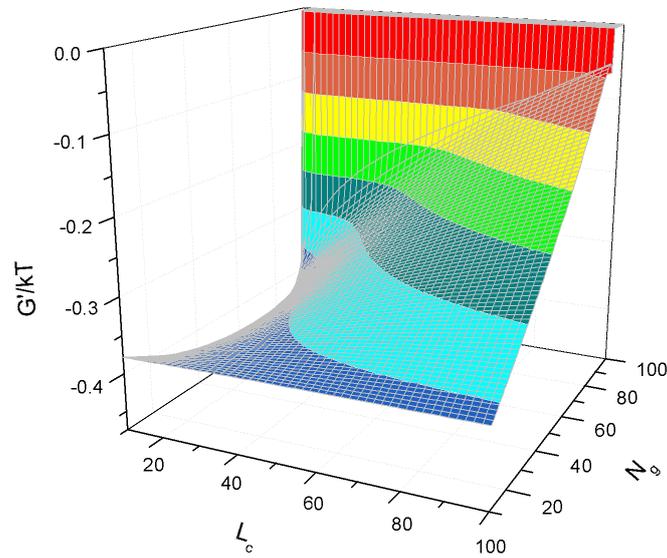
(a)



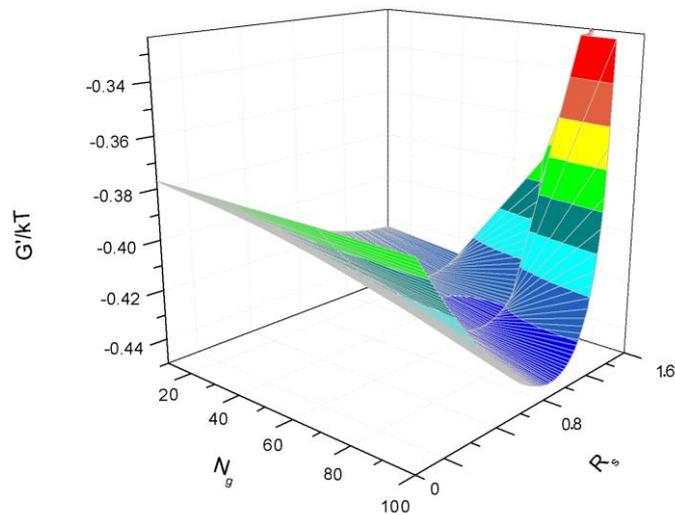
(b)

Figura 13 – Energia livre,  $G'/kT$ , como função do número de micelas de tamanho  $g$  ( $N_g$ ) e do número de moléculas de surfactantes na parte cilíndrica da micela  $g_{cil}$ . Os valores de comprimento da parte cilíndrica,  $L_c$ , e do raio das extremidades esféricas,  $R_s$ , foram

fixados iguais a 2,894 nm e 1,232 nm respectivamente. (a) Caso com formação de agregado esferocilíndrico, (b) caso com formação de agregado esférico.



(a)



(b)

Figura 14 - Energia livre,  $G'/kT$ , como função do número de micelas de tamanho  $g$  ( $N_g$ ) e (a) do comprimento da parte cilíndrica,  $L_c$ , (b) do raio das extremidades esféricas,  $R_s$ . Para o primeiro caso foram fixados valores de  $R_s$  igual a 1,232 nm e  $g_{cil}$  igual a 20, e para o segundo caso, fixados  $L_c$  igual a 2,894 nm e  $g_{cil}$  igual a 20.

Tabela 8 - Transição de geometria esférica e esferocilíndrica

Surfactante	Concentração surfactante (mM)	Concentração sais (M)	$N_g$	Geometria	$R_s$ (nm)	$g_{esf}$
SDS	16,4	-	8	Esférica	1,47	56
	49,0	-	31	Esférica	1,4	65
	81,7	-	52	Esférica	1,57	69
	49,0	0,6	7	Esferocilíndrica $g_{cil} = 333, L_c = 17,27$ nm	1,67	92
	81,7	0,6	3	Esferocilíndrica $g_{cil} = 1565,$ $L_c = 81,56$ nm	1,67	92
	C <sub>12</sub> TAB	16,4	-	6	Esférica	1,19
C <sub>12</sub> TAB	49,0	-	49	Esférica	1,23	34
	81,7	-	92	Esférica	1,25	35
	49,0	0,6	60	Esférica	1,35	46
C <sub>14</sub> TAB	81,7	2,0	14	Esférica	1,59	70
	81,7	4,0	10	Esferocilíndrica $g_{cil} = 20, L_c = 1,56$ nm	1,62	79
C <sub>16</sub> TAB	16,4	0,2	12	Esférica	1,76	82
	81,7	0,2	64	Esférica	1,74	95
	16,4	2,0	6	Esferocilíndrica $g_{cil} = 69, L_c = 4,99$ nm	1,80	97
	81,7	2,0	9	Esferocilíndrica $g_{cil} = 457,$ $L_c = 33,79$ nm	1,80	98
	C <sub>10</sub> PO	9,8	-	6	Esférica	1,34
C <sub>10</sub> PO	16,4	-	3	Esferocilíndrica $g_{cil} = 201, L_c = 17,55$ nm	1,34	62

É possível observar que o surfactante SDS, sem a presença de sais, mantém como geometria mais estável a esférica, mesmo para concentrações (81,7 mM) cerca de dez vezes maior que a sua concentração micelar crítica. Porém, para um sistema com uma concentração de 49,0 mM de SDS e com a adição de 0,6 M de eletrólitos do tipo 1:1, são formadas micelas esferocilíndricas, sendo verificado o mesmo comportamento para uma concentração maior de surfactante (81,7 mM) na qual as micelas formadas apresentam um tamanho muito elevado.

Já para o surfactante C<sub>12</sub>TAB, ao aumentarmos a sua concentração no sistema e adicionarmos altas quantidades de surfactante, somente é obtida a formação de agregados esféricos. Para o surfactante C<sub>10</sub>PO, mesmo sem a presença de sais, a uma concentração de cerca de quatro vezes a sua concentração micelar crítica (16,4 mM) são obtidas micelas esferocilíndricas.

Na literatura não se tem disponível muita informação sobre as propriedades geométricas de sistemas micelares. Na Tabela a seguir, são apresentados dados sobre a concentração de sais limiar para a transição de geometrias esféricas para esferocilíndricas.

Tabela 9 - Dados experimentais (VICTOROV *et al.*, 2014) de concentrações limiars de sais para a formação de micelas esferocilíndricas.

<b>Surfactante</b>	<b>Concentração limiar de sais (M)</b>
SDS	0,45
C <sub>12</sub> TAB	1,80
C <sub>14</sub> TAB	0,12
C <sub>16</sub> TAB	0,06

Conforme o observado pelos dados experimentais apresentados na Tabela 9, os surfactantes C<sub>14</sub>TAB e C<sub>16</sub>TAB tendem a formar micelas esferocilíndricas e o modelo aqui apresentado consegue prever tal formação em concentrações salinas maiores que os previstos experimentalmente. Já para o caso do surfactante SDS, a previsão de formação das micelas esferocilíndricas ocorre com boa concordância à condição esperada experimentalmente.

## Capítulo 5: Conclusão e Sugestões

Este trabalho propõe uma metodologia considerando a distribuição de tamanho de micelas formadas na abordagem do mínimo de energia livre do fenômeno de micelização, e, também, propõe uma metodologia para a consideração da formação de agregados esferocilíndricos, redutíveis a esféricos.

Para sistemas constituídos de um único surfactante, a previsão da concentração micelar crítica para diferentes surfactantes iônicos e não iônicos se apresentou bastante satisfatória. Para misturas de surfactantes, também se obteve uma boa descrição da concentração micelar crítica em função da composição do sistema. Para a mistura de decil dimetil óxido de fosfina e decil metil sulfóxido, o modelo conseguiu prever a segunda concentração micelar crítica.

Foi apresentada uma proposta para o cálculo da concentração micelar crítica que reduz significativamente o custo computacional envolvido. Essa proposta se baseia em realizar a primeira simulação de uma solução aquosa de surfactantes a uma baixa concentração utilizando o método de otimização enxame de partículas (PSO). O resultado é utilizado como estimativa inicial do método determinístico de programação sequencial quadrática (SQP). Para a simulação seguinte é adicionada uma pequena quantidade de surfactante no sistema e a estimativa inicial das variáveis de otimização para o método SQP é definida como o resultado da otimização da solução anterior com menor concentração de surfactante.

A consideração da distribuição de tamanho para o cálculo da concentração micelar crítica apresenta tão bom desempenho quanto a metodologia do máximo termo. Para concentrações mais elevadas (acima da concentração micelar crítica) é importante o uso do modelo proposto considerando a distribuição de tamanho devido à relevância que essa distribuição pode ter nas propriedades desses sistemas. A distribuição de tamanhos é informação relevante na descrição de estabilidade de emulsões, principalmente na presença de campos externos.

O modelo proposto para a transição de geometria esférica para esferocilíndrica se mostrou adequado e de simples implementação. A metodologia do máximo termo associada à previsão da formação de micelas esferocilíndricas conseguiu prever o

comportamento esperado para o surfactante dodecil sulfato de sódio quantitativamente. Já para surfactantes do tipo n-alkil trimetilamônio foi prevista a formação de micelas esferocilíndricas conforme esperado, porém em concentrações maiores do que as esperadas, conforme dados da literatura.

Assim, este trabalho abre caminho para uma descrição mais detalhada do fenômeno de micelização através da abordagem termodinâmica molecular considerando a busca do mínimo de energia de Gibbs do sistema. A metodologia aqui apresentada pode ser estendida a descrições mais detalhadas, para sistemas em que as considerações de distribuição de tamanho sejam relevantes e micelas maiores sejam formadas.

Como sugestões futuras tem-se a adaptação do modelo proposto para soluções com altas concentrações salinas, em que os efeitos de correlação não podem ser desconsiderados e em que a morfologia micelar mais provável é a esferocilíndrica. Além disso, o tratamento de soluções com micelas esferocilíndricas, utilizando equações de estado revela-se uma estratégia bastante promissora para a descrição desse tipo de soluções.

## Referências Bibliográficas

- BASHEVA, E. S. et al. "Size Dependence of the Stability of Emulsion Drops Pressed Against a Large Interface", *Langmuir*, v. 15, pp. 6764-6769.
- BLANKSCHTEIN, D., THURSTON, G. M., BENEDEK, G. B. "Phenomenological Theory of Equilibrium Thermodynamic Properties and Phase Separation of Micellar Solutions", *Journal of Chemical Physics*, v. 85, n. 12, pp. 4558-4562, 1986.
- BOGGS, P., TOLLE, J. "Sequential Quadratic Programming", *Acta numerica*, v. 4, pp. 1-51, 1995.
- DRACH, M., ANDRZEJEWSKA, A., NARKIEWICZ-MICHAŁEK, J. "Theoretical Modelling of Self-Assembly of Zwitterionic Surfactants at The Silica/Water Interface", *Applied Surface Science*, v. 252, pp. 730-744, 2005.
- ENDERS, S., HANTZSCHEL, D. "Thermodynamics of Aqueous Carbohydrate Surfactant Solutions", *Fluid Phase Equilibria*, v. 153, pp. 1-21, 1998.
- EVANS, D. F., NINHAM, B. W. "Ion Binding and the Hydrophobic Effect", *Journal of Physical Chemistry*, v. 87, pp. 5025-5032, 1983.
- EVANS, H. C. "Alkyl Sulphates. Part I. Critical Micelle Concentrations of the Sodium Salts", *Journal of Chemical Society*, pp. 579-586, 1956.
- GOLDSIPE, A., BLANKSCHTEIN, D. "Modeling Counterion Binding in Ionic-nonionic and Ionic-zwitterionic Binary Surfactant Mixtures", *Langmuir*, v. 21, pp. 9850-9865, 2005.
- GOLDSIPE, A., BLANKSCHTEIN, D. "Molecular-thermodynamic Theory of Micellization of Multicomponent Surfactant Mixtures: 1. Conventional (pH-Insensitive) Surfactants", *Langmuir*, v. 23, pp. 5942-5952, 2007.

- HALDAR, J. *et al.* "Small-angle Neutron Scattering Study of Aggregate Structures of Multi-headed Pyridinium Surfactants in Aqueous Solution", *Pramana - Journal of Physics*, v. 63, n. 2, pp. 303–307, 2004.
- HILDEBRAND, J.H., PRAUSNITZ, J.M., SCOTT R.L. *Regular and Related Solutions*. 1 ed., New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1970.
- HINES, J. D. "Theoretical Aspects of Micellization in Surfactant Mixtures", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 6, n. 4, pp. 350–356, 2001.
- ISRAELACHVILI, J. *Intermolecular and Surface Forces*. 2 ed., San Diego, Academic Press, 1992.
- ISRAELACHVILI, J. N., MITCHELL, D. J., NINHAM, W. "Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers", *Journal of Chemical Society Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, v. 72, pp. 1525–1568, 1976.
- IYER, J., BLANKSCHTEIN, D. "Are Ellipsoids Feasible Micelle Shapes? An Answer Based on a Molecular-thermodynamic Model of Nonionic Surfactant Micelles", *Journal of Physical Chemistry. B*, v. 116, pp. 6443–54, 2012.
- JOHNSON, R. A., NAGARAJAN, R. "Modeling Self-assembly of Surfactants at Solid / Liquid Interfaces. I. Hydrophobic Surfaces", *Colloids and Surfaces A Physicochemical Engineering Aspects*, v. 167, pp. 31–46, 2000.
- KENNEDY, J., EBERHART, R., "Particle Swarm Optimization". *Proceedings of IEEE International Conference on Neural Networks IV*. pp. 1942–1948, 1995.
- LETELLIER, P., MAYAFFRE, A., TURMINE, M. "Thoughts on the Ideal Behavior of Mixed Micelles and the Appropriate Application of Regular Solution Theory (RST)", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 354, n. 1, pp. 248–55, 2011.
- LEWIŃSKA, A. *et al.* "Aggregation Behavior of Dicapalic Di-N-oxide Surfactants in Aqueous Solution: Experimental and Computational Approaches" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 442, pp. 34–41, 2014.

- MELO, T. N. T. F. *Utilização dos Tensoativos na Indústria de Petróleo*. Bch, Universidade Federal Rural do Semi-árido, Mossoró, RN, Brasil, 2013.
- MOREIRA, L. A., FIROOZABADI, A. "Thermodynamic Modeling of the Duality of Linear 1-Alcohols as Cosurfactants and Cosolvents in Self-Assembly of Surfactant Molecules", *Langmuir*, v. 25, n. 20, pp. 12101–12113, 2009.
- MOREIRA, L. A., FIROOZABADI, A. "Molecular Thermodynamic Modeling of Droplet-Type Microemulsions", *Langmuir*, v. 28, n. 3, pp. 1738–1752, 2012.
- MOREIRA, L. A., FIROOZABADI, A. "Molecular Thermodynamic Modeling of Specific ion Effects on Micellization of Ionic Surfactants", *Langmuir*, v. 26, n. 19, pp. 15177–15191, 2010.
- NAGARAJAN, R. "Molecular Theory for Mixed Micelles", *Langmuir*, v. 1, n. 3, pp. 331–341, 1985.
- NAGARAJAN, R. "Mixed Micellization and Solubilization: The Role of Interfacial Interactions", *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 26, pp. 205–264, 1986.
- NAGARAJAN, R. "Modelling Solution Entropy in the Theory of Micellization", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 71, p. 39–64, 1993.
- NAGARAJAN, R. "Self-Assembly: The Neglected Role of the Surfactant Tail", *Langmuir*, v. 18, n. 1, pp. 31–38, 2002.
- NAGARAJAN, R., RUCKENSTEIN, E. "Theory of Surfactant Self -Assembly: A Predictive Molecular Thermodynamic Approach", *Langmuir*, v. 7, n. 3, pp. 2934–2969, 1991.
- NEVES, A. C. S. *et al.* "Effect of Terbium(III) Chloride on the Micellization Properties of Sodium Decyl and Dodecyl-sulfate Solutions", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 306, pp. 166–74, 2007.

- NIKAS, Y. J., BLANKSCHTEIN, D. "Complexation of Nonionic Polymers and Surfactants in Dilute Aqueous Solutions", *Langmuir*, v. 10, n. 10, pp. 3512–3528, 1994.
- POLLARD, M. L., RADKE, C. J. "Density Functional Modeling of Structure and Forces in Thin Micellar Liquid Films", *Journal of Chemical Physics*, v. 101, pp. 6979–6991, 1994.
- POŠA, M., ĆIRIN, D., KRSTONOŠIĆ, V. "Physico-chemical Properties of Bile Salt-Tween 80 Mixed Micelles in the Viewpoint of Regular Solution Theory", *Chemical Engineering Science*, v. 98, pp. 195–202, 2013.
- PRATA, D. M., SCHWAAB, M., LIMA, E. L., *et al.*, "Nonlinear Dynamic Data Reconciliation and Parameter Estimation through Particle Swarm Optimization: Application for an Industrial Polypropylene Reactor", *Chemical Engineering Science*, v. 64, n. 18, pp. 3953–3967, 2009
- PUVVADA, S., BLANKSCHTEIN, D. "Molecular-thermodynamic Approach to Predict Micellization, Phase Behavior and Phase Separation of Micellar Solutions. I. Application to Nonionic Surfactants", *Journal of Chemical Physics*, v. 92, n. 6, pp. 3710–3724, 1990.
- RAJAGOPALAN, R. "Simulations of Self-assembling Systems", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 6, n. 4, pp. 357–365, 2001.
- REIF, I., MULQUEEN, M., BLANKSCHTEIN, D. "Molecular-Thermodynamic Prediction of Critical Micelle Concentrations of Commercial Surfactants", *Langmuir*, v. 17, pp. 5801–5812, 2001.
- SARMORIA, C., PUWADA, S., BLANKSCHTEIN, D. "Prediction of Critical Micelle Concentrations of Nonideal Binary Surfactant Mixtures", *Langmuir*, v. 8, pp. 2690–2697, 1992.
- SCHULZ, E. P. *et al.* "On the Applicability of the Regular Solution Theory to Multicomponent Systems", *Journal of Surfactants and Detergents*, v. 16, n. 5, pp. 795–803, 2013.

- SHILOACH, A., BLANKSCHTEIN, D. "Prediction of Critical Micelle Concentrations and Synergism of Binary Surfactant Mixtures Containing Zwitterionic Surfactants", *Langmuir*, v. 13, pp. 3968–3981, 1997.
- STEPHENSON, B. C. *et al.* "Quantifying the Hydrophobic Effect. 2. A Computer Simulation-molecular-thermodynamic Model for Micellization of Nonionic Surfactants in Aqueous Solution", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 111, n. 5, pp. 1045–1062, 2007a.
- STEPHENSON, B. C. *et al.* "Quantifying the Hydrophobic Effect. 1. A Computer Simulation-molecular-thermodynamic Model for the Self-assembly of Hydrophobic and Amphiphilic Solutes in Aqueous Solution", *Journal of Physical Chemistry. B*, v. 111, n. 5, pp. 1025–44, 2007b.
- STEPHENSON, B. C., BEERS, K. J., BLANKSCHTEIN, D. "Quantifying the Hydrophobic Effect. 3. A Computer Simulation-molecular-thermodynamic Model for the Micellization of Ionic and Zwitterionic Surfactants in Aqueous Solution", *Journal of Physical Chemistry B.*, v. 111, n. 5, pp. 1063–1075, 2007.
- ŠTURCOVÁ, A., SCHMIDT, P., DYBAL, J. "Role of Hydration and Water Coordination in Micellization of Pluronic Block Copolymers", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 352, n. 2, p. 415–423, 2010.
- TANFORD, C. "Thermodynamics of Micelle Formation: Prediction of Micelle Size and Size Distribution", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 71, n. 5, pp. 1811–1815, 1974.
- VICTOROV, A. I., KOROLEVA, S. V. "Modeling of the Effects of Ion Specificity on the Onset and Growth of Ionic Micelles in a Solution of Simple Salts", *Langmuir*, v. 30, n. 12, pp. 3387-3396, 2014.
- WHITESIDES, G. M., BONCHEVA, M. "Beyond Molecules: Self-assembly of Mesoscopic and Macroscopic Components", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 99, n. 8, pp. 4769–4774, 2002.

YUET, P. K., BLANKSCHTEIN, D. "Effect of Surfactant Tail-Length Asymmetry on the Formation of Mixed Surfactant Vesicles", *Langmuir*, v. 12, n. 16, pp. 3819–3827, 1996.

ZHAO, Y. *et al.* "Micelle Formation by N-alkyl-N-methylpiperidinium Bromide Ionic Liquids in Aqueous Solution", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 412, pp. 90–95, 2012.

# Anexo 1

*Extensão da função de regularização para casos com duas concentrações micelares críticas.*

Propõe-se a seguinte dependência funcional:

$$N_1 = a \cdot N_s + b + c \cdot (N_s - N_{s,1}^*) \cdot \left[ 1 + \frac{(N_s - N_{s,1}^*)}{\sqrt{(N_s - N_{s,1}^*)^2 + \xi^2}} \right] \\ + d \cdot (N_s - N_{s,2}^*) \cdot \left[ 1 + \frac{(N_s - N_{s,2}^*)}{\sqrt{(N_s - N_{s,2}^*)^2 + \xi^2}} \right]$$

Sendo que  $0 < \xi \lll 1$  é o parâmetro de regularização.

Implicando em que:

$$N_1 = \begin{cases} a \cdot N_s + b & \text{para } N_s \leq N_{s,1}^* \\ a \cdot N_s + b + 2 \cdot c \cdot (N_s - N_{s,1}^*) & \text{para } N_{s,1}^* < N_s \leq N_{s,2}^* \\ a \cdot N_s + b + 2 \cdot c \cdot (N_s - N_{s,1}^*) + 2 \cdot d \cdot (N_s - N_{s,2}^*) & \text{para } N_s > N_{s,2}^* \end{cases}$$

Para exemplificar o desempenho da função de regularização proposta para os casos em que ocorrem duas concentrações micelares críticas, é apresentada a Figura 15.

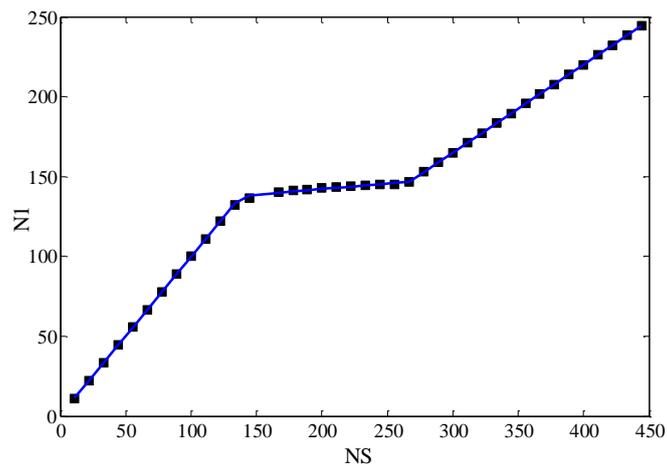


Figura 15 - Determinação das duas concentrações micelares críticas para a mistura 55% de decil dimetil óxido de fosfina ( $C_{10}PO$ ) e 45% decil metil sulfóxido.  $N_1$  é o número de moléculas de surfactante livre e  $N_S$  o número de moléculas de surfactantes adicionados à solução. Os pontos representam cada simulação realizada e a curva contínua representa o ajuste realizado através da função de regularização. Foram especificadas  $T = 25^\circ C$ ,  $P = 1 \text{ atm}$  e  $N_w = 3400000$ .