

Universidade Federal de Santa Catarina

Departamento de Física

## **DINÂMICA MICELAR NA TRANSIÇÃO DE FASES DA ÁGUA**

GERMANO HEINZELMANN

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação  
em Física da Universidade Federal de Santa Catarina  
para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Wagner Figueiredo

**Florianópolis**

**2009**

# “Dinâmica Micelar na Transição de Fases da Água”

**Germano Heinzelmann**

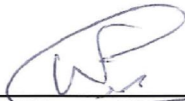
Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **MESTRE EM FÍSICA**, na área de concentração de **Mecânica Estatística e Transições de Fase** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.



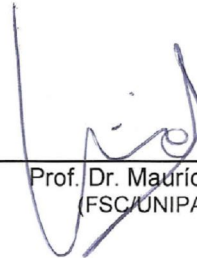
Prof. Dr. Wagner Figueiredo  
(UFSC - Orientador)



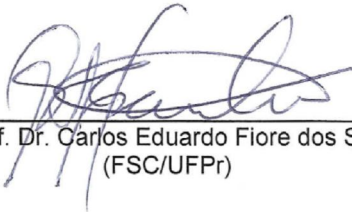
Prof. Dr. Roberto Cid Fernandes Junior  
(FSC/UFSC - Coordenador do Curso)



Prof. Dr. Wagner Figueiredo  
(UFSC - Presidente)



Prof. Dr. Maurício Girardi  
(FSC/UNIPAMPA)



Prof. Dr. Carlos Eduardo Fiore dos Santos  
(FSC/UFPr)



Prof. Dr. Joaquim Nestor Braga de Moraes  
(FSC/UFSC)

À minha família, principalmente meus pais,  
por estarem sempre ao meu  
lado e acreditarem em mim.

## Agradecimentos

- Ao Professor Mauricio Girardi, que me ensinou tudo que eu precisava aprender sobre simulações de sistemas micelares.
- Ao meu orientador, Prof. Wagner Figueiredo, por todo o apoio, principalmente na reta final da dissertação.
- A todos os excelentes professores do Curso de Física da Universidade Federal de Santa Catarina, com quem aprendi muito ao longo desses anos.
- Aos meus amigos e todos que tive o prazer de conhecer ao longo do curso.
- Ao CNPq pelo apoio financeiro.

# Sumário

<b>1. Introdução</b>	<b>20</b>
1.1 Água.....	21
1.2 Modelos para a água pura.....	25
1.2.1 Dinâmica Molecular.....	25
1.2.2 Método de Monte Carlo.....	25
1.2.3 Teorias de Campo Médio.....	31
1.3 Moléculas anfifílicas (Surfactantes).....	31
1.4 Micelas.....	34
1.5 Modelos para agregação anfifílica.....	37
1.5.1 Dinâmica Molecular.....	38
1.5.2 Método de Monte Carlo.....	38
1.5.3 Teorias de campo médio.....	43
<b>2. Metodologia</b>	<b>45</b>
2.1 Métodos de Simulação.....	45
2.1.1 Método de Monte Carlo.....	45
2.1.2 Algoritmo de Metropolis.....	47
2.2 Modelo de rede para moléculas anfifílicas em água.....	49
2.2.1 Estrutura e elementos da rede.....	50
2.2.2 Movimento das moléculas anfifílicas.....	52
2.2.3 Expressão para a energia do sistema.....	53
2.2.4 Simulações.....	54
<b>3. Resultados</b>	<b>57</b>
3.1 Diagrama de fases da água.....	57
3.2 Transições de fases da água pura.....	57
3.3 Transição <b>a</b> .....	64

3.3.1	Calor específico da solução.....	66
3.3.2	Polidispersividade.....	68
3.3.3	Anfifílicas isoladas e CMC.....	70
3.3.4	Constantes de associação e dissociação e tempos de relaxação.....	71
3.3.5	Difusão.....	75
3.3.6	Correlação reorientacional e pontes de hidrogênio.....	77
3.4	Transição <b>b</b> .....	84
3.4.1	Calor específico da solução.....	85
3.4.2	Anfifílicas isoladas e CMC.....	86
3.4.3	Difusão.....	87
3.5	Transição <b>c</b> .....	88
3.5.1	Calor específico da solução.....	89
3.5.2	Polidispersividade.....	90
3.5.3	Constantes de associação e dissociação e tempos de relaxação.....	91
3.5.4	Correlação reorientacional e pontes de hidrogênio.....	93
3.6	Transição <b>d</b> .....	100
3.6.1	Calor específico da solução.....	101
3.6.2	Difusão.....	102
3.6.3	Anfifílicas isoladas e CMC.....	103
3.6.4	Correlação reorientacional e pontes de hidrogênio.....	105
<b>4.</b>	<b>Conclusões e perspectivas</b>	<b>108</b>
	<b>Referências</b>	<b>111</b>

## Lista de Figuras

1. *1a*: Molécula de água, com dois hidrogênios dividindo um par de elétrons com um oxigênio e mais dois pares desemparelhados.....22  
*1b*: Geometria da molécula de água, próxima à geometria de um tetraedro, com dois hidrogênios e dois pares de elétrons ocupando os quatro vértices.....22  
*1c*: Atração intermolecular da água (ponte de hidrogênio), devido à separação de cargas entre os hidrogênios e os oxigênios.....22
2. Estrutura cristalina do gelo hexagonal e estrutura “média” da água líquida. Ela tem a forma de um tetraedro, com uma água no centro e uma vizinha ligada a cada um dos seus vértices.....23
3. Diagrama de fases da água no plano *temperatura x pressão*. Há a fase líquida (em verde), a fase vapor (em cinza) e as várias fases diferentes que existem para o gelo (áreas azuis). Cada fase diferente do gelo é representada por um algarismo romano ou uma sigla. **(a)** Linhas de coexistência, em que duas fases coexistem em equilíbrio. Quando se atravessa uma linha de coexistência, têm-se uma *transição de fases*. **(b)** Pontos triplos da água (pontos azuis). No primeiro ponto triplo, de baixo pra cima, gás, gelo e água líquida coexistem em equilíbrio. Os pontos de ebulição e de fusão da água neste ponto triplo são iguais. **(c)** Pontos críticos da água (pontos vermelhos). A partir do ponto crítico a direita as fases gás e líquido têm as mesmas propriedades e são, portanto, indistinguíveis. O outro ponto crítico se refere à fase sólida.....24
4. Uma das possíveis combinações para a posição dos seis braços de cada molécula, com os dois doadores, os dois receptores e os dois braços inertes.....28
5. As duas configurações possíveis A e B para os quatro braços formadores de pontes com arranjo tetraédrico, e uma ligação entre elas, na rede BCC.....29

6. Diagrama de fases da água, com as fases LDL (líquida de baixa densidade), HDL (líquida de alta densidade) e G (gás). As linhas sólidas são as linhas de coexistência, que terminam em dois pontos críticos. A linha pontilhada é a linha de TMD (temperatura de máxima densidade), proveniente da anomalia de densidade da água líquida. As linhas pontilhado-tracejadas são as linhas de difusão máxima (superior) e mínima (inferior).....30
7. Exemplo de uma molécula anfifílica com uma cabeça dotada de carga, portanto hidrofílica, e uma cauda de hidrocarboneto, que tem propriedade hidrofóbica. A figura mostra uma anfifílica classificada como aniônica, ou seja, possui um íon negativo em sua cabeça.....32
8. 8a: Para valores de concentração abaixo da CMC, as micelas se acumulam na interface ar-água, com a cabeça submersa e a cauda “fugindo” da água, em contato com o ar.....33  
 8b: Após a CMC, a tensão superficial se estabiliza e começam a se formar aglomerados micelares dentro da solução.....33  
 8c: Gráfico que mostra a variação de algumas grandezas antes e depois de se atingir a CMC.....33
9. 9a: Gráfico mostrando a interseção das retas tangentes à curva nos pontos onde elas mudam de direção, que é uma das maneiras se obter a CMC.....37  
 9b: Gráfico típico da distribuição de micelas de tamanho  $m$  na solução, para concentrações acima da CMC.....37
10. 10a: Estabilização no número de anfifílicas isoladas, mostrando o surgimento da CMC.....42  
 10b: Diferentes distribuições para os tamanhos das micelas (polidispersividade), para diferentes temperaturas.....42  
 10c: Raio de giração para os três eixos espaciais. Vê-se que para aglomerados a partir de certo tamanho, dois dos eixos continuam com valores próximos e o outro aumenta seu raio de giração, o que mostra a formação de um cilindro ao invés de uma esfera.....42
11. 11a: Condições de contorno periódicas em três dimensões.....50  
 11b: Célula da rede BCC, com um elemento no centro e mais um em cada um dos vértices do cubo. Pode-se observar que cada elemento



possui 8 primeiros vizinhos.....	50
<b>12.</b> 12a: Molécula anfifílica estilizada como uma cadeia de sítios interconectados, a cabeça (H) com forte afinidade com a água e a cauda (T) com característica hidrofóbica.....	52
12b: Disposição dos braços das águas na rede BCC, com as duas configurações possíveis, A e B, e uma ligação entre as duas.....	52
<b>13.</b> 13a: Movimento quando a ponta da molécula que possui a cabeça polar é escolhida. O quadrado cinza identifica um sítio vizinho vazio sorteado para a movimentação.....	53
13b: Movimento quando a ponta da cauda apolar é escolhida para o reptation. O quadrado azul-claro identifica um sítio de água que foi sorteado para a movimentação e seu conseqüente deslocamento, com a mesma orientação, para a ponta oposta da molécula após o movimento.....	53
<b>14.</b> Diagrama de fases da água pura e as transições escolhidas. As linhas tracejadas pretas indicam transições de segunda ordem e as contínuas delimitam as regiões de coexistência de duas fases. A linha pontilhado-tracejada indica a temperatura de máxima densidade. Todas foram obtidas com o uso da teoria de campo médio. Quadrados e círculos, respectivamente, indicam os limites das regiões de coexistência e a temperatura de máxima densidade, ambos obtidos usando o método de Monte Carlo. Fica claro no diagrama a proximidade dos resultados usando os dois métodos. Transições escolhidas (linhas tracejadas vermelhas): (a) Transição de segunda ordem para $T = 1.8$ e densidades em torno de $\rho = 0.65$ . (b) Transição de segunda ordem para $T = 1.4$ e densidades em torno de $\rho = 0.70$ (c) Transição de primeira ordem para $T = 1.4$ e densidades em torno de $\rho = 0.55$ . (d) Transição de primeira ordem, atravessando uma estreita região de coexistência, para $T = 1.1$ e densidades em torno de $\rho = 0.75$ .....	59
<b>15.</b> Gráfico do calor específico da água pura para $T = 1.8$ e densidade do solvente entre $\rho = 0.59$ e $\rho = 0.73$ . Vemos claramente um pequeno pico no calor específico para $\rho = 0.64$ , o que evidencia, pelo diagrama de fases, uma transição de fases do tipo G-HD.....	61

- 16.** 16a: Gráfico para o calor específico da água pura para  $T=1.4$  e densidades variando entre  $\rho = 0.47$  e  $\rho = 0.67$ . Percebe-se 3 picos no gráfico. Os dois primeiros estão em concordância com as transições de fases de primeira ordem do diagrama da Fig. 31. O último deles, um pequeno pico para  $\rho = 0.65$ , indica uma transição de segunda ordem, de acordo com o diagrama, da fase LD para a fase HD.....62
- 16b: O mesmo pico para  $\rho = 0.65$  aproximado, para densidades variando entre  $\rho = 0.57$  e  $\rho = 0.67$ . O erro estatístico é menor do que os quadrados que indicam os pontos no gráfico, portanto há uma transição em  $\rho = 0.65$ .....62
- 17.** Gráfico do calor específico da água pura para a quarta transição, com a temperatura dada por  $T = 1.1$  e densidades entre  $\rho = 0.68$  e  $\rho = 0.83$ . Há um pico para o calor específico em  $\rho = 0.75$ , o que indica uma transição de fases. De acordo com o diagrama, se trata de uma transição de fases de primeira ordem da fase líquida de baixa densidade para a fase líquida de alta densidade (LD-HD).....63
- 18.** Gráfico da concentração dos agregados em função do seu tamanho, para  $T = 1.8$  e diferentes densidades do solvente:  $\rho = 0.65$ ,  $\rho = 0.68$ ,  $\rho = 0.71$  e  $\rho = 0.74$ . Vemos um máximo e um mínimo locais para todas as densidades, o que caracteriza a formação de micelas. Vê-se pelo gráfico que um aumento na densidade da água favorece a agregação.....65
- 19.** Gráfico para o calor específico ( $C_V$ ) a partir da flutuação da energia da solução como um todo, para  $T = 1.8$ . Apesar de podermos localizar aproximadamente o ponto da transição, o ruído causado pela presença das anfílicas na solução torna o gráfico difícil de ser interpretado.....67
- 20.** Gráfico da flutuação da energia em função da densidade para a solução, mas levando em conta apenas as interações do solvente, para  $T = 1.8$ . Há uma ótima concordância com o gráfico da Fig. 19 e as flutuações foram diminuídas consideravelmente. Vemos um máximo para  $\rho = 0.66$ , que é próximo ao local da transição de segunda ordem encontrada para a água pura, que ocorre em  $\rho = 0.64$ .....67
- 21.** Gráfico de distribuição de micelas para uma solução não-micelizada para  $T = 1.8$  e  $\rho = 0.61$ . Vemos a ausência dos mínimos e máximos,

- com uma curva decrescente monotônica da concentração em função do tamanho do agregado.....69
- 22.** Gráfico de  $\Delta$  em função da densidade do solvente para  $T = 1.8$  e densidade variando de  $\rho = 0.61$  e  $\rho = 0.65$ . A densidade de micelização  $\rho_m$  ficou em torno de  $\rho_m = 0.62$ , como mostra o gráfico.....69
- 23.** Gráfico da concentração de anfífilas isoladas em função da densidade da água para  $T = 1.8$ . Temos uma curva que cai linearmente com um coeficiente angular  $B = -0,0398 \pm 0,0008$ .....71
- 24.** Gráfico de  $K_i^+$  em função da densidade do solvente para micelas de tamanhos 2, 4, 6, 8 e 10. A temperatura é  $T = 1.8$ , e a escala do eixo das ordenadas é logarítmica. Notamos uma dependência linear do logaritmo natural de  $K_i^+$  com a densidade da água.....74
- 25.** Gráfico do inverso do tempo de permanência de anfífilas isoladas em micelas de tamanho  $i$ , dado por  $1/\tau_i$ , e das constantes de saída  $K_i^-$ , ambos em função de  $i$ . A temperatura é  $T = 1.8$  e foram analisadas três diferentes densidades. Em todas elas os valores de  $1/\tau_i$  e  $K_i^-$  ficaram próximos, como já era esperado.....75
- 26.** Gráfico do coeficiente de difusão das anfífilas em função da densidade do solvente para  $T = 1.8$ . As linhas vermelhas representam o ajuste obtido, que mostra duas retas com coeficientes angulares diferentes que se encontram em  $\rho = 0.66$ , que é o ponto onde ocorre a transição de fases G-HD da solução. Os coeficientes angulares das retas do ajuste para  $\rho < 0.66$  e  $\rho > 0.66$  são, respectivamente,  $B_g = -0,47 \pm 0,05$  e  $B_{hd} = -1,01 \pm 0,02$ .....77
- 27.** **27a:** Correlação reorientacional temporal em função do tempo para a densidade  $\rho = 0.63$  e  $T = 1.8$ . Nesse caso percebe-se uma menor correlação para as moléculas de água próximas a micelas.....79
- 27b:** Correlação reorientacional para  $\rho = 0.75$  e  $T = 1.8$ . Como temos uma estrutura mais organizada do solvente, a queda na correlação é menor para as moléculas de água que estão rodeadas apenas por outras moléculas de água (*bulk*).....80

- 27c: Gráfico dos tempos de correlação reorientacional obtidos com um ajuste exponencial de primeira ordem das curvas de correlação em função do tempo para diferentes densidades e  $T = 1.8$ . Para a fase gasosa o tempo de correlação para moléculas de água próximas a micelas é maior. A partir do ponto da transição de fases do solvente,  $\rho = 0.66$ , as curvas começam a se aproximar, e em  $\rho = 0.71$  elas se cruzam e a correlação para as moléculas do *bulk* se torna maior para densidades maiores (fase HD).....80
- 28.** 28a: Gráfico dos tempos de correlação longos  $\tau_{2m}$  e  $\tau_{2b}$  em função da densidade para  $T = 1.8$ . Vemos uma grande semelhança com o gráfico dos tempos obtido com o ajuste de primeira ordem.....82
- 28b: Gráfico do tempo de correlação curto  $\tau_{1b}$ , para moléculas de água no *bulk* da solução. Vemos que o tempo de correlação se situa em torno de 1 passo de MC (1 MCs), com um pico no ponto da transição.....81
- 28c: Para as moléculas de água próximas a micelas, o tempo de correlação  $\tau_{1m}$  mostra valores muito próximos a  $\tau_{2m}$  até  $\rho = 0.71$ . A partir desse ponto, próximo à transição de fase do solvente,  $\tau_{1m}$  tem um crescimento significativo.....82
- 29.** Número médio de pontes por molécula de água ( $n_{PH}$ ) em função da densidade da água para moléculas próximas a uma micela e moléculas no *bulk* da solução. Vemos que ambas tem um crescimento aproximadamente linear, com uma pequena estabilização para moléculas na superfície dos agregados.....84
- 30.** Gráfico para a concentração de diferentes tamanhos de micelas em função do tamanho  $i$ . A temperatura é  $T = 1.4$  e foram usadas três diferentes densidades na região que está se investigando:  $\rho = 0.66$ ,  $\rho = 0.70$  e  $\rho = 0.74$ . Em todos os casos observamos um máximo e um mínimo, atestando a micelização da solução.....85
- 31.** Gráfico do calor específico ( $C_v$ ) em função da densidade do solvente, para  $T = 1.4$ . As barras indicam o erro padrão proveniente das médias obtidas. Nota-se um pequeno máximo, maior que o erro padrão, na densidade  $\rho = 0.69$ , que é o ponto onde ocorre a transição de fases do solvente.....85

- 32.** Gráfico da concentração de anfífilas isoladas em função da densidade do solvente. O eixo das ordenadas está na escala logarítmica, o que sugere uma dependência do tipo  $X_1 = A \exp(-a\rho)$  .....87
- 33.** Gráfico da constante de difusão adimensional em função da densidade para  $T = 1.4$ . O ajuste mostra a interseção de duas retas de inclinações diferentes no ponto da transição. As constantes angulares das retas antes e depois da transição são dadas por  $B_{ld} = -0,46 \pm 0,03$  e  $B_{hd} = -0,91 \pm 0,02$ , respectivamente.....88
- 34.** Gráfico para a distribuição de concentração das micelas de tamanho  $i$  para  $T = 1.4$  e três diferentes densidades:  $\rho = 0.53$ ,  $\rho = 0.58$  e  $\rho = 0.62$ . Vemos que para todas as densidades há um máximo e um mínimo característicos, mostrando que há micelização das anfífilas.....89
- 35.** Gráfico do calor específico ( $C_v$ ) em função da densidade do solvente para  $T = 1.4$  e densidades do solvente variando de  $\rho = 0.49$  a  $\rho = 0.65$ . O pico no gráfico indica o ponto onde ocorre a transição de fases da água. Devido à presença das anfífilas, o local da transição G-LD foi deslocado de  $\rho = 0.49$  para  $\rho = 0.57$ .....90
- 36.** Gráfico da diferença entre os máximos e mínimos ( $\Delta$ ) para diferentes densidades e temperatura  $T = 1.4$ . Vemos um sensível aumento na polidispersividade após a transição de fases G-LD em  $\rho = 0.56$ . A densidade de micelização ficou em torno de  $\rho_m = 0.51$ .....90
- 37.** Gráfico da constante  $K_i^+$  em função da densidade para  $T = 1.4$  e diferentes valores de  $i$ : 2, 4, 6 e 8. A escala das ordenadas é logarítmica, e há uma dependência linear para todos os casos. Portanto, temos uma relação do tipo  $\ln(K_i^+) \propto a\rho$ , o que leva a  $K_i^+ = C \exp(a\rho)$ . A mesma relação também foi observada para  $T = 1.8$ .....92
- 38.** Gráfico da constante de dissociação e do tempo de permanência para diferentes densidades:  $\rho = 0.55$ ,  $\rho = 0.60$ ,  $\rho = 0.65$ . Notamos uma boa concordância entre essas grandezas, resultado que já era esperado para soluções micelares e também já reproduzido para  $T = 1.8$ .....93
- 39.** 39a: Gráfico da função correlação para moléculas de água no solvente livre e para moléculas vizinhas a micelas para  $T = 1.4$  e  $\rho = 0.51$ .

- Notamos que ela cai mais rapidamente para as moléculas no *bulk*.....94
- 39b: Gráfico da função correlação para moléculas de água nos dois casos, desta vez para  $T = 1.4$  e  $\rho = 0.78$ . Agora é a correlação reorientacional para as moléculas na superfície de micelas que cai mais rapidamente.....95
- 39c: Gráfico dos tempos de correlação obtidos com o ajuste exponencial de primeira ordem. Da mesma forma que no estudo da transição anterior, a passagem para a fase líquida ( $\rho = 0.56$ ) marca o ponto onde o tempo de correlação para as moléculas do *bulk* se torna maior.....95
- 40.** 40a: Tempos de correlação longos para  $T = 1.4$  e moléculas próximas a micelas e no solvente livre. Notamos uma curva muito parecida desse tempo em comparação ao ajuste de primeira ordem para as moléculas do *bulk*. Para as moléculas vizinhas a micelas, a curva mostra um crescimento até  $\rho = 0.57$  e após isso uma estabilização.....97
- 40b: Da mesma maneira que na transição **a**, temos o tempo curto para as moléculas do *bulk* com um máximo no ponto da transição. Para as moléculas vizinhas a micelas, há um salto no tempo de correlação curto quando passamos para a fase líquida de alta densidade (HD).....97
- 41.** 41a: Gráfico do número médio de pontes por molécula em função da densidade para moléculas no solvente livre. Notamos duas retas com coeficientes angulares diferentes que se encontram no ponto da transição de fases G-LD. As linhas vermelhas indicam o ajuste linear, e os coeficientes angulares da fase gás e da fase líquida são, respectivamente,  $B = 4,7 \pm 0,1$  e  $1,61 \pm 0,04$  .....99
- 41b: Gráfico do número de pontes em função da densidade da água para moléculas de água próximas a micelas. Temos apenas uma reta para todas as densidades, cujo ajuste está em vermelho, com um coeficiente angular de valor  $B = 2,16 \pm 0,03$ .....99
- 42.** Gráfico de distribuição de concentrações para micelas de tamanho  $i$  em função de  $i$  para  $T = 1.1$ . Temos uma solução micelizada para as

- densidades observadas:  $\rho = 0.69$ ,  $\rho = 0.74$ ,  $\rho = 0.79$ . A baixa temperatura estimula a agregação, pois temos um pequeno número de anfífilas isoladas ( $i = 1$ ) e um máximo pronunciado em torno de  $i = 10$ .....101
- 43.** Gráfico do calor específico do solvente na mistura água-anfífilas. As barras de erro indicam o erro estatístico proveniente da média sobre 10 amostras. Temos um pico, maior que o erro, em  $\rho = 0.74$ , o que indica o ponto da transição LD-HD de primeira ordem para a mistura.....102
- 44.** Gráfico da constante de difusão adimensional em função da densidade do solvente para  $T = 1.1$ . Temos a partir do ajuste (linhas vermelhas), duas retas com coeficientes angulares diferentes que se encontram em  $\rho = 0.76$ , próximo ao ponto da transição LD-HD. Os coeficientes angulares das retas antes e depois da transição são, respectivamente,  $B_{ld} = -0,48 \pm 0,06$  e  $B_{hd} = -0,96 \pm 0,03$  .....103
- 45.** Gráfico do número de anfífilas isoladas em função da densidade do solvente para  $T = 1.1$ . O eixo das ordenadas está na escala logarítmica, portanto, temos uma dependência do tipo  $\ln(X_1) \propto -a\rho$ , que pode ser vista como  $X_1 = C \exp(-a\rho)$ . Na transição de fases em  $\rho = 0.73$  há um pico, o que mostra uma queda na agregação quando há uma transição de fase LD-HD a  $T = 1.1$ .....104
- 46.** **46a:** Gráfico da função correlação reorientacional da água em função do número de passos de Monte Carlo para moléculas próximas a micelas e no *bulk* da solução. A densidade é  $\rho = 0.69$ , na fase LD. Há essencialmente uma função correlação maior para moléculas na superfície de uma micela para a maior parte dos intervalos de tempo considerados.....105
- 46b:** O mesmo gráfico para  $\rho = 0.83$ , mostrando agora uma correlação maior das moléculas próximas a micelas apenas para tempos mais longos.....106
- 47.** **47a:** Número médio de pontes por molécula para moléculas vizinhas a micelas. Devido à grande flutuação ocasionada pelas anfífilas, nada pode ser inferido do gráfico.....107
- 47b:** Número médio de pontes de hidrogênio por molécula para

moléculas no *bulk* da solução, mostrando uma queda próxima à  
transição de fases em  $\rho = 0.74$ .....107



## Resumo

Moléculas anfifílicas em solução aquosa, a partir de certa concentração, tendem a formar agregados dinâmicos denominados micelas. Este trabalho visa reproduzir tal fenômeno, realizando simulações computacionais que utilizam o Método de Monte Carlo para estudar as propriedades de uma solução micelar.

Primeiramente, introduzimos a estrutura da água e os diferentes modelos presentes na literatura para descrever suas propriedades. Em seguida, é apresentada a estrutura molecular das anfifílicas e seu comportamento em solução aquosa, junto com os modelos utilizados atualmente para o estudo da agregação micelar. É descrito então o modelo escolhido para nosso estudo, que consiste numa mistura de moléculas de água e anfifílicas numa rede de três dimensões que possui uma geometria cúbica de corpo centrado (BCC). Aqui, as moléculas de água apresentam uma geometria tetraédrica e uma liberdade de reorientação de suas ligações com as suas vizinhas, simulando a formação e destruição de pontes de hidrogênio. A água também possui uma densidade variável, o que possibilita o aparecimento de diferentes fases do solvente para diferentes valores da densidade e da temperatura. As moléculas anfifílicas são representadas por sítios interconectados na rede, estes últimos podendo ter característica hidrofóbica ou hidrofílica.

São realizadas simulações utilizando o método de Monte Carlo para diferentes densidades da água e diferentes temperaturas, sendo o foco principal a observação do comportamento de uma solução micelar quando há uma transição de fases do solvente. Diferentes variáveis termodinâmicas da solução – como a concentração micelar crítica (CMC), polidispersividade, constantes de associação e dissociação, tempos de relaxamento e difusão - são analisadas em função da densidade da água para diferentes temperaturas, e é observada uma clara influência da densidade e de uma transição de fases do solvente na dinâmica das micelas. Além disso, é investigada a mudança no comportamento das moléculas do solvente devido à presença das micelas, comparando a liberdade de reorientação de moléculas de água quando na superfície de uma micela e no solvente livre (*bulk* da solução). Observa-se uma diferença na correlação reorientacional para moléculas de água no *bulk* e moléculas de água vizinhas a micelas, e também a influência da fase em que o solvente se encontra nessa mesma correlação. Apesar de em nosso modelo as moléculas de água não formarem pontes de hidrogênio com as cabeças

polares das anfílicas, conseguimos reproduzir aqui, a partir de um modelo simples, um comportamento observado em estudos recentes que utilizam dinâmica molecular, que é a diferença na correlação reorientacional para moléculas de água próximas a micelas em relação àquelas do solvente livre.

## Abstract

Amphiphilic molecules in aqueous solutions, over a certain concentration, have the property of self-assembling to form dynamic aggregates called micelles. This work seeks to reproduce such phenomenon, carrying out computational simulations that use the Monte Carlo method to study the properties of a micellar solution.

First, we introduce the water molecular structure and the different models used by recent studies to describe the unusual properties of water. Next, we present the molecular structure of the amphiphilic molecules and its behavior in aqueous solutions, as the current models used to describe micellar aggregation. We describe then the model chosen for our study, which consists in a mixture of water and amphiphiles in a three-dimensional body-centered cubic lattice (BCC). Here, the water molecules show a tetrahedral structure and a freedom of reorientation of their bonding arms in respect to their neighbors, simulating the formation and breakdown of hydrogen bonds. Our water also has a variable density, which allows the solvent to be in different phases for different values of the water density and different temperatures. The amphiphiles are represented by interconnected sites on the lattice, and these sites can be hydrophilic or hydrophobic.

We performed simulations using the Monte Carlo method for different water densities and different temperatures, with the main focus being the observation of the behavior of a micellar solution when there is a phase change on the solvent. Several thermodynamic properties of the solution – such as the critical micelle concentration (CMC), polydispersivity, associating and dissociating constants, relaxation times and diffusion – are analyzed as a function of the water density for different temperatures, and we observe a clear influence of the solvent density and its phase transitions in the micellar dynamics. Furthermore, we investigate the change in the dynamics of water molecules due the presence of the micelles, comparing the freedom of reorientation of the water molecules next to a micelle and in the bulk of the solution. We notice a difference in the dipolar reorientational time correlation function for water molecules in the bulk of the solution and next to a micelle, and also the influence of the phase change of the solvent in this same correlation. Even though our model does not take into account hydrogen bond formation between the water molecules and the amphiphiles polar heads, we were able to reproduce here, with a simplified model, a result obtained from

studies using molecular dynamics, which is the difference in the reorientational correlation for water molecules in the bulk of the solution and water molecules in the surface of an aqueous micelle.

## 1. Introdução

A água é a substância mais exaustivamente estudada pela ciência ao longo da História. Na Terra, ao contrário de outros planetas e luas do sistema solar onde se encontra gelo, a água está em sua maior parte na fase líquida. Isso tornou possível o surgimento da vida no nosso planeta, já que todos os processos biológicos que se conhece se dão em solução aquosa. Não obstante sua inquestionável importância e a enorme quantidade de estudos que se dedicaram a descrever suas propriedades, uma explicação definitiva para o comportamento da água sob diferentes condições ainda não é possível. Isso se deve ao fato da água possuir um grande número de anomalias termodinâmicas se comparada a outros líquidos. Boa parte delas se deve ao fato dela ser uma molécula que, apesar de pequena e muito estável, possui separação de cargas, o que a confere uma característica polar. Portanto, qualquer modelo que se proponha a explicar a água tem que levar em conta essa polaridade e a conseqüente formação de ligações - denominadas pontes de hidrogênio - entre suas moléculas.

Certas cadeias carbônicas, conhecidas como anfifílicas ou surfactantes, apresentam características que tornam seu comportamento em solução aquosa especial. Essas moléculas, por definição, possuem uma parte de sua estrutura com forte afinidade pela água (hidrofílica ou polar) e outra parte que não possui tal afinidade (hidrofóbica ou apolar). Além da sua importância na formação da membrana celular e outras estruturas indispensáveis para todos os organismos vivos, as moléculas anfifílicas ainda participam de uma série de processos industriais e estão presentes em vários produtos que usamos no nosso dia-a-dia. Uma de suas principais características é a formação de agregados em solução aquosa, tais como micelas, bicamadas, vesículas e lamelas, que apresentam variados tamanhos e geometrias.

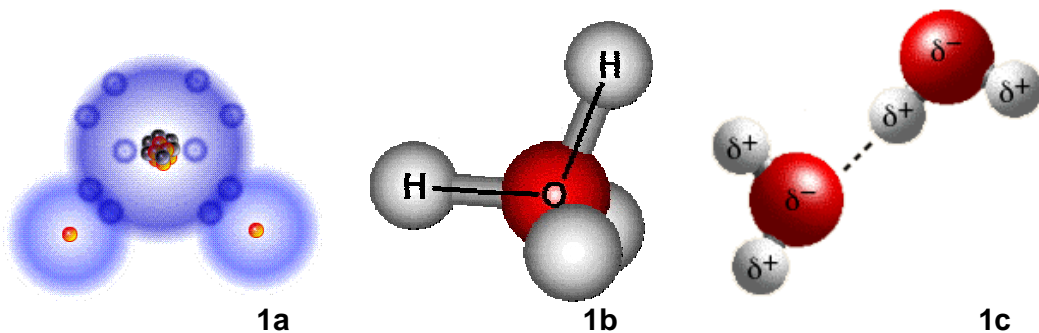
Assim, objetivo do presente trabalho é descrever o comportamento de anfifílicas em solução aquosa, focando mais especificamente formação de estruturas conhecidas como micelas. Micelas são aglomerados de anfifílicas em equilíbrio químico com o solvente. Quando em uma micela, as anfifílicas concentram sua parte apolar no centro do agregado e sua parte polar do lado de fora, em contato com a água. O modelo estudado aqui busca reproduzir tanto as características do solvente como as das micelas em uma solução aquosa de surfactantes. Para tanto fará uso de um modelo já estudado para a água - que reproduz sua estrutura tetraédrica e a conseqüente formação de pontes de hidrogênio - junto com outro modelo para agregação de anfifílicas, também já conhecido. Apesar de haver muitos modelos para ambos os

sistemas separadamente, existem poucos estudos que juntam as interações e a estrutura tetraédrica do solvente com a formação espontânea de micelas em solução.

A seguir serão descritas as principais características da água e das moléculas anfifílicas, com uma descrição analítica da formação de micelas e algumas de suas propriedades termodinâmicas. Também serão analisados os modelos mais recentes para a água e para a agregação de anfifílicas, com as vantagens e desvantagens de cada um e como eles se relacionam com o modelo proposto aqui.

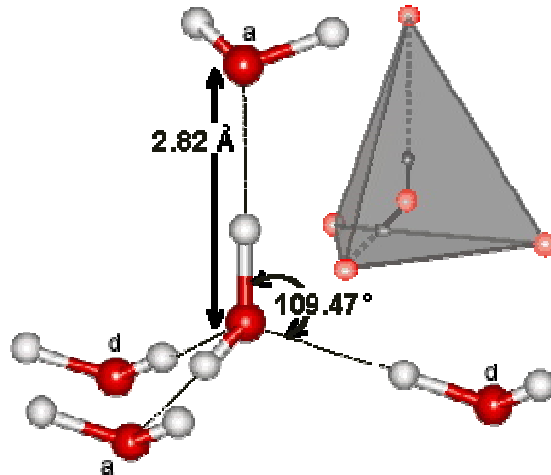
## 1.1 Água

A molécula de água, descrita quimicamente pela fórmula  $H_2O$ , apresenta dois átomos de hidrogênio ligados a um oxigênio. O oxigênio é cerca de 16 vezes mais pesado que o hidrogênio <sup>[1]</sup>. Além disso, o hidrogênio possui apenas um elétron de valência, enquanto o oxigênio possui seis. Quando na molécula de água, cada hidrogênio forma uma ligação covalente, compartilhando o seu elétron com o oxigênio, deixando assim mais dois pares de elétrons do oxigênio na última camada desemparelhados (Fig1a). Os quatro pares de elétrons se situam predominantemente em volta do oxigênio, já que o núcleo deste último possui oito cargas positivas, e o do hidrogênio, por sua vez, possui apenas um próton. Os dois pares de elétrons da ligação covalente e os dois pares desemparelhados se repelem mutuamente, formando a conhecida estrutura molecular da água. Essa estrutura se aproxima de uma geometria tetraédrica, com os quatro pares de elétrons de valência, dois nos hidrogênios e dois isolados, ocupando cada um dos vértices, e o oxigênio no centro (Fig1b). O ângulo entre cada um dos vértices num tetraedro perfeito seria de  $109,47^\circ$ , enquanto na água líquida o ângulo de afastamento entre os hidrogênios fica em torno de  $106^\circ$ . Como o oxigênio possui a maior parte dos elétrons à sua volta, ele possui uma carga predominantemente negativa. O hidrogênio possui carga predominantemente positiva, já que está afastado do seu elétron, que é mais fortemente atraído pelo oxigênio. O centro de carga positiva da molécula, portanto, fica entre os dois hidrogênios, e o centro de carga negativa fica próximo do centro do átomo de oxigênio. Essa separação de cargas vai proporcionar um momento de dipolo à molécula de água, conferindo a ela uma natureza polar. Isto implica na formação das chamadas *pontes de hidrogênio*, que conectam as moléculas de água mesmo quando no estado de vapor. (Fig1c).



**Figura 1:** (a) Molécula de água, com dois hidrogênios dividindo um par de elétrons com um oxigênio e mais dois pares desemparelhados. (b) Geometria da molécula de água, próxima da de um tetraedro, com dois hidrogênios e dois pares de elétrons ocupando os quatro vértices. (c) Atração intermolecular da água (ponte de hidrogênio), devido à separação de cargas entre os hidrogênios e os oxigênios.

A ponte de hidrogênio é uma interação fraca, mais de vinte vezes menor que a ligação covalente, mas bem mais forte que a interação intermolecular de Van der Waals<sup>[2]</sup>. Ela é forte o suficiente para se manter durante as flutuações térmicas à temperatura ambiente, e essa é a principal razão da água ser líquida em tal temperatura. Cada molécula pode formar até quatro pontes de hidrogênio com moléculas vizinhas: uma para cada hidrogênio e mais uma para cada par de elétrons não compartilhados do oxigênio. Os hidrogênios de uma molécula, de carga positiva, sempre se ligam aos pares de elétrons do oxigênio da outra, de carga negativa. A geometria mais estável e, portanto, a que forma as pontes mais fortes, é a de um tetraedro, com uma molécula no centro e suas quatro vizinhas em cada um dos vértices (Fig.2). Essa, em geral, é a estrutura cristalina do gelo hexagonal. A água líquida, apesar de ter uma constante quebra e reorganização das pontes, possui uma geometria “média” também com esse padrão tetraédrico. Quanto mais organizadas e mais fortes as pontes, menor a energia. No entanto, isso também impõe um custo em energia livre do sistema pela diminuição da entropia, e esse custo depende diretamente da temperatura, já que a energia livre é dada por  $H = E - TS$ . Assim sendo, em baixas temperaturas a água possui uma estrutura mais organizada do que em temperaturas mais altas. Essa diferença é muito maior do que a maioria de outros líquidos, sendo essa característica responsável pela maior parte do comportamento anômalo da água em comparação à maioria das substâncias. Esse comportamento fica evidente quando observamos o diagrama de fases da água.



**Figura 2:** Estrutura cristalina do gelo hexagonal e estrutura “média” da água líquida. Ela tem a forma de um tetraedro, com uma água no centro e uma vizinha ligada a cada um dos seus vértices.

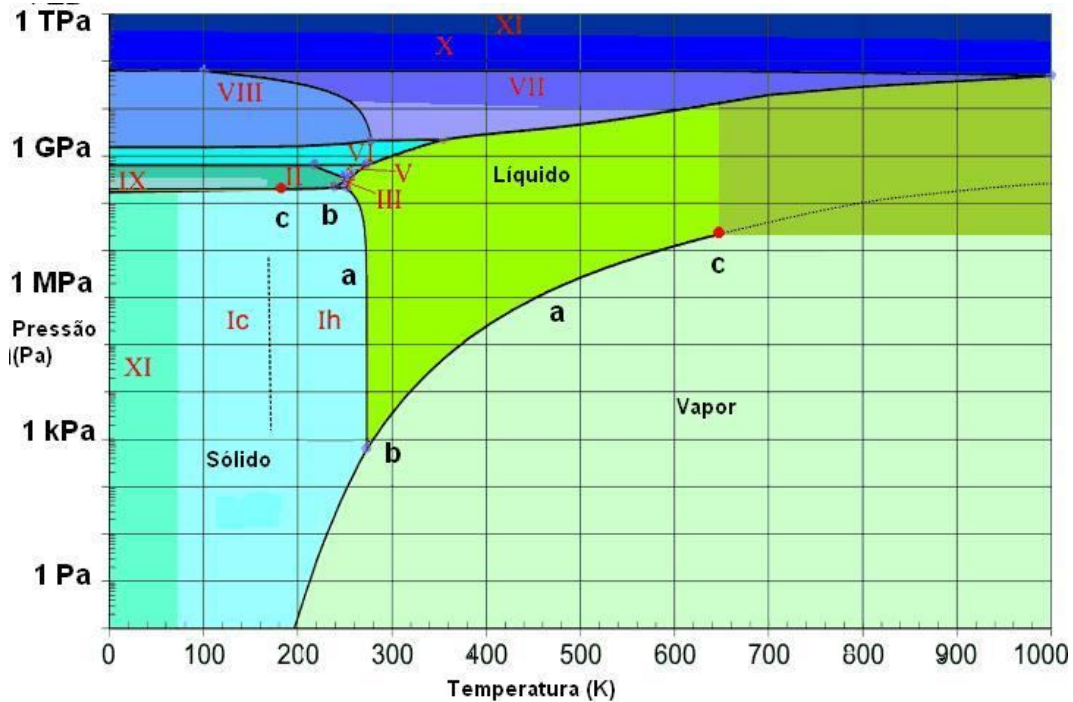
Um diagrama de fases consiste num gráfico que mostra as fases mais estáveis de um composto em função de suas grandezas termodinâmicas <sup>[3]</sup>. Ele pode ter duas ou três dimensões e levar em conta grandezas como temperatura, pressão e densidade. Os diagramas de fases mais simples e mais comuns são diagramas no espaço de fase temperatura-pressão de uma única substância, no caso a água (Fig.3). As diferentes regiões do diagrama mostram, no equilíbrio, qual a fase predominante naquelas condições. Entre as regiões existem as chamadas linhas de coexistência, em que duas fases, como sólido-líquido ou líquido-vapor, podem coexistir em equilíbrio. Elas estão indicadas pelas letras **a** na Fig.3. Quando se atravessa uma linha de coexistência, indo de uma fase a outra, temos uma transição de fases descontínua (no caso da água a fusão, vaporização etc.). Existem também os chamados pontos triplos, em que três fases podem coexistir em equilíbrio e, no caso líquido-sólido-gás, as temperaturas de fusão e de ebulição se tornam iguais. Os dois pontos triplos do diagrama de fases da água estão indicados pela letra **b** na Fig.3. Não existem pontos “quádruplos” <sup>[3]</sup>. Uma outra característica importante do diagrama de fase da água são os chamados pontos críticos (indicados por **c** na Fig.3). O mais importante deles se situa entre as fases vapor e líquido acima de certa temperatura. Nesse caso particular, denominado supercrítico, as características das duas fases se tornam indistinguíveis, e a linha de coexistência desaparece. Portanto, é possível ir do estado vapor ao líquido, ou o contrário, sem nunca atravessar uma linha de coexistência, e assim, sem a ocorrência de uma transição de fase *per se*. Existem ainda várias fases que a água pode ter quando no estado sólido, correspondendo a diferentes organizações na estrutura cristalina do



gelo. Existem os gelos que possuem estrutura hexagonal, como o gelo XI e o gelo Ih, tetragonal, como o gelo VI, VIII e IX, e romboédrica, como o gelo II e o gelo IV. Nessa região do diagrama há ainda outro ponto crítico e alguns pontos tripos.

Neste estudo o foco será na água nas fases líquida e vapor. As transições de fases da água terão um papel fundamental, já que será investigada a influência das mesmas no comportamento de moléculas anfífilas em solução e também a influência da presença das anfífilas no diagrama de fases da água.

Na próxima seção descreveremos os modelos mais recentes para a água, bem como seu sucesso relativo e os resultados obtidos com cada um deles.



**Figura 3:** Diagrama de fases da água no plano temperatura x pressão. Há a fase líquida (em verde), a fase vapor (em cinza) e as várias fases diferentes que existem para o gelo (áreas azuis). Cada fase diferente do gelo é representada por um algarismo romano ou uma sigla. **(a)** Linhas de coexistência, em que duas fases coexistem em equilíbrio. Quando se atravessa uma linha de coexistência, têm-se uma *transição de fases*. **(b)** Pontos tripos da água (pontos azuis). No primeiro ponto triplo, de baixo pra cima, gás, gelo e água líquida coexistem em equilíbrio. Os pontos de ebulição e de fusão da água neste ponto triplo são iguais. **(c)** Pontos críticos da água (pontos vermelhos). A partir do ponto crítico a direita as fases gás e líquido têm as mesmas propriedades e são, portanto, indistinguíveis. O outro ponto crítico se refere à fase sólida.

## 1.2 Modelos para a água pura

Devido à sua presença em praticamente todos os processos biológicos, industriais, e mesmo cotidianos, a água é o líquido mais investigado da natureza. Muitos modelos para a estrutura e propriedades da água já foram e continuam sendo propostos, e os métodos teóricos mais utilizados para se obter suas propriedades termodinâmicas são os métodos computacionais. Entre os principais podemos citar a Dinâmica Molecular <sup>[8-10]</sup> e o Método de Monte Carlo <sup>[11-15]</sup>. Existem ainda estudos que se utilizam da Teoria de Campo Médio <sup>[12,13]</sup>.

Descreveremos brevemente cada um destes métodos a fim de justificarmos nossa escolha para o presente trabalho.

**1.2.1 Dinâmica Molecular:** A dinâmica molecular surgiu a partir dos anos 50, com o advento dos primeiros computadores, e no fim dos anos 60 foram publicadas as primeiras simulações computacionais da água líquida <sup>[10]</sup>.

Este é um método determinista em que, a partir dos potenciais envolvidos no problema - ou seja, as interações entre os átomos e moléculas - e as condições iniciais, se tenta prever o comportamento do sistema em qualquer instante no futuro. Para tanto, calcula-se a partir dos potenciais as forças atuantes no sistema, integrando-as para se obter valores dos momentos e das posições de todas as partículas à medida que eles evoluem no tempo. As integrais são todas resolvidas numericamente, devendo-se para isto se especificar um intervalo de tempo mínimo entre os eventos. Esse intervalo vai depender da escala de tempo do fenômeno investigado <sup>[16]</sup> e da precisão exigida na simulação.

Para a água, nos últimos trinta anos, dezenas de potenciais foram propostos, na tentativa de reproduzir sua estrutura molecular e a sua característica formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas. A maioria deles utiliza dados experimentais (potenciais empíricos), e outros são denominados *Ab Initio*, ou seja, levam em conta os cálculos quânticos para as interações entre os orbitais eletrônicos e são puramente teóricos. Os modelos *Ab Initio* possuem um elevado custo computacional, por isso são utilizados apenas para simular um pequeno número de moléculas de água. Já os empíricos simulam várias propriedades da água real, inclusive muitas das anomalias características da água <sup>[10]</sup>. A escolha do potencial mais adequado vai depender da região do diagrama de fases em que se está trabalhando, e também de quais propriedades da água se está tentando reproduzir. Entre os mais utilizados atualmente estão o TIP5P <sup>[8]</sup> e o SPC/E <sup>[9]</sup>, este último sendo largamente usado em estudos de dinâmica molecular envolvendo micelas <sup>[17,18]</sup>.

**1.2.2 Método de Monte Carlo:** O Método de Monte Carlo se utiliza de números

pseudo-aleatórios para a geração dos estados no espaço de fases do sistema. Frequentemente introduz a discretização do espaço na forma de uma rede, que pode ter duas ou três dimensões, onde cada molécula ou átomo ocupa um ou mais sítios, e interage com seus vizinhos de uma maneira que é dada pelo Hamiltoniano do sistema <sup>[32-34]</sup>. A escala de tempo é dada pelo número de passos de Monte Carlo e pelas probabilidades de transição entre estados, e a cada passo está associada uma mudança na configuração do sistema.

Existem inúmeros tipos de redes e de Hamiltonianos utilizados para simular a água. Os modelos mais importantes em duas dimensões são a rede quadrada <sup>[12,13]</sup> e rede triangular <sup>[11,15]</sup>. Em três dimensões, há a rede cúbica de corpo centrado <sup>[14]</sup>. A seguir será feita uma descrição de cada um desses modelos.

Na rede quadrada <sup>[12,13]</sup>, a rede é inteiramente ocupada e cada sítio possui cada quatro primeiros vizinhos. Um dado sítio, ocupado por uma molécula de água, pode interagir com as moléculas de água em sítios vizinhos através da ponte de hidrogênio e da atração de Van der Waals. A interação de Van der Waals que é dada pelo Hamiltoniano:

$$H_{vw} = -\varepsilon \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j, \quad (1.1)$$

onde  $i$  e  $j$  são os números da molécula de água e  $\varepsilon$  é a energia de atração de Van der Waals. A variável  $n_i$  não é uma variável de ocupação, mas pode ser zero ou um dependendo do estado que a água se encontra (sólido ou líquido). Nem sempre essa variável é usada, sendo muitas vezes igual à unidade, assim como a atração de Van der Waals às vezes não é levada em consideração <sup>[12]</sup>.

Águas vizinhas também formam pontes de hidrogênio entre si, e essa interação pode ocorrer quando um dos “braços” da molécula  $i$  - na rede quadrada cada molécula possui quatro braços, cada um apontando para um dos primeiros sítios vizinhos - estiver apontando na direção da molécula vizinha  $j$ . Cada braço da molécula de água possui uma variável denominada variável de Potts <sup>[12,13]</sup> ou índice de ligação, que pode assumir os valores  $\sigma_{ij} = [1,2,\dots,q]$ , onde  $q$  é o valor máximo que ela pode assumir. Grandes valores de  $q$  simulam uma variação quase contínua da orientação de um dado braço da molécula. Entretanto, valores menores de  $q$  conseguem simular a redução de estados acessíveis para cada braço uma vez que a ponte de hidrogênio é formada. O Hamiltoniano para a ponte de hidrogênio então é dado por:

$$H_{PH} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j \delta_{\sigma_{ij}, \sigma_{ji}}, \quad (1.2)$$

onde  $J$  é a energia de ligação de uma ponte de hidrogênio. O valor de  $\delta$  é dado por  $\delta_{\sigma_{ij},\sigma_{ji}} = 1$  quando  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$  e nos outros casos é igual à zero. Isso quer dizer que só há ponte de hidrogênio quando o valor da variável de Potts for o mesmo para os dois braços que conectam duas moléculas de água vizinhas. Existe ainda mais um Hamiltoniano, chamado intramolecular, que mede a interação entre os quatro braços de uma mesma molécula. O objetivo dessa interação é induzir uma correlação angular entre os braços, para que eles assumam uma estrutura localmente tetraédrica a baixas pressões e temperaturas<sup>[13]</sup>. Para isso temos a expressão:

$$H_{IM} = -J_{\sigma} \sum_i n_i \sum_{(k,l)_i} \delta_{\sigma_{ik},\sigma_{il}}, \quad (1.3)$$

onde  $J_{\sigma}$  é a energia intramolecular característica,  $i$  é o número da molécula de água,  $k$  e  $l$  indicam dois braços da molécula e as variáveis  $\sigma_{ik}$  e  $\sigma_{il}$  são os índices de ligação de dois dos braços. O valor de  $\delta$  é dado por  $\delta_{\sigma_{ik},\sigma_{il}} = 1$  quando  $\sigma_{ik} = \sigma_{il}$  e nos outros casos é igual à zero. Tal soma é estendida às possíveis combinações entre os quatro braços de cada molécula tomados dois a dois, ou seja,  $({}^4C_2) = 6$ .

Em vista das últimas definições, chega-se ao Hamiltoniano total do sistema, dado pela soma de (1.1), (1.2) e (1.3):

$$H = H_{VW} + H_{PH} + H_{IM}. \quad (1.4)$$

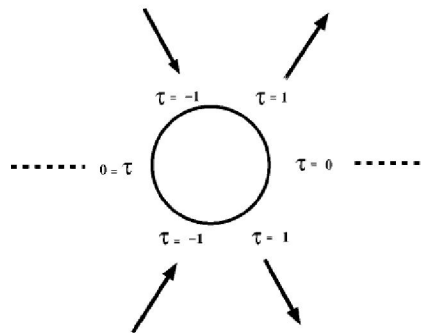
Para reproduzir a diminuição da densidade da água à medida que a temperatura decresce abaixo de 277K a pressão constante, é inserido um aumento do volume  $v_B > 0$  cada vez que uma ponte de hidrogênio é formada no sistema<sup>[12,13]</sup>. O volume molar total é então dado por:

$$v = v_{livre} + p_B v_B, \quad (1.5)$$

onde  $v_{livre}$  é o volume molar sem levar em conta as pontes formadas,  $p_B = N_B/2N$  é a fração de pontes formadas,  $N_B$  é o número de pontes e  $N$  é o número total de moléculas da rede. Esse modelo tem sido extensivamente utilizado nos últimos anos, tendo se mostrado eficiente na reprodução de várias anomalias da água, especialmente na região do diagrama em que a água está na chamada fase super-resfriada (*supercooled*). Uma vantagem de tal modelo

é que vários parâmetros podem ser ajustados, de modo a reproduzir melhor dados teóricos e experimentais já existentes.

Outro modelo em duas dimensões (este mais simples) usa uma rede triangular em que cada sítio pode estar vazio ou ocupado por moléculas de água que realizam até seis ligações com seus vizinhos. Quando um sítio  $i$  está ocupado por uma água, a variável de ocupação  $\sigma_i$  é igual a 1, e no caso contrário ela é igual a zero. Há ainda para cada molécula a variável associada a seus seis braços,  $\tau_i^{ij}$ , que representa o estado do braço pertencente à molécula no sítio  $i$  que aponta na direção do sítio vizinho  $j$ . Neste caso, dois dos braços são considerados doadores, ou seja, tem valor  $\tau_i^{ij} = 1$ , outros dois são receptores,  $\tau_i^{ij} = -1$ , e os outros dois são considerados inertes,  $\tau_i^{ij} = 0$ . Os braços inertes sempre devem ocupar posições opostas, sendo essa a única restrição em relação às orientações relativas dos braços das moléculas de água. (Fig.4) <sup>[11,15]</sup>.



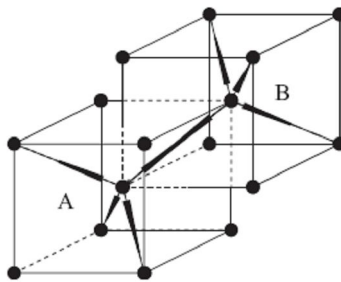
**Figura 4:** Uma das possíveis combinações para a posição dos seis braços de cada molécula, com os dois doadores, os dois receptores e os dois braços inertes.

Cada água então pode ter 18 possíveis orientações (estados) dos seus braços. As interações levadas em consideração no Hamiltoniano são as interações de Van der Waals, computadas toda vez que há duas moléculas de água adjacentes, e também as pontes de hidrogênio, que dependem da interação entre os braços que conectam duas moléculas vizinhas. Apenas quando  $\tau_i^{ij} \tau_j^{ji} = -1$  temos a formação de uma ponte. Uma energia de valor  $-v$  é atribuída a cada par de moléculas vizinhas que formam ponte de hidrogênio, enquanto uma energia dada por  $-v + 2u$  (para  $u > 0$ ) é dada a cada par de moléculas vizinhas que não a formam. Em vista dessas definições, a energia do sistema é dada por:

$$H = \sum_{(i,j)} \{(-v + 2u)\sigma_i\sigma_j + u\sigma_i\sigma_j\tau_i^{ij}\tau_j^{ji}(1 - \tau_j^{ji}\tau_i^{ij})\}. \quad (1.6)$$

Para valores de  $u/v > 1/2$  a interação de Van der Waals se torna repulsiva. Assim, uma molécula de água, com a orientação correta, atrai quatro outras moléculas vizinhas e repele outras duas. Os parâmetros  $u$  e  $v$  podem ser ajustados dependendo da região do diagrama em que se está trabalhando e também do fenômeno que se está investigando. Esse modelo em geral prevê três fases distintas para a água: uma fase líquida de alta densidade, outra líquida de baixa densidade e uma fase gasosa. A partir dessa abordagem foram detectadas anomalias de densidade e também de difusão, e uma importante relação entre as duas. A vantagem desse modelo é que não há a necessidade de se aumentar o volume artificialmente, nem do uso de variáveis artificiais para a orientação dos braços das moléculas, já que isso está previsto na própria geometria da rede.

Por último, há o modelo na rede cúbica de corpo centrado (BCC), que é a que melhor reproduz a geometria tetraédrica da água sem a necessidade das variáveis de Potts <sup>[14]</sup>. Nesse caso, cada sítio possui 8 primeiros vizinhos e quatro braços capazes de formar pontes de hidrogênio. As orientações relativas dos braços são fixas, restringindo o número de estados possíveis para as moléculas de água. A variável de ocupação  $n_i$  é igual a 0 quando o sítio  $i$  está vazio e igual a 1 quando ele possui uma molécula de água. Os índices  $\tau_i^{ij}$  dos quatro braços inertes são sempre iguais a 0, e os dos formadores de pontes são sempre iguais a 1. Não há distinção, portanto, entre doadores e receptores. Os quatro braços formadores de pontes estão organizados num arranjo tetraédrico, havendo assim duas configurações possíveis A e B para cada molécula de água (Fig.5). Uma ponte de hidrogênio é formada quando dois braços de moléculas vizinhas apontam um na direção do outro e temos  $\tau_i^{ij}\tau_j^{ji} = 1$ .



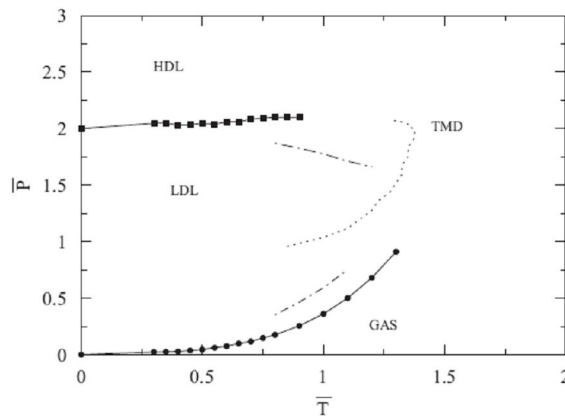
**Figura 5:** As duas configurações possíveis A e B para os quatro braços formadores de pontes com arranjo tetraédrico, e uma ligação entre elas, na rede BCC.

Uma energia de repulsão  $\varepsilon = 1$  é atribuída para todas as moléculas de água vizinhas, e uma energia de ligação  $\gamma = -2$  é computada toda vez que há a formação de uma ponte. A energia de repulsão, portanto, funciona como uma penalidade energética para duas águas vizinhas que não formam pontes. O Hamiltoniano do sistema então tem a forma:

$$H = \sum_{(i,j)} n_i n_j (\varepsilon + \gamma \tau_i^j \tau_j^i) \quad (1.7)$$

Nesse modelo temos também três fases distintas: uma líquida de alta densidade (HDL), outra líquida de baixa densidade (LDL) e uma fase gasosa (G). Aqui também temos anomalias de densidade e de difusão. A Figura 6 mostra um diagrama de fases obtido com esse modelo, com as três fases separadas por linhas de coexistência e também uma linha de TMD, temperatura de máxima densidade <sup>[14]</sup>. Essa linha é proveniente do comportamento anômalo da densidade da água líquida, que, abaixo de certa temperatura (277K para a água real), diminui sua densidade com a diminuição da temperatura a pressão constante.

Escolhemos esse modelo para água em nosso estudo, sendo que o analisaremos de maneira mais detalhada posteriormente. As transições de fase desse diagrama terão um papel importante em nosso estudo, já que o objetivo é a elucidação do comportamento dos agregados micelares sob as diferentes condições termodinâmicas do solvente.



**Figura 6:** Diagrama de fases da água, com as fases LDL (líquida de baixa densidade), HDL (líquida de alta densidade) e G (gás). As linhas sólidas são as linhas de coexistência, que terminam em dois pontos críticos. A linha pontilhada é a linha de TMD (temperatura de máxima

densidade), proveniente da anomalia de densidade da água líquida. As linhas pontilhado-tracejadas são as linhas de difusão máxima (superior) e mínima (inferior).

**1.2.3 Teorias de campo médio:** As chamadas teorias de campo médio são abordagens aproximadas, vistas na maioria das vezes como aproximações de ordem zero de um dado sistema. Os cálculos são, em geral, analíticos, e a idéia é tornar um problema que envolve vários corpos interagentes como o de um corpo que interage com o sistema a partir dos valores médios das grandezas envolvidas. Essa é a idéia do campo médio: o potencial e as conformações de um elemento da rede, e conseqüentemente de todos os outros, são dados em função de uma média dos potenciais e conformações de todas as partículas do sistema que interagem com ele. Aqui, ao contrário dos métodos em que se utilizam simulações, não há flutuações, já que se toma sempre a média sobre todos os elementos da rede para os cálculos.

Para os modelos para a água, as redes e Hamiltonianos usados para o cálculo de campo médio e para as simulação de Monte Carlo são, em geral, equivalentes <sup>[12,13,31]</sup>. Muitas vezes a teoria de campo médio é usada como complemento do método de Monte Carlo num dado estudo. A diferença é que no cálculo de campo médio não há um sistema em que há uma aleatoriedade e uma evolução temporal na variação da densidade e formação e destruição de pontes na rede. O que se tem aqui é um cálculo analítico para o Hamiltoniano e o diagrama de fase da água em função das conformações mais prováveis que as moléculas de água podem assumir a partir de suas propriedades termodinâmicas gerais. Nos modelos estudados para esse trabalho ambos os métodos produzem resultados próximos e coerentes, e não se fará uso aqui das teorias de campo médio, apenas do método de Monte Carlo. Os surfactantes e a água serão dispostos numa rede, e serão analisadas as propriedades da mistura. Na próxima seção são descritas a estrutura e as propriedades das moléculas anfífilas, e a influência da água na formação espontânea de micelas.

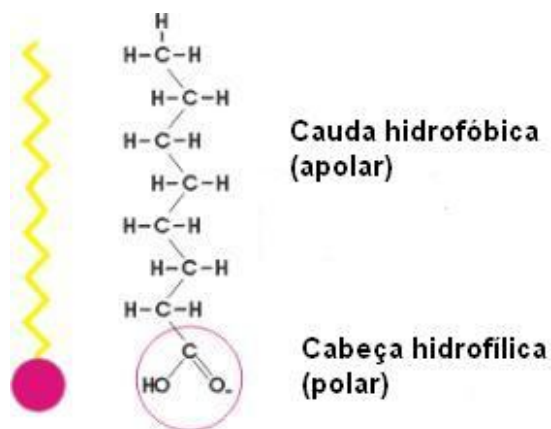
### **1.3 Moléculas anfífilas (Surfactantes)**

As moléculas anfífilas, ou surfactantes, são substâncias presentes em inúmeros processos e compostos utilizados no cotidiano. Elas aparecem na maioria dos produtos de limpeza de uso doméstico, e participam da produção e do processamento de uma infinidade de materiais, tais como detergentes



sintéticos, produtos de higiene pessoal, amaciantes, emulsificadores e umidificadores industriais, fluídos hidráulicos e pigmentos <sup>[4]</sup>. Tais moléculas também estão envolvidas na formação de estruturas biológicas, principalmente como constituintes de membranas, vesículas e micelas - indispensáveis para o surgimento da vida <sup>[6]</sup>. Devido a essa ampla gama de utilidades, a determinação das propriedades das anfifílicas em solução aquosa, tais como a solubilidade, capacidade de formação de espumas, dispersão e emulsificação, tem sido uma busca constante. Nos últimos anos, modelos teóricos baseados em mecânica estatística que procuram relacionar tais propriedades macroscópicas às características microscópicas da solução têm sido o objetivo de muitos trabalhos <sup>[17-25]</sup>.

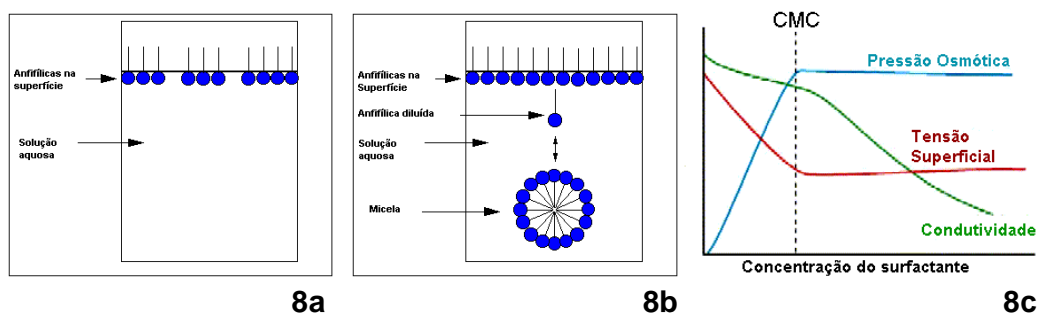
O que caracteriza uma molécula anfifílica é o seu caráter bivalente, ou seja, ela possui uma porção de sua estrutura com característica hidrofóbica (apolar), e outra com característica hidrofílica (polar) <sup>[5-7]</sup>. A parte hidrofóbica é constituída de uma ou mais cadeias de hidrocarbonetos, dependendo do surfactante, e é usualmente chamada de “cauda” da molécula. A parte hidrofílica é chamada “cabeça” da molécula (Fig.7). Podemos classificar as moléculas anfifílicas de acordo com a presença ou não de íons em sua cabeça. Desta forma, ela pode ser de quatro tipos: aniônica (possui um íon negativo), catiônica (possui um íon positivo), zwitteriônica (possui um par iônico positivo-negativo) ou não-iônicas (não possui íons)<sup>[5]</sup>.



**Figura 7:** Exemplo de uma molécula anfifílica com uma cabeça dotada de carga, portanto hidrofílica, e uma cauda de hidrocarboneto, que tem propriedade hidrofóbica. A figura mostra uma anfifílica classificada como aniônica, ou seja, possui um íon negativo em sua cabeça.

Como já foi mencionado, o que torna essas moléculas tão especiais é justamente seu comportamento em solução aquosa <sup>[6]</sup>, e isto é o que será investigado no presente estudo. Quando uma anfifílica é colocada em solução aquosa, sua estrutura rompe parte das pontes de hidrogênio da água em seu

entorno, aumentando a energia livre do sistema. A água então se liga à cabeça polar diminuindo a energia livre, mas não se liga a parte apolar (cauda). Essa aparente repulsão da água à parte apolar da molécula é denominada *efeito hidrofóbico* <sup>[5,6,43]</sup>. Esse comportamento fica evidente quando aumentamos gradativamente a concentração de anfifílicas na solução. Inicialmente as anfifílicas procuram a interface ar-água, com a cabeça polar em contato com a água e a cauda apolar na direção do ar (Fig 8a). Isso leva a uma diminuição da tensão superficial da água, (daí o nome surfactantes - *surface active*, ou ativos na superfície). Com um maior aumento da concentração, a tensão superficial estabiliza, e as anfifílicas começam a se acumular na parte interna (*bulk*) da solução. Devido ao efeito hidrofóbico, os surfactantes se organizam em aglomerados globulares, com as cabeças em contato com a água e as caudas no interior do agregado, “fugindo” da água (Fig.8b). No centro então se forma uma estrutura com as propriedades de um hidrocarboneto líquido, com a capacidade de solubilizar substâncias apolares. A esses aglomerados se dá o nome de micelas, e a concentração em que eles começam a aparecer (a uma dada temperatura) é chamada de CMC (Concentração Micelar Crítica)<sup>[5-7]</sup>. Além da estabilização da tensão superficial, várias outras grandezas relacionadas à solução, tais como pressão osmótica e condutividade elétrica, mudam sensivelmente seu comportamento quando as micelas começam a se formar (Fig.8c). Para valores da concentração muito acima da CMC, aparece uma infinidade de outras estruturas como lamelas, vesículas, monocamadas e bicamadas <sup>[5]</sup>. O foco central dessa dissertação será o estudo das micelas, abrindo uma perspectiva para o estudo de estruturas mais complexas.



**Figura 8:** (a) Para valores de concentração abaixo da CMC, as micelas se acumulam na interface ar-água, com a cabeça submersa e a cauda “fugindo” da água, em contato com o ar. (b) Após a CMC, a tensão superficial se estabiliza e começam a se formar aglomerados micelares dentro da solução. (c) Gráfico que mostra a variação de algumas grandezas antes e depois de se atingir a CMC.

## 1.4 Micelas

A partir de estudos como a atividade osmótica de surfactantes em 1920, McBain e Salmon <sup>[49]</sup> descobriram que moléculas anfifílicas em solução aquosa, a partir de certa concentração, tendem a formar agregados dinâmicos batizados de micelas. Somente no ano de 1936, em sua monografia intitulada “Aqueous Solutions of Chain Paraffin Salts” <sup>[38]</sup>, Hartley propôs várias propriedades para as micelas, dentre elas sua geometria esférica com um número de anfifílicas por agregado entre 50 e 100, e seu centro apolar capaz de solubilizar hidrocarbonetos – propriedade essencial dos detergentes. Apesar da grande importância desses estudos, a partir de modernas experiências com espalhamento de nêutrons e de luz, sabe-se que as micelas também podem adquirir outros formatos, como pequenos discos e cilindros<sup>[4]</sup>.

Uma das grandezas mais importantes para o estudo de micelas é a Concentração Micelar Crítica, ou CMC. Cada tipo de surfactante possui um valor diferente, que varia de acordo com o tamanho da cadeia carbônica, a polaridade da cabeça hidrofílica, bem como com a temperatura <sup>[4]</sup>. A CMC é obtida experimentalmente com relativa facilidade, a partir do gráfico da concentração de anfifílicas isoladas em função da concentração total de anfifílicas (Fig.9a). Outro critério para o valor da CMC é a concentração onde o número de anfifílicas isoladas se torna igual ao número de anfifílicas micelizadas <sup>[6]</sup>.

Analisando-se a termodinâmica de agregação de sistemas micelares, também é possível chegar a alguns valores teóricos a partir de cálculos analíticos <sup>[5,6]</sup>. O formalismo mais simples é desenvolvido a partir da equação do gás ideal na forma entrópica e é descrito abaixo, no qual impomos o equilíbrio químico entre micelas de vários tamanhos. Nessa aproximação, uma molécula anfifílica é vista como um monômero que possui uma interação atrativa com outras anfifílicas.

Escrevemos uma expressão para o potencial químico para cada tamanho  $m$  (número de anfifílicas por agregado) de micela. Nessa expressão temos também as seguintes grandezas:  $X_m$ , concentração de micelas de tamanho  $m$ ;  $T$ , temperatura do sistema;  $\mu_m$ , potencial químico para micelas de tamanho  $m$ ;  $\mu_m^0$ , potencial químico de referência para as mesmas micelas; e  $k_B$ , que é a constante de Boltzmann.

$$\mu_m = \mu_m^0 + \frac{k_B T}{m} \log\left(\frac{X_m}{m}\right). \quad (1.8)$$

No equilíbrio, todos os potenciais devem ser iguais, da mesma forma que em uma mistura de gases ideais em que cada constituinte representa um dado tamanho de micela. Igualando-se os potenciais químicos:

$$\mu_m = \mu_1 = \mu_1^0 + k_B T \log(X_1) = \mu_m^0 + \frac{k_B T}{m} \log\left(\frac{X_m}{m}\right) = cte, \quad (1.9)$$

chegamos a uma expressão para a concentração de micelas de tamanho  $m$ :

$$X_m = m \left[ X_1 \exp\left(\frac{\mu_1^0 - \mu_m^0}{k_B T}\right) \right]^m. \quad (1.10)$$

Podemos associar à energia de ligação entre as anfífilas o valor  $\alpha k_B T$ . Tomando-se uma forma esférica para as micelas, temos que  $m$  é proporcional ao volume  $4\pi R^3/3$ , onde  $R$  é o raio da esfera. Como a área externa da esfera, onde estão as anfífilas da superfície do agregado (e, portanto, não ligadas) é igual a  $4\pi R^2$ , a energia de ligação total de uma dada micela esférica tem a forma:

$$m\mu_m^0 = -(m - m^{2/3})\alpha k_B T = -m(1 - m^{-1/3})\alpha k_B T, \quad (1.11)$$

$$\mu_m^0 = -(1 - m^{-1/3})\alpha k_B T = \mu_\infty^0 + \frac{\alpha k_B T}{m^{1/3}}. \quad (1.12)$$

Juntando as equações (1.10) e (1.12) temos uma expressão para a distribuição das micelas em função da energia de ligação  $\alpha$ :

$$\frac{X_m}{m} \approx X_1 \exp\left[\alpha(1 - m^{-1/3})\right]^m \approx (X_1 e^\alpha)^m. \quad (1.13)$$

Como  $X_m/m$  não pode ser maior que 1, existe um valor limitante para  $X_1$ , no caso  $e^{-\alpha}$ . A partir desse valor começam a se formar agregados com mais de uma molécula, e a concentração em que isso começa a ocorrer é justamente o valor da CMC. Comparando as equações (1.10) e (1.13), vemos que  $\alpha \approx (\mu_1^0 - \mu_m^0)/k_B T$ , e, portanto, a CMC é dada por:

$$CMC \approx e^{-\alpha} \approx \exp\left[-(\mu_1^0 - \mu_m^0)/k_B T\right]. \quad (1.14)$$

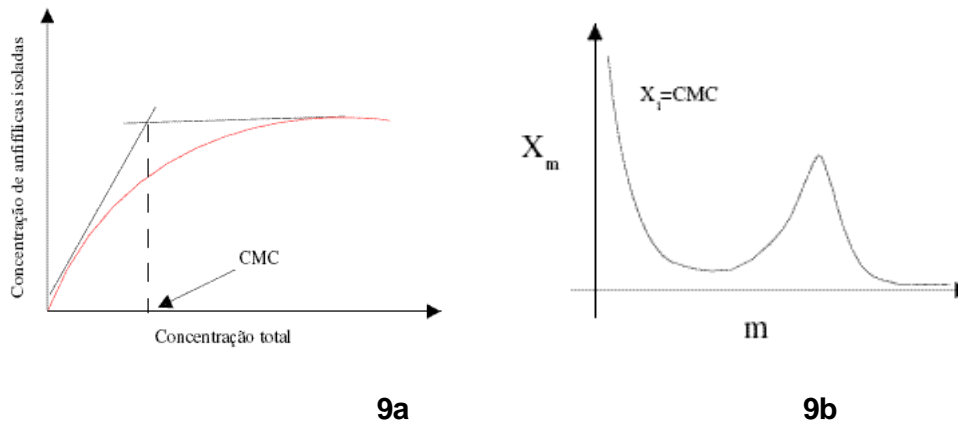
Outra informação que pode ser obtida a partir desses cálculos é um pico na distribuição dos valores de  $m$ . Para tanto, primeiro começa-se com a concentração total das anfílicas para todos os valores de  $m$ , dada por:

$$C = \sum_{m=1}^{\infty} X_m \approx \sum_{m=1}^{\infty} m(X_1 e^{\alpha})^m = \frac{X_1}{(1 - X_1 e^{\alpha})^2}. \quad (1.15)$$

Colocando-se  $X_1$  em função da concentração total e introduzindo esse resultado novamente na equação (1.13), têm-se uma expressão para  $X_m$  em função de  $C$ :

$$X_m = N\left(1 - \frac{1}{\sqrt{Ce^{\alpha}}}\right)^m e^{-\alpha} \approx m e^{-m/\sqrt{Ce^{\alpha}}}, \text{ para } m \text{ grande} \quad (1.16)$$

Derivando-se essa última expressão em relação a  $m$ , vemos que existe um pico, ou seja, existe um máximo na concentração de micelas de tamanho  $m$ , de valor  $\sqrt{Ce^{\alpha}}$ . Esse é outro resultado teórico que concorda com os experimentos, sendo também reproduzido nesse estudo. A Figura 9b mostra um gráfico típico da distribuição dos tamanhos das micelas, para concentrações acima da CMC:



**Figura 9:** (a) Gráfico mostrando a interseção das retas tangentes à curva nos pontos onde elas mudam de direção, que é uma das maneiras se obter a CMC. (b) Gráfico típico da distribuição de micelas de tamanho  $m$  na solução, para concentrações acima da CMC.

As micelas, como se sabe, não são sempre estruturas esferóides, mas também podem ter formatos prolatos ou oblatos dependendo da geometria das anfifílicas. Os surfactantes iônicos podem ser consideradas cônicos, já que a área de atuação do íon em sua cabeça é grande em relação ao tamanho da cauda. Essas geralmente vão formar micelas esféricas. Já as não iônicas possuem uma pequena área de atuação da cabeça, e podem ser consideradas cilíndricas. O formato mais estável para as micelas nesse caso seria o de um cilindro ou de um disco<sup>[6]</sup>.

Uma infinidade de outras estruturas começa a aparecer para concentrações muito maiores que a CMC, entre elas as bicamadas e as vesículas. Na bicamada, as anfifílicas formam uma estrutura planar, com as duas faces do plano formadas pelas cabeças polares e as caudas no seu interior. A vesícula pode ser vista como uma bicamada fechada em formato esférico, com o solvente no lado de dentro e do lado de fora da esfera. Essas últimas estruturas são de fundamental importância, já que constituem a base da membrana celular de todos os organismos vivos, e a vida como a conhecemos não seria viável sem elas<sup>[7]</sup>.

### 1.5 Modelos para agregação anfifílica

Há um interesse crescente no desenvolvimento de modelos teóricos e de simulações que reproduzam o processo de micelização. Da mesma maneira que na água, os métodos mais usados para a descrição de tal processo são a Dinâmica Molecular, as Teorias de Campo Médio e o método de Monte Carlo.

**1.5.1 Dinâmica Molecular:** Simulações usando a Dinâmica Molecular têm sido cada vez mais usadas para estudar a estrutura e as características termodinâmicas de micelas<sup>[17-19]</sup>. Tais simulações podem ser divididas em dois tipos. No primeiro, micelas de certos tamanhos e formas são criadas no sistema, e as simulações avaliam sua estrutura e sua dinâmica para intervalos de tempo curtos. Modelos atomísticos detalhados das anfifílicas podem ser estudados por esse método. A outra abordagem é o estudo da formação espontânea de micelas em solução. Como as escalas de tempo envolvidas nesse processo são ordens de grandeza maiores do que as escalas em nível atômico, modelos simplificados das anfifílicas e sua estrutura são usados para tal fim. Sistemas grandes, na maioria das vezes, se tornam necessários para garantir a formação de um número suficiente de micelas.

Estudos em escala atômica recentes relacionam o comportamento das moléculas de água quando se encontram na superfície de uma micela, em contraste com seu comportamento no solvente livre (*bulk* da solução)<sup>[17,18]</sup>. Neste caso, a micela é formada a partir do surfactante perfluorooctanoato de cério, ou CsPFO, e na simulação ela está imersa em solução aquosa. O modelo para a água é o SPC/E. As grandezas avaliadas são as características dinâmicas das moléculas de água perto e longe da micela, como a difusão, o tempo de correlação da orientação dipolar da água e o tempo de solvatação de contra-íons. Os tempos envolvidos são muito curtos, com simulações completas reproduzindo uma evolução temporal de apenas alguns nanossegundos. Uma das principais características de tais estudos é a observação de uma maior correlação orientacional temporal do momento de dipolo de uma molécula de água próxima a uma micela em comparação com uma molécula de água no solvente livre, fenômeno diretamente relacionado à relaxação dielétrica da solução. Tal comportamento também foi investigado no presente estudo, obtendo a partir de um modelo simplificado resultados semelhantes.

Para simular a formação espontânea de micelas usando Dinâmica Molecular, são necessários modelos simplificados (*coarse grained*)<sup>[19]</sup>, que simulam o comportamento das anfifílicas em solução aquosa e sua conseqüente auto-agregação quando a concentração ultrapassa o valor da CMC<sup>[19]</sup>. Nesses modelos o solvente não tem um papel tão importante, e o que se busca aqui são a determinação do valor da CMC e os diferentes formatos que as micelas adquirem com o contínuo aumento da concentração, junto com a formação de outras estruturas como lamelas, bicamadas e vesículas. Também é investigada a distribuição dos tamanhos das micelas, confirmando experimentalmente o pico característico na distribuição para valores da concentração acima da CMC.

**1.5.2 Método de Monte Carlo:** O método de Monte Carlo é uma ferramenta

extremamente importante para o estudo da dinâmica de anfífilicas em solução aquosa, com a simulação da formação espontânea de micelas e a determinação de uma série de características termodinâmicas relacionadas tanto às anfífilicas quanto ao solvente <sup>[20-27]</sup>. Neste caso, admite-se uma anfífilica como uma cadeia de sítios interconectados, alguns deles com característica hidrofílica e outros com característica hidrofóbica. O solvente é visto como um sítio ocupado, e pode ou não ter uma orientação em relação aos seus vizinhos. Alguns trabalhos iniciais utilizavam uma rede de duas dimensões, mas os estudos mais recentes usam principalmente redes tridimensionais. A grande maioria dos trabalhos baseia-se nos modelos propostos por Larson <sup>[39,40]</sup> e por Care <sup>[41,42]</sup>.

Nos trabalhos baseados no modelo de Larson <sup>[20-24]</sup>, a rede é inteiramente preenchida, sendo que cada sítio pode conter um solvente monomérico - representado por S - ou um elemento da anfífilica. Este último podendo ser da parte hidrofílica (H) ou hidrofóbica (T) da molécula. Em alguns casos, para anfífilicas iônicas, há também a presença de um contra-íon, representado por M <sup>[23,28]</sup>. Cada sítio interage igualmente com os sítios mais próximos nas direções dos vetores (1,0,0), (1,1,0), (1,1,1) e os vetores provenientes de operações de simetria dos anteriores em relação às três direções espaciais numa rede cúbica simples <sup>[20,21]</sup>. Isso resulta em um número de vizinhos por sítio, ou número de coordenação da rede, igual a 26. As anfífilicas são representadas por cadeias de sítios interconectados com seus vizinhos nas 26 direções mencionadas acima ou, em alguns casos, em apenas 6 das 26 direções, que seriam os 6 vizinhos mais próximos – vetor (1,0,0) e suas operações de simetria em relação aos três eixos. Numa molécula anfífilica, alguns sítios representam a cauda, parte hidrofóbica, e outros a cabeça, parte hidrofílica da molécula. Para representar uma anfífilica que possui um número x de sítios hidrofílicos e um número y de sítios hidrofóbicos, é usada a abreviação H<sub>x</sub>T<sub>y</sub>. Frequentemente utilizam-se moléculas com tamanhos que variam de alguns sítios até dezenas deles. Em geral, para melhor reproduzir anfífilicas reais, a parte da cabeça é definida como sendo menor do que a da cauda. Existem ainda estudos que exploram a possibilidade de um surfactante com três porções polares e apolares alternadas, formando estruturas do tipo H<sub>x</sub>T<sub>y</sub>H<sub>x</sub> ou T<sub>y</sub>H<sub>x</sub>T<sub>y</sub> <sup>[22]</sup>.

A energia total da solução de anfífilicas é obtida a partir das interações entre cada monômero da anfífilica e seus 26 vizinhos, bem como cada solvente e seus vizinhos. Essas interações, desconsiderando o caso em que temos um contra-íon, são de seis diferentes tipos:

1.  $E_{TT}$ =interação cauda-cauda
2.  $E_{HS}$ =interação cabeça-solvente
3.  $E_{ST}$ =interação cauda-solvente



4.  $\epsilon_{SS}$ = interação solvente-solvente
5.  $\epsilon_{HT}$ =interação cabeça-cauda
6.  $\epsilon_{HH}$ =interação cabeça-cabeça

E a expressão para a energia é:

$$\epsilon_{\text{total}} = n_{SS}\epsilon_{SS} + n_{ST}\epsilon_{ST} + n_{HS}\epsilon_{HS} + n_{HH}\epsilon_{HH} + n_{TT}\epsilon_{TT} + n_{HT}\epsilon_{HT}, \quad (1.17)$$

onde  $n_{ij}$  representa o número de pares de vizinhos i-j, para um dado estado. Os seis tipos de interações acima seguem algumas definições que buscam simular a micelização observada em experimentos:

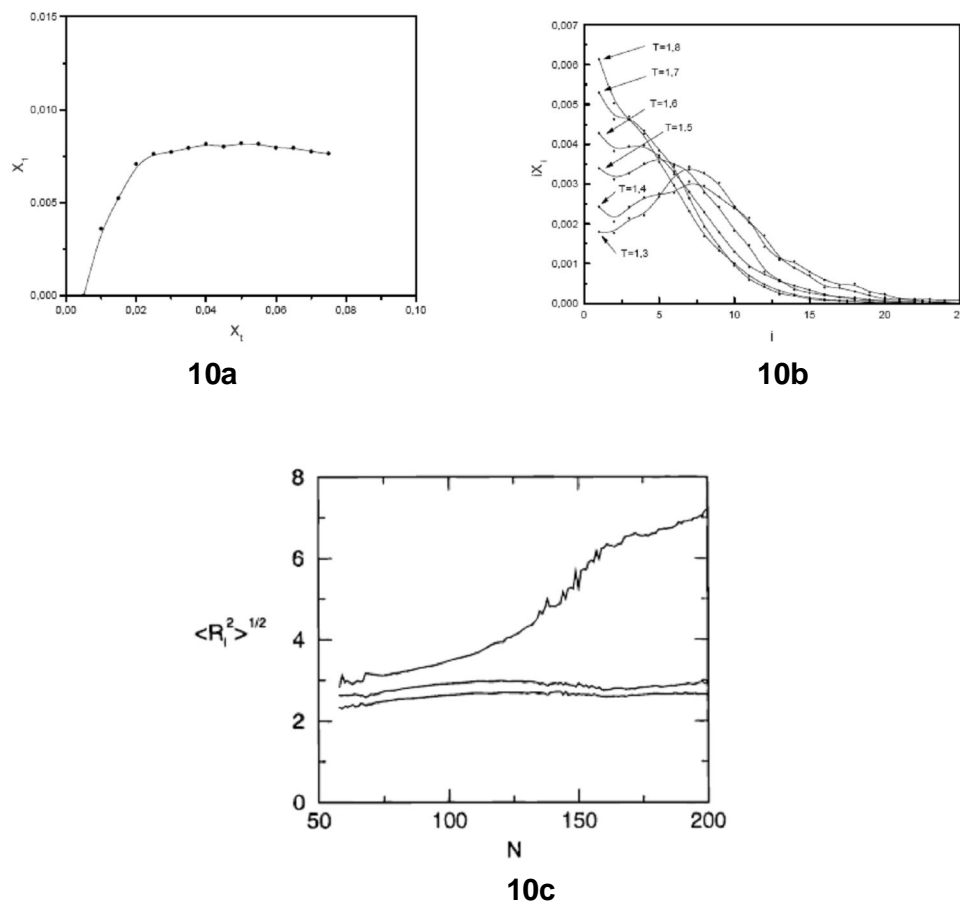
1. Apesar de não haver uma real atração entre as caudas de duas anfifílicas, já que sua repulsão ao solvente e a sua afinidade mútua se devem ao efeito hidrofóbico, é definida na maioria dos casos uma energia de atração entre as caudas das moléculas. Logo à  $\epsilon_{TT}$  é atribuído um valor menor ou igual à zero.
2. No caso de soluções aquosas, há uma afinidade polar entre a cabeça da molécula e as moléculas do solvente. Portanto, há uma atração entre elas, tornando  $\epsilon_{HS}$  menor ou igual à zero. No caso de simulações com solventes apolares, como o  $\text{CO}_2$  supercrítico <sup>[24,30]</sup>, a afinidade se inverte e temos um valor para  $\epsilon_{HS}$  maior ou igual à zero. Só será tratado nesse estudo o caso de solventes polares (água).
3. Também pelo efeito hidrofóbico, há uma aparente repulsão entre solventes polares e as caudas, logo, para soluções aquosas,  $\epsilon_{ST}$  é maior que zero. No caso de solventes apolares novamente temos a situação inversa, com uma afinidade do solvente com a cauda e um valor menor que zero para  $\epsilon_{ST}$ .
4. O potencial para a interação do solvente pode ser zero, considerando um solvente que só interage com as moléculas anfifílicas, ou mesmo atrativo, tomando um valor negativo para  $\epsilon_{SS}$ .
5. Por terem características diferentes, as partes hidrofóbicas e hidrofílicas das moléculas se evitam, portanto  $\epsilon_{HT}$  é sempre maior ou igual à zero.
6. Finalmente, para o caso das interações entre as cabeças das moléculas, não há nenhuma restrição significativa para o valor de  $\epsilon_{HH}$ . Este pode conter uma repulsão, quando se quer micelas menores, ou uma atração, quando se busca uma maior agregação.

Um outro aspecto importante dos modelos que usam o modelo de Larson é a movimentação das anfifílicas na rede, imprescindível para uma agregação micelar espontânea e uma dinâmica correspondente. Existem alguns movimentos possíveis que a molécula pode realizar em um passo de Monte Carlo <sup>[27]</sup>. Os mais usados são o denominado *reptation* (reptação) e o movimento de salto. No movimento *reptation* uma das pontas do surfactante é

deslocada para um sítio vizinho, e o monômero seguinte ocupa o seu lugar. O terceiro ocupa o lugar deixado pelo segundo e assim sucessivamente, até uma molécula de solvente ser colocada no fim da cadeia quando todos os monômeros já tiverem avançado. O movimento de salto, por sua vez, nada mais é do que a translação de uma molécula inteira na rede, mantendo sua geometria durante o processo. No presente estudo será usado apenas o movimento *reptation*, que vale apenas para pequenas cadeias, que é o nosso caso. Para cadeias longas, este movimento apenas gera uma quebra de ergodicidade.

Nos trabalhos em que se usa o método proposto por Care vê-se uma diminuição no número de coordenação (6 vizinhos mais próximos)<sup>[25-28]</sup>. Isso restringe a liberdade de movimento na rede e também o tamanho dos surfactantes, já que seus monômeros estão mais próximos nesse caso. No entanto, esse sistema, além de produzir resultados tão satisfatórios quanto os do modelo de Larson, tem menor custo computacional, tornando-o vantajoso em muitos casos.

As grandezas e as características do sistema que se busca determinar com os dois modelos são basicamente as mesmas. A determinação da CMC se dá a partir das concentrações relativas de anfifílicas isoladas e agregadas em função da concentração total do surfactante em solução. Quando há uma estabilização no número de anfifílicas isoladas, temos o início do processo de micelização com a chegada à CMC (Fig.10a). Outra característica importante que deve ser determinada é um pico na distribuição do número de anfifílicas por micela. A altura e o valor desse pico devem ser dependentes da temperatura, da mesma maneira que o valor da CMC, e também da concentração total de anfifílicas (Fig10b). Finalmente, a partir do cálculo dos raios de inércia das micelas nos três eixos espaciais, se obtém o formato preferencial das mesmas. A maioria dos estudos mostra uma forma esférica para concentrações um pouco acima da CMC, e uma preferência por uma geometria cilíndrica ao invés de esferas maiores à medida que cresce a concentração (Fig10c)<sup>[20]</sup>.



**Figura 10:** (a) Estabilização no número de anfífilas isoladas, mostrando o surgimento da CMC. (b) Diferentes distribuições para os tamanhos das micelas (polidispersividade), para diferentes temperaturas. (c) Raio de giração para os três eixos espaciais. Vê-se que para aglomerados a partir de certo tamanho, dois dos eixos continuam com valores próximos e o outro aumenta seu raio de giração, o que mostra a formação de um cilindro ao invés de uma esfera.

Nos últimos anos, houve um refinamento dos modelos de Larson e Care, com a inclusão de diferentes interações e métodos de simulação, buscando uma maior concordância com dados experimentais. Entre os mais recentes e mais importantes se destacam dois: o uso de uma orientação relativa das águas que compõem o solvente em relação às suas vizinhas <sup>[25]</sup>, buscando a reprodução da formação de pontes de hidrogênio no solvente; e o uso do ensemble Grande Canônico <sup>[21-23]</sup>, em que há a inclusão do potencial químico e uma variação do número de moléculas na rede.

Alguns modelos para anfífilas em solução citados até aqui fazem uso do ensemble canônico (NVT), onde o número  $N$  de moléculas, o volume  $V$  do sistema (tamanho da rede) e a temperatura  $T$  são mantidos constantes. No ensemble Grande Canônico, além do usual movimento das anfífilas na rede e

suas interações, o número de moléculas presentes na mesma ( $N$ ) pode variar, com algoritmos de criação e aniquilação de anfifílicas a cada passo de Monte Carlo. Tal abordagem facilita o cálculo da pressão osmótica <sup>[22]</sup> e a determinação da CMC para sistemas menores, pequenos o suficiente para conter uma só micela, já que permite uma distinção entre uma separação de fase macroscópica e uma agregação em micelas de tamanho finito. Um estudo recente usando ensemble grande canônico procurou simular propriedades de um surfactante real iônico, e seu contra-íon, em solução aquosa, o Dodecil Sulfato de Sódio <sup>[23]</sup>. Para isso, introduziu interações coulombianas de longo alcance e diferentes tamanhos para as porções das anfifílicas, baseados em dados experimentais. Os resultados ficaram perto de valores tabelados, o que traz uma perspectiva animadora. Esse ensemble não se fará necessário para o presente estudo, que utilizará apenas o ensemble NVT.

Outro método que busca uma aproximação com sistemas reais usa a orientação do solvente em relação aos seus vizinhos para simular a formação de pontes de hidrogênio, simulando o caso de anfifílicas em solução aquosa. Nesse caso usa-se o modelo de Care, em que cada sítio interage apenas com seus 6 vizinhos mais próximos em uma rede cúbica. Cada molécula de água possui 6 braços, que apontam para cada um dos 6 vizinhos. Dois desses braços são considerados doadores de prótons e os outros quatro são considerados receptores <sup>[25]</sup>. A rede é inteiramente ocupada, e só haverá ponte de hidrogênio quando houver apenas um próton entre duas moléculas de água, ou seja, quando um doador encontrar um receptor. Cada molécula de água pode ter 15 combinações diferentes relativa à orientação dos seus braços. As definições para as energias de interação das anfifílicas do modelo de Care são mantidas, e a energia total é a soma da energia das pontes de hidrogênio com a das energias de interação das anfifílicas com elas mesmas e com o solvente. As simulações buscam, além da determinação da CMC e a distribuição dos tamanhos das micelas, o valor de algumas propriedades dinâmicas, como as constantes de entrada e saída de anfifílicas para micelas diferentes tamanhos. Além disso, é verificada uma importante relação entre o valor da CMC e a energia de ligação da ponte de hidrogênio, bem como uma diferença no tempo de correlação das pontes de hidrogênio das moléculas de água em dois casos: quando se encontram na solução livre (*bulk*) e nas vizinhanças de uma micela. O modelo usado para essa dissertação se assemelha a esse, mas aqui usamos uma rede BCC e uma orientação tetraédrica para a água, já mencionada anteriormente.

**1.5.3 Teorias de campo médio:** Da mesma maneira que para a água, os cálculos para sistemas micelares usando teoria de campo médio são aproximados, e usam valores médios para as interações entre os componentes da solução na obtenção das suas propriedades termodinâmicas. No entanto,

não são usadas nesse caso as mesmas redes e Hamiltonianos que se usa para as simulações com micelas, apesar de alguns estudos compararem os resultados obtidos com os dois métodos para uma mesma concentração <sup>[20]</sup>. Outros trabalhos tentam obter valores para a pressão osmótica da solução <sup>[29]</sup>, usando grandezas experimentais de anfífilas reais para os cálculos e comparando os resultados também com valores experimentais. Nesse caso a polidispersividade – distribuição dos tamanhos das micelas em torno de um máximo – é ignorada, e têm-se um valor igual de anfífilas por micela para todos os aglomerados. Há ainda estudos em que se busca exatamente essa distribuição e também o valor da CMC <sup>[27]</sup>, aplicando-se a teoria de campo médio a um cálculo analítico nos moldes do cálculo desenvolvido na seção 1.3.

## 2. Metodologia

O advento dos computadores, na década de quarenta, abriu uma nova possibilidade para a física teórica. A partir dele foi possível a condução de simulações com uma modelagem cada vez mais complexa e fiel a sistemas físicos reais. Problemas que eram intratáveis com métodos analíticos agora podiam ser resolvidos com métodos numéricos, já que as novas máquinas permitiam a realização de uma grande quantidade de cálculos em tempo reduzido. Assim, neste trabalho será utilizado um modelo computacional para a reprodução de uma solução aquosa de surfactantes a diferentes temperaturas e densidades.

### 2.1 Métodos de simulação

Os dois principais métodos de simulação são a Dinâmica Molecular, que é determinístico, basicamente resolvendo as equações de movimento para cada molécula do sistema, e o Método de Monte Carlo, que explora o espaço de fases do sistema utilizando uma seqüência de números aleatórios, sendo assim chamado de estocástico. Esse estudo aplicará o Método de Monte Carlo a um modelo de rede para uma solução de moléculas anfifílicas em água. A seguir serão apresentados o modelo utilizado e os métodos de simulação de maneira mais detalhada.

#### 2.1.1 Método de Monte Carlo

Nas simulações de Monte Carlo, o objetivo é seguir a “evolução temporal” de um modelo em que as mudanças não acontecem a partir de leis rigorosas pré-definidas, como as leis de movimento de Newton, mas sim de uma maneira estocástica que vai depender de uma seqüência de números aleatórios gerados durante a simulação<sup>[32-34]</sup>. Na verdade a maneira como o sistema evolui não é de fundamental importância, mas sim os estados gerados pelo mesmo, que devem obedecer a uma lei de probabilidade. Essa lei é dada pelo peso  $\omega_{\mu}(t)$ , que é a probabilidade do sistema se encontrar em um estado  $\mu$  em um dado tempo  $t$  num sistema físico real. Existe uma quantidade gigantesca de estados possíveis em que o sistema pode se encontrar e seria humanamente e computacionalmente impossível analisar todos eles, mesmo para os modelos mais simples. Felizmente, a maior parte desses estados são

muito pouco prováveis e podem ser ignorados durante a simulação. Isso é feito percorrendo-se o espaço de fase de uma maneira tal que se obtenha uma pequena fração dos estados que possuem boa probabilidade de ocorrer, para gerar uma amostragem eficiente de um dado sistema físico. A partir do ensemble obtido, pode-se calcular uma média para as grandezas de fundamental importância do sistema – como energia, calor específico, etc..

Mas qual a melhor maneira de se obter um bom ensemble de estados com boa probabilidade? Usando uma técnica chamada amostragem por importância (*importance sampling*)<sup>[32,33]</sup>. Um sistema físico real pode ser considerado como um “computador analógico”, constantemente adquirindo uma variedade de estados possíveis ao longo do tempo a partir de estados anteriores, que obedecem à lei de probabilidade de Boltzmann. Grandezas que podem ser medidas, portanto, não são nada mais que médias sobre estados que o sistema percorre num dado intervalo de tempo. Assim, numa simulação, a probabilidade de um estado ocorrer também deve ser tomada como proporcional ao peso de Boltzmann. Isto representa a amostragem por importância, em que a possibilidade de um estado ser escolhido deve ser  $p_\mu = Z^{-1} e^{-\beta E_\mu}$ , onde  $\beta = 1/k_B T$ ,  $Z = \sum_\mu e^{-\beta E_\mu}$  (função partição) e  $E_\mu$  é a energia

do estado  $\mu$ . Resta saber como fazer o sistema evoluir com o tempo fazendo com que cada novo estado apareça com sua devida probabilidade de Boltzmann. Isso é feito fazendo o uso do “Processo de Markov”.

Criar novos estados aleatoriamente e aceitando-os, ou rejeitando-os, com uma probabilidade proporcional a  $e^{-\beta E_\mu}$  com certeza não é a melhor maneira de conduzir a simulação, já que a imensa maioria dos estados seria rejeitada e isso tomaria um tempo computacional imenso. Para contornar isso, a maior parte dos processos de Monte Carlo, inclusive os deste trabalho, utiliza-se do processo de Markov. O processo de Markov é um mecanismo em que geramos um novo estado a partir da sua configuração anterior do sistema. Isso é feito de maneira aleatória, de modo que um mesmo estado  $\mu$  não vai gerar sempre o mesmo estado  $\nu$ . A probabilidade de gerar o novo estado é dada pela probabilidade de transição  $P(\mu \rightarrow \nu)$ , que deve depender somente dos estados inicial e final e não deve variar com o tempo. Naturalmente, a soma de todas as probabilidades de transição deve ser igual à unidade, e a probabilidade de o sistema simplesmente permanecer como estava não precisa ser zero - de fato, ela é considerável na maioria dos casos.

Um processo físico que usa esse processo cria algo chamado cadeia de estados de Markov. Um estado  $\mu$  gera um estado  $\nu$ , que gera um estado  $\gamma$ , e assim por diante. O processo de Markov é usado de maneira que, se o sistema evoluir por tempo suficiente, irá produzir estados com probabilidades dadas pela distribuição de Boltzmann. Quando isso acontece diz-se que o sistema

chegou ao equilíbrio, que é análogo ao equilíbrio termodinâmico observado nos sistemas físicos reais. Para tanto, nosso processo deve obedecer duas regras, o balanço detalhado e a ergodicidade <sup>[32]</sup>.

Da mesma maneira que a hipótese ergódica para fenômenos físicos, a condição de ergodicidade para a cadeia de Markov postula que ela deve possibilitar a conexão entre quaisquer dois estados possíveis se a simulação rodar por tempo suficiente. Isso significa que a possibilidade de transição entre dois estados pode ser zero em um passo, mas deve haver pelo menos um caminho que conecte os dois através de transições intermediárias. Já a condição do balanço detalhado está diretamente relacionada com o fato dos sistemas físicos reais apresentarem uma simetria de reversão temporal <sup>[33]</sup>. A condição para o balanço detalhado pode ser provada usando-se as matrizes de Markov <sup>[32]</sup>, mas tal prova será omitida aqui, sendo suficiente para o propósito desse trabalho a expressão final obtida:

$$p_\mu P(\mu \rightarrow \nu) = p_\nu P(\nu \rightarrow \mu). \quad (2.1)$$

Como o que se busca é a distribuição de Boltzmann no equilíbrio,  $p_\mu \propto e^{-\beta E_\mu}$ , a equação para o balanço detalhado deve possuir a forma:

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{p_\nu}{p_\mu} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}. \quad (2.2)$$

Todas essas condições são satisfeitas para o modelo deste estudo, que para isso usa o Algoritmo de Metropolis, que será descrito a seguir.

### 2.1.2 Algoritmo de Metropolis

O Algoritmo de Metropolis é com certeza o mais usado e mais famoso de todos para simulações de Monte Carlo, dada sua simplicidade e eficiência. Ele foi introduzido em 1953 por Nicolas Metropolis e seus colaboradores, num artigo sobre simulação de gases em que as moléculas eram tomadas como esferas rígidas <sup>[34]</sup>. Para melhor ilustrá-lo, será descrito aqui um modelo simples que usa o Algoritmo de Metropolis, que é o modelo de rede de Ising.

O modelo de Ising, o mais exhaustivamente estudado de toda Mecânica Estatística <sup>[32,33]</sup>, consiste num modelo simplificado para um ferromagneto. Tal simplificação parte do princípio que a magnetização de um dado material é



dada pela combinação dos diferentes momentos dipolares magnéticos ou spins dos átomos que o constituem. Nesse modelo, um dado material é descrito por uma rede em que cada sítio possui um spin ou momento magnético, que pode assumir os valores  $s_i = \pm 1$ . Na ausência de um campo magnético externo, o Hamiltoniano do sistema é dado pela expressão:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j, \quad (2.3)$$

Onde  $J$  é o módulo da energia de interação de dois spins e a notação  $\langle i, j \rangle$  indica que a soma só é estendida aos primeiros vizinhos de cada sítio.

A probabilidade de transição de um dado estado para outro,  $P(\mu \rightarrow \nu)$ , pode ser dividida em duas partes, que são a probabilidade de seleção e a taxa de aceite:

$$P(\mu \rightarrow \nu) = g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu). \quad (2.4)$$

A quantidade  $g(\mu \rightarrow \nu)$  é a possibilidade de que, a partir de um estado  $\mu$ , um novo estado-alvo  $\nu$  seja escolhido. A taxa de aceite,  $A(\mu \rightarrow \nu)$ , é a probabilidade de que sistema faça a transição do estado  $\mu$  para o estado  $\nu$ , uma vez que o último foi escolhido. As flutuações na energia de um sistema real em equilíbrio termodinâmico são muito pequenas, da ordem de uma parte em  $10^{20}$ , portanto não é razoável considerarmos grandes diferenças de energia nas transições entre estados. A maneira mais simples de resolver isso é escolher apenas um sítio de cada vez na rede e inverter o seu spin, num processo chamado *single-spin-flip-dynamics*. Usando tal dinâmica, garante-se que o módulo da diferença de energia entre dois estados não passa de  $2J$  para cada interação entre um sítio e seus vizinhos. Por outro lado, queremos um algoritmo eficiente na produção de novos estados usando pouco tempo computacional, portanto as taxas de aceite devem favorecer as transições - especialmente as que levam a um estado de menor energia.

No algoritmo de Metropolis as probabilidades de seleção  $g(\mu \rightarrow \nu)$  para cada um dos possíveis estados  $\nu$  são tomadas como iguais. Isso significa que cada sítio,  $N$  ao todo, tem sempre a mesma possibilidade de ser escolhido para gerar um novo estado-alvo, e assim temos a expressão:

$$g(\mu \rightarrow \nu) = \frac{1}{N}. \quad (2.5)$$

Com essa probabilidade, a expressão para o balanço detalhado fica:

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{A(\mu \rightarrow \nu)}{A(\nu \rightarrow \mu)} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}. \quad (2.6)$$

Como queremos facilitar transições para estados de energia mais baixa, temos a seguinte expressão para a taxa de aceite:

$$A(\mu \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}, & E_\mu - E_\nu < 0 \\ 1, & E_\mu - E_\nu \geq 0 \end{cases}. \quad (2.7)$$

Essa é a expressão básica do algoritmo de Metropolis. Pode-se verificar que a hipótese da ergodicidade é respeitada, já que qualquer spin pode ser invertido a qualquer momento e todas as configurações são possíveis de serem alcançados. A expressão para o balanço detalhado também é mantida, já que, para  $E_\mu > E_\nu$ :

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{1}{e^{-\beta(E_\mu - E_\nu)}} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}. \quad (2.8)$$

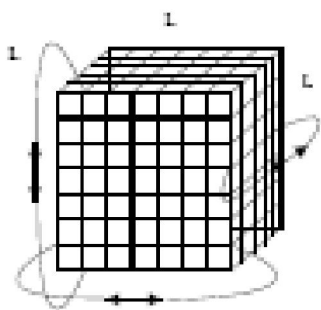
O procedimento utilizado neste trabalho - apesar de um tanto mais complexo - usa as mesmas características básicas daquelas aplicadas no modelo de Ising com o algoritmo de Metropolis.

## 2.2 Modelo de rede para moléculas anfífilas em água

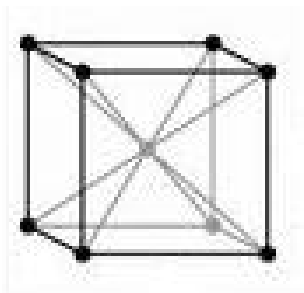
Nesta seção descrevemos o modelo utilizado neste trabalho, mostrando a maneira como seus diferentes elementos interagem entre si e também como se dá a sua evolução temporal. O ensemble utilizado é o ensemble canônico, ou NVT, com cada simulação mantendo constante o número de moléculas (N), o volume (V) e também a temperatura (T).

### 2.2.1 Estrutura e elementos da rede

*Estrutura da rede:* Quando se fala de um modelo de rede, o que se propõe é uma discretização do espaço em um número finito de sítios, cada um contendo um elemento de um dado sistema físico. No nosso caso, cada sítio vai interagir apenas com os seus primeiros vizinhos, de uma maneira que vai ser dada pelas diferentes energias de ligação das moléculas envolvidas. O ideal nesse caso seria montar uma rede infinita, já que para uma rede finita os elementos das bordas não têm o mesmo número de vizinhos que os da parte interna e, portanto, estão sujeitos a um número diferente de interações. Não sendo uma rede infinita algo computacionalmente possível, serão aplicadas aqui as chamadas condições de contorno periódicas. Na prática, isso significa que um elemento que se encontra numa extremidade da rede vai ter como seu vizinho o elemento que se encontra na extremidade oposta e na mesma fileira, e vice-versa, criando algo como um círculo fechado. O objetivo dessa abordagem é minimizar as distorções causadas por uma rede finita, de maneira que todos os elementos tenham o mesmo número de vizinhos. Para a movimentação das anfifílicas na rede vai utiliza-se o mesmo critério, havendo a possibilidade de um pedaço delas “sumir” de um lado e aparecer do outro. Na Figura 11a temos um desenho ilustrando as condições de contorno para uma rede em 3 dimensões:



**11a**



**11b**

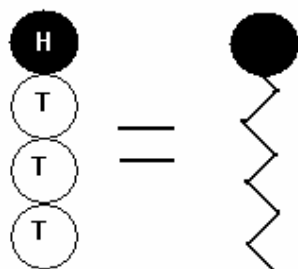
**Figura 11:** (a) Condições de contorno periódicas em três dimensões (b) Célula da rede BCC, com um elemento no centro e mais um em cada um dos vértices do cubo. Pode-se observar que cada elemento possui 8 primeiros vizinhos.

A estrutura da rede utilizada será a *rede cúbica de corpo centrado*, também conhecida como rede BCC. Ela é organizada de maneira tal que cada uma de suas células é formada por um cubo contendo um sítio da rede em cada vértice e mais um em seu centro, como mostra a Figura 11b. Pode-se observar que cada sítio possui oito primeiros vizinhos. O principal objetivo de a rede estar configurada dessa maneira é a reprodução da estrutura tetraédrica da água, de acordo com o modelo de rede BCC para a água descrito na introdução.

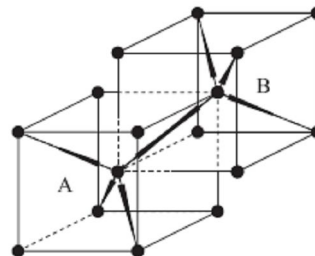
*Elementos da rede:* O objetivo do modelo é que as moléculas de água e as moléculas anfifílicas estejam distribuídas na rede de maneira que reproduzam uma solução aquosa de surfactantes. Para isso, cada molécula terá uma característica própria.

As anfifílicas são representadas por uma cadeia de sítios interconectados. O número de coordenação é 8, ou seja, a cadeia deve estar conectada apenas pelos 8 primeiros vizinhos de cada sítio. Cada um deles vai representar uma parte da anfifílica, podendo ter característica hidrofóbica ou hidrofílica. O que caracteriza uma anfifílica é sua estrutura alongada, contendo uma cabeça hidrofílica e uma cauda hidrofóbica. Visando reproduzir essas propriedades, tomaremos uma anfifílica como uma cadeia de quatro sítios interconectados, o primeiro deles possuindo uma forte afinidade com as moléculas de água e os outros três uma interação repulsiva com as moléculas do solvente (Fig.12a).

Os sítios que não contêm anfifílicas podem estar vazios ou conterem uma molécula de água. Os espaços vazios são totalmente inertes. As moléculas de água possuem oito braços, cada um apontando para um dos seus primeiros vizinhos. Quatro desses braços são capazes de formar pontes de hidrogênio com outras moléculas de água vizinhas e os outros quatro interagem apenas com as moléculas anfifílicas. Existem duas configurações possíveis para a disposição dos diferentes braços das águas - A e B - ambas reproduzindo a estrutura tetraédrica da água e sua conseqüente formação de pontes. (Fig.12b). Vale lembrar que todos os oito braços das águas, tanto os que não formam pontes quanto os que formam, interagem igualmente com os sítios vizinhos ocupados por diferentes segmentos das moléculas anfifílicas.



12a



12b

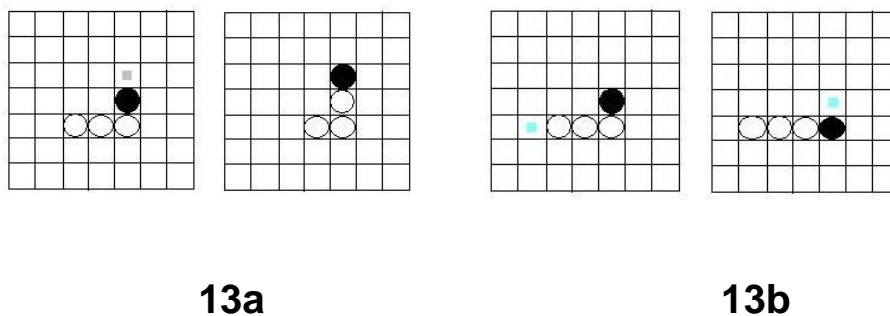
**Figura 12:** (a) Molécula anfifílica estilizada como uma cadeia de sítios interconectados com a estrutura usada nesse estudo,  $H_1T_3$ , com a cabeça (H) com forte afinidade com a água e os sítios da cauda (T) com característica hidrofóbica (b) Disposição dos braços das águas na rede BCC, com as duas configurações possíveis, A e B, e uma ligação entre as duas.

## 2.2.2 Movimento das moléculas anfifílicas

Para que haja a formação de micelas à medida que o sistema chega ao equilíbrio, precisamos propor uma maneira eficiente de movimentação dos surfactantes na rede. Existem na literatura diferentes movimentos possíveis para anfifílicas em rede, como o “*buckling*”, o “*crank shaft*”, o “*kink-flip*” e o “*reptation*”<sup>[27,44]</sup>. Aqui será feito o uso apenas do reptation, que se mostrou suficiente para reproduzir as características dos agregados micelares no equilíbrio. O movimento *reptation* se processa da seguinte maneira:

1. Escolhe-se uma das extremidades da molécula
2. Sorteia-se um dos seus primeiros vizinhos que estão vazios ou que contém uma molécula de água.
3. Move-se a extremidade para o sítio em que está o primeiro vizinho sorteado.
4. Movem-se os segmentos da molécula que vêm logo depois para as posições deixadas vazias até a molécula estar unida novamente.
5. Se uma molécula de água foi deslocada no passo 3, no espaço vazio deixado para trás da anfifílica coloca-se a molécula de água que foi movida, mantendo sua orientação inicial.

A figura 13 ilustra como se dá esse movimento:



**Figura 13:** (a) Movimento quando a ponta da molécula que possui a cabeça polar é escolhida. O quadrado cinza identifica um sítio vizinho vazio sorteado para a movimentação. (b) Movimento quando a ponta da cauda apolar é escolhida para o *reptation*. O quadrado azul-claro identifica um sítio de água que foi sorteado para a movimentação e seu conseqüente deslocamento, com a mesma orientação, para a ponta oposta da molécula após o movimento.

Para as águas, existem dois movimentos possíveis. Num deles, é sorteado um sítio qualquer da rede que se encontra vazio e a água é movida para este sítio com a mesma orientação que ela já possuía. No outro, a molécula de água mantém sua posição e apenas muda sua orientação com relação às suas vizinhas, com o intuito de formar novas pontes e destruir as anteriores.

Para realizarmos todos esses movimentos no sistema, e ainda assim termos uma amostragem eficiente dos estados mais prováveis, usamos o Algoritmo de Metropolis descrito na seção anterior. Para isso, precisamos obter uma expressão para a energia total do sistema.

### 2.2.3 Expressão para a energia do sistema

A expressão para a energia do sistema tem a mesma forma que as dos outros modelos para agregação anfífilica descritos na introdução, ou seja:

$$\epsilon_{total} = n_{SS}\epsilon_{SS} + n_{ST}\epsilon_{ST} + n_{HS}\epsilon_{HS} + n_{HH}\epsilon_{HH} + n_{TT}\epsilon_{TT} + n_{HT}\epsilon_{HT}, \quad (2.9)$$

onde  $\epsilon_{SS}$ ,  $\epsilon_{ST}$ ,  $\epsilon_{HS}$ ,  $\epsilon_{HH}$ ,  $\epsilon_{TT}$  e  $\epsilon_{HT}$  são, respectivamente, as interações solvente-solvente, cauda-solvente, cabeça-solvente, cabeça-cabeça, cauda-cauda e cabeça-cauda.

A diferença de nosso modelo em relação aos demais descritos na literatura fica por conta da expressão para as interações solvente-solvente, ou seja,  $\epsilon_{SS}$ , definida por uma expressão que leva em conta as diferentes orientações dos braços das moléculas de água. Essa expressão é a mesma que a do modelo BCC para a água pura, apresentada na introdução, que tem a seguinte forma:

$$H = \sum_{(i,j)} s_i s_j (\epsilon + \gamma \tau_i^{ij} \tau_j^{ji}) = n_{SS} \epsilon_{SS} \quad (2.10)$$

Para moléculas de água  $s_i = 1$ , e para os outros casos, como anfifílicas e espaços vazios,  $s_i = 0$ . Os índices  $\tau_i^{ij}$  dos quatro braços inertes são sempre iguais a 0, e os dos formadores de pontes são sempre iguais a 1. Não há distinção, portanto, entre braços doadores e receptores. Os quatro braços formadores de pontes estão organizados em um dos arranjos tetraédricos da Fig.12b. Uma ponte de hidrogênio é formada quando dois braços de moléculas vizinhas apontam um para o outro, como na Fig.12b, e temos  $\tau_i^{ij} \tau_j^{ji} = 1$ . Seguindo o mesmo modelo, neste trabalho a penalidade energética para moléculas vizinhas que não formam pontes é  $\epsilon = 1$  e o valor da interação para uma ponte de hidrogênio formada é  $\gamma = -2$ . Para os valores das interações que envolvem anfifílicas seguimos os mesmos critérios para modelos de solução de surfactantes em solventes polares apresentados na introdução. Assim, chegamos a uma expressão final para a energia total do sistema:

$$\epsilon_{\text{total}} = n_{ST}\epsilon_{ST} + n_{HS}\epsilon_{HS} + n_{HH}\epsilon_{HH} + n_{TT}\epsilon_{TT} + n_{HT}\epsilon_{HT} + \sum_{(i,j)} s_i s_j (\epsilon + \gamma \tau_i^{ij} \tau_j^{ji}) \quad (2.11)$$

Tendo em mãos as características da rede, os movimentos dos seus elementos e também a expressão para a energia do sistema, podemos agora descrever como se processa a evolução temporal de nossa simulação de Monte Carlo.

## 2.2.4 Simulações

A escala de tempo chamada “real” pode ser interpretada como o ritmo em que acontecem mudanças num dado sistema físico, como o número de oscilações por segundo de um cristal de quartzo ou mesmo os bilhões de processos moleculares no nosso organismo - que regulam desde nosso relógio biológico até nossa percepção de tempo. Em nosso processo de Monte Carlo, analogamente, um intervalo de tempo é medido pelo ritmo em que ocorrem mudanças na disposição e orientação das moléculas da rede. A grandeza elementar é chamada *passo de Monte Carlo*, e o número de passos de Monte Carlo é o número de vezes em que a rede foi varrida na tentativa de gerar um novo estado.

Cada vez que é proposta uma mudança no sistema, como a movimentação de uma anfílica ou a reconfiguração de uma molécula de água, ela pode ser rejeitada ou aceita baseado no critério do algoritmo de Metropolis da seção anterior. Para tanto, deve-se calcular a energia antes e depois da mudança e determinar a probabilidade:

$$A(\mu \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}, & E_\mu - E_\nu < 0 \\ 1, & E_\mu - E_\nu \geq 0 \end{cases}, \quad (2.12)$$

onde  $E_\mu$  é a energia do estado inicial e  $E_\nu$  é a energia do estado final. A constante  $\beta$  é dada por  $1/k_B T$ . O termo  $A(\mu \rightarrow \nu)$  é a probabilidade da mudança ser aceita, ou taxa de aceite. Vemos que este método favorece a diminuição da energia livre e, conseqüentemente, a chegada ao equilíbrio, que é o nosso objetivo.

Nossa simulação de Monte Carlo, portanto, segue o seguinte procedimento:

1. São escolhidos os parâmetros iniciais (número de anfílicas, número de águas, temperatura, número de passos de MC, etc.).
2. São distribuídas as anfílicas e as águas aleatoriamente na rede.
3. Calcula-se a energia inicial do sistema.
4. Inicia-se o processo iterativo, que vai ser repetido M vezes, sendo uma unidade um passo de Monte Carlo.
5. Selecionam-se todas as águas do sistema, uma por uma, e cada uma delas é sujeita às seguintes modificações:

*Mudança na orientação:* é sorteado um novo estado para a água, mas sua localização na rede é mantida fixa. É calculada a energia antes e depois da mudança. É gerado um número aleatório, e a partir dele a



reorientação vai ser aceita ou rejeitada, a partir da probabilidade de aceitação.

*Mudança na localização:* é sorteada uma nova localização para a molécula de água em um sítio vazio, mas sua orientação é mantida. A nova localização é aceita ou rejeitada usando o mesmo procedimento acima, com um novo número aleatório.

6. Selecionam-se todas as anfífilas do sistema, uma por uma, e é realizada uma tentativa de deslocamento das mesmas, usando os seguintes passos:

*Sorteio do vizinho:* Uma das extremidades do surfactante é escolhida aleatoriamente a partir de um novo número aleatório gerado. Com uma das pontas escolhida, usa-se o mesmo procedimento para sortear um dos seus vizinhos que contém um espaço vazio ou uma água.

*Movimento reptation:* É realizado o movimento *reptation* já descrito, e é calculada a energia antes e depois da mudança. É gerado um número aleatório e o movimento é aceito ou rejeitado usando-se a expressão para a taxa de aceite.

7. São calculadas as grandezas de interesse do sistema (energia, calor específico, histograma de micelas, difusão, correlação, etc.)
8. Volta-se ao passo 5, enquanto o número M de passos de Monte Carlo não for alcançado. Quando se chegar a M, o processo iterativo é concluído.
9. Calcula-se as grandezas de interesse a partir das médias sobre estados gerados a cada passo.

Em nossa simulação o número de passos utilizados para se alcançar o equilíbrio é  $10^6$ , e o número total de passos é  $10^7$ . Tais números possibilitaram uma estabilização na distribuição do tamanho dos agregados, e também uma boa média para o cálculo das grandezas da solução. O tamanho linear da rede usado foi  $L = 20$  com uma rede BCC em 3 dimensões, com um total de 16000 sítios. A densidade de surfactantes é mantida constante em  $X_a = 5\%$  para todas as simulações, com 800 sítios ocupados por moléculas anfífilas. O ensemble utilizado é o canônico (NVT), o que significa que em cada simulação o número de moléculas, a temperatura e o volume são mantidos constantes. As diferentes temperaturas, junto com os diferentes valores para a densidade do solvente, foram escolhidos de modo a possibilitar a observação do comportamento da solução durante as transições de fases da água. Para cada densidade do solvente na solução foram realizadas de 10 a 25 simulações, dependendo do erro associado encontrado nas medidas.

### 3. Resultados

Nesta seção apresentamos os resultados de nosso estudo, que procura descrever o comportamento de uma solução de surfactantes quando há uma transição de fases do solvente. Para isso, são escolhidas temperaturas e densidades de modo que a água da solução atravesse um total de quatro transições de fases, cada uma com uma característica. As propriedades dos agregados em cada fase e seu comportamento durante a transição serão analisados, bem como a influência da presença de micelas na dinâmica do solvente. Para tornar isso possível, o primeiro passo é o conhecimento do diagrama de fases para a água pura.

#### 3.1 Diagrama de fases da água

Na introdução vimos o modelo para a água pura que utiliza uma rede BCC e um termo de energia dependente da orientação das moléculas na rede. O diagrama temperatura-pressão obtido com esse modelo, usando o Método de Monte Carlo, foi mostrado na Figura 6. Para a simulação de uma solução de água e anfífilas será utilizado como referência um diagrama de fases do tipo temperatura-densidade, obtido em 2007 por Buzano *et al* (Fig.14) <sup>[31]</sup>. Eles consideram o mesmo modelo para a água pura, mas se utilizam de uma teoria de campo médio, ao invés do Método de Monte Carlo, para compor o diagrama de fases. Ambos os métodos produzem resultados qualitativos e quantitativos muito semelhantes, o que nos encoraja a utilizar o diagrama obtido com a teoria de campo médio como referência. A vantagem do uso deste último é que ele está representado em função da temperatura e da densidade da água, grandezas mais facilmente manipuláveis no ensemble canônico.

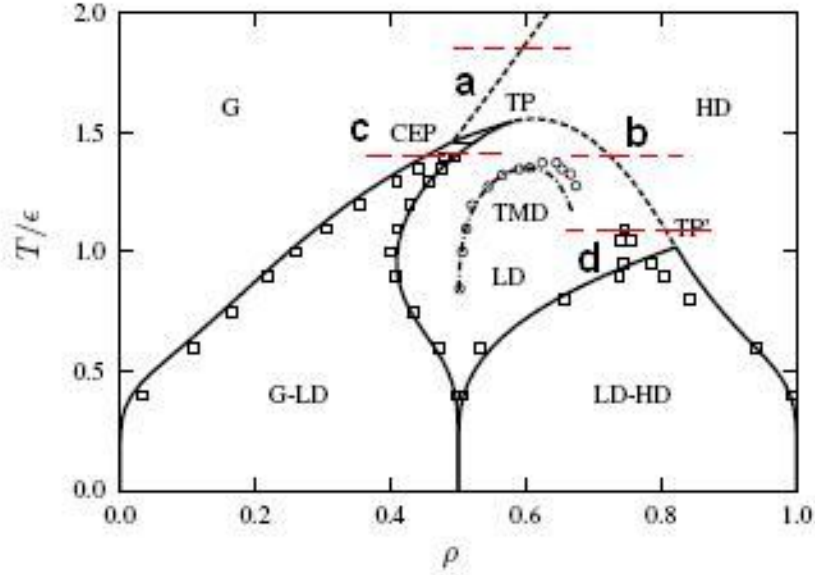
#### 3.2 Transições de fases da água pura

Para identificar as transições de fase da água em uma solução de anfífilas, o primeiro passo é encontrar as transições para a água pura. A partir do diagrama da Fig.14 podemos identificar três fases distintas: G (gasosa), LD (líquido e baixa densidade) e HD (líquido de alta densidade). As linhas que delimitam as regiões de coexistência para transições de fases de primeira ordem e as linhas de segunda ordem estão indicadas no diagrama pelas linhas

pretas contínuas e tracejadas, respectivamente. A linha pontilhado-tracejada indica a temperatura de máxima densidade. Todas essas linhas foram obtidas usando a teoria de campo médio. Já os quadrados e círculos indicam, respectivamente, os limites da região de coexistência para transições de primeira ordem e a temperatura de máxima densidade. Estes últimos foram obtidos pelo método de Monte Carlo. Fica clara a concordância entre os resultados produzidos pelos dois métodos para o modelo BCC para a água.

Foram escolhidas quatro regiões do diagrama para serem analisadas, em todas se mantendo constante a temperatura e variando-se a densidade da água. O intuito é atravessar as linhas de coexistência do diagrama de fases da água em diferentes regiões e observar o efeito de uma transição de fases do solvente nos agregados micelares. Para tanto, primeiro as transições terão de ser identificadas para a água pura e depois, naturalmente, terão de ser reproduzidas após as anfífilas serem adicionadas. As quatro mudanças de fase investigadas estão identificadas na Figura 14 pelas linhas tracejadas vermelhas e serão denominadas **a**, **b**, **c** e **d**. A razão para se realizar simulações mantendo a temperatura constante e variando a densidade da água é tornar mais clara a influência do solvente nos agregados. Abaixo uma descrição de cada uma das transições para água pura:

1. Transição **a**: Transição de segunda ordem da fase gasosa (G) para a fase líquida de alta densidade (HD). A temperatura é constante com  $T = 1.8$  e as densidades da água variam em torno de  $\rho = 0.65$ , próximas ao ponto onde ocorre a transição.
2. Transição **b**: Transição de segunda ordem da fase líquida de baixa densidade (LD) para a fase líquida de alta densidade (HD). A temperatura é mantida em  $T = 1.4$  e as densidades da água variam em torno de  $\rho = 0.65$ .
3. Transição **c**: Transição de primeira ordem da fase gasosa (G) para a fase líquida de baixa densidade (LD). Aqui se atravessa uma estreita região de coexistência, e as linhas sólidas na Fig. 14 delimitam essa região. A temperatura é mantida constante em  $T = 1.4$  e as densidades da água variam em torno de  $\rho = 0.50$ .
4. Transição **d**: Transição de primeira ordem da fase líquida de alta densidade (LD) para a fase líquida de alta densidade (HD). A temperatura é mantida constante em  $T = 1.1$ , e as densidades da água variam em torno de  $\rho = 0.75$ .



**Figura 14:** Diagrama de fases da água pura e as transições escolhidas. As linhas tracejadas pretas indicam transições de segunda ordem e as contínuas delimitam as regiões de coexistência de duas fases. A linha pontilhado-tracejada indica a temperatura de máxima densidade. Todas foram obtidas com o uso da teoria de campo médio. Quadrados e círculos, respectivamente, indicam os limites das regiões de coexistência e a temperatura de máxima densidade, ambos obtidos usando o método de Monte Carlo. Fica claro no diagrama a proximidade dos resultados usando os dois métodos. Transições escolhidas (linhas tracejadas vermelhas): (a) Transição de segunda ordem para  $T = 1.8$  e densidades em torno de  $\rho = 0.65$ . (b) Transição de segunda ordem para  $T = 1.4$  e densidades em torno de  $\rho = 0.70$  (c) Transição de primeira ordem, atravessando uma região de coexistência, para  $T = 1.4$  e densidades variando em torno de  $\rho = 0.55$ . (d) Transição de primeira ordem para  $T = 1.1$  e densidades em torno de  $\rho = 0.75$ .

Apesar de o diagrama fornecer uma boa estimativa, é necessário conhecer com mais precisão os pontos onde ocorrem as transições de fases para a água pura. Eles podem ser encontrados no equilíbrio a partir do gráfico do calor específico <sup>[46,47]</sup>, que é calculado a partir da equação:

$$C_v = \frac{1}{2L^3} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\langle (\Delta E)^2 \rangle}{2L^3}, \quad (3.1)$$

onde  $\langle (\Delta E)^2 \rangle$  é flutuação da energia do sistema após ele atingir o equilíbrio. A flutuação da energia pode ser calculada a partir dos valores da energia obtidos a cada passo da simulação, pela expressão:

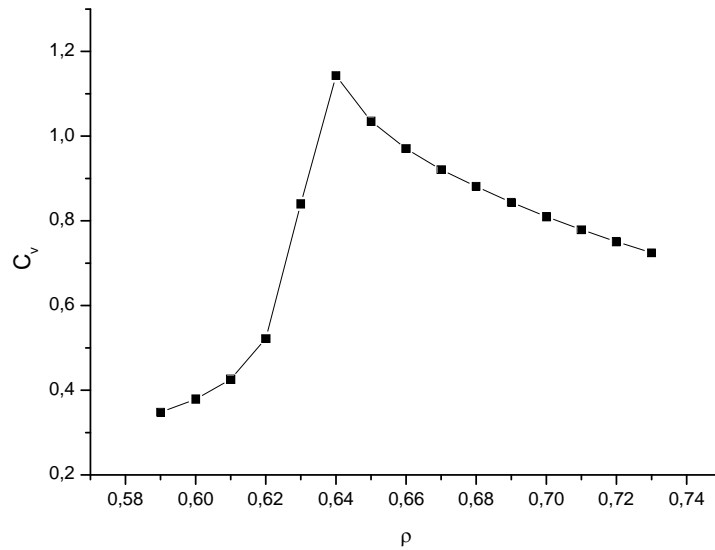
$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2, \text{ onde} \quad (3.2)$$

$$\langle E^2 \rangle = \sum_{m=1}^{M-N} \frac{E_m^2}{M-N}, \text{ e} \quad (3.3)$$

$$\langle E \rangle^2 = \frac{(\sum_{m=1}^{M-N} E_m)^2}{(M-N)^2}. \quad (3.4)$$

Nas equações anteriores,  $E_m$  é a energia do sistema em cada passo de Monte Carlo,  $M$  é o número total de passos,  $N$  é o número de passos para se chegar ao equilíbrio e  $m$  é o número de passos após a chegada ao equilíbrio. Nas nossas simulações são realizados  $N = 10^6$  passos para o equilíbrio ser atingido, com um total de  $M = 10^7$  passos de Monte Carlo por simulação. Um máximo no gráfico do calor específico indica um pico na reorganização do sistema, o que indica uma transição de fase naquele ponto. O gráfico do calor específico para a água pura foi obtido para cada uma das transições, com os seguintes resultados:

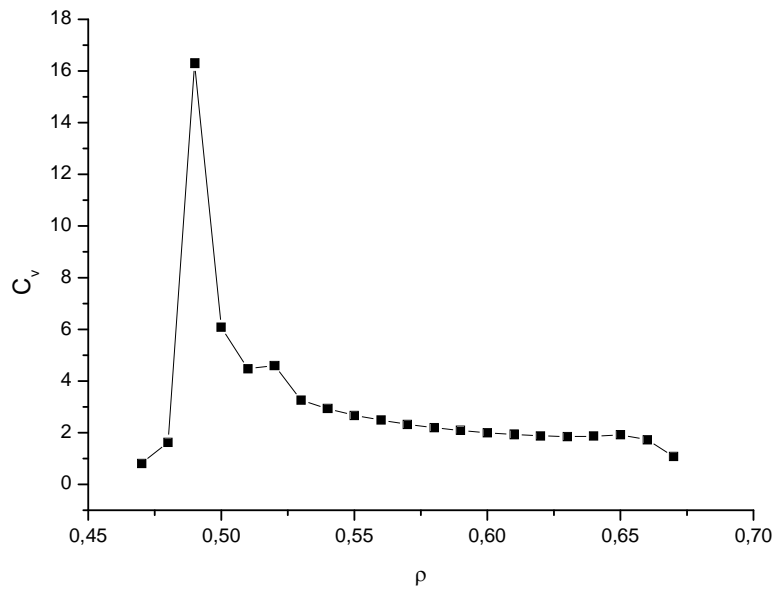
*Transição a:* A primeira transição é uma transição de segunda ordem da fase G para a fase HDL. Para a determinação do gráfico do calor específico, foi fixada uma temperatura de  $T = 1.8$  e foram realizadas diferentes simulações, com as densidades da água em cada uma variando de  $\rho = 0.59$  até  $\rho = 0.73$ . O gráfico é mostrado na Figura 15:



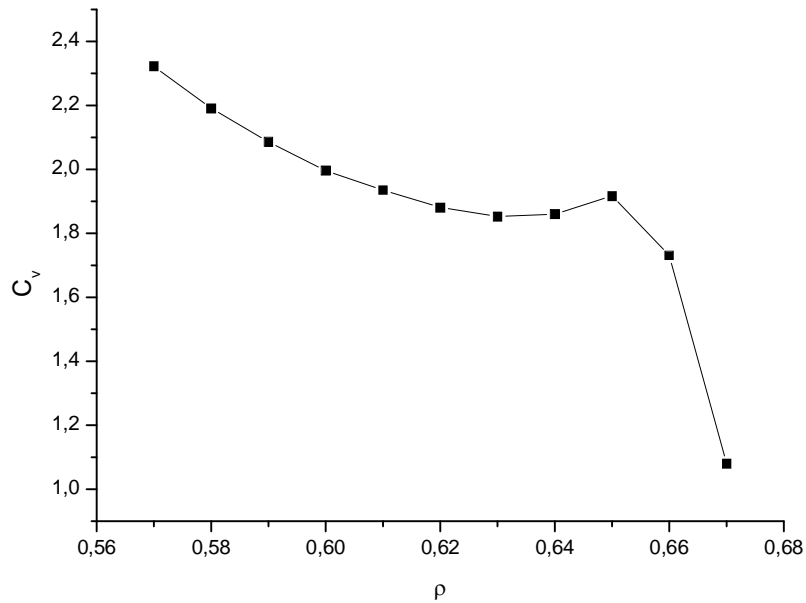
**Figura 15:** Gráfico do calor específico ( $C_v$ ) da água pura para  $T = 1.8$  e densidade do solvente entre  $\rho = 0.59$  e  $\rho = 0.73$ . Vemos claramente um pequeno pico no calor específico para  $\rho = 0.64$ , o que evidencia, pelo diagrama de fases, uma transição de fases do tipo G-HD.

Há um pequeno pico para o calor específico da água para  $\rho = 0.64$ , o que indica uma transição de fases nesse ponto. A partir do gráfico da Fig.14, conclui-se que há grande concordância com a transição de segunda ordem da fase G para a fase HD, que é o que estamos procurando.

*Transição b:* A segunda transição se localiza na região do diagrama de fases para  $T = 1.4$  e densidades variando de  $\rho = 0.57$  até  $\rho = 0.67$ . O gráfico para o calor específico para a  $T = 1.4$  é apresentado na Figura 16:



**16a**



**16b**

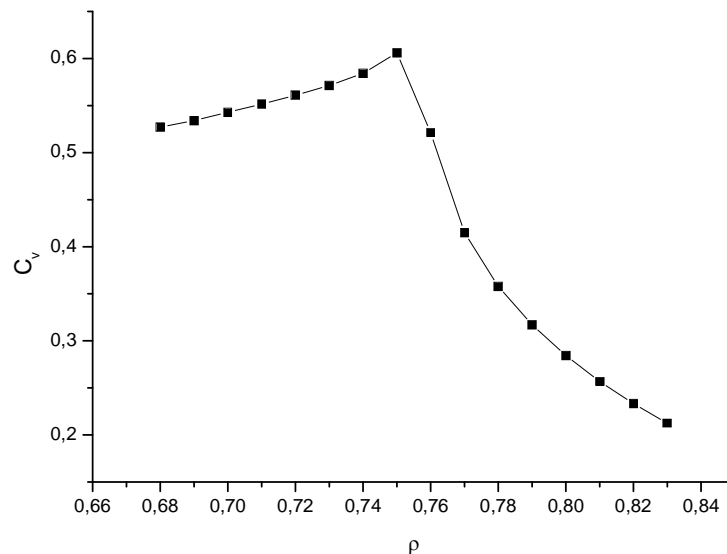
**Figura 16:** (a) Gráfico para o calor específico ( $C_v$ ) da água pura para  $T = 1.4$  e densidades variando entre  $\rho = 0.47$  e  $\rho = 0.67$ . Percebe-se 3 picos no gráfico. Os dois primeiros estão em concordância com a região de coexistência da transição de primeira ordem do diagrama da Fig. 31. O último deles, um pequeno pico para  $\rho = 0.65$ , indica uma transição de segunda ordem, de

acordo com o diagrama, da fase LD para a fase HD. (b) O mesmo pico para  $\rho = 0.65$  aproximado, para densidades variando entre  $\rho = 0.57$  e  $\rho = 0.67$ . O erro estatístico é menor do que os quadrados que indicam os pontos no gráfico, portanto há uma transição em  $\rho = 0.65$ .

Percebe-se um pequeno pico nas figuras 16a e 16b para o calor específico para a densidade  $\rho = 0.65$ , maior que o erro associado às médias, o que indica uma transição de fase. É justamente a transição de segunda ordem da fase LD para HD, indicada no diagrama como transição **b**, que estamos procurando.

*Transição c:* A terceira transição se situa no diagrama de fases da Fig.14 para a temperatura  $T = 1.4$  e densidades variando de  $\rho = 0.47$  até  $\rho = 0.59$ . Pelo diagrama da Fig.14, vemos que na verdade não se atravessa apenas uma linha de coexistência, e sim uma estreita região de coexistência da fase gasosa com a líquida de baixa densidade. No gráfico para o calor específico da Figura 16a vemos dois picos muito próximos, um maior outro menor, indicando a faixa de densidades onde se atravessa a região de coexistência. O que temos é uma transição de primeira ordem da fase gasosa para a líquida de baixa densidade (G-LD).

*Transição d:* A quarta e última transição é a que possui a temperatura mais baixa e as mais altas densidades. Ela se encontra em  $T = 1.1$  e acontece na faixa de densidades de  $\rho = 0.68$  até  $\rho = 0.83$ , como mostra o gráfico do calor específico da Figura 17:





**Figura 17:** Gráfico do calor específico para a quarta transição, com a temperatura dada por  $T = 1.1$  e densidades entre  $\rho = 0.68$  e  $\rho = 0.83$ . Há um pico para o calor específico em  $\rho = 0.75$ , o que indica uma transição de fases. De acordo com o diagrama, se trata de uma transição de fases de primeira ordem da fase líquida de baixa densidade para a fase líquida de alta densidade (LD-HD).

Localizamos a transição de fases em  $\rho = 0.75$ , o que está de acordo com a transição LD-HD de primeira ordem do diagrama de fases, que era a transição que buscávamos.

Com base no diagrama de fases determinado pela teoria de campo médio, escolhemos quatro transições, cujos valores de temperatura e densidade foram corroborados pela simulação de Monte Carlo. Podemos agora adicionar as anfífilas à água e analisar as propriedades da solução durante cada uma das quatro mudanças de fases do solvente. Nas próximas seções, cada uma dessas transições será analisada separadamente, bem como as mudanças acarretadas no comportamento das micelas.

### 3.3 Transição a

A primeira transição se encontra na temperatura  $T = 1.8$  e na faixa de densidades em torno de  $\rho = 0.65$ . É uma transição de segunda ordem da fase gás para a fase líquida de alta densidade (G-HD). Para essa região particular do diagrama as seguintes interações foram utilizadas:  $\epsilon_{TT} = -1$ ,  $\epsilon_{HS} = -10$ ,  $\epsilon_{ST} = 1$ ,  $\epsilon_{HT} = 3$  e  $\epsilon_{HH} = 7$ . As interações para o solvente,  $\epsilon_{SS}$ , seguem a forma da energia apresentada na equação (2.10), com o valor para a penalidade energética  $\epsilon = 1$  e para as pontes de hidrogênio  $\gamma = -2$ . Essas interações respeitam as regras para interações de soluções micelares apresentadas na seção 1.5.2 a partir da equação 1.17 e se mostraram eficientes nessa região do diagrama. A densidade da água deve ser agora calculada de maneira diferente, visto que uma parte dos sítios está ocupada por moléculas anfífilas. No nosso caso, resolveu-se tomar as anfífilas como um volume separado, e calcular a densidade da água apenas em relação aos sítios restantes. Isso pode ser descrito pela equação:

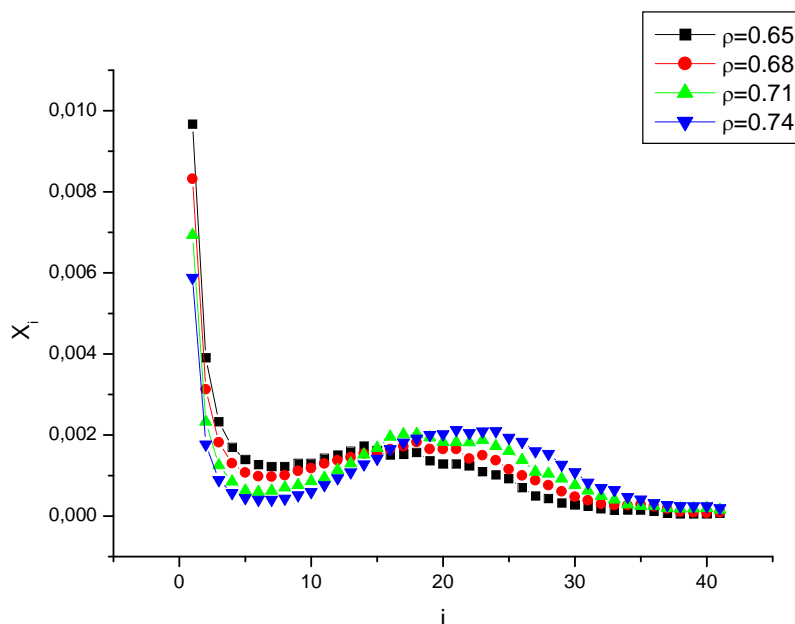
$$\rho = \frac{n_{\text{guas}}}{n_{\text{total}} - n_{\text{anfi}}}, \quad (3.5)$$

onde  $n_{anfi}$  e  $n_{\acute{a}guas}$  representam o número de sítios ocupados por moléculas anfifílicas e águas, respectivamente, e  $n_{total}$  é o número total de sítios da rede.

O primeiro passo é observar se há micelização para o conjunto de dados utilizados. A concentração na solução para agregados de um dado tamanho é dada pela equação:

$$X_i = \frac{in_i}{n_{total}}. \quad (3.6)$$

onde  $i$  é o número de anfifílicas por agregado e  $n_i$  é o número de agregados de tamanho  $i$  presentes na rede. Na figura 18 temos um gráfico da concentração de micelas de tamanho  $i$  - ou seja, contendo  $i$  anfifílicas - em função de  $i$ , para a temperatura igual a 1.8 e diferentes densidades da água:

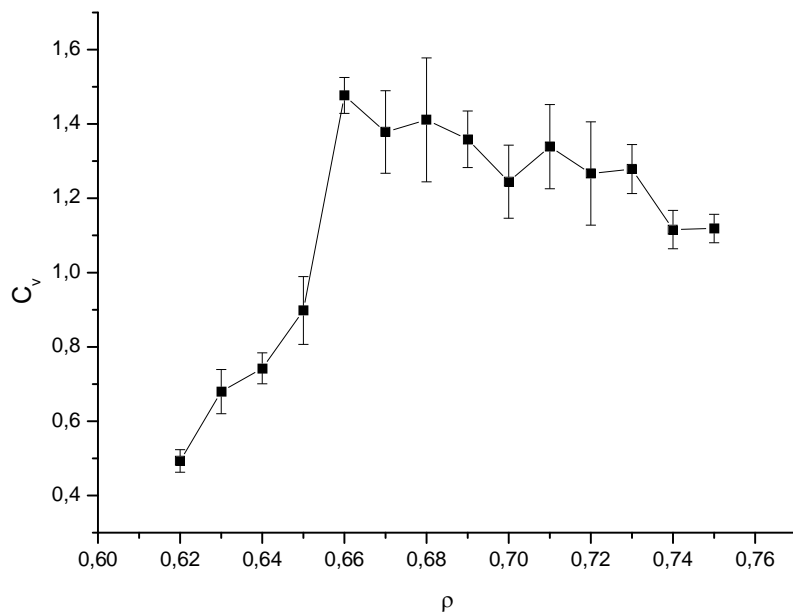


**Figura 18:** Gráfico da concentração dos agregados em função do seu tamanho, para  $T = 1.8$  e diferentes densidades do solvente:  $\rho = 0.65$ ,  $\rho = 0.68$ ,  $\rho = 0.71$  e  $\rho = 0.74$ . Vemos um máximo e um mínimo locais para todas as densidades, o que caracteriza a formação de micelas. Vê-se pelo gráfico que um aumento na densidade da água favorece a agregação, ocasionada pelo aumento no número de pontes de hidrogênio e, conseqüentemente, do efeito hidrofóbico

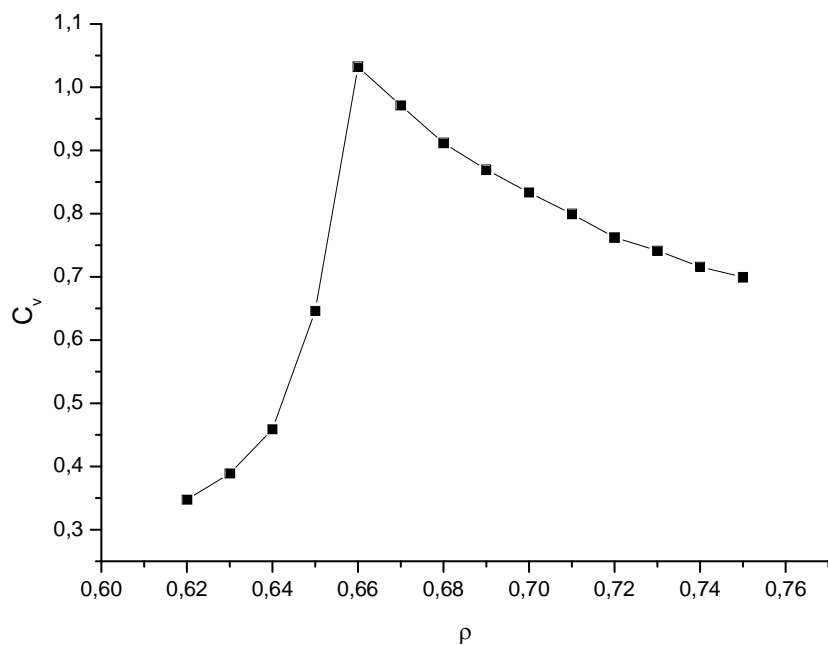
Fica clara a presença de um máximo e de um mínimo locais, o que caracteriza uma solução com agregação micelar, bem como um aumento da agregação com o aumento na densidade da água. Isso pode ser explicado pelo fato de um maior número de moléculas de água aumentar o número de pontes

de hidrogênio, o que aumenta o efeito hidrofóbico, principal responsável pela micelização. Podemos agora analisar a influência de uma transição de fases do solvente na dinâmica das micelas. Para isso é necessário saber o ponto exato onde ocorre a transição, agora para a mistura água-anfifílicas. Novamente observamos o comportamento do calor específico para diferentes densidades.

**3.3.1 Calor específico da solução:** Como já foi mencionado anteriormente, a transição de fases da água pura é caracterizada por um pico no gráfico do calor específico em função da densidade da água. Para obter o mesmo para a solução, seria suficiente obter o calor específico da solução em função da densidade da água e localizar o pico no gráfico. No entanto, a presença de anfifílicas e sua conseqüente movimentação na rede - nesta região particular do diagrama - produzem grandes flutuações na energia total que não estão relacionadas diretamente com as transições de fases do solvente. Isso pode ser observado na Figura 19, onde percebemos que o erro atrapalha muito a determinação do ponto onde ocorre a transição. Para obtermos uma média eficiente precisaríamos de um número muito grande de amostras em cada ponto, tornando o trabalho inviável computacionalmente. Uma maneira de contornar esse problema foi calcular a flutuação da energia, e conseqüentemente o calor específico, levando em conta apenas as interações entre as moléculas de água. O gráfico obtido é apresentado na Figura 20. Como a transição de fases se dá apenas no solvente, esse método se mostrou válido para nossos objetivos, e uma comparação entre os gráficos das Figuras 19 e 20 corrobora essa idéia. Os dois mostram curvas qualitativamente muito parecidas, sendo a única diferença clara a diminuição das flutuações quando não levamos em conta as interações dos surfactantes.



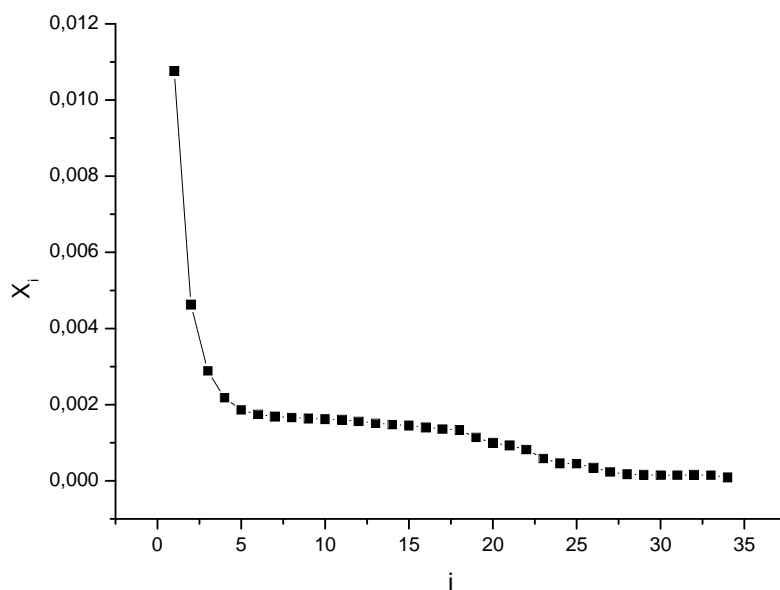
**Figura 19:** Gráfico para o calor específico a partir da flutuação da energia da solução como um todo, para  $T = 1.8$ . Apesar de podermos localizar aproximadamente o ponto da transição, o ruído causado pela presença das anfífilicas na solução torna o gráfico difícil de ser interpretado.



**Figura 20:** Gráfico da flutuação da energia em função da densidade para a solução, mas levando em conta apenas as interações do solvente, para  $T = 1.8$ . Há uma ótima concordância com o gráfico da Fig. 19 e as flutuações foram diminuídas consideravelmente. Vemos um máximo para  $\rho = 0.66$ , que é próximo ao local da transição de segunda ordem encontrada para a água pura, que ocorre em  $\rho = 0.64$ .

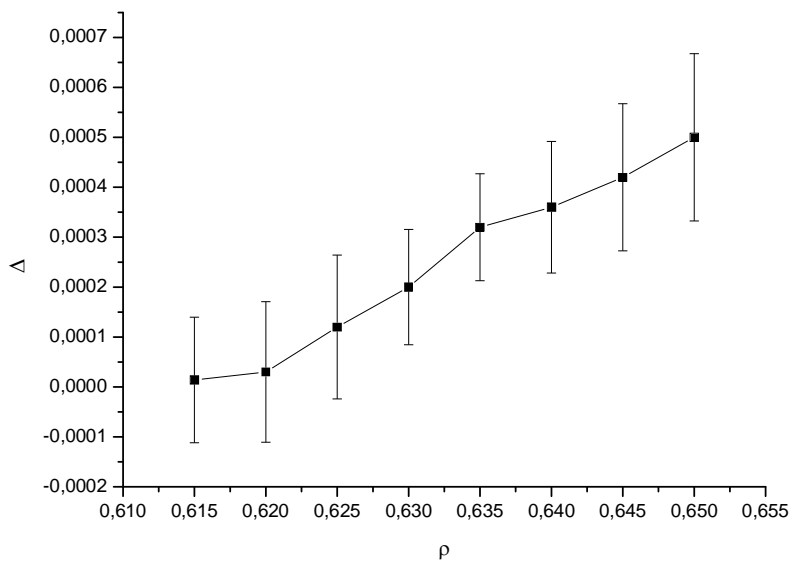
Tendo localizado o ponto da transição para a solução, o próximo passo é observar o efeito de diferentes densidades do solvente e de uma transição de fase do mesmo na dinâmica da solução. Para isso será investigada uma série de grandezas, listadas abaixo.

**3.3.2 Polidispersividade:** Em todas as transições observadas há um aumento da agregação com o aumento da densidade da água na solução, ocasionado pelo aumento do efeito hidrofóbico. Uma solução de anfifílicas não-micelizadas tem o gráfico de distribuição de tamanhos de micelas na forma da Fig.21. A partir de uma dada densidade, que pode ser chamada de densidade de micelização ( $\rho_m$ ), aparecem os máximos e mínimos locais no gráfico, caracterizando uma solução micelar (Fig.19). Portanto, a diferença entre esses máximos e mínimos locais no gráfico de distribuição ( $\Delta$ ) pode ser considerada uma importante grandeza da solução, e seu valor foi investigado para diferentes densidades. O objetivo é estudar o comportamento de  $\Delta$  nas proximidades da densidade de micelização e também próximo a uma transição de fases do solvente.



**Figura 21:** Gráfico de distribuição de micelas para uma solução não-micelizada para  $T = 1.8$  e  $\rho = 0.61$ . Vemos a ausência dos mínimos e máximos, com uma curva decrescente monotônica da concentração em função do tamanho do agregado.

Para a transição **a**, foi obtido o gráfico de  $\Delta$  em função da densidade nas proximidades da densidade de micelização, como mostra a Fig.22:



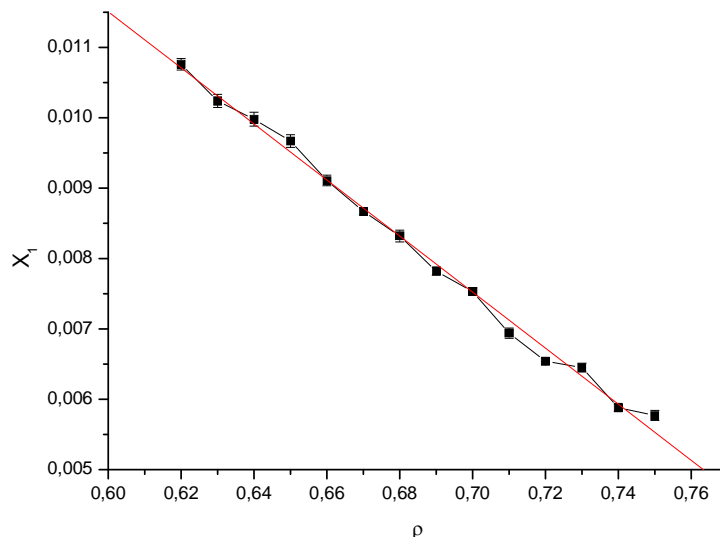
**Figura 22:** Gráfico de  $\Delta$  em função da densidade do solvente para  $T = 1.8$  e densidade variando de  $\rho = 0.61$  e  $\rho = 0.65$ . A densidade de micelização  $\rho_m$  ficou em torno de  $\rho_m = 0.62$ , como mostra o gráfico.

Vemos pelo gráfico que a diferença entre máximos e mínimos aumenta com a densidade, o que era esperado. A curva parece seguir um comportamento linear, e a densidade de micelização do solvente  $\rho_m$  pode ser tomada como sendo próxima a  $\rho = 0.62$ .

**3.3.3 Anfifílicas isoladas e CMC:** A concentração micelar crítica pode ser vista como a concentração em que o número de monômeros é igual ao número de surfactantes micelizados, de acordo com Israelachvili *et al* <sup>[6]</sup>. Além disso, uma das principais características de soluções micelares é a estabilização do número de anfifílicas isoladas com o aumento da concentração total de surfactantes após se atingir a CMC <sup>[7]</sup>, como mostram as Figuras 9a e 10a. Esse mesmo comportamento é reproduzido por todos os modelos para dinâmica de soluções micelares discutidos até aqui. Com isso em mente, aqui propomos uma estimativa para o valor da CMC para diferentes densidades da água e temperaturas a partir da concentração de anfifílicas isoladas – já que no nosso modelo trabalhamos com uma concentração fixa de surfactantes.

A concentração de surfactantes livres para diferentes densidades da água e temperaturas foi analisada, e seu comportamento forneceu uma boa idéia de como a curva da CMC se comporta em diferentes densidades do solvente e também durante uma transição de fases do mesmo.

Para a transição a o número de anfifílicas isoladas em função da densidade cai linearmente com o aumento da densidade, como mostra a Figura 23.



**Figura 23:** Gráfico da concentração de anfílicas isoladas em função da densidade da água para  $T = 1.8$ . Temos uma curva que cai linearmente com um coeficiente angular  $B = -0,0398 \pm 0,0008$ .

Como podemos ver pelo gráfico, não há uma influência da transição de fases no comportamento da curva, e a concentração de anfílicas isoladas cai linearmente com a densidade do solvente. Esse comportamento já era esperado já que, com o aumento da densidade da água, estimula-se a agregação na solução. O coeficiente angular da reta obtida é  $B = -0,0398 \pm 0,0008$ . Como já foi explicado, a CMC e o número de anfílicas isoladas para concentrações acima da CMC estão intimamente relacionados. Portanto, a curva de CMC deve seguir um comportamento similar para esta região do gráfico, caindo linearmente e sem ser afetada claramente pela transição de fases do solvente.

**3.3.4 Constantes de associação e dissociação e tempos de relaxação:** A dinâmica micelar para agregados de tamanho  $i$  pode ser definida em termos das constantes de dissociação e associação,  $K_i^-$  e  $K_i^+$ , pelas seguintes equações<sup>[25]</sup>:





As equações (3.7) e (3.8) representam, respectivamente, a formação de um agregado de tamanho  $i$  a partir de uma anfifílica isolada e um agregado de tamanho  $(i-1)$ , e a dissociação de uma micela de tamanho  $i$  em uma anfifílica isolada e uma micela de tamanho  $(i-1)$ . Para baixas concentrações de anfifílicas e temperaturas mais altas, que é o caso da transição **a**, as anfifílicas isoladas predominam na solução e a colisão de agregados maiores pode ser desprezada. Portanto, o mecanismo acima pode ser tomado como o único presente na formação e destruição de micelas. No equilíbrio, a distribuição dos tamanhos destas últimas se mantém constante, portanto devemos ter:

$$K_i^- X_i = K_i^+ X_1 X_{i-1}. \quad (3.9)$$

Pode-se também chegar a uma expressão para a variação temporal da concentração de agregados de tamanho  $i$ :

$$\frac{dX_i}{dt} = K_i^+ X_{i-1} X_1 - K_i^- X_i + K_{i+1}^- X_{i+1} - K_{i+1}^+ X_i X_1, \quad i > 1. \quad (3.10)$$

No equilíbrio  $X_i$  deve ser constante com o tempo, tornando o lado esquerdo da equação igual à zero. Os diferentes elementos do lado direito da equação 3.10 são as contribuições para a taxa de mudança de  $X_i$  a partir de todos os processos possíveis em um dado passo de Monte Carlo. Sendo assim, eles podem ser estimados a partir da concentração de anfifílicas isoladas que entram e saem de agregados de diferentes tamanhos a cada passo. Para isso definiremos as grandezas  $R_i^+$  e  $R_i^-$ . O valor de  $R_i^+$  é dado pela concentração de anfifílicas isoladas que entram em agregados de tamanho  $(i-1)$  em um passo de Monte Carlo. Analogamente,  $R_i^-$  é a concentração de anfifílicas que saem de micelas de tamanho  $i$  a cada passo de Monte Carlo. São efetuadas então as médias sobre as amostras geradas e se obtém valores de  $\langle R_i^+ \rangle$  e  $\langle R_i^- \rangle$ , que devem obedecer as seguintes identidades:

$$\langle R_2^+ \rangle = 2K_2^+ (X_1)^2, \quad (3.11)$$

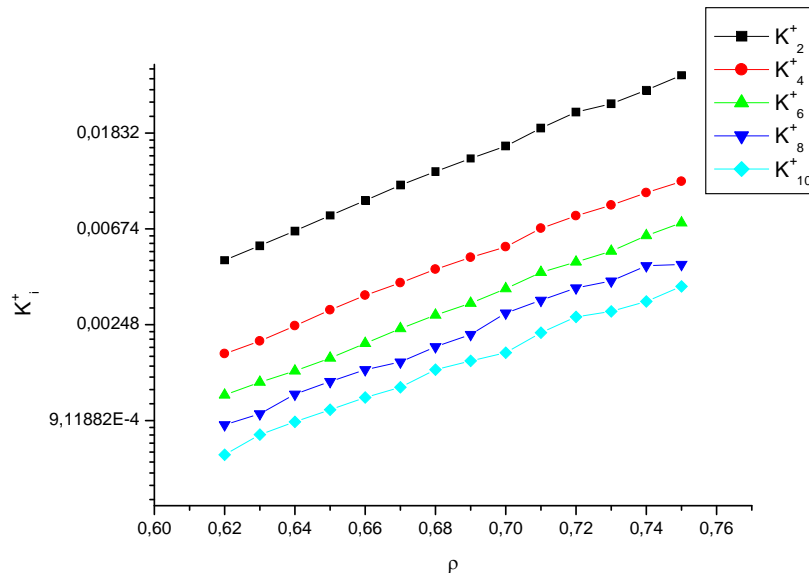
$$\langle R_i^+ \rangle = K_i^+ X_{i-1} X_1, \quad i > 2, \quad (3.12)$$

$$\langle R_i^- \rangle = K_i^- X_i, \quad i > 1. \quad (3.13)$$

No equilíbrio devemos ter  $R_i^- = R_i^+$ , e assim a equação (3.9) é recuperada. Vê-se que, a partir das equações (3.9 - 3.13), são necessárias apenas as médias dos valores de  $R_i^-$  ou  $R_i^+$  computados a cada passo para uma boa estimativa dos valores das grandezas  $K_i^-$  e  $K_i^+$  da solução para diferentes densidades da água e diferentes  $i$ 's. Esses valores são investigados durante cada uma das transições de fase do nosso trabalho.

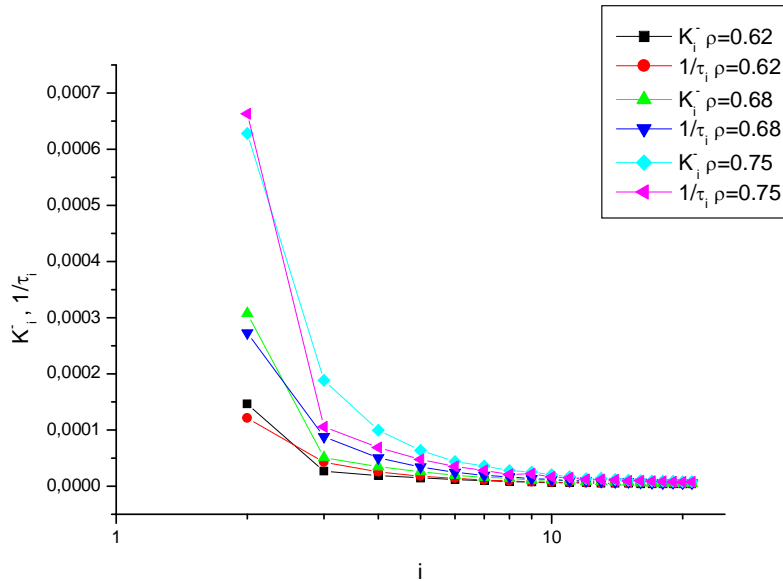
Além dos valores de  $K_i^\pm$ , existem outras grandezas dinâmicas importantes da solução micelar, chamados tempos de relaxação curto e longo. O primeiro é dado pelo tempo que leva para uma anfifílica deixar um agregado de tamanho  $i$ . Ele é obtido monitorando-se uma dada micela de tamanho  $i$  desde o momento em que ela é formada até que o primeiro surfactante saia dela, o que a torna uma micela de tamanho  $(i-1)$ . O número médio de passos de Monte Carlo entre esse dois eventos, obtidos ao longo da simulação, é o tempo médio de residência  $\tau_i$  de uma anfifílica em uma micela de tamanho  $i$ , que deve estar relacionado também ao valor de  $K_i^-$ . O tempo de relaxação longo, por outro lado, é o tempo necessário para a destruição total de um agregado, e não será discutido aqui.

Para a transição **a**, foram obtidos os valores dos  $K_i^\pm$  e dos tempos de permanência preferencialmente para micelas menores, já que para estas micelas o mecanismo de entrada e saída que descarta a colisão de agregados maiores descrito anteriormente predomina. O gráfico das constantes de entrada  $K_i^+$  em função da densidade do solvente para diferentes valores de  $i$  e  $T = 1.8$  está mostrado na Figura 24. Note que o eixo das ordenadas está na escala  $\ln(K_i^+)$ . Percebe-se pelo gráfico uma dependência linear do valor do logaritmo natural da constante  $K_i^+$  com a densidade do solvente, ou seja,  $\ln(K_i^+) \propto \rho$ . Portanto, podemos afirmar que  $K_i^+ \propto \exp(a\rho)$ , onde  $a$  é uma constante. Um resultado similar foi obtido por Girardi e colaboradores em 2006 usando um modelo semelhante ao presente, onde foi mostrada uma dependência linear de  $K_i^+$  com  $\exp(c/T)$ , onde  $c$  é uma constante.



**Figura 24:** Gráfico de  $K_i^+$  em função da densidade do solvente para micelas de tamanhos 2, 4, 6, 8 e 10. A temperatura é  $T = 1.8$ , e a escala do eixo das ordenadas é logarítmica. Notamos uma dependência linear do logaritmo natural de  $K_i^+$  com a densidade da água.

Resta analisar os tempos de permanência  $\tau_i$  e as constantes de saída  $K_i^-$ . Como já foi mencionado, os valores de  $K_i^-$  e de  $\tau_i$  estão intimamente ligados. Quanto maior o valor da constante de saída menor será o tempo de permanência, ou seja, uma relação do tipo  $K_i^- = 1/\tau_i$ . Isso fica claro na Figura 25, onde mostramos um gráfico das duas grandezas em função do tamanho da micela para  $T = 1.8$  e densidades  $\rho = 0.62$ ,  $\rho = 0.68$  e  $\rho = 0.75$ . O valor de  $1/\tau_i$  foi reescalado para coincidir com as constantes de saída para agregados maiores. Notamos que há uma boa concordância entre os valores de  $K_i^-$  e do inverso do tempo de permanência em função de  $i$  para diferentes densidades do solvente.



**Figura 25:** Gráfico do inverso do tempo de permanência de anfífilas isoladas em micelas de tamanho  $i$ , dado por  $1/\tau_i$ , e das constantes de saída  $K_i^-$ , ambos em função de  $i$ . A temperatura é  $T = 1.8$  e foram analisadas três diferentes densidades. Em todas elas os valores de  $1/\tau_i$  e  $K_i^-$  ficaram próximos, como já era esperado.

**3.3.5 Difusão:** A teoria dos processos difusivos está intimamente ligada ao *Movimento Browniano*. Tal movimento foi observado ao longo do século XIX por diferentes pesquisadores, quando perceberam uma movimentação aparentemente aleatória de pequenas partículas, como grãos de pólen, quando suspensas em meio fluido <sup>[45]</sup>. Einstein, em um artigo publicado em 1905, propôs uma descrição matemática do fenômeno, chegando a uma expressão para o deslocamento quadrático médio das partículas em um líquido em função do tempo. Em três dimensões, essa relação toma a forma:

$$\langle (r(t) - r(0))^2 \rangle = 6Dt \tag{3.14}$$

A variável  $D$  é chamada coeficiente de difusão, e está relacionada com a viscosidade e com o coeficiente de atrito do fluido <sup>[45]</sup>. Quanto maior for o coeficiente de atrito e a viscosidade, menor será o coeficiente de difusão e,

pela equação (3.14), menor será também o deslocamento quadrático médio das partículas ao longo do tempo. Neste estudo analisa-se a maneira como o coeficiente de difusão muda com a temperatura e a densidade da água e, principalmente, o efeito da transição de fases na difusão dos surfactantes na solução.

A movimentação das anfífilas em nossa rede é realizada de maneira aleatória através do movimento *reptation*, mas, ao contrário da água, há translação das anfífilas somente para os seus primeiros vizinhos. Isso torna possível o cálculo dos deslocamentos quadráticos médios dos surfactantes em função do número de passos de Monte Carlo e, conseqüentemente, dos coeficientes de difusão para diferentes temperaturas e densidades. Assim, para cada amostra calculamos a correlação entre os deslocamentos para diferentes valores de tempo:

$$(\Delta r)^2 = (r(t) - r(0))^2. \quad (3.15)$$

Realizando médias sobre várias amostras, chegamos ao deslocamento quadrático médio das anfífilas:

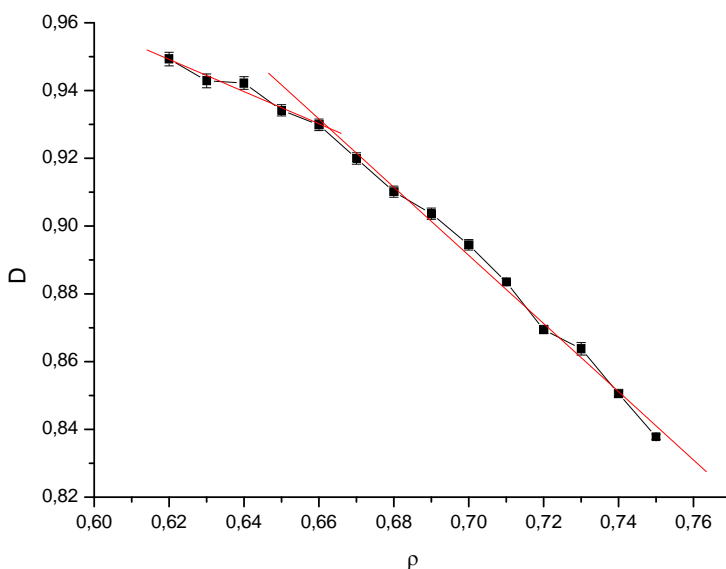
$$\langle (\Delta r)^2 \rangle = \langle (r(t) - r(0))^2 \rangle. \quad (3.16)$$

Fazendo-se o gráfico de  $\log \langle (\Delta r)^2 \rangle$  em função de  $\log(t)$ , obtém-se uma reta. A inclinação desta reta vai nos fornecer um coeficiente de difusão translacional adimensional  $\bar{D} = t_{MC} D a^{-1}$ , onde  $a = 1$  é o parâmetro de rede e  $t_{MC}$  é o tempo medido em passos de Monte Carlo [45].

O fato de usarmos o coeficiente de difusão adimensional, que independe do parâmetro de rede  $a$  e do tempo  $t_{MC}$ , é porque se busca uma descrição mais qualitativa da difusão. O principal objetivo é observar a maneira como uma transição de fases do solvente afeta a movimentação das anfífilas e como isso se reflete em nosso coeficiente de difusão adimensional. Veremos que, quando mais densa e organizada é a estrutura da água na solução, menor será o valor para o coeficiente de difusão das anfífilas.

Na Figura 26 vê-se um gráfico do coeficiente de difusão adimensional  $\bar{D}$  das anfífilas em função da densidade do solvente para  $T = 1.8$ . O melhor ajuste para a curva é o de duas retas com constantes angulares diferentes, que se cruzam no ponto em que  $\rho = 0.66$ . Este é precisamente o ponto onde ocorre a transição de fase de segunda ordem da fase gás para a fase líquida de alta densidade. Para  $\rho < 0.66$ , o coeficiente angular foi determinado como sendo  $B_g = -0,47 \pm 0,05$ , e para  $\rho > 0.66$   $B_{hdl} = -1,01 \pm 0,02$ . Como a reta cai mais

rapidamente para  $\rho > 0.66$ , percebemos uma mudança no comportamento do coeficiente de difusão das anfifílicas ocasionada pela mudança de uma fase desorganizada (G) para uma fase mais estruturada pelas pontes de hidrogênio (HD). Um aumento na densidade da água enquanto na fase líquida de alta densidade provoca uma queda maior na movimentação das anfifílicas na rede se comparada a um aumento na densidade enquanto na fase gasosa.



**Figura 26:** Gráfico do coeficiente de difusão das anfifílicas em função da densidade do solvente para  $T = 1.8$ . As linhas vermelhas representam o ajuste obtido, que mostra duas retas com coeficientes angulares diferentes que se encontram em  $\rho = 0.66$ , que é o ponto onde ocorre a transição de fases G-HD da solução. Os coeficientes angulares para  $\rho < 0.66$  e  $\rho > 0.66$  são, respectivamente,  $B_g = -0,47 \pm 0,05$  e  $B_{hdl} = -1,01 \pm 0,02$ .

**3.3.6 Correlação reorientacional e pontes de hidrogênio:** Muitos trabalhos, tanto os que usam o método de Monte Carlo quanto os que usam Dinâmica Molecular, buscam descrever o comportamento das moléculas de água quando em uma solução contendo anfifílicas micelizadas<sup>[17,18,25,48]</sup>. Para isso, analisam a dinâmica das moléculas de água em dois casos:

1. Quando se encontram vizinhas a uma micela.
2. Quando se encontram rodeadas apenas por moléculas de água, ou seja, no *bulk* da solução.

Comparando-se as características da água nos casos acima, pode fazer uma análise da influência das micelas no solvente. Aqui serão investigadas

duas grandezas da água para os casos 1 e 2, que são o número médio de pontes de hidrogênio por molécula e a função correlação reorientacional temporal.

A função correlação reorientacional temporal analisa a liberdade de reorientação das moléculas de água ou, equivalentemente, a liberdade de reorientação do seu momento de dipolo. Estudos utilizando Dinâmica Molecular [17,18] mostram que há uma diferença na relaxação dielétrica - diretamente ligada a essa reorientação das moléculas - para moléculas de água na superfície de uma micela e no *bulk* da solução. Para esses modelos, a função correlação é definida por [48]:

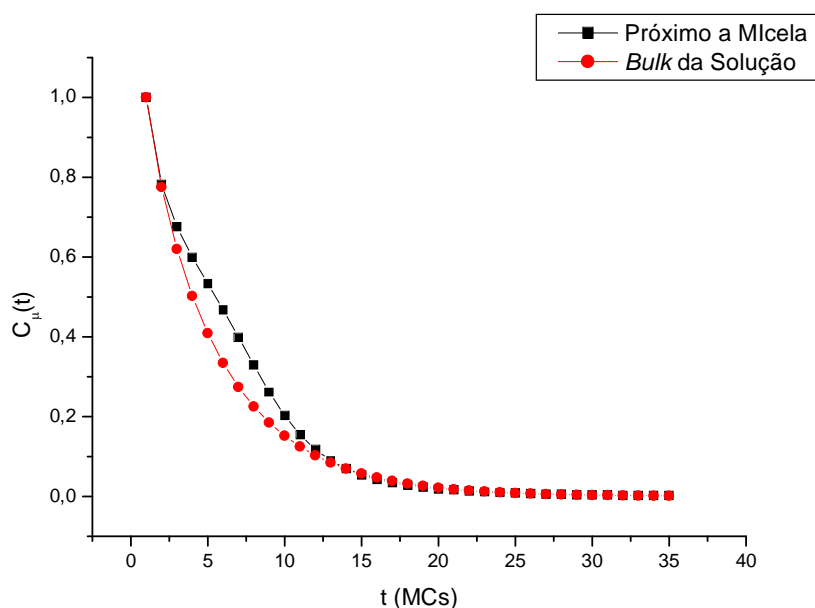
$$C_{\mu}(t) = \frac{\langle \vec{\mu}_i(t+\tau) \cdot \vec{\mu}_i(\tau) \rangle}{\langle \vec{\mu}_i(\tau) \cdot \vec{\mu}_i(\tau) \rangle}. \quad (3.17)$$

Aqui  $\vec{\mu}_i(\tau)$  denota o estado inicial da água em relação à orientação do seu momento de dipolo e  $\vec{\mu}_i(t+\tau)$  o estado em que ela se encontra no tempo  $t$ . Procuramos uma abordagem simplificada desse fenômeno, já que nossa água só pode se encontrar em dois estados possíveis concernentes à orientação do seu momento de dipolo: A e B (Fig.5). Como só temos dois estados e eles são opostos, o produto escalar  $A \cdot B$  é tomado como sendo igual a zero e os produtos escalares  $A \cdot A$  e  $B \cdot B$  serão iguais a um. Além disso, procuramos uma correlação contínua, ou seja, serão correlacionadas apenas águas que permanecem no mesmo estado continuamente. Assim,  $\vec{\mu}_i(t+\tau)$  será sempre igual a zero se a água tiver mudado de estado pelo menos uma vez entre os tempos  $\tau$  e  $t$ . Estudaremos o efeito de diferentes densidades e temperaturas, bem como o de uma transição de fases do solvente, na função correlação reorientacional do mesmo, para moléculas de água localizadas na superfície de uma micela e também no *bulk* da solução.

O mesmo procedimento será realizado para a quantidade média de pontes de Hidrogênio por molécula. A liberdade de movimentação da água está diretamente ligada à quantidade de ligações que ela forma com as moléculas à sua volta. Como a principal ligação entre duas moléculas de água é a ponte de hidrogênio, calcula-se também o número médio de pontes que uma molécula de água forma quando na superfície de uma micela e também no *bulk* da solução [25]. Da mesma maneira, observamos o comportamento das pontes durante uma transição de fases do solvente.

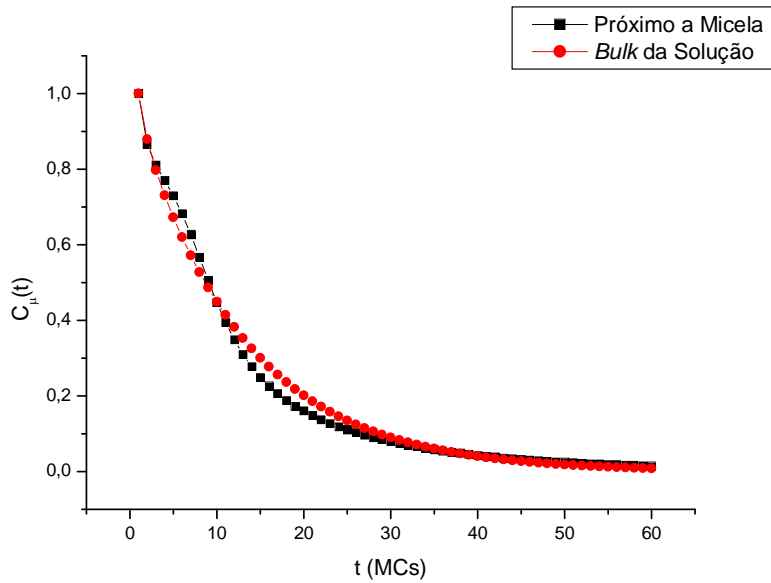
O gráfico da correlação  $C_{\mu}(t)$  em função do número de passos de Monte Carlo (MCs) para a transição **a** foi obtido para diferentes densidades do solvente e  $T = 1.8$ , e está ilustrado na Figura 27. Na Fig.27a a densidade da água é  $\rho = 0.63$ , quando ela se encontra na fase gasosa. Percebe-se que a correlação reorientacional cai mais rapidamente para as moléculas que se

encontram no *bulk* do solvente, se comparadas às moléculas de água que se encontram próximas a uma micela. A Fig.27b mostra a correlação orientacional temporal para  $\rho = 0.75$ , e há uma mudança importante em relação ao caso anterior. Como a água se encontra agora numa fase mais organizada, a mudança na orientação do momento de dipolo da água se dá mais lentamente para as moléculas do solvente do que para aquelas próximas a uma micela. No entanto, para intervalos de tempo longos ( $t > 50$  MCs), temos o comportamento inverso, com a função correlação reorientacional das moléculas vizinhas a micelas sendo maior. Para uma análise mais quantitativa desse fenômeno, as curvas de correlação para todas as densidades foram ajustadas de duas maneiras diferentes, uma usando uma exponencial de primeira ordem e outra usando um ajuste exponencial de segunda ordem. O ajuste de primeira ordem reduz a curva a uma equação do tipo  $C_{\mu}(t) = a \exp(-t/\tau)$ . A variável  $\tau$  é denominada tempo de correlação. Os tempos de correlação obtidos com o ajuste de primeira ordem,  $\tau_m$  (moléculas de água próximas a micela) e  $\tau_b$  (moléculas do *bulk*), estão ilustrados no gráfico da Fig. 27c. Como era esperado, o tempo de correlação para densidades mais baixas, ou seja, na fase gás, é menor para as moléculas que se encontram no *bulk* da solução. A partir do ponto onde ocorre a transição, na densidade da água  $\rho = 0.66$ , as duas curvas começam a se aproximar. Em  $\rho = 0.71$  elas se cruzam, e a partir desse ponto o tempo de correlação se torna maior para as moléculas de água no solvente livre.

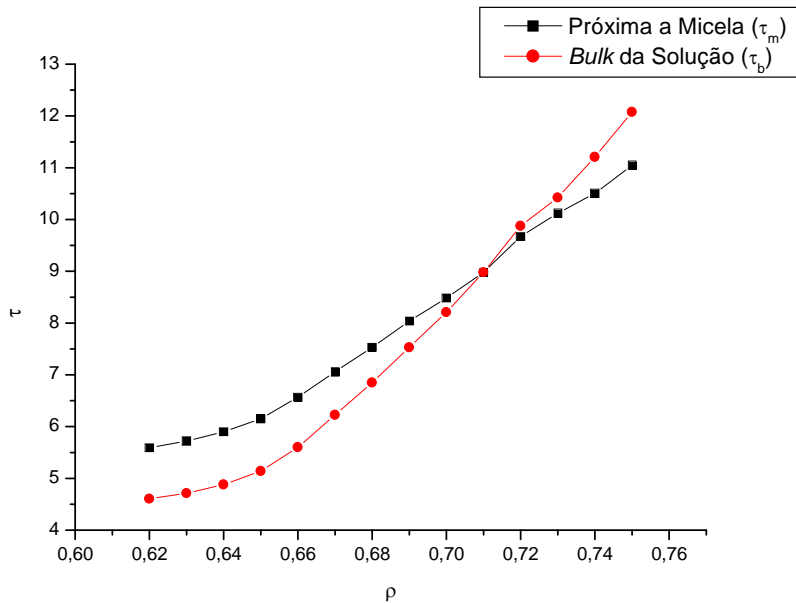


**27a**





27b

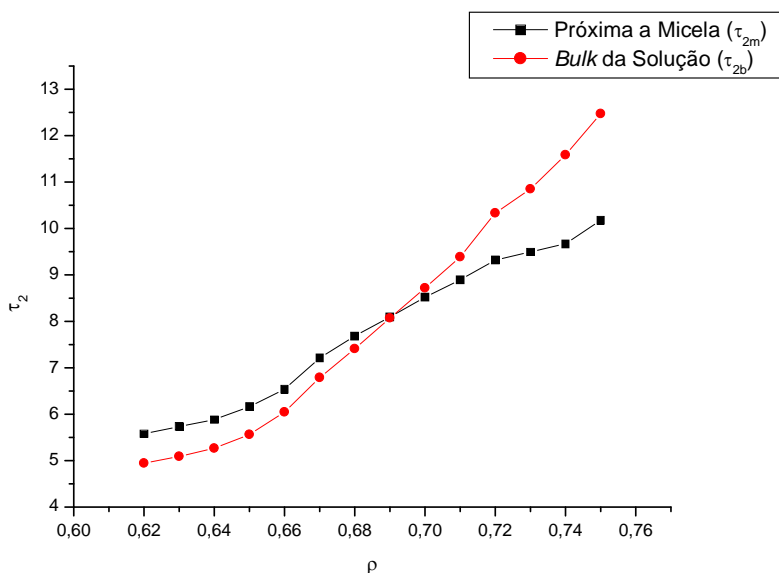


27c

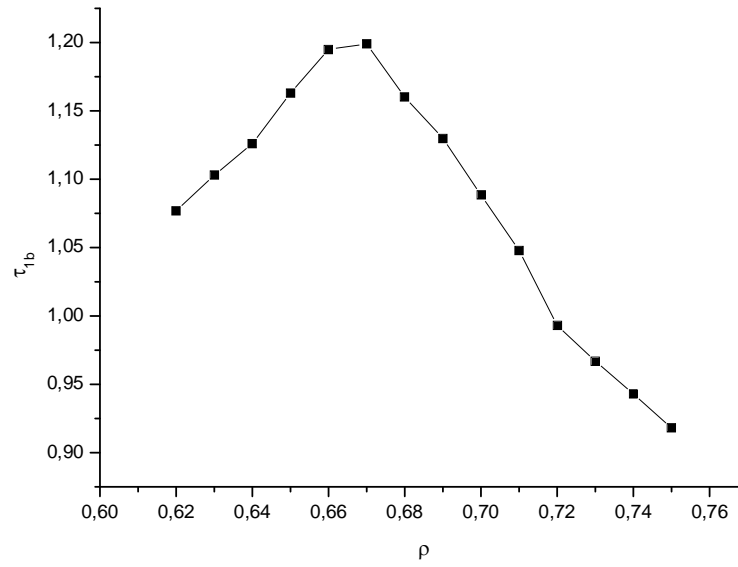
**Figura 27:** (a) Correlação reorientacional em função do tempo para  $\rho = 0.63$  e  $T = 1.8$ . Nesse caso percebe-se uma menor correlação para as moléculas de água próximas a micelas. (b) Correlação reorientacional para  $\rho = 0.75$  e  $T = 1.8$ . Como temos uma estrutura mais organizada

do solvente, a queda na correlação é menor para as moléculas de água que estão rodeadas apenas por outras moléculas de água (*bulk*). (c) Gráfico dos tempos de correlação reorientacional obtidos com um ajuste exponencial de primeira ordem das curvas de correlação em função do tempo para diferentes densidades e  $T = 1.8$ . Para a fase gasosa o tempo de correlação para moléculas de água próximas a micelas é maior. A partir do ponto da transição de fases do solvente,  $\rho = 0.66$ , as curvas começam a se aproximar, e em  $\rho = 0.71$  elas se cruzam e o tempo de correlação para as moléculas do *bulk* se torna maior para densidades maiores (fase HD).

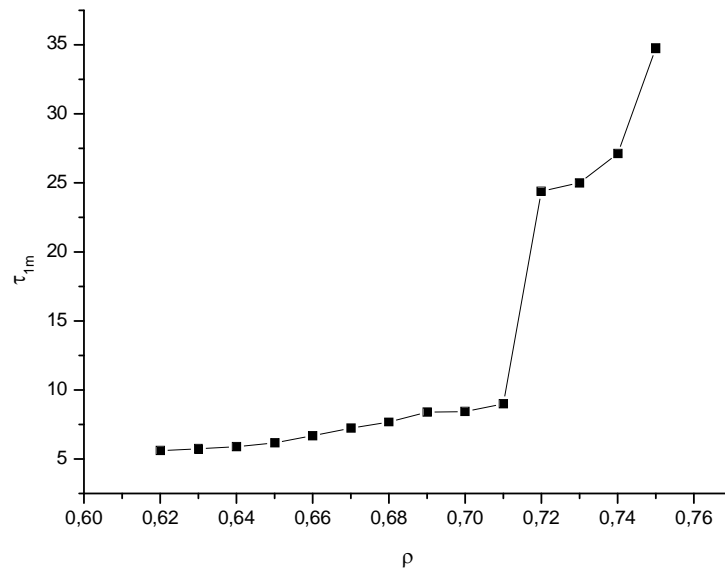
O ajuste de segunda ordem mostra dois tempos de correlação diferentes para cada caso,  $\tau_1$  e  $\tau_2$ . A curva é reduzida a uma equação do tipo  $C_\mu(t) = a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2)$ . Os gráficos para cada um dos tempos em função da densidade estão mostrados na Figura 28. Os tempos de correlação mais longos para moléculas próximas a micelas e no *bulk*,  $\tau_{2m}$  e  $\tau_{2b}$ , respectivamente, exibem um comportamento muito parecido com o observado com o ajuste exponencial de primeira ordem, com as linhas se aproximando a partir da transição de fases e se cruzando em  $\rho = 0.69$  (Fig.28a). No entanto, para o tempo de correlação mais curto das moléculas no solvente livre,  $\tau_{1b}$ , temos um pico no ponto da transição de fases G-HD, seguido de uma queda (Fig.28b). Para  $\tau_{1m}$ , há um crescimento gradual com valores muito próximos a  $\tau_{2m}$  até  $\rho = 0.71$ , onde há um aumento significativo para densidades maiores (Fig.28c).



**28a**



## 28b



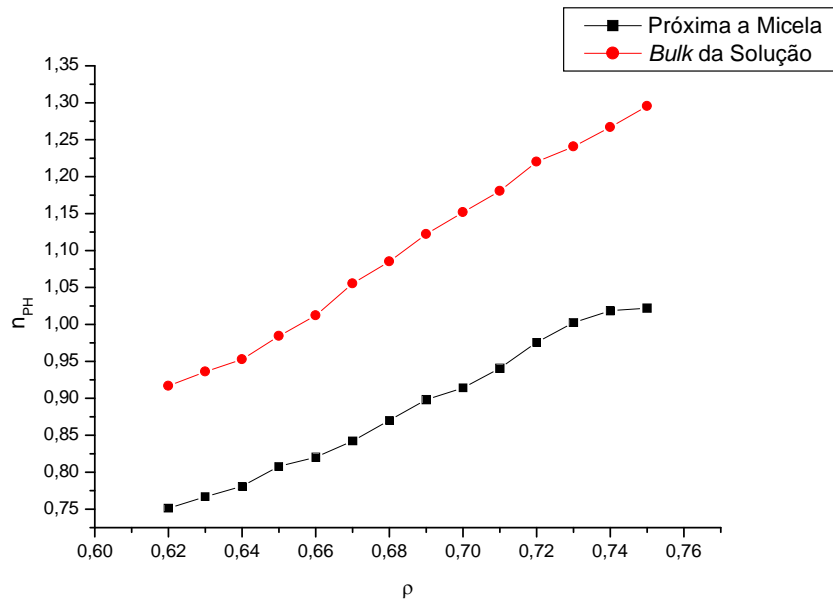
## 28c

**Figura 28:** (a) Gráfico dos tempos de correlação longos  $\tau_{2m}$  e  $\tau_{2b}$  em função da densidade para  $T = 1.8$ . Vemos uma grande semelhança com o gráfico dos tempos obtido com o ajuste de primeira ordem. (b) Gráfico do tempo de correlação curto  $\tau_{1b}$ , para moléculas de água no *bulk*

da solução. Vemos que o tempo de correlação se situa em torno de 1 passo de MC (1 MCs), com um pico no ponto da transição.(c) Para as moléculas de água próximas a micelas, o tempo de correlação  $\tau_{1m}$  mostra valores muito próximos a  $\tau_{2m}$  até  $\rho = 0.71$ . A partir desse ponto, próximo à transição de fase do solvente,  $\tau_{1m}$  tem um crescimento significativo.

O brusco aumento no tempo de correlação curto para as moléculas próximas a micelas pode ser um artefato, causado pelos diferentes ajustes exponenciais de segunda ordem para os quais uma curva exponencial pode convergir. No entanto, pelo fato de os tempos longos mostrarem um comportamento parecido com os ajustes de primeira ordem para todas as densidades, imaginamos que este crescimento brusco se deve ao fato que o solvente mais denso e organizado iniba a reorientação das moléculas de água próximas a micelas por um tempo mais longo. Isso propiciaria uma queda inicial maior da correlação dessas moléculas em relação às do *bulk*, mas uma permanência maior para intervalos de tempo mais longos. Se olharmos com atenção a Figura 27b, veremos que para uma densidade alta ( $\rho = 0.75$ ) e tempos maiores ( $t > 50MCs$ ), a correlação para as moléculas na superfície de uma micela realmente é maior. Portanto, apesar de em nosso modelo não haver a formação de pontes de hidrogênio entre as cabeças das anfifílicas e as moléculas de água, podemos inferir de um modelo simples um comportamento observado experimentalmente e reproduzido por experimentos usando Dinâmica Molecular<sup>[48,50]</sup>: as moléculas na superfície de uma micela têm uma menor liberdade para a reorientação do seu momento de dipolo em relação às das do solvente puro.

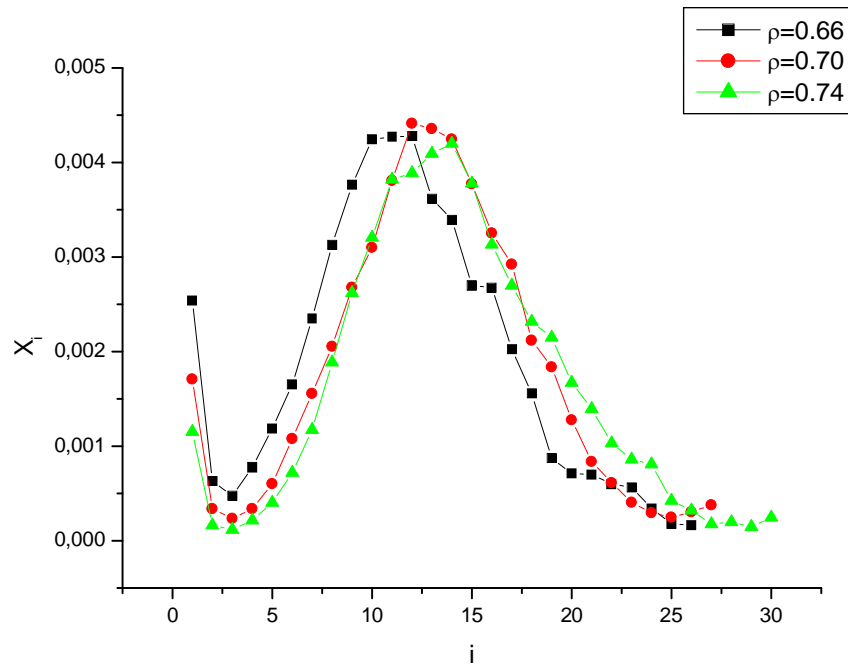
Com isso em mente, podemos analisar também as pontes de hidrogênio das moléculas de água para os dois casos. No gráfico da Figura 29 temos o número médio de pontes de hidrogênio por molécula de água nas duas situações, no solvente puro e próximo a uma micela. Para ambas há um crescimento monotônico, aproximadamente linear, com uma pequena estabilização do número de pontes para densidades mais altas no caso de moléculas próximas a micelas. Isso mostra que a permanência na orientação dessas moléculas em relação às do *bulk*, observada para intervalos de tempo grandes, está mais relacionada à ligação entre as moléculas de água e a cabeça polar das anfifílicas do que à formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas de água.



**Figura 29:** Número médio de pontes por molécula de água ( $n_{PH}$ ) em função da densidade da água para moléculas próximas a uma micela e moléculas no *bulk* da solução. Vemos que ambas tem um crescimento aproximadamente linear, com uma pequena estabilização para moléculas na superfície dos agregados.

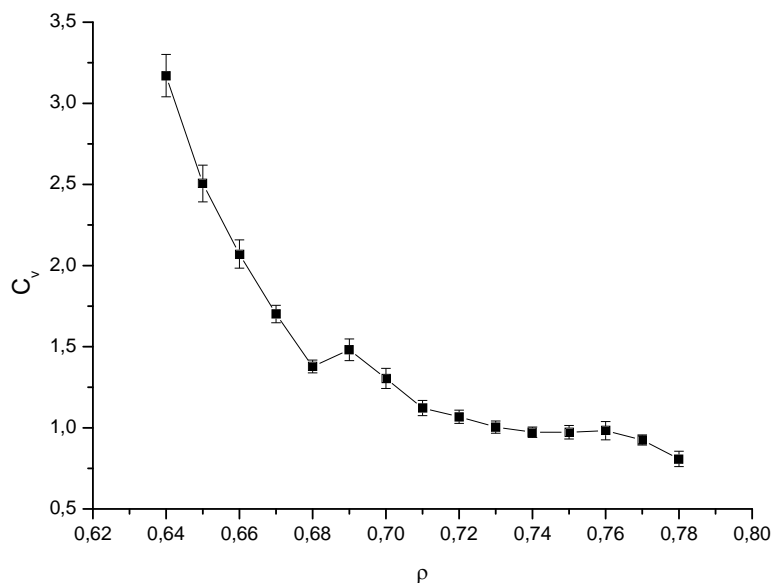
### 3.4 Transição b

A segunda transição estudada está localizada na região do diagrama de fases com  $T = 1.4$  e densidades variando em torno de  $\rho = 0.65$ . Essa é uma transição de segunda ordem da fase líquida de baixa densidade para a fase líquida de alta densidade (LD-HD). Para este caso, as interações utilizadas foram as mesmas que para a transição anterior. Na Figura 30 temos o gráfico para a concentração de micelas de tamanho  $i$  em função do número de anfífilicas por micela. A temperatura é mantida em  $T = 1.4$ , e foram analisadas diferentes densidades da água na região de interesse. Novamente, há a presença de um máximo e de um mínimo, atestando a micelização das anfífilicas na solução. Observa-se também que um aumento na densidade da água favorece a agregação, como na transição anterior.



**Figura 30:** Gráfico para a concentração de diferentes tamanhos de micelas em função do tamanho  $i$ . A temperatura é  $T = 1.4$  e foram usadas três diferentes densidades na região que está se investigando:  $\rho = 0.66$ ,  $\rho = 0.70$  e  $\rho = 0.74$ . Em todos os casos observamos um máximo e um mínimo, atestando a micelização da solução.

**3.4.1 Calor específico da solução:** Com o comportamento esperado para as micelas na solução, o próximo passo é localizar o ponto onde ocorre a transição para a mistura. Para as temperaturas e densidades utilizadas no estudo da transição **b**, foi possível obter o gráfico do calor específico utilizando as energias da solução como um todo. Isso se deve ao fato de que as flutuações ocasionadas pelas anfífilas não interferem de maneira determinante nos resultados, podendo ser contornadas fazendo-se médias sobre mais de uma simulação realizada para cada ponto. O resultado está ilustrado na Figura 31:

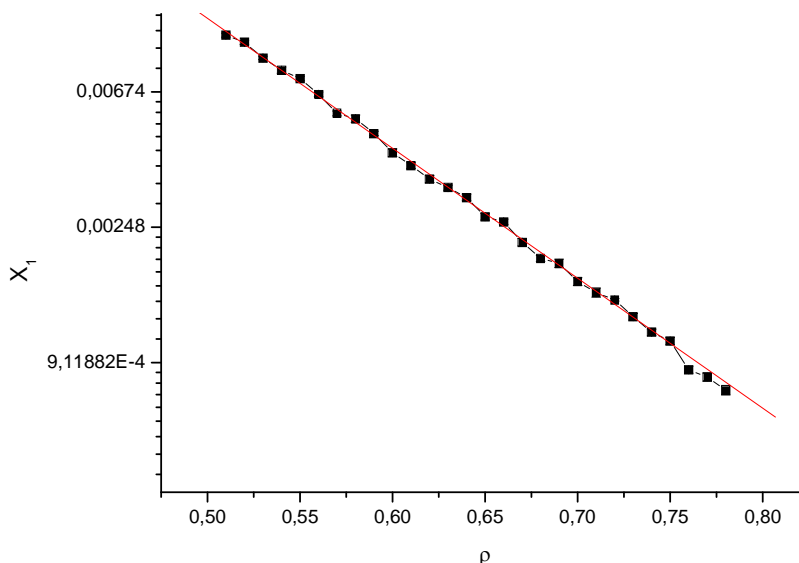


**Figura 31:** Gráfico do calor específico em função da densidade do solvente, para  $T = 1.4$ . As barras indicam o erro padrão proveniente das médias obtidas. Nota-se um pequeno pico, maior que o erro padrão, em  $\rho = 0.69$ , que é o ponto onde ocorre a transição de fases do solvente.

Há um pequeno pico no gráfico, sendo esse pico maior que o erro estatístico proveniente das médias realizadas. Esse dado é suficiente para localizarmos o ponto onde ocorre a transição em  $\rho = 0.69$ . O valor da densidade para a transição da água pura é de  $\rho = 0.65$ , o que mostra uma mudança no local da transição quando há a adição de moléculas anfifílicas. Uma das causas pode ser a influência da presença dos surfactantes na formação das pontes de hidrogênio do solvente. Isso dificultaria a organização das moléculas na rede em uma estrutura tetraédrica, dificultando a transição para a fase líquida de alta densidade, esta mais organizada que a fase líquida de baixa densidade.

**3.4.2 Anfifílicas isoladas e CMC:** Para a temperatura  $T = 1.4$  o número de anfifílicas isoladas foi calculado para uma larga faixa de densidades, que engloba as transições **b** e **c**. A partir do gráfico, mostrado na Figura 32, em que o eixo das ordenadas está numa escala logarítmica, vemos que há uma relação linear decrescente de  $\ln(X_1)$  em função de  $\rho$ . Podemos estabelecer então uma dependência do tipo  $X_1 = A \exp(-a\rho)$ . Estendendo esse resultado para o valor da CMC podemos supor uma dependência do mesmo tipo:  $CMC \propto \exp(-a\rho)$ . Podemos assim comparar agora esse resultado com a equação (1.14), lembrando que a temperatura não varia e, portanto, pode ser

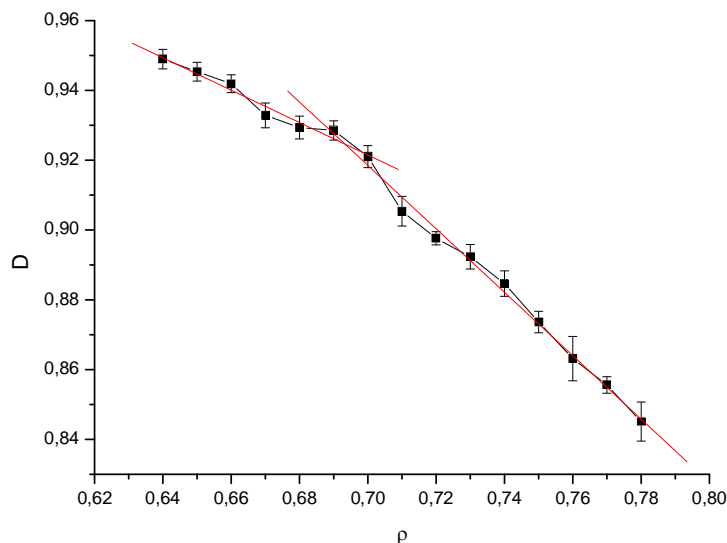
absorvida na constante  $a$ . A conclusão que se chega é que a diferença ( $\mu_1^0 - \mu_m^0$ ) deve ser proporcional à densidade do solvente. Portanto, a diferença no potencial químico entre anfífilas isoladas e micelizadas depende diretamente da densidade da água na solução, o que é consistente com o fato de que a água estimula a agregação micelar.



**Figura 32:** Gráfico mostrando a concentração de anfífilas isoladas em função da densidade do solvente. O eixo das ordenadas está na escala logarítmica, o que sugere uma dependência do tipo  $X_1 = A \exp(-a\rho)$ .

**3.4.3 Difusão:** Nessa transição também investigamos o comportamento do coeficiente de difusão das anfífilas para diferentes densidades e atravessando uma transição de fases do solvente. O gráfico obtido está exposto na Figura 33. Da mesma maneira que na transição anterior, o melhor ajuste é o de duas retas que se cruzam em  $\rho = 0,69$ , exatamente onde ocorre a transição de fase LD-HD. Os coeficientes angulares para as duas fases foram determinados como  $B_{ld} = -0,46 \pm 0,03$  e  $B_{hd} = -0,91 \pm 0,02$ . Como a constante de difusão cai mais rapidamente com o aumento da densidade após a interseção das retas, vemos uma diferença no comportamento da constante também entre a fase líquida de baixa densidade e líquida de alta densidade – já que na transição anterior tínhamos uma fase gasosa.

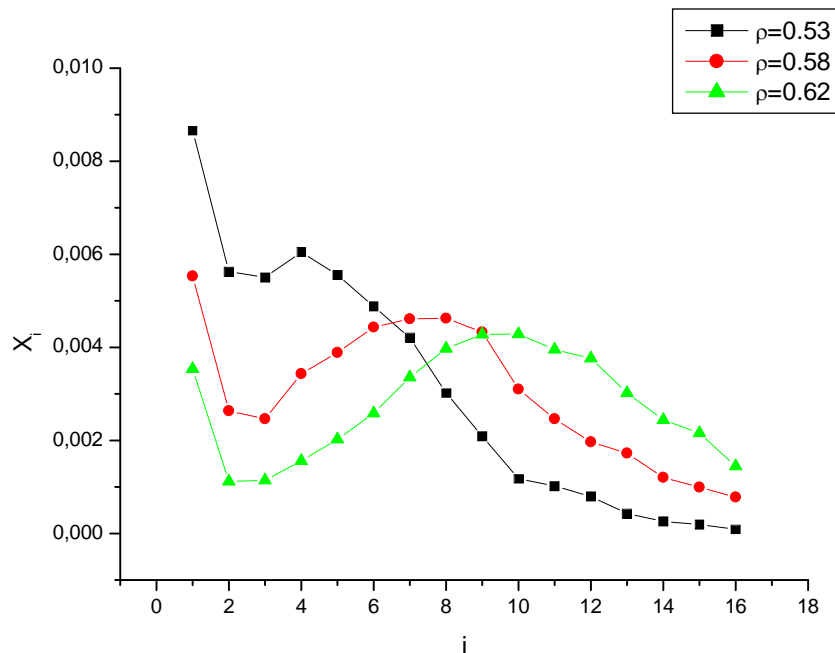




**Figura 33:** Gráfico da constante de difusão adimensional das anfílicas em função da densidade do solvente para  $T = 1.4$ . O ajuste mostra a interseção de duas retas de inclinações diferentes no ponto da transição. As constantes angulares das retas antes e depois da transição são dadas por  $B_{ld} = -0,46 \pm 0,03$  e  $B_{hd} = -0,91 \pm 0,02$ , respectivamente.

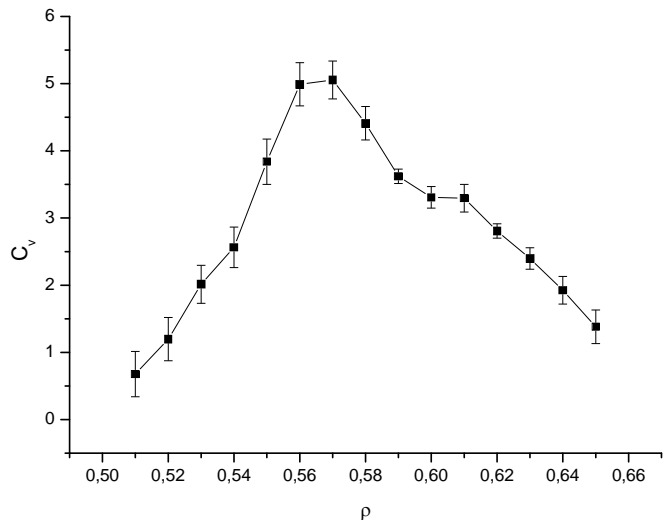
### 3.5 Transição C

A terceira transição estudada é a que apresenta as mais baixas densidades, e é uma transição de primeira ordem da fase gasosa (G) para a fase líquida de baixa densidade (LD). A temperatura é  $T = 1.4$  e as densidades variam em torno de  $\rho = 0.58$ . Novamente, neste caso foram usadas as mesmas energias de interação consideradas nas duas transições anteriores. Observamos, como esperado, micelização das anfílicas na região investigada, caracterizada pelos máximos e mínimos no gráfico da distribuição de micelas (Fig.34):



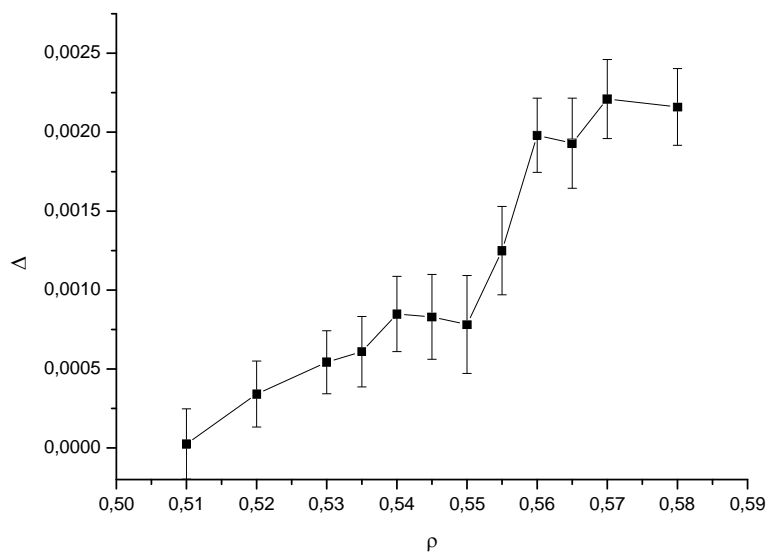
**Figura 34:** Gráfico para a distribuição de concentração das micelas de tamanho  $i$  para  $T = 1.4$  e três diferentes densidades:  $\rho = 0.53$ ,  $\rho = 0.58$  e  $\rho = 0.62$ . Vemos que para todas as densidades há um máximo e um mínimo característicos, mostrando que há micelização das anfifílicas.

**3.5.1 Calor específico da solução:** Havendo micelização, precisamos agora localizar a transição de fases G-LD para a solução, com o intuito de analisar sua influência nos agregados. Como na transição **a**, os valores para o calor específico levam em conta apenas as energias provenientes das interações do solvente. A razão para essa abordagem é a mesma que para a transição **a**, ou seja, contornar as flutuações causadas pela presença das anfifílicas na solução e localizar as transições de fase da água com mais clareza. O gráfico para o calor específico está mostrado na Figura 35. Vemos um pico bem pronunciado em torno de  $\rho = 0.57$ , que é o ponto onde ocorre a transição de primeira ordem da fase gás para a fase líquida de baixa densidade para a solução água-anfifílicas. O valor difere bastante em relação ao obtido para a transição de fases da água pura, que foi de  $\rho = 0.49$ . Tal dado mostra novamente a influência do soluto na conformação das moléculas de água na rede, neste caso evitando a reestruturação das mesmas da fase gasosa para a fase líquida de baixa densidade, esta última mais organizada do que a primeira.



**Figura 35:** Gráfico do calor específico ( $C_v$ ) em função da densidade do solvente para  $T = 1.4$  e densidades do solvente variando de  $\rho = 0.49$  a  $\rho = 0.65$ . O pico no gráfico indica o ponto onde ocorre a transição de fases da água. Devido à presença das anfífilicas, o local da transição G-LD foi deslocado de  $\rho = 0.49$  para  $\rho = 0.57$ .

**3.5.2 Polidispersividade:** A diferença entre os máximos e mínimos do gráfico de distribuição dos tamanhos de micelas (Fig.34) foi calculada, com o objetivo de analisar a influência da transição de fases na polidispersividade, bem como a densidade de micelização, para a temperatura  $T = 1.4$ . O resultado está mostrado na Figura 36:



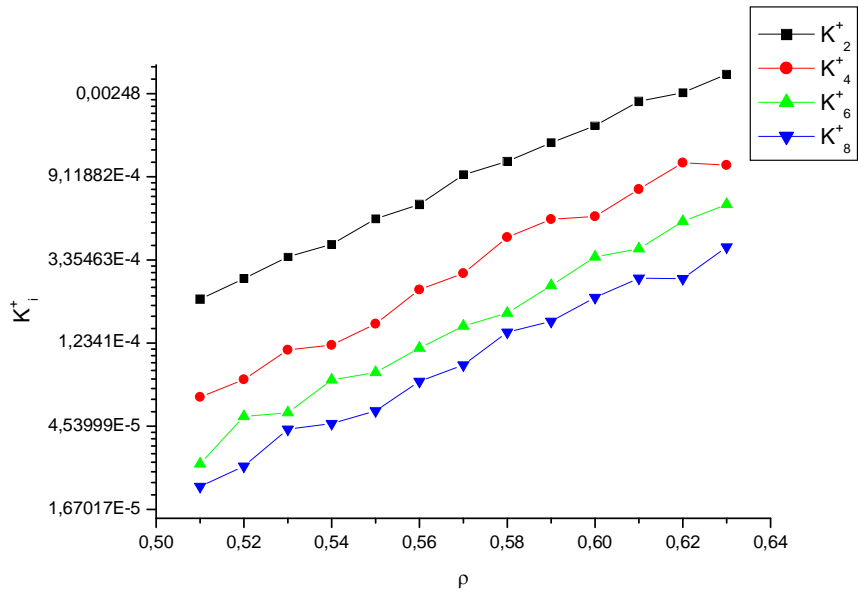
**Figura 36:** Gráfico da diferença entre os máximos e mínimos ( $\Delta$ ) para diferentes densidades e temperatura  $T = 1.4$ . Vemos um sensível aumento na polidispersividade após a transição de fases G-LD em  $\rho = 0.56$ . A densidade de micelização ficou em torno de  $\rho = 0.51$ .

Pelo gráfico, vemos que a densidade de micelização se situa em torno de  $\rho = 0.51$ , e para valores menores da densidade do solvente a solução não está micelizada. Outro ponto importante a ser notado é o súbito aumento no valor da diferença entre máximos e mínimos ( $\Delta$ ) após a transição de fases G-LD. Fica clara aqui a influência na agregação anfifílica não só da densidade do solvente, mas também da fase em que ele se encontra. Fases mais estruturadas, como as fases HD e LD, estimulam o processo de micelização, favorecendo a criação e estabilidade de aglomerados de anfifílicas.

### **3.5.3 Constantes de associação e dissociação e tempos de relaxação:**

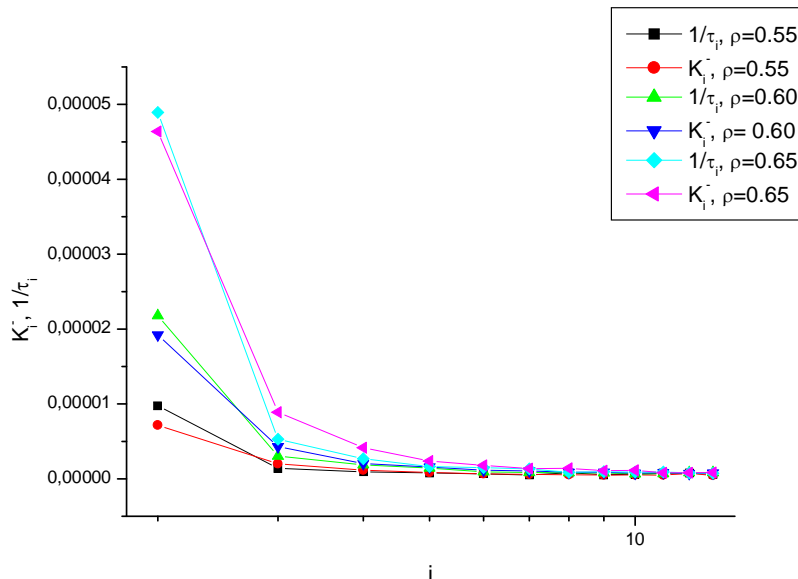
Como nas soluções da transição **c** temos um número grande de anfifílicas isoladas, aqui também se aplica o modelo utilizado na seção **3.3.4**, com o cálculo das constantes de associação e dissociação e dos tempos de relaxação. Da mesma maneira, foi feita uma análise de como essas grandezas se comportam em diferentes densidades do solvente e durante uma transição de fases.

Primeiramente, construímos um gráfico das constantes de associação  $K_i^+$ , para diferentes valores de  $i$ , em função da densidade do solvente. O resultado está ilustrado na Figura 37, com o eixo das ordenadas na escala logarítmica. Como foi observado em  $T = 1.8$ , há uma relação linear do tipo  $\ln(K_i^+) \propto \rho$  para todos os tamanhos observados, o que leva novamente à relação  $K_i^+ \propto \exp(a\rho)$ , onde  $a$  é uma constante. Portanto, para  $T = 1.4$  e a  $T = 1.8$ , o valor da constante de associação tem o mesmo comportamento e não é afetada pela transição de fases do solvente.



**Figura 37:** Gráfico da constante  $K_i^+$  em função da densidade para  $T = 1.4$  e diferentes valores de  $i$ : 2, 4, 6 e 8. A escala das ordenadas é logarítmica, e há uma dependência linear para todos os casos. Portanto, temos uma relação do tipo  $\ln(K_i^+) \propto a\rho$ , o que leva a  $K_i^+ \propto \exp(a\rho)$ . A mesma relação também foi observada para  $T = 1.8$ .

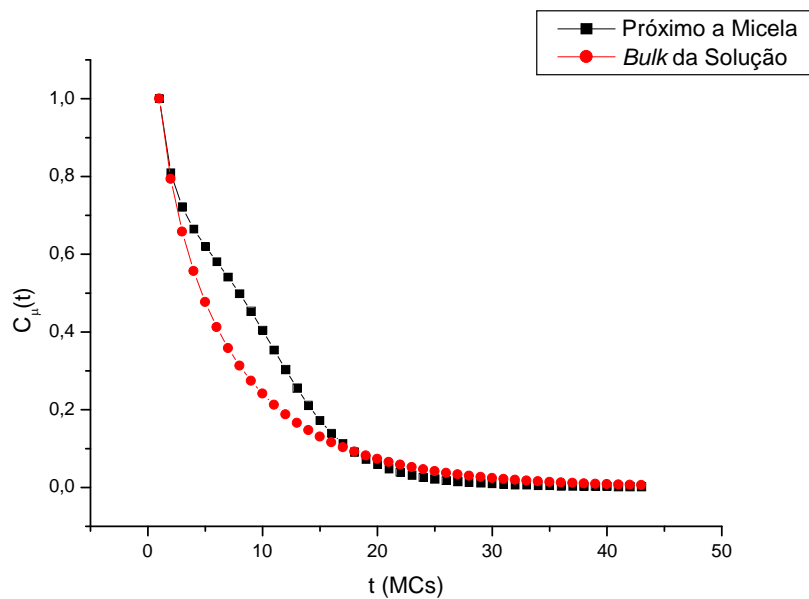
Resta observar a semelhança entre as constantes de dissociação e os tempos de permanência. No gráfico da Figura 38 temos curvas, para três diferentes densidades, da constante de dissociação e do inverso do tempo de permanência em função do tamanho das micelas. Notamos aqui também uma boa concordância das duas grandezas para as diferentes densidades. Esse resultado é muito importante, pois reproduz, da mesma maneira que para  $T = 1.8$ , uma característica que já era esperada de sistemas micelares: a quase igualdade dos valores da constante de saída de anfífilas isoladas e do inverso tempo de permanência das mesmas em uma micela.



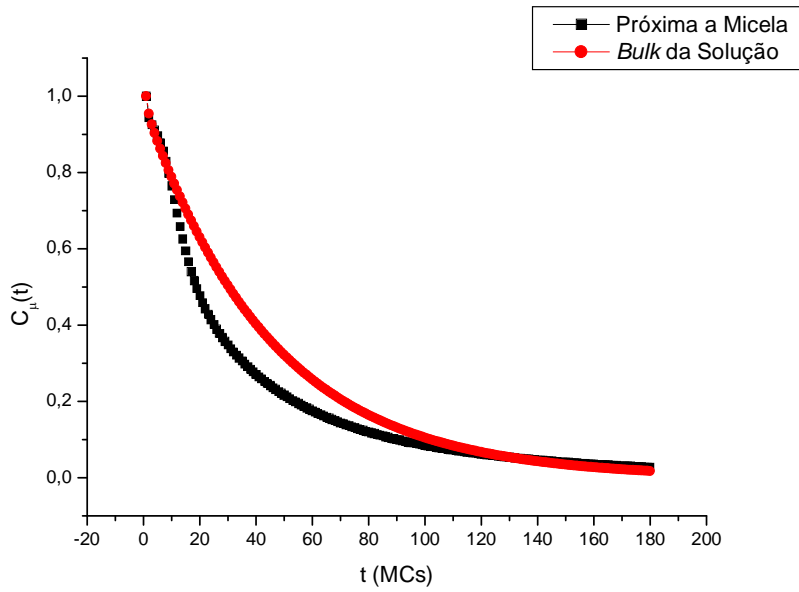
**Figura 38:** Gráfico da constante de dissociação e do inverso do tempo de permanência para diferentes densidades:  $\rho = 0.55$ ,  $\rho = 0.60$ ,  $\rho = 0.65$ . Notamos uma boa concordância entre essas grandezas, resultado que já era esperado para soluções micelares e também já reproduzido para  $T = 1.8$ .

**3.5.4 Correlação reorientacional e pontes de hidrogênio:** Da mesma maneira que para as anfífilas isoladas, as densidades utilizadas para  $T = 1.4$  englobam as duas transições **b** e **c**, e, portanto, é conveniente tratar as duas numa só seção. O procedimento para analisar  $C_{\mu}(t)$  é o mesmo que o usado na transição anterior para  $T = 1.8$ : primeiro, observando os gráficos da correlação em função do tempo, e depois, determinando os tempos de correlação com ajustes exponenciais de primeira e segunda ordem. Nas Figuras 39a e 39b temos os gráficos da função correlação reorientacional das moléculas de água em função do tempo para o solvente livre e para a superfície de uma micela. Na Fig. 39a a densidade da água é  $\rho = 0.51$  e na Fig. 39b a densidade da água é  $\rho = 0.78$ . Notamos um comportamento muito similar à transição anterior, com a função correlação das moléculas do *bulk* para intervalos de tempo menores caindo mais rapidamente para baixas densidades, se comparada às moléculas de água vizinhas a micelas, e mais lentamente do que as últimas para uma densidade alta. Novamente, para densidades mais altas e intervalos de tempo longos, há um maior valor para a função correlação de moléculas vizinhas a micelas. O ajuste de primeira ordem para várias densidades foi realizado, com a obtenção dos tempos de

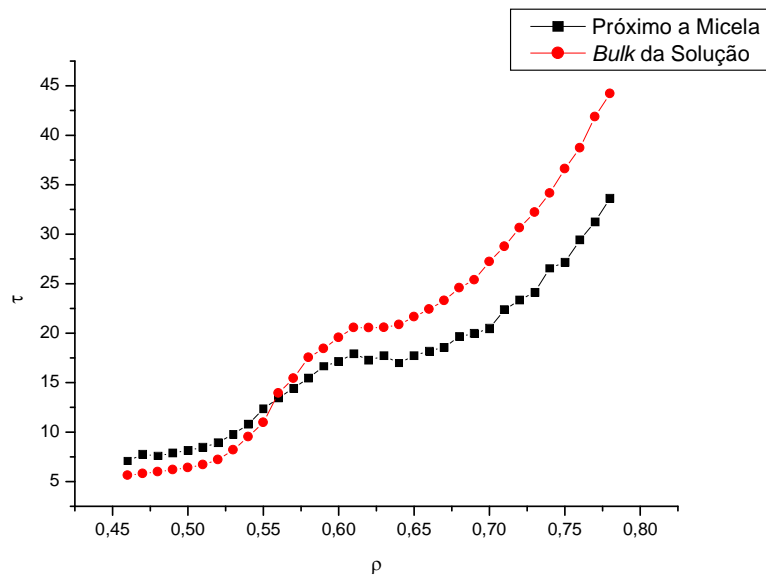
correlação  $\tau_m$  e  $\tau_b$ , bem como sua curva correspondente em função da densidade (Fig. 39c). Observando o gráfico, vemos que para densidades menores o tempo de correlação das moléculas de água próximas a micelas é maior, com as duas curvas se cruzando em  $\rho = 0.56$ . A partir daí, para densidades mais altas, o tempo de correlação para moléculas no solvente livre se torna maior. Como em  $\rho = 0.56$  temos uma transição de fases do tipo G-LD, percebemos novamente uma semelhança com a transição G-HD vista anteriormente, onde a mudança para a fase líquida marca o ponto onde o tempo de correlação das moléculas do *bulk* ultrapassa o tempo de correlação para moléculas de água vizinhas a agregados.



**39a**



### 39b



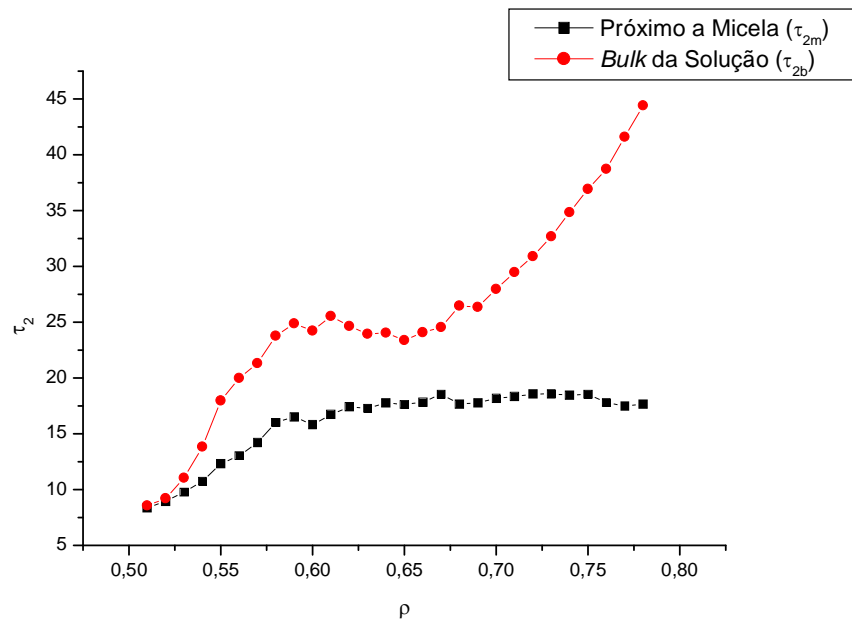
### 39c

**Figura 39:** (a) Gráfico da função correlação para moléculas de água no solvente livre e para moléculas vizinhas a micelas para  $T = 1.4$  e  $\rho = 0.51$ . Notamos que ela cai mais rapidamente para as moléculas do solvente livre. (b) Gráfico da função correlação para moléculas de água nos dois casos, desta vez para  $T = 1.4$  e  $\rho = 0.78$ . Agora é a correlação reorientacional para as moléculas na superfície de micelas que cai mais rapidamente. (c) Gráfico dos tempos de correlação obtidos com o ajuste exponencial de primeira ordem. Da mesma forma que no

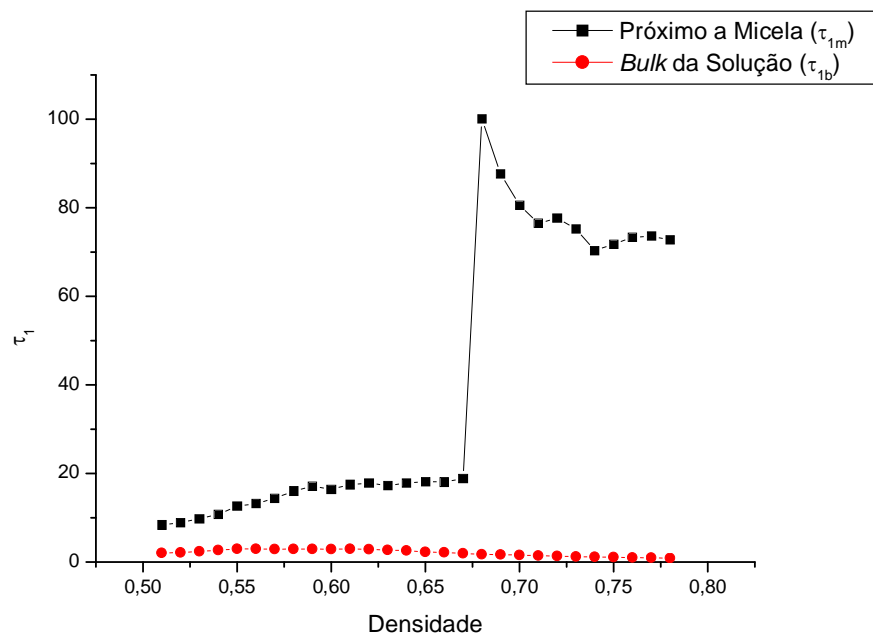


estudo da transição anterior, a passagem para a fase líquida ( $\rho = 0.56$ ) marca o ponto onde o tempo de correlação para as moléculas do *bulk* se torna maior.

O ajuste exponencial de segunda ordem, onde obtemos dois tempos de correlação para cada caso, também mostra um comportamento parecido com a transição **a**. A Figura 40a mostra os dois tempos de correlação,  $\tau_{2m}$  e  $\tau_{2b}$ , com a curva para o tempo de correlação  $\tau_{2b}$  das moléculas do solvente livre exibindo um comportamento muito similar ao obtido com o ajuste de primeira ordem. Já a curva para o tempo de correlação  $\tau_{2m}$  cresce até a transição de fase G-LD, em  $\rho = 0.57$ , depois se estabiliza. Quando analisamos os tempos mais curtos  $\tau_{1m}$  e  $\tau_{1b}$ , também notamos uma interessante semelhança com o caso da transição **a**. O gráfico obtido com os dois tempos está ilustrado na figura 40b. Temos pequenos valores para  $\tau_{1b}$ , com um máximo no ponto da transição de fases G-LD. Já para moléculas vizinhas a agregados temos valores próximos dos tempos curto e longo,  $\tau_{1m}$  e  $\tau_{2m}$ , até a densidade  $\rho = 0.68$ . A partir daí, o tempo de correlação  $\tau_{1m}$  dá um salto, mostrando uma correlação maior para tempos longos para as moléculas vizinhas a micelas. Esse salto coincide com o ponto da transição LD-HD, que ocorre em  $\rho = 0.69$ . Esse comportamento é o mesmo observado na transição G-HD para  $T = 1.8$ , e também aqui pode ser apenas um artefato causado pelo ajuste exponencial de segunda ordem. No entanto, esse pode ser mais um importante indicativo de que a fase HD diminui a liberdade de reorientação das moléculas de água vizinhas a micelas para intervalos de tempo mais longos. O gráfico da função correlação em  $\rho = 0.78$  (Fig.39b) corrobora essa hipótese, já que ilustra um maior valor para a função correlação das moléculas vizinhas a micelas para tempos longos ( $t > 150$ ).



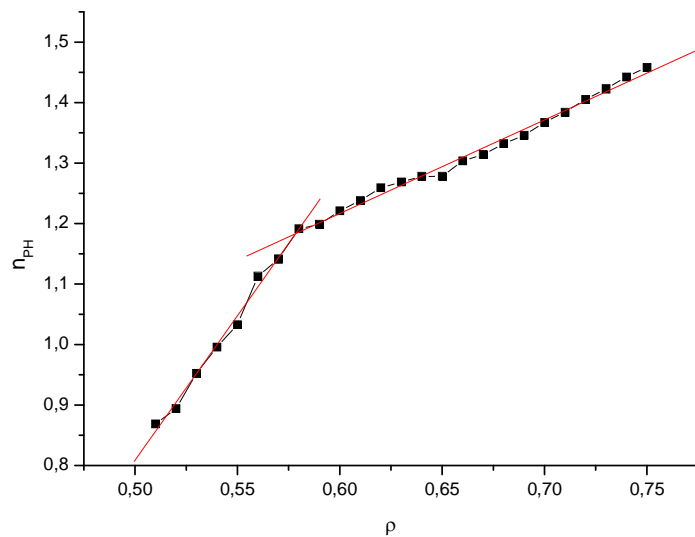
40a



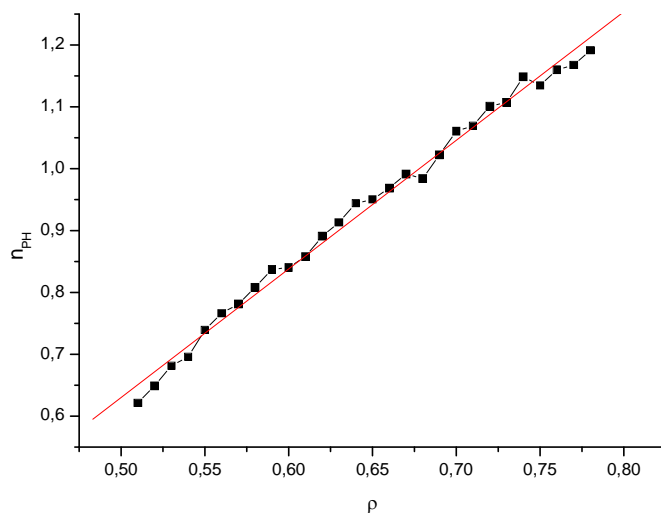
40b

**Figura 40:** (a) Gráfico do tempos de correlação longo para moléculas próximas a micelas e no solvente livre para  $T = 1.4$ . Notamos uma curva muito parecida desse tempo em comparação ao ajuste de primeira ordem para as moléculas do *bulk*. Para as moléculas vizinhas a micelas, há um crescimento até  $\rho = 0.57$  e após isso uma estabilização. (b) Da mesma maneira que na transição **a**, temos o tempo curto para as moléculas do *bulk* com um máximo no ponto da transição. Para as moléculas vizinhas a micelas, há um salto no tempo de correlação curto quando passamos para a fase líquida de alta densidade (HD).

Por último consideramos o número médio de pontes de hidrogênio por molécula de água, no *bulk* da solução e na vizinhança de uma micela. Nesse caso não há um crescimento uniforme nos dois casos, como mostra a Figura 41. Para as moléculas do *bulk*, temos duas curvas distintas. Até a transição de fases G-LD de primeira ordem em  $\rho = 0.57$ , há um crescimento linear do número médio de pontes em função da densidade com um coeficiente angular igual a  $B = 4,7 \pm 0,1$ . A partir desse ponto ainda observamos um crescimento linear, mas agora com um coeficiente angular menor, de valor  $B = 1,61 \pm 0,04$  (Fig.41a). O número médio de pontes por molécula cresce menos com o aumento da densidade na fase líquida de baixa densidade (LD), mais organizada do que a fase gasosa. O mesmo não se nota com as moléculas de água próximas a micelas, que crescem igualmente com o aumento da densidade mesmo após a transição. O coeficiente angular, de valor  $B = 2,16 \pm 0,03$ , está mais próximo ao coeficiente das moléculas do solvente livre na fase LD (Fig.41b). O que isso indica é que a organização das moléculas de água nas vizinhanças de uma micela não é tão influenciada pela mudança de fase quanto às do *bulk*, pois mantém uma estrutura que se comporta de maneira similar em relação às pontes de hidrogênio nas diferentes fases.



**41a**



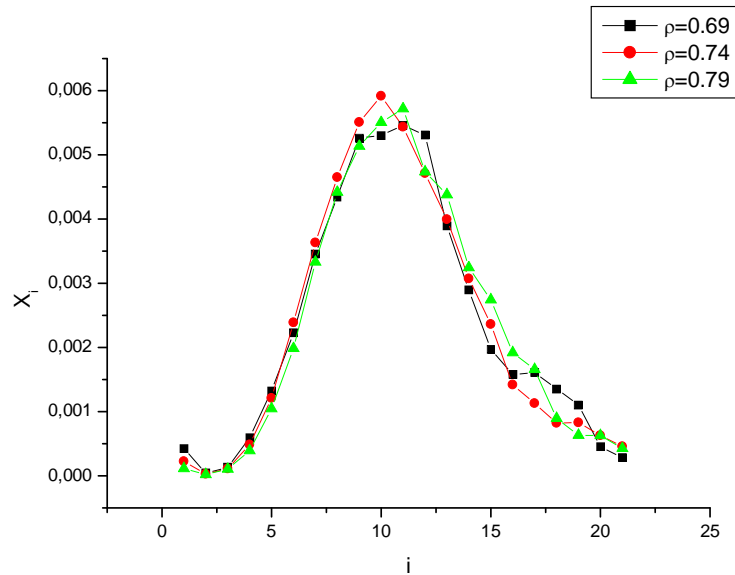
**41b**

**Figura 41:** (a) Gráfico do número médio de pontes por molécula para  $T = 1.4$  em função da densidade para moléculas no solvente livre. Notamos duas retas com coeficientes angulares diferentes que se encontram no ponto da transição de fases G-LD. As linhas vermelhas indicam o ajuste linear, e os coeficientes angulares da fase gás e da fase líquida são, respectivamente,  $B = 4,7 \pm 0,1$  e  $1,61 \pm 0,04$ . (b) Gráfico do número de pontes em função da densidade da água para moléculas de água próximas a micelas. Temos apenas uma reta para todas as densidades, cujo ajuste está em vermelho, com um coeficiente angular de valor  $B = 2,16 \pm 0,03$ .

### 3.6 Transição d

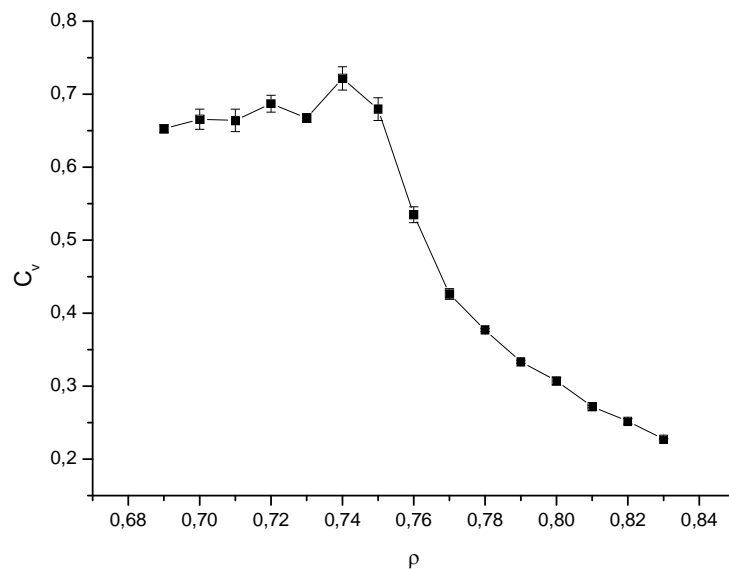
Finalmente, a quarta e última transição considerada é a que possui a mais baixa temperatura e as mais altas densidades, e é uma transição de primeira ordem do solvente da fase líquida de baixa densidade (LD) para a fase líquida de alta densidade (HD). A temperatura utilizada é  $T = 1.1$  e as densidades variam em torno de  $\rho = 0.75$ . Neste caso se fez necessário utilizar um novo conjunto de interações entre as anfifílicas e o solvente e entre as próprias anfifílicas para termos uma solução micelizada durante as densidades analisadas. A interação entre as moléculas do solvente foi mantida. As novas interações escolhidas foram  $\epsilon_{TT} = -1$ ,  $\epsilon_{HS} = -5$ ,  $\epsilon_{ST} = 1$ ,  $\epsilon_{HT} = 3$  e  $\epsilon_{HH} = 5$ , que também respeitam as características das interações para soluções aquosas de anfifílicas apresentadas na seção 1.5.2.

O primeiro passo é observarmos se realmente há micelização da solução, o que pode ser observado no gráfico de distribuição da Figura 42. Percebemos os máximos e mínimos locais característicos de uma solução micelizada para as diferentes densidades; portanto, podemos afirmar com segurança que temos uma solução micelar. Note que as baixas temperaturas estimulam a agregação na solução, já que temos um pequeno número de anfifílicas isoladas e um máximo pronunciado no gráfico de distribuição de concentrações.



**Figura 42:** Gráfico de distribuição de concentrações para micelas de tamanho  $i$  em função de  $i$  para  $T = 1.1$ . Temos uma solução micelizada para as densidades do solvente observadas:  $\rho = 0.69$ ,  $\rho = 0.74$ ,  $\rho = 0.79$ . A baixa temperatura estimula a agregação, pois temos um pequeno número de anfifílicas isoladas ( $i=1$ ) e um máximo pronunciado em torno de  $i=10$ .

**3.6.1 Calor específico da solução:** Sabendo que a solução está micelizada para as densidades na faixa da transição de interesse, se faz necessário localizar o ponto da transição de fases do solvente, agora para a mistura água-anfifílicas. Aqui, devido às flutuações ocasionadas pela presença dos surfactantes, também foi utilizado no cálculo do calor específico apenas a energia de interação entre as moléculas de água do solvente. O gráfico do calor específico do solvente em função da densidade está ilustrado na Figura 43:



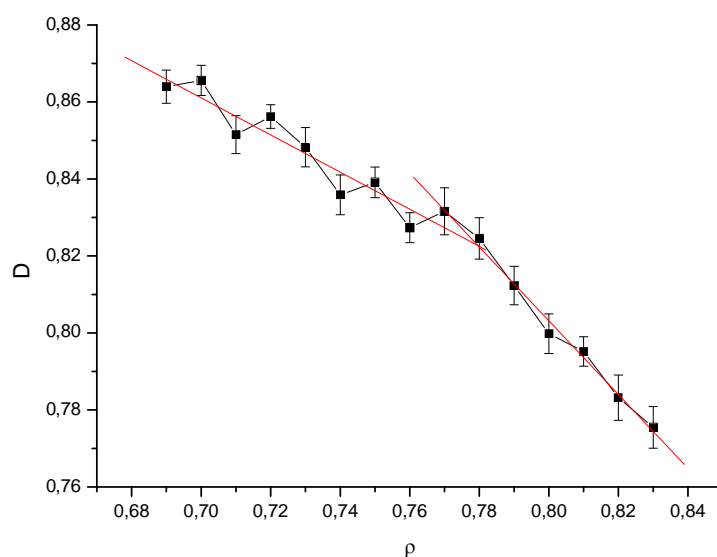
**Figura 43:** Gráfico do calor específico do solvente na mistura água-anfifílicas. As barras de erro indicam o erro estatístico proveniente da média sobre 10 amostras. Temos um pico, maior que o erro, em  $\rho = 0.74$ , o que indica o ponto da transição LD-HD de primeira ordem para a mistura.

As barras indicam o erro proveniente das médias sobre 10 amostras analisadas. O pico se encontra em  $\rho = 0.74$ , o que indica o ponto da transição de fases LD-HD de primeira ordem. Tendo em mãos o ponto onde ocorre a transição de fase do solvente da mistura, resta agora investigar como as diferentes grandezas da solução se comportam em diferentes densidades e também na transição de fases da água.

**3.6.2 Difusão:** Nas duas transições em que o coeficiente de difusão em função da densidade foi analisado, notamos uma mudança na inclinação da reta no ponto em que o solvente muda de fase. Isso ocorre devido a uma passagem para uma fase mais organizada, o que diminui a mobilidade das anfifílicas com o aumento da densidade. Como aqui há uma transição da fase líquida de baixa densidade para uma líquida de alta densidade, esta última mais estruturada, deveríamos esperar um resultado similar. Pelo gráfico da Figura 44, vemos que isso é o que realmente acontece. Pelo ajuste realizado, temos duas retas com coeficientes angulares diferentes que se encontram em um ponto próximo à transição,  $\rho = 0.76$ . Os valores dos coeficientes angulares antes e depois da transição são, respectivamente,  $B_{ld} = -0,48 \pm 0,06$  e  $B_{hd} = -0,96 \pm 0,03$ . Da mesma forma que nas transições anteriores, obtemos uma reta com um coeficiente angular menor após a transição, ou seja, o coeficiente de difusão adimensional cai mais rapidamente após a mudança para a fase líquida de alta

densidade, que é mais estruturada pelas pontes de hidrogênio da água do que a fase LD.

Analisamos o comportamento do coeficiente de difusão adimensional quando há a passagem por uma transição de fases para três temperaturas diferentes:  $T = 1.1$ ,  $T = 1.4$  e  $T = 1.8$ . Nos três casos observamos o mesmo fenômeno, que é a mudança na inclinação da reta no gráfico da constante de difusão adimensional em função da densidade do solvente. Em todos os casos isso ocorre com a transição para uma fase mais ordenada, o que mostra a influência da fase em que o solvente se encontra na movimentação dos surfactantes na rede.



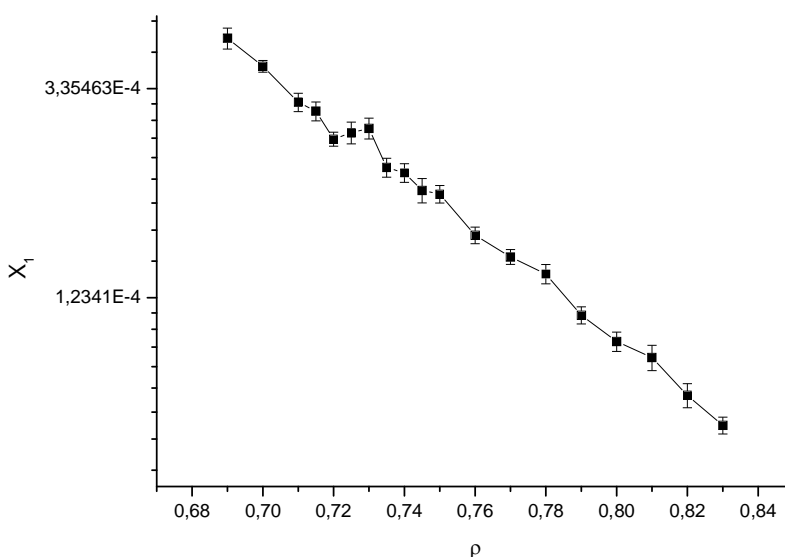
**Figura 44:** Gráfico da constante de difusão adimensional em função da densidade do solvente para  $T=1.1$ . Temos a partir do ajuste (linhas vermelhas), duas retas com coeficientes angulares diferentes que se encontram em  $\rho = 0.76$ , próximo ao ponto da transição LD-HD. Os coeficientes angulares das retas antes e depois da transição são, respectivamente,  $B_{ld} = -0,48 \pm 0,06$  e  $B_{hd} = -0,96 \pm 0,03$ .

**3.6.3 Anfílicas isoladas e CMC:** Para temperaturas mais baixas, também se faz necessária uma análise do comportamento das anfílicas isoladas - e, por extensão, da CMC - em diferentes densidades do solvente e durante a transição de fases deste último. O gráfico da Figura 45, cujo eixo das ordenadas está numa escala logarítmica, mostra a concentração de anfílicas isoladas em função da densidade do solvente. Duas propriedades importantes podem ser inferidas desse gráfico.



A primeira delas é uma dependência linear do  $\ln(X_1)$  com a densidade do solvente, o mesmo já observado quando à temperatura  $T = 1.4$ . Também aqui podemos estabelecer uma relação do tipo  $X_1 = A \exp(-a\rho)$  e, supondo uma proporcionalidade entre o número de anfífilas isoladas e a CMC, obtemos um resultado similar ao da seção 3.4.2, com uma dependência da CMC na densidade da forma  $CMC \propto \exp(-a\rho)$ . Aqui, novamente podemos supor, a partir da equação (1.14) com uma temperatura constante, que a diferença entre os potenciais químicos para anfífilas isoladas e micelizadas ( $\mu_1^0 - \mu_m^0$ ) é proporcional à densidade do solvente.

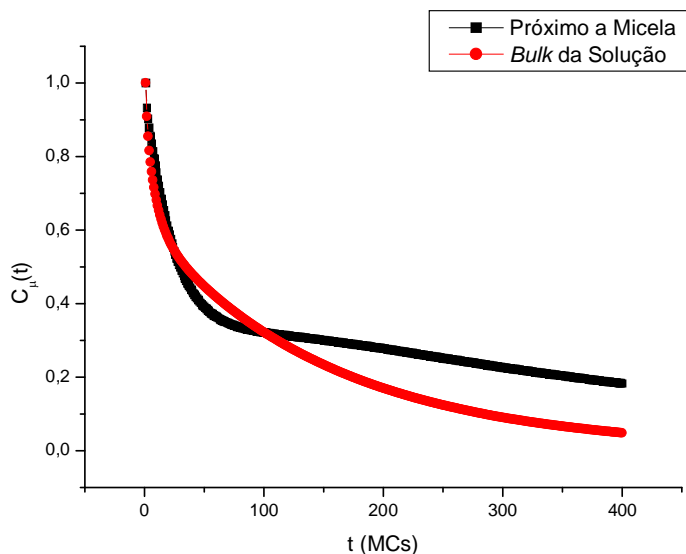
A segunda é um claro máximo no gráfico quando na densidade  $\rho = 0.73$ , muito próxima do ponto onde ocorre a transição de fases LD-HD de primeira ordem. Isso demonstra uma clara influência da transição de fase do solvente no número de anfífilas isoladas e, por conseguinte, no valor da CMC. Como há um aumento local no número de surfactantes isolados no ponto da transição, uma reorganização da estrutura do solvente da fase LD para a fase HD à temperatura  $T = 1.1$  leva a uma menor agregação das anfífilas na solução. Isso aumentaria o valor da CMC naquele ponto, devido à transição de fases, ou seja, uma desorganização local na estrutura da água. Esse resultado é relevante, pois mostra que num modelo em que o solvente pode se encontrar em diferentes fases, a CMC pode ser afetada por uma mudança de fase da água circundante.



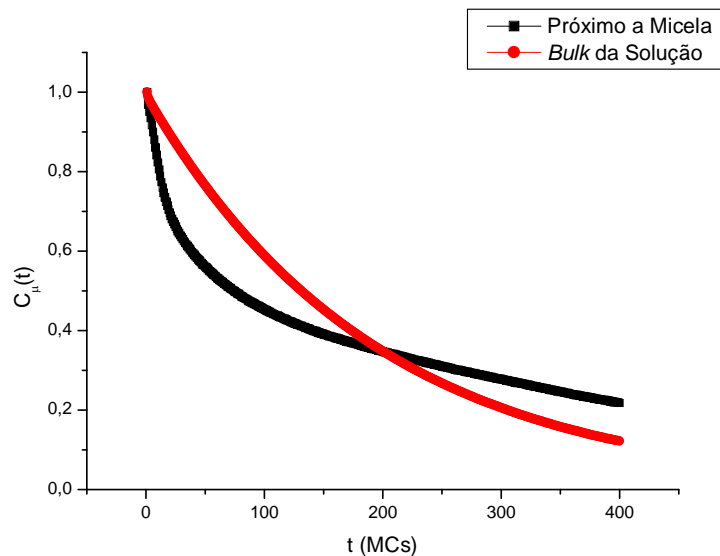
**Figura 45:** Gráfico do número de anfífilas isoladas em função da densidade do solvente para  $T = 1.1$ . O eixo das ordenadas está na escala logarítmica, portanto, temos uma dependência do tipo  $\ln(X_1) \propto -a\rho$ , que pode ser vista como  $X_1 = C \exp(-a\rho)$ . Na transição de fases em

$\rho=0.73$  há um pico, o que mostra uma queda na agregação quando há uma transição de fase LD-HD na  $T = 1.1$ .

**3.6.4 Correlação reorientacional e pontes de hidrogênio:** Resta analisar os tempos de correlação e o número médio de pontes de hidrogênio para a última temperatura,  $T = 1.1$ . Os gráficos da função correlação em função do tempo estão mostrados na Figura 46a, em que a densidade é  $\rho = 0.69$ , e na Figura 46b, em que a densidade é  $\rho = 0.83$ . Para uma baixa densidade na fase LD ( $\rho = 0.69$ ), a correlação para moléculas próximas a micelas é essencialmente maior para a maioria dos intervalos de tempo analisados. Já para o caso da Fig. 46b, em que se está na fase HD, as moléculas vizinhas a agregados têm um valor da função correlação maior apenas intervalos de tempo mais longos, o mesmo que ocorre nessa mesma fase para outras temperaturas ( $T = 1.4$  e  $T = 1.8$ ). Na determinação dos tempos de correlação não se obteve bons ajustes exponenciais, por isso essa análise não foi realizada para a  $T = 1.1$ .



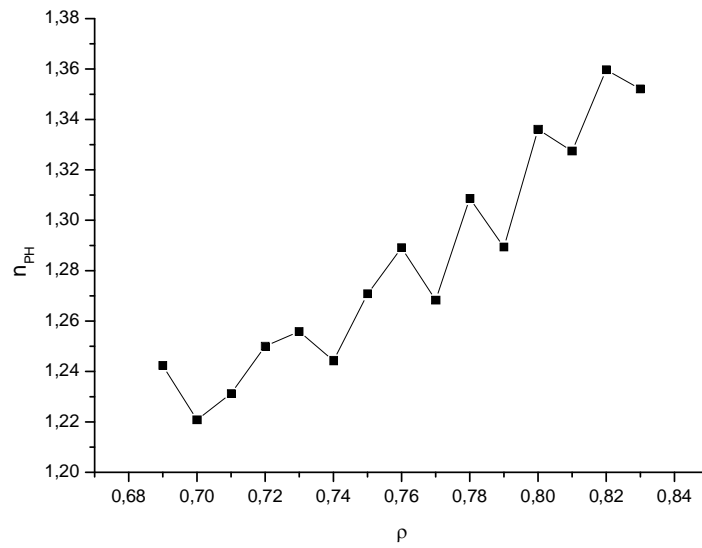
**46a**



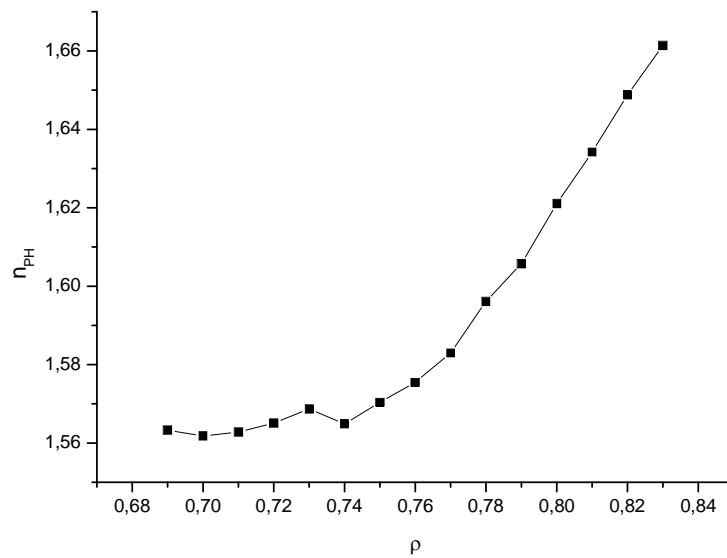
## 46b

**Figura 46:** (a) Gráfico da função correlação reorientacional da água em função do número de passos de Monte Carlo para moléculas próximas a micelas e no *bulk* da solução. A densidade é  $\rho = 0.69$ , na fase LD. Há essencialmente uma função correlação maior para moléculas na superfície de uma micela para a maior parte dos intervalos de tempo considerados. (b) O mesmo gráfico para  $\rho = 0.83$ , mostrando agora uma correlação maior das moléculas próximas a micelas apenas para tempos mais longos.

Para as pontes de hidrogênio por molécula de água, mostramos nas figuras 47a e 47b o número médio de pontes para moléculas de água próximas a micelas e no *bulk* da solução, respectivamente. Para as primeiras, vemos na Fig. 47a uma grande flutuação no número médio de pontes, o que torna difícil analisar o comportamento dessa curva. No entanto, para as moléculas do bulk (Fig.47b), há uma clara queda no número médio de pontes com o aumento da densidade em  $\rho = 0.74$ . Como nesse ponto há uma transição de fases, novamente fica claro um máximo na desorganização da estrutura da água na fase líquida causado pela reestruturação do solvente em uma nova conformação.



**47a**



**47b**

**Figura 47:** (a) Número médio de pontes por molécula para moléculas vizinhas a micelas. Devido à grande flutuação, nada pode ser inferido do gráfico. (b) Número médio de pontes por molécula para moléculas no *bulk* da solução, mostrando uma queda próxima à transição de fases em  $\rho = 0.74$ .

#### 4. Conclusões e perspectivas

Neste trabalho estudamos um modelo de agregação de anfifílicas em solução aquosa, utilizando para tanto um modelo de rede e realizando simulações utilizando o método de Monte Carlo. Após a apresentação dos diferentes modelos presentes na literatura para a água e para a agregação de moléculas anfifílicas, introduzimos o modelo estudado nesta dissertação. Tal modelo é baseado naquele proposto por Larson para agregação micelar, juntamente com um modelo para o solvente que reproduz a estrutura tetraédrica da água e sua capacidade de formar pontes de hidrogênio, numa rede cúbica de corpo centrado (BCC). A densidade do solvente aqui pode variar, e este último também pode se encontrar em diferentes fases.

Tal abordagem permitiu a investigação de propriedades termodinâmicas das micelas em função da densidade do solvente ( $\rho$ ) para três diferentes temperaturas, com o objetivo de se atravessar quatro transições de fases da água. Foi mostrado, primeiramente, que um aumento na densidade do solvente e uma diminuição da temperatura favorecem a agregação micelar na solução. Além disso, como era esperado, o coeficiente de difusão das anfifílicas na rede em nosso modelo sempre diminui com o aumento da densidade do solvente, mas possui comportamentos distintos nas diferentes fases. Também foi observado que um aumento em  $\rho$  produz um aumento na constante de associação  $K_i^+$ , exibindo uma dependência do tipo  $K_i^+ \propto \exp(a\rho)$ . A constante de dissociação  $K_i^-$  e o tempo médio de permanência de anfifílicas em micelas apresentaram valores que concordam entre si, resultado esse já visto em outros modelos de agregação de anfifílicas. Uma importante relação entre o valor da CMC e a densidade do solvente foi estabelecida, chegando-se a uma dependência do tipo  $CMC \propto \exp(-c\rho)$ , sugerindo uma relação direta para a diferença de potencial químico entre anfifílicas isoladas e micelizadas com a densidade do solvente do tipo  $\rho \propto (\mu_i^0 - \mu_m^0)$ , onde  $m$  é o tamanho de uma micela.

As transições de fases do solvente e sua influência na dinâmica micelar também foram estudadas para diferentes grandezas da solução, como a difusão das anfifílicas, a CMC e a polidispersividade. Foi notado um máximo no valor da CMC para  $T = 1.1$  e uma densidade próxima de onde ocorre uma das transições. Esse máximo provavelmente é causado por uma desorganização local na estrutura do solvente causada pela coexistência de fases nesse ponto do diagrama de fases. Uma brusca queda no mesmo ponto para o número de pontes de hidrogênio por molécula corrobora essa hipótese, e sugere uma

relação direta da agregação com o número de pontes de hidrogênio da água do solvente.

Por último, a liberdade de reorientação das moléculas de água, quando próximas a micelas e no solvente livre (*bulk* da solução), foi analisada para diferentes densidades e também quando a água atravessa uma transição de fases. Apesar de em nosso modelo não haver a formação de pontes de hidrogênio entre as cabeças polares das anfifílicas e as moléculas de água, observou-se uma menor liberdade de reorientação das moléculas de água vizinhas a micelas em comparação com as moléculas do *bulk* para tempos mais longos. Esse mesmo resultado foi obtido por estudos presentes na literatura que utilizam a Dinâmica Molecular, que, ao contrário do nosso, levam em consideração a formação de pontes de hidrogênio entre as águas e as anfifílicas. Abaixo um resumo dos resultados obtidos para cada uma das transições:

Transição <b>a</b> (G-HD de 2ª ordem com $T = 1.8$ e $\rho = 0,62$ a $\rho = 0,75$ )	
Polidispersividade	Aumento da diferença entre os máximos e mínimos com o aumento da densidade do solvente. Densidade de micelização $\rho_m = 0,62$ .
Difusão	Dois coeficientes angulares diferentes do gráfico de $\overline{D}$ em função de $\rho$ , uma para cada fase.
Anfifílicas isoladas e CMC	Diminuição linear com o aumento da densidade
K's e tempos de permanência	Expressão para constante de associação do tipo $K_i^+ \propto \exp(c\rho/k_B T)$ . Proximidade da constante de dissociação com o inverso do tempo de permanência ( $K_i^- \approx 1/\tau_i$ )
Correlação e número de pontes	Menor correlação para moléculas do <i>bulk</i> em relação às moléculas de água próximas a micelas na fase G, e o inverso na fase HD para a maioria dos tempos observados. Maior correlação para moléculas próximas a micelas e tempos mais longos na fase HD.

Transição <b>b</b> (LD-HD de 2ª ordem com $T = 1.4$ e $\rho = 0,64$ a $\rho = 0,78$ )	
Difusão	Dois coeficientes angulares diferentes do gráfico de $\overline{D}$ em função de $\rho$ , uma para cada fase.
Anfifílicas isoladas e CMC	Diminuição da CMC com o aumento da densidade, com $CMC \propto \exp(-c\rho/k_B T)$ . Relação do potencial químico com a densidade da água da forma $\rho \propto (\mu_i^0 - \mu_m^0)$ .
K's e tempos de permanência	Expressão para constante de associação do tipo $K_i^+ \propto \exp(c\rho/k_B T)$ . Proximidade da constante de dissociação com o inverso do tempo de permanência ( $K_i^- \approx 1/\tau_i$ )

Transição <b>c</b> (G-LD de 1ª ordem com $T = 1.4$ e $\rho = 0,51$ a $\rho = 0,63$ )	
Polidispersividade	Aumento da diferença entre os máximos e mínimos com o aumento da densidade do solvente, com um salto no valor de $\Delta$ no ponto da transição de fase. Densidade de micelização $\rho_m = 0,51$ .
K's e tempos de permanência	Expressão para constante de associação do tipo $K_i^+ \propto \exp(c\rho/k_B T)$ . Proximidade da constante de dissociação com o inverso do tempo de permanência ( $K_i^- \approx 1/\tau_i$ )
Correlação e número de pontes	Menor correlação para moléculas do <i>bulk</i> em relação às moléculas de água próximas a micelas na fase G, e o inverso nas fases LD e HD, para a maioria dos tempos observados. Maior correlação para moléculas próximas a micelas e tempos mais longos nas fases LD e HD. Comportamento diferente do número de pontes por molécula com o aumento da densidade nas diferentes fases.

Transição <b>d</b> (LD-HD de 1ª ordem com $T = 1.1$ e $\rho = 0,69$ a $\rho = 0,83$ )	
Difusão	Duas constantes angulares diferentes do gráfico de $\overline{D}$ em função de $\rho$ , uma para cada fase.
Anfifílicas isoladas e CMC	Diminuição da CMC com o aumento da densidade, com $CMC \propto \exp(-c\rho/k_B T)$ . Relação do potencial químico com a densidade da água da forma $\rho \propto (\mu_1^0 - \mu_m^0)$ . Máximo local na CMC no ponto da transição de fase da água.
Correlação e número de pontes	Menor correlação para moléculas do <i>bulk</i> em relação às moléculas de água próximas a micelas na fase G, e o inverso na fase HD para a maioria dos tempos observados. Maior correlação para moléculas próximas a micelas e tempos mais longos para as duas fases da água. Queda local no número de pontes por molécula no ponto da transição.

Como perspectiva futura, propomos uma investigação mais explícita dos efeitos da temperatura na dinâmica micelar do presente modelo. Pode-se trabalhar também com anfifílicas de diferentes tamanhos e diferentes valores para as energias de interação, buscando estruturas que se formam para altas concentrações de anfifílicas, como bicamadas e vesículas. Uma análise mais detalhada da correlação reorientacional da água, permitindo-se um maior número de orientações possíveis para as moléculas de água além das duas apresentadas aqui, também se mostra muito interessante.

## Referências

- [1] M. Chaplin, The structure of the water molecule, <http://www.lsbu.ac.uk/water/molecule> (June 2008).
- [2] M. Chaplin, Hydrogen bonding in water, <http://www.lsbu.ac.uk/water/hbond> (June 2008).
- [3] M. Chaplin, The phase diagram of water, <http://www.lsbu.ac.uk/water/phase> (June 2008).
- [4] D.R. Karsa, *Industrial Applications of Surfactants*, Royal Society Chemistry, London (1988).
- [5] Th. F. Tadros, *Surfactants*, Academic Press, London (1988).
- [6] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London (1992).
- [7] *Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers*, edited by W. Gelbart, A. Ben-Shaul e D. Roux, Springer, New York (1994).
- [8] Z. Yan, S.V. Buldryev, P. Kumar, N. Giovambattista, e H.E. Stanley, *Physical Review E* **77**, 042201 (2008).
- [9] P. A. Netz, F. Starr, M. C. Barbosa, e H. E. Stanley, *Brazilian Journal of Physics* **34**, 24 (2004).
- [10] B. Guillot, *Journal of Molecular Liquids* **101/1-3**, 219 (2002).
- [11] V. B. Henriques e M. C. Barbosa, *Physical Review E* **71**, 031504 (2005).
- [12] P. Kumar, G. Franceze, e H.E. Stanley, *Physical Review Letters* **100**, 105701 (2008).
- [13] G. Franceze e H. E. Stanley, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 205126 (2007).
- [14] M. Girardi, M. Szortyka, e M.C. Barbosa, *Physica A* **386**, 692 (2007).
- [15] M. M. Szortyka e M. C. Barbosa, *Physica A* **380**, 27 (2007).
- [16] F. Ercolessi, A molecular dynamics primer, <http://www.fisica.uniud.it/~ercolessi>.
- [17] S. Pal, S. Balasubramanian, e B. Bagchi, *Journal of Chemical Physics* **120**, 1912 (2004).
- [18] S. Pal, S. Balasubramanian, e B. Bagchi, *Journal of Chemical Physics* **117**, 2852 (2002).
- [19] D. J. Michel e D. J. Cleaver, *The Journal of Chemical Physics* **126**, 034506 (2007).
- [20] A. D. Mackie e A. Z. Panagiotopoulos, *Langmuir* **13**, 5022 (1997).
- [21] M. A. Floriano, E. Caponetti, e A. Z. Panagiotopoulos, *Langmuir* **15**, 3143 (1999).
- [22] A. Z. Panagiotopoulos, M. A. Floriano, e S. K. Kumar *Langmuir* **18**, 2940 (2002).
- [23] D. W. Cheong e A. Z. Panagiotopoulos, *Langmuir* **22**, 4076 (2006).
- [24] M. Lisal, C. K. Hall, e K. E. Gubbins, *Journal of Chemical Physics* **116**, 1171 (2002).



- [25] M. Girardi, V. B. Henriques, e W. Figueiredo, *Chemical Physics* **328**, 139 (2006).
- [26] J. N. B. de Moraes e W. Figueiredo, *Journal of Physical Chemistry B* **111**, 5648 (2007).
- [27] M. Kenward e M. D. Whitmore, *Journal of Chemical Physics* **116**, 034506 (2002).
- [28] S. M. Hashemianzadeh, H. Gharibi, S. M. Mousavi-Khoshdel, B. Sohrabi e M. A. Safarpour, *Journal of Molecular Liquids* **138**, 147 (2008).
- [29] J. Xiao e W. Li, *Fluid Phase Equilibria* **263**, 231 (2008).
- [30] M. Lísal, C. K. Hall, K. E. Gubbins e A. Z. Panagiotopoulos, *Fluid Phase Equilibria* **194-197**, 233 (2002).
- [31] C. Buzano, E. De Stefanis, e M. Pretti, *Journal of Chemical Physics* **129**, 024506 (2008).
- [32] M. E. J. Newman e G.T. Barkema, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Clarendon Press, Oxford (1988).
- [33] D.P. Landau e K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Cambridge University Press, Cambridge (2000).
- [34] D. Frenkel, Introduction to Monte Carlo Methods, <http://www.fz-juelich.de/nic-series/volume23/frenkel.pdf> (2004).
- [35] M. Girardi e W. Figueiredo, *Journal of Chemical Physics* **112**, 4833 (2000).
- [36] M. Girardi, V.B. Henriques e Wagner Figueiredo, *Chemical Physics* **316**, 117 (2005).
- [37] M. Girardi e W. Figueiredo, *Physica A* **319**, 421 (2003).
- [38] G. S. Hartley, *Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts*, Hermann, Paris (1936).
- [39] R. G. Larson, *Journal of Chemical Physics* **89**, 1642 (1988).
- [40] R. G. Larson, *Journal of Chemical Physics* **96**, 7904 (1992).
- [41] C. M. Care, *Journal of Physics C* **20**, 689 (1987).
- [42] C. M. Care, *Journal of the Chemical Society* **83**, 2905 (1987).
- [43] C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, Wiley, New York (1980).
- [44] M. Girardi, *Efeitos da agitação Térmica na Formação de Agregados Micelares*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina (2000).
- [45] M.M. Szortyka, *Estudo da Difusão Translacional em um Modelo para a Água*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2006).
- [46] C. S. Shida, *Estudos Físico-Estatísticos e Computacionais dos Modelos de Soluções de Rede de Misturas Simples, de Anfífilicos de Cauda Simples e Cauda Dupla*, Tese de Doutorado, Instituto de Física, USP (1988).
- [47] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill, New York (1965).
- [48] S. Pal, S. Balasubramanian, e B. Bagchi, *Physical Review E* **67**, 061502 (2003).
- [49] McBain e Salmon, *Journal of the American Chemical Society* **42**, 426 (1920).
- [50] S. Balasubramanian, S. Pal, e B. Bagchi, *Physical Review Letters* **89**, 115505 (2002).

