

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

**Marco Aurelio Simões Schmidt Junior**



CONTRIBUIÇÃO ELETROSTÁTICA PARA A  
MODELAGEM TERMODINÂMICA DE  
SURFACTANTES IÔNICOS

RIO DE JANEIRO

2023

Marco Aurelio Simões Schmidt Junior

CONTRIBUIÇÃO ELETROSTÁTICA PARA A MODELAGEM TERMODINÂMICA DE  
SURFACTANTES IÔNICOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico

Orientador(es): Carla Luciane Manske Camargo

RIO DE JANEIRO

2023

Marco Aurelio Simões Schmidt Junior

CONTRIBUIÇÃO ELETROSTÁTICA PARA A MODELAGEM TERMODINÂMICA DE  
SURFACTANTES IÔNICOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico

Aprovado em 19 de Dezembro de 2023.

---

Carla Luciane Manske Camargo, D.Sc., UFRJ.

---

Kese Pontes Freitas Alberton, D.Sc., UFRJ.

---

Marlon Gama, D.Sc., UFRJ.

Rio de Janeiro

2023

## CIP - Catalogação na Publicação

S593c Simões Schmidt Junior, Marco Aurelio  
CONTRIBUIÇÃO ELETROSTÁTICA PARA A MODELAGEM  
TERMODINÂMICA DE SURFACTANTES IÔNICOS / Marco  
Aurelio Simões Schmidt Junior. -- Rio de Janeiro,  
2023.  
64 f.

Orientador: Carla Luciane Manske Camargo.  
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -  
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de  
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2023.

1. emulsões. 2. surfactantes iônicos. 3.  
modelagem. 4. termodinâmica molecular. I. Luciane  
Manske Camargo, Carla, orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço em primeiro lugar à minha família. Aos meus pais por todo o apoio e tudo que puderam me proporcionar para chegar aqui hoje. À minha esposa Fernanda, que durante todo este processo esteve do meu lado me auxiliando e tranquilizando nos momentos difíceis fazendo sempre bem mais do que o esperado. A minha irmã Sabrina e minha tia Cristina por me acolherem durante minha graduação e assim me proporcionarem continuar meus estudos. A minha tia Claudia por ter ajudado enquanto pode em diversos momentos da minha graduação.

Agradeço à minha orientadora Carla por estar sempre disposta a me ajudar, sem você tenho certeza que este trabalho não sairia o jeito que está.

Agradeço aos meus amigos, aos antigos e aos que conheci ao longo da faculdade, foram muitos momentos bons e muitas dificuldades ao longo desses anos na graduação. Agradeço a todo o grupo do Laboratório ATOMS pela receptividade e ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

SIMÕES SCHMIDT JUNIOR. **Contribuição Eletrostática para a Modelagem Termodinâmica de Surfactantes Iônicos.** Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

O estudo de emulsões é um campo muito importante para a Engenharia Química. Surfactantes são substâncias que viabilizam a formação destas emulsões por meio de sua atividade interfacial, que permite a dispersão de uma fase em outra em estruturas chamadas de micelas. Capazes de mudar as propriedades das interfaces, surfactantes são amplamente usados em aplicações industriais, como em formulações cosméticas e alimentícias e na indústria do petróleo. Neste sentido, é de grande importância o estudo da correlação das propriedades dos surfactantes com a estabilidade das emulsões. Porém, o estudo experimental demanda tempo e custo elevado, visto que são muitas as variáveis envolvidas no processo. Uma alternativa para a predição e simulação de propriedades de sistemas com surfactantes é aplicação da modelagem termodinâmica molecular. Neste trabalho, descrevemos e analisamos um modelo de termodinâmica molecular para a simulação de sistemas com surfactantes. Em particular, foi realizado um estudo para o termo de contribuição iônica, no caso de estudo do *nc*-alquil sulfato de sódio, para diferentes tamanhos de cauda, com a demonstração matemática da solução aproximada da equação de Poisson-Boltzmann, amplamente utilizada na literatura, e da sua solução unidimensional em coordenada radial. Até onde sabemos, esta demonstração não está disponível por completo na literatura desta área. O método de diferenças finitas foi utilizado para obtenção da solução numérica no segundo caso e foram obtidos resultados de Concentração Micelar Crítica (CMC) com erros relativos entre 0,08%-16,45% em relação a dados experimentais da literatura. Comparados com os erros entre 0,09%-18,9% da solução aproximada, para o caso estudado, os ganhos não foram justificados pelo tempo gasto com os cálculos usando solução numérica da equação diferencial em coordenada radial. No entanto a solução pode ser adaptada e utilizada para o estudo de casos mais complexos onde a solução aproximada não fornece um bom modelo.

Palavras-chave: emulsões; surfactantes iônicos; modelagem; termodinâmica molecular.

## ABSTRACT

SIMÕES SCHMIDT JUNIOR. **Contribuição Eletrostática para a Modelagem Termodinâmica de Surfactantes Iônicos**. Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal d Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

The study of emulsions is a crucial field in Chemical Engineering. Surfactants are substances that facilitate the formation of these emulsions through their interfacial activity, enabling the dispersion of one phase into another in structures called micelles. Capable of altering interface properties, surfactants find wide applications in industries such as cosmetics, food formulations, and the petroleum industry. Therefore, correlating surfactant properties with emulsion stability is of great importance. However, experimental studies are time-consuming and costly due to the numerous variables involved. An alternative for predicting and simulating properties of surfactant systems is the application of molecular thermodynamic modeling. In this work, we describe and analyze a molecular thermodynamics model for simulating systems with surfactants. Particularly, a study was conducted on the ionic contribution term, in the case of sodium n-alkyl sulfate, for different tail sizes, with mathematical demonstration of the approximate solution to the Poisson-Boltzmann equation, widely used in the literature, and its one-dimensional solution in radial coordinate. To our knowledge, this demonstration is not fully available in the literature of this field. The finite difference method was employed to obtain the numerical solution in the second case, yielding Critical Micelle Concentration (CMC) results with relative errors between 0.08%-16.45% compared to experimental literature data. Compared to the approximate solution errors ranging from 0.09%-18.9% for the studied case, the gains were not justified by the time spent on calculations using numerical solution of the differential equation in radial coordinate. However, the solution can be adapted and used for studying more complex cases where the approximate solution does not provide a good model.

Keywords: Emulsions. Ionic surfactants. Modeling. Molecular thermodynamics.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

2.1	Representação do balanço de forças na interface . . . . .	4
2.2	Representação da estrutura de um surfactante . . . . .	5
2.3	Representação do Surfactante iônico SDS . . . . .	6
2.4	Representação de um Surfactante não-iônico de polióxido de etileno . . . . .	6
2.5	Representação do Surfactante zwitteriônico laurilsulfato . . . . .	7
2.6	Micela normal (a) e micela reversa (b). . . . .	8
2.7	Caminho termodinâmico para o cálculo da Energia do Sistema . . . . .	13
3.1	Matriz Jacobiana . . . . .	24
4.1	Curvas traçadas para o cálculo da CMC . . . . .	26
5.1	CMC vs T(K) para o surfactante n-alkil sulfato de sódio com diferentes números de carbonos na cauda ( $n_c$ ). Dados experimentais e calculados utilizando o Modelo Original - com $n_c = 8$ (a), $n_c = 10$ , (b) $n_c = 12$ (c) e $n_c = 14$ (d) . . . . .	33
5.2	CMC vs T(K) para alkilsulfato de sódio - métodos calculados com $n_c = 8$ (a), $n_c = 10$ , (b) $n_c = 12$ (c) e $n_c = 14$ (d) . . . . .	35
5.3	CMC vs T(K) para alkilsulfato de sódio - modificação no termo da cauda calculada com $n_c = 8$ (a), $n_c = 10$ , (b) $n_c = 12$ (c) e $n_c = 14$ (d) . . . . .	37

## LISTA DE TABELAS

4.1	<b>Especificações da propriedades dos surfactantes</b> . . . . .	27
4.2	<b>Dados Experimentais de CMC da literatura para o nc-alkilsulfato de sódio (concentração em <math>10^{-2}mol/L</math>)</b> . . . . .	27
4.3	<b><math>y_1</math> calculado a partir de <math>\kappa^{-1} = 2,1936 * 10^{-9}</math>, <math>s = 8,149</math>, <math>R_s = 8,287 * 10^{-10}</math>, usando o método de Newton-Raphson original e modificado.</b> . . . . .	28
4.4	<b><math>y_1</math> calculado a partir de <math>\kappa^{-1} = 2,1936 * 10^{-9}</math>, <math>s = 8,149</math>, <math>R_s = 8,287 * 10^{-10}</math>, com diferentes valores de <math>N</math> e <math>x_N</math></b> . . . . .	29
4.5	<b><math>\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{ionica}</math> calculado a partir de <math>\kappa^{-1} = 2,1936 * 10^{-9}</math>, <math>s = 8,149</math>, <math>R_s = 8,287 * 10^{-10}</math>, com diferentes valores de <math>M</math> e <math>x_N = 7x_1</math> e <math>N = 200</math></b> . . . . .	30
5.1	<b>Dados de CMC para o nc-alkilsulfato de sódio (concentração em <math>10^{-2}mol/L</math>) calculados com a solução aproximada da equação de Poisson-Boltzmann</b> . . . . .	32
5.2	<b>Desvio relativo dos dados de CMC (concentração em <math>10^{-2}mol/L</math>) para o nc-alkilsulfato de sódio calculados com o Modelo Original em relação ao experimental</b> . . . . .	33
5.3	<b>Dados de CMC para o nc-alkilsulfato de sódio (concentração em <math>10^{-2}mol/L</math>) calculados com o utilizando diferenças finitas e o método de Newton-Raphson para a Equação de Poisson-Boltzmann</b> . . . . .	34
5.4	<b>Dados de CMC (concentração em <math>10^{-2}mol/L</math>) para o nc-alkilsulfato de sódio calculados utilizando o método do trapézio com o valor calculado para <math>y_0</math></b> . . . . .	34
5.5	<b>Dados de CMC (concentração em <math>10^{-2}mol/L</math>) para o nc-alkilsulfato de sódio calculados modificando o termo da deformação da cauda no Modelo Original</b> . . . . .	36

## **ABREVIATURAS E SIGLAS**

**CMC** Concentração Micelar Crítica. viii, xiv, 1, 8, 25, 26, 31, 33, 35, 37

**SDS** Dodecil Sulfato de Sódio. viii, 5, 6

## LISTA DE SÍMBOLOS

- $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{esterica}$  Contribuição das interações estéricas na Energia Livre de micelização. xiv, 16
- $A_{g\delta}$  Área superficial a uma distância  $\delta$  da micela. 14
- $A_g$  Área superficial da micela. 14
- $G_f$  Energia Livre formação. 10, 11
- $G_m$  Energia Livre de mistura. 10, 11
- $G$  Energia Livre de Gibbs. 10
- $N_W$  Número de moléculas de água. 10, 11
- $N_g$  Número de micelas formadas por  $g$  surfactantes. 10–12
- $N_{1A}$  Número de moléculas de surfactante. 10, 11
- $N_A$  Número de segmentos do surfactante. 14
- $N_{sA}$  Número de surfactantes  $A$  adicionado ao sistema. 10, 11
- $P_f$  Parametro de forma ou empacotamento, na geometria da micela. 14
- $R_s$  Raio da micela esférica. 14
- $T$  Temperatura do sistema. 11, 13
- $V_g$  Volume da micela. 14
- $X_W$  Fração molar da água. 11
- $X_g$  Fração molar das micelas formados por  $g$  surfactantes. 11
- $X_{1A}$  Fração molar do surfactante  $A$ . 11
- $\delta$  Distância de aproximação do contra-íon à superfície da micela. 15
- $\epsilon_0$  Permissividade do vácuo. 18

$\epsilon_r$  Constante dielétrica do solvente. 18

$\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}$  Energia Livre de micelização. 12, 13

$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{def,esf}$  Contribuição da deformação da cauda na Energia Livre de micelização. 14

$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{deform}$  Contribuição da deformação da cauda na Energia Livre de micelização. xiv, 14

$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{interf}$  Contribuição da interface água-hidrocarboneto da cauda na Energia Livre de micelização. xiv, 15

$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{ionica}$  Contribuição da interação eletrostática entre as cabeças dos surfactantes na Energia Livre de micelização. ix, xiv, 16, 17, 21, 24, 29, 30

$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{tr,CH_2}$  Solubilidade do grupo metileno. 13, 14, 31

$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{tr,CH_3}$  Solubilidade do grupo metil. 13, 14, 31

$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{transf}$  Contribuição da transferência da cauda na Energia Livre de micelização. xiv, 13, 30, 31, 36

$\mu_W^0$  Potencial Químico da água no estado de referência. 10, 11

$\mu_g^0$  Potencial Químico de micelas formadas por  $g$  surfactantes no estado de referência. 10–12

$\mu_{1A}^0$  Potencial Químico de Surfactante A livre no estado de referência. 10, 11

$\psi$  Potencial Elétrico. 18

$\sigma_0$  Densidade de carga na superfície da micela. 17

$\sigma_{agg}$  Solubilidade do grupo metil. 15

$\sigma_s$  Tensão interfacial da cadeia alifática de mesma massa molecular que a cauda do surfactante. 16

$\sigma_w$  Tensão interfacial da água. 15

$a$  Área superficial do núcleo da micela por molécula de surfactante. 17, 21

$g$  Número de surfactantes formando uma micela. 10–12

$k$  Constante de Boltzmann( $1,3806 * 10^{-23} J/K$ ). ix, xii, xiv, 11–17, 21, 24, 29–31, 36

$l_{sA}$  Comprimento estendido da cauda do surfactante. 14

$n_c$  Número de carbonos da cauda do surfactante. 13, 28, 36

$v_s$  Volume da cauda do surfactante. 15

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	Objetivos . . . . .	2
1.1.1	Objetivos Específicos . . . . .	2
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>3</b>
2.1	A interface . . . . .	3
2.2	Tensão Superficial e Tensão Interfacial . . . . .	3
2.3	Surfactantes . . . . .	4
2.4	Efeito hidrofóbico . . . . .	7
2.5	Micelas . . . . .	7
2.6	Concentração Micelar Crítica (CMC) . . . . .	8
2.7	Emulsões e Microemulsões . . . . .	9
2.8	Modelagem de Termodinâmica Molecular . . . . .	9
2.9	Descrição do Modelo de Termodinâmica Molecular . . . . .	10
2.10	Cálculo da Energia Livre de Micelização . . . . .	12
2.10.1	Transferência da Cauda - $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{transf}$ . . . . .	13
2.10.2	Deformação da Cauda - $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{deform}$ . . . . .	14
2.10.3	Interações da Interface - $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{interf}$ . . . . .	15
2.10.4	Interações Estéricas - $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{esterica}$ . . . . .	16
2.10.5	Termo de Interação Iônica - $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{ionica}$ . . . . .	16
<b>3</b>	<b>RESOLUÇÕES DO TERMO ELETROSTÁTICO</b>	<b>17</b>
3.1	Solução Aproximada da Equação de Poisson-Boltzmann . . . . .	17
3.2	Solução Numérica do Termo Eletrostático . . . . .	22
3.2.1	Newton-Raphson . . . . .	23
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>25</b>
4.1	Minimização da Energia de Gibbs do sistema . . . . .	25
4.2	Cálculo da CMC (Concentração Micelar Crítica) . . . . .	25
4.3	Parâmetros de cálculo . . . . .	27
4.4	Solução aproximada da equação de Poisson-Boltzmann . . . . .	27

4.5	Solução numérica de equação de Poisson-Boltzmann . . . . .	28
4.5.1	Escolha dos parâmetros da otimização . . . . .	28
4.6	Teste da aproximação da solução da Integral do Termo Eletrostático de Evans . .	30
4.7	Mudança na Contribuição da Cauda . . . . .	30
<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>32</b>
5.1	Solução Aproximada de Poisson-Boltzmann . . . . .	32
5.2	Solução Numérica de Poisson-Boltzmann . . . . .	34
5.3	Contribuição do termo de Transferência da Cauda . . . . .	36
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>38</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>40</b>
	<b>ANEXO A - Código em FORTRAN usado na resolução numérica de Poisson Boltz-</b>	
	<b>mann e cálculo da contribuição iônica</b>	<b>43</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Sistemas de emulsões são um campo de estudo amplo, tendo bastante destaque na área de extração de petróleo, devido à complexidade dos sistemas óleo-água formados (Kwon et al., 2010). Uma estratégia para a estabilização de emulsões é a adição de aditivos como, por exemplo, os surfactantes (Gao et al., 2014). Surfactantes são moléculas anfifílicas, que podem ser classificadas como catiônicas, aniônicas, não-iônicas ou zwitteriônicas (Myers, 2006) e sua adição em sistemas óleo-água modificam propriedades como a tensão interfacial, permitindo a formação de estruturas chamadas de micelas (Myers, 2006), o que causa a formação de microemulsões ou emulsões.

As micelas podem ser normais, formando microemulsões ou emulsões de óleo em água, ou reversas, formando microemulsões de água em óleo. De acordo com a IUPAC, emulsões são sistemas coloidais fluidos, nos quais gotículas de uma fase são dispersas em outra fase contínua (McNaught, Wilkinson et al., 1997). Do ponto de vista termodinâmico, as emulsões são sistemas instáveis; no entanto, o tempo de persistência da emulsão pode ser estendido ou contraído usando componentes tensoativos. Microemulsões, por sua vez, são sistemas termodinamicamente estáveis (J. L. Burguera e M. Burguera, 2012).

Na indústria do petróleo, os surfactantes tem papel importante em diferentes etapas desde a produção até o seu processamento, contribuindo para a complexidade nos fenômenos envolvidos. Por exemplo, os mesmos surfactantes adicionados ao poço na recuperação avançada do petróleo, facilitadores da produção, contribuem para a estabilidade das não-desejadas emulsões de água-em-óleo formadas durante o processamento. No tratamento do petróleo, são também, muitas vezes, usados outros surfactantes, capazes de migrar para a interface, diminuindo a estabilidade do filme interfacial e contribuindo para a quebra destas emulsões.

A determinação das propriedades dos surfactantes e dos sistemas emulsionados pode ser feita experimentalmente. Por exemplo, a Concentração Micelar Crítica (Concentração Micelar Crítica (CMC)) do surfactante pode ser realizada acompanhando-se a condutividade do meio ou sua viscosidade, em relação ao aumento da quantidade de surfactante no meio (Bielawska et al., 2013). O trabalho experimental, no entanto, pode ser exaustivo, com grandes tempos e custos associados, especialmente no contexto de *design* e *screening* de novos surfactantes para aplicações específicas. Como alternativa para o caso das microemulsões, é possível realizar a modelagem termodinâmica para a predição de propriedades, direcionando a determinação experimental e diminuindo o tempo e custos associados.

Existem, na literatura, proposições de modelos de termodinâmicos para sistemas com surfactantes, tendo diferenças para o tipo de estrutura formada (micela normal ou reversa) e para o tipo de surfactante (iônico ou não iônico) (R. Nagarajan e Ruckenstein, 1991). Contudo, é importante verificar a capacidade preditiva do modelo em diferentes condições, comparando com dados experimentais da literatura. Em muitos casos, podem ser necessárias adaptações no modelo, especialmente para incluir as especificidades da molécula do surfactante. Outro ponto é a verificação da validade de aproximações. Por exemplo, a abordagem tradicional para a contribuição das interações iônicas entre surfactantes em uma micela envolve a utilização da solução aproximada da equação de Poisson-Boltzmann, que é uma solução simplificada (R. Nagarajan e Ruckenstein, 1991). Uma alternativa seria resolver numericamente a equação de Poisson Boltzmann em coordenadas radiais. A pergunta que fica é se a utilização da solução numérica é a melhor alternativa, considerando dois fatores: a qualidade dos resultados obtidos por tal resolução e o tempo computacional necessário para o cálculo dos valores de Concentração Micelar Crítica. Iremos então realizar este estudo em cima de dados experimentais disponíveis na literatura para o alquil-sulfato de sódio com diferentes tamanhos de cauda.

## **1.1 Objetivos**

O propósito deste trabalho é o estudo de sistemas com surfactantes iônicos usando um modelo de termodinâmica molecular, comparando os resultados obtidos com diferentes abordagens para a modelagem do efeito da interação iônica na formação das micelas.

### **1.1.1 Objetivos Específicos**

- Estudar os modelos de termodinâmica molecular para sistemas com surfactantes;
- Estudar a equação de Poisson-Boltzmann e suas soluções, tanto numérica quanto aproximada;
- Escolher e implementar um método numérico para a solução desta equação;
- Simular casos-teste utilizando o modelo com a solução aproximada da equação de Poisson-Boltzmann, comparando com dados experimentais de CMC da literatura;
- Comparar os resultados de CMC obtidos com a equação de Poisson-Boltzmann em coordenadas esféricas com a solução aproximada.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

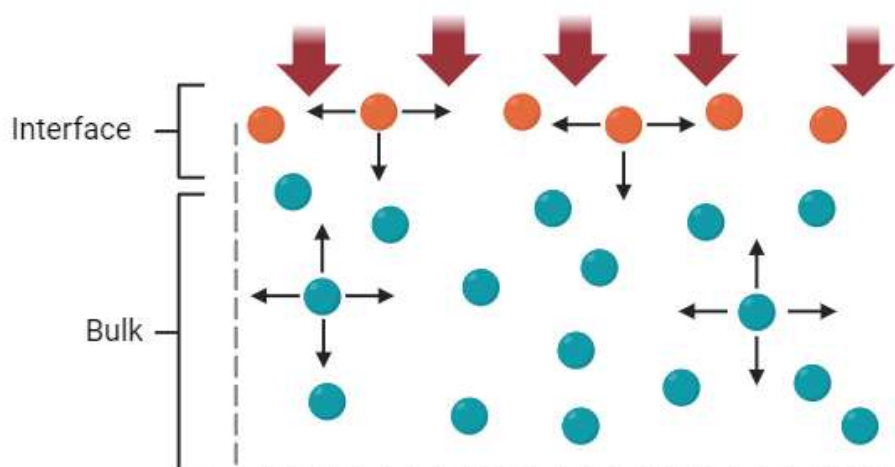
### 2.1 A interface

A interface é a região que separa duas fases, que podem ser sólido-gás, líquido-gás, sólido-líquido ou líquido-líquido (imiscíveis). Um exemplo comum de interface líquido-líquido é a interface água-óleo. Em casos de grandes volumes das fases, a espessura da interface torna-se negligenciável, admitindo assim a interface ideal de Gibbs (avolumar), (Butt, Graf e Kappl, 2023). Quando a área interfacial é grande, as especificidades e particularidades da interface se tornam importantes, ocasionando fenômenos não observáveis na sua ausência. Por exemplo, o fato de certos insetos serem capazes de caminhar sobre a água se dá, especialmente, pela elevada tensão superficial da água (Bush e Hu, 2006). Outro sistema em que as propriedades interfaciais são relevantes são as microemulsões, sistemas com elevada área interfacial de gotas muito pequenas dispersas na outra fase (De Gennes e Taupin, 1982).

### 2.2 Tensão Superficial e Tensão Interfacial

A tensão superficial – entre uma fase condensada e uma fase não condensada – e a tensão interfacial – entre duas fases condensadas imiscíveis – são efeitos, que vem de uma diferença de densidade de composição química entre às duas partes, originando uma diferença entre as forças de atração atuando nas moléculas, localizadas na região interfacial. Para visualizar de forma simplificada este efeito, pode-se focar em um cenário em que as moléculas interagem apenas pelas forças de Van der Waals. Dessa maneira, as moléculas no seio da fase (*bulk*) estariam sob força de um campo praticamente uniforme, a força resultante nula. Por outro lado, as moléculas na superfície teriam uma distorção no campo, resultando numa força resultante não-nula, apontada para o seio da fase, originando uma situação de desequilíbrio de forças, como é visto na Figura 2.1. Este efeito faz com que o crescimento da área superficial ou interfacial seja desfavorável energeticamente e explica diversos fenômenos observados na natureza, como a formação de bolhas e gotas. Rigorosamente, portanto, a tensão superficial e a tensão interfacial são definidas como o trabalho necessário para aumentar uma superfície ou uma interface, respectivamente, por unidade de área em um processo isotérmico e reversível (Myers, 2006).

**Figura 2.1: Representação do balanço de forças na interface**

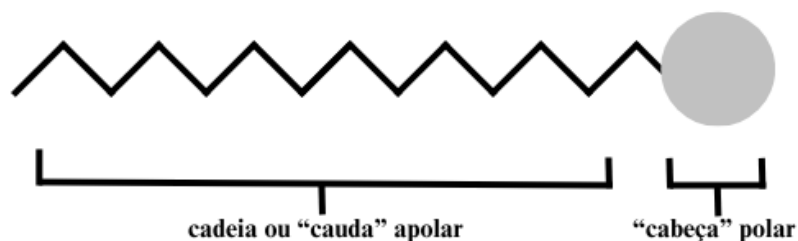


Fonte: adaptado de Husmann et al., (2015)

## 2.3 Surfactantes

*Surface Active Agents*, ou apenas surfactantes, são moléculas anfifílicas, do Grego “*amphi*”, que pode significar “dupla”, e “*philos*” traduzido como afinidade (Salager, 2002). É possível considerar o surfactante como uma molécula que se divide em duas partes distintas: uma hidrofílica, conhecida como “cabeça”, e outra hidrofóbica, chamada de “cauda”, como visto na Figura 2.2. Essa estrutura confere propriedades únicas a esse tipo de molécula que migra espontaneamente para a superfície ou interface, reduzindo a tensão superficial ou interfacial. Este comportamento permite uma ampla gama de aplicações em diversas áreas, como na indústria farmacêutica, na química de materiais e na indústria alimentícia. Na medicina, por exemplo, eles são investigados como vetores de medicamentos, conforme visto em estudos recentes de Liao et al. (2021). Além disso, seu papel como auxiliares no tratamento de doenças respiratórias é evidenciado por pesquisas como as de Jobe (1993). Na indústria, os surfactantes têm um papel crucial na extração de petróleo (Massarweh e Abushaikha, 2020), bem como no tratamento de resíduos industriais (Palmer e Hatley, 2018). A versatilidade dos surfactantes pode estar diretamente relacionada à diversidade de suas estruturas moleculares, o que amplia seu potencial de aplicação.

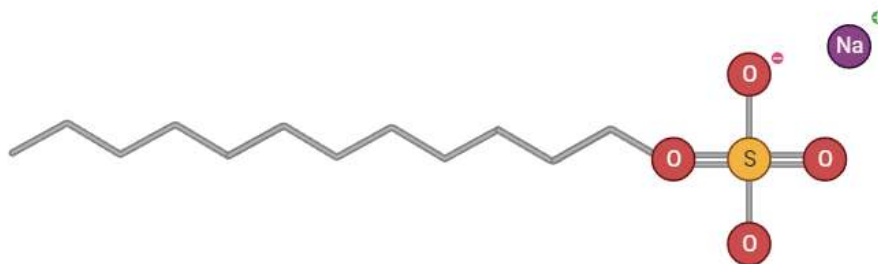
**Figura 2.2: Representação da estrutura de um surfactante**



Fonte: elaboração própria.

Os surfactantes podem ser classificados em iônicos (catiônicos ou aniônicos), não-iônicos ou zwitteriônicos (Myers, 2006), dependendo da constituição de sua cabeça polar. Surfactantes iônicos são aqueles que possuem a cabeça formada por algum elemento que se dissocie em cátions e ânions em solução, carregando a cabeça positiva ou negativamente. Dependendo da carga da cabeça eles podem ser classificados como catiônicos ou aniônicos, um representante muito comum desta categoria é o Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) encontrado na Figura 2.3, o mais conhecido dos surfactantes aniônicos, podendo ser usado como aditivo para polimerização (Sakmeche et al., 1997), na produção de fármacos (Rustandi, Washabaugh e Wang, 2008), entre outros.

**Figura 2.3: Representação do Surfactante iônico SDS**



Fonte: elaboração própria.

Surfactantes não-iônicos possuem uma cabeça formada por grupos hidrofílicos não-dissociativos, ou seja, que não liberam íons em meio aquoso, como alcoóis, fenóis, éteres, ésteres e amido. Na indústria, é comum a presença de surfactantes formados a partir de polióxido de etileno como visto na Figura 2.4 tendo diversas aplicações, tais como detergentes e produtos de beleza e cuidado pessoal (Os, 1997). No caso do exemplo encontrado na Figura 2.4 o polióxido de etileno temos a “cauda” formada pela cadeia “R” apolar e a cabeça polimérica polar formada por  $[CH_2CH_2O]_n$ .

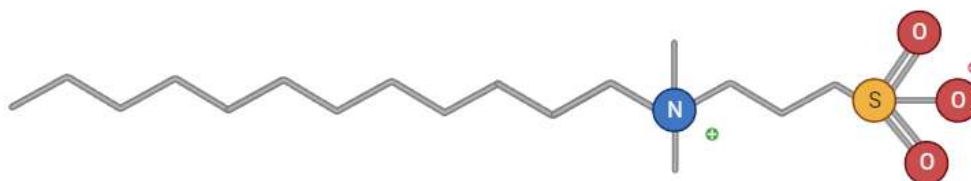
**Figura 2.4: Representação de um Surfactante não-iônico de polióxido de etileno**



Fonte: elaboração própria.

Surfactantes zwitteriônicos por sua vez possui tanto carga positiva quanto negativa em sua estrutura. Um exemplo é o surfactante laurilsultaína visto na Figura 2.5, com aplicações na indústria de cosméticos (Belsito et al., 2017).

**Figura 2.5: Representação do Surfactante zwitteriônico laurilsultaina**



Fonte: elaboração própria.

## 2.4 Efeito hidrofóbico

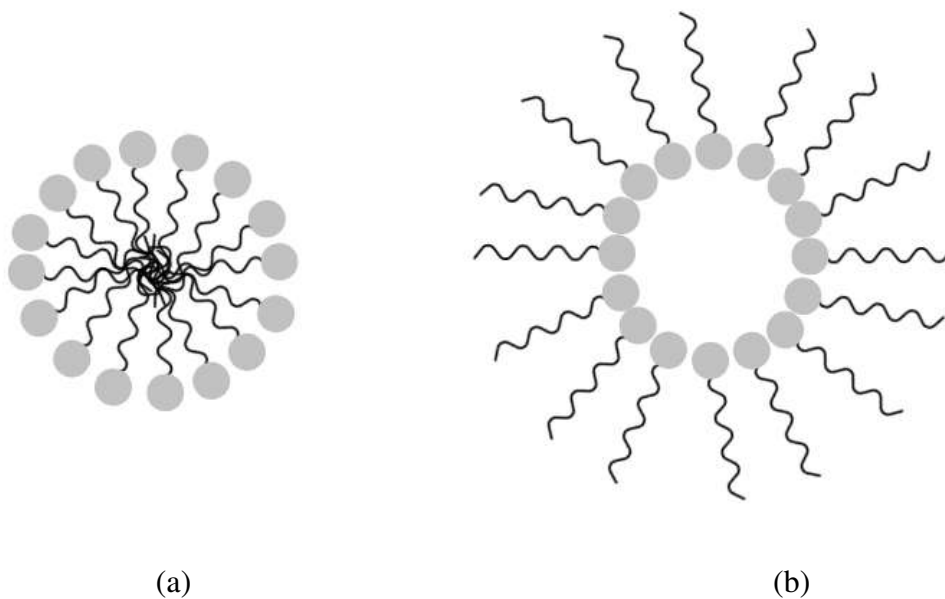
O efeito hidrofóbico ocorre em sistemas onde há o encontro de alguma molécula apolar com a água; estas moléculas são espontaneamente removidas do contato com a água. A introdução de um hidrocarboneto em um sistema aquoso é associada com uma queda na entropia do sistema, pois, as moléculas de água tendem a se arranjar de forma ordenada em volta do hidrocarboneto. Pela segunda lei da termodinâmica a entropia de um sistema isolado tende a aumentar espontaneamente e, desta maneira o hidrocarboneto tende a se afastar do contato com a água de modo a aumentar a entropia do sistema. Esse comportamento é o que explica a migração dos surfactantes para a interface e sua capacidade de auto-agregação (Kronberg, Castas e Silvestonti, 1994).

## 2.5 Micelas

A característica anfifílica dos surfactantes explica a sua migração para a superfície (ou interface), promovendo a redução da tensão superficial (ou interfacial), principalmente pelo efeito hidrofóbico. Conforme essa interface é povoada de moléculas surfactantes, outros efeitos, como interação entre cabeças e caudas, começam a se tornar importantes, dificultando a migração de mais moléculas de surfactantes para esta interface. Outra característica dos surfactantes passa, então, a ser importante: sua capacidade de se organizar espontaneamente em solução, formando estruturas conhecidas como micelas. Moléculas de surfactantes se arranjam de forma que a parte com baixa afinidade com o solvente interaja entre si, no interior da micela, enquanto a outra parte interage com o solvente, exemplificado na Figura 2.6. Dependendo de fatores como o próprio surfactante, do meio oleoso, do meio aquoso e de propriedades do sistema, tais como temperatura e presença de sais, podemos ter a formação de uma micela normal (óleo em água),

ou de uma micela reversa (água em óleo), além disso, surfactantes podem se conformar em outras geometrias além da geometria esférica encontrada na Figura 2.6, podendo ser globulares ou esfero-cilíndricas (Myers, 2006). Este trabalho irá focar em modelos definidos para a formação de micelas esféricas normais em meio aquoso. Nesse caso particular, de auto-agregação de surfactantes em fase aquosa, não há presença de uma segunda fase (óleo), sendo que o núcleo da micela é composto de apenas de caudas do surfactantes.

**Figura 2.6: Micela normal (a) e micela reversa (b).**



Fonte: elaboração própria.

## 2.6 Concentração Micelar Crítica (CMC)

A Concentração Micelar Crítica consiste na concentração característica de um surfactante em que algumas propriedades da solução se modificam drasticamente (Myers, 2006). Seu estudo é importante para a predição e determinação da concentração a partir da qual um determinado surfactante passa a se organizar também em forma de micelas. Como esta concentração é indicada por mudanças nas propriedades da solução, existem diversas formas de determiná-la experimentalmente. Uma forma muito utilizada para a determinação experimental da CMC de surfactantes é o acompanhamento da tensão superficial para diferentes concentrações de surfactante. Inicialmente, em baixas concentrações do surfactante, a tensão superficial diminui linearmente com o aumento da concentração do surfactante com um dado coeficiente angular, o que é compatível com a migração do surfactante para a superfície. A partir de determinada

concentração, este coeficiente angular é modificado, indicando a ocorrência de outro fenômeno: a formação de micelas, caracterizando a CMC daquele surfactante. Neste trabalho, a modelagem de termodinâmica molecular será utilizada para encontrar a condição de equilíbrio para sistemas com surfactantes em diferentes condições. Logo, esta modelagem pode ser utilizada para a predição da CMC dos surfactantes.

## **2.7 Emulsões e Microemulsões**

A formação de micelas está presente em diversos produtos e processos, em sistemas conhecidos como emulsões. Por definição, emulsões são a dispersão homogênea de gotículas ou cristais líquidos são dispersos em uma fase contínua (McNaught, Wilkinson et al., 1997). Emulsões não são sistemas estáveis termodinamicamente, necessitando de energia cinética para serem formadas, mesmo na presença de surfactante. Esta estabilidade cinética, no entanto, pode permanecer por muito tempo (dias, horas, ou mesmo anos). Por outro lado, microemulsões são sistemas termodinamicamente estáveis (J. L. Burguera e M. Burguera, 2012), que se formam espontaneamente devido à capacidade de auto-agregação dos surfactantes. Apesar de fundamentalmente diferentes, sistemas emulsionados e microemulsionados estão relacionados, uma vez que dependem das mudanças nas condições do meio. Assim, um excelente ponto de partida para o estudo de estabilidade de emulsões é o entendimento dos princípios fundamentais da formação de microemulsões. Para estes sistemas, é possível utilizar modelos de termodinâmica molecular para prever o equilíbrio de fases em diferentes condições. (Barbosa et al., 2021).

## **2.8 Modelagem de Termodinâmica Molecular**

O trabalho de Tanford (1974) foi um precursor na proposição de modelos de termodinâmica molecular. Baseado no cálculo de energia livre, o modelo proposto descreve a formação das micelas, devido ao efeito hidrofóbico, e seu crescimento até um tamanho finito, devido aos efeitos de repulsão. Ao longo dos anos, outros avanços teóricos foram feitos neste modelo, tais como adaptações para torná-lo mais preditivo na descrição das propriedades de auto-organização a partir da estrutura molecular dos surfactantes e a extensão do modelo para mistura de surfactantes e misturas multicomponentes. Como exemplo, considerações de empacotamento molecular dos agregados foram adicionadas, permitindo a predição de formação de diferentes formas de agregado. Com este modelo, foi possível observar a formação de micelas esféricas, cilíndricas, vesiculares e em bicamadas, bem como transições entre elas (Israelachvili, Mitchell e Barry W

Ninham, 1976). O estudo de R. Nagarajan e Ruckenstein (1991) foi um marco importante, adicionando novos termos aos modelos e estabelecendo que a energia livre por molécula da fase micelar deve ser mínima no equilíbrio. Ou seja, R. Nagarajan e Ruckenstein (1991) desenvolveram um modelo de termodinâmica molecular onde é possível determinar o início da formação de micelas a partir do mínimo potencial químico do sistema. Para a formação de micelas estáveis, a energia livre de uma micela formada por  $g$  surfactantes precisa ser menor que a de uma micela livre no sistema. É possível, então, definir dois estados possíveis para o sistema: um em que as micelas não são formadas e um em que elas são formadas. De acordo com este modelo, então, o estado de equilíbrio, observado, na prática, é o que leva à menor energia livre. Mais tarde, Khoshnood et al. (2016) mudaram o critério de otimização para o mínimo da energia livre de Gibbs do sistema, além de outras mudanças de modelagem dos surfactantes, aprimorando sua precisão para estimar a condição de equilíbrio para o sistema com surfactantes em diferentes condições. Neste trabalho, o critério de otimização será o mesmo de Khoshnood et al. (2016).

## 2.9 Descrição do Modelo de Termodinâmica Molecular

A energia livre de Gibbs ( $G$ ) de um sistema é dada pela soma da energia livre de formação ( $G_f$ ) e energia livre de mistura ( $G_m$ ), conforme a Equação (2.1)

$$G = G_f + G_m \quad (2.1)$$

Para o cálculo da energia de formação, tem-se a Equação 2.2. Nesta equação, os termos  $N_W$ ,  $N_{1A}$  e  $N_g$  se referem ao número de moléculas de água, de moléculas de surfactante livres (dissolvidos na solução) e de micelas formadas. Na equação, também estão presentes o potencial químico no estado de referência da água ( $\mu_W^0$ ), do surfactante livre ( $\mu_{1A}^0$ ) e das micelas de tamanho  $g$  ( $\mu_g^0$ ), em que  $g$  é o número de surfactantes em uma micela. O somatório presente no último termo à direita refere-se a possibilidade da formação de micelas de diferentes tamanhos.

$$G_f = N_W \mu_W^0 + N_{1A} \mu_{1A}^0 + \sum_{g=2}^{\infty} N_g \mu_g^0 \quad (2.2)$$

A energia livre de micelização ( $\mu_g^0$ ) é definida conforme a Equação 2.3. O modelo está sujeito ao balanço de massa que, para apenas um tipo de surfactante adicionado ao sistema é dado pela Equação 2.4, na qual  $N_{sA}$  é o número de moléculas de surfactante adicionadas ao

sistema.

$$g\Delta\mu_g^0 = \mu_g^0 - g\mu_{1A}^0 \quad (2.3)$$

$$N_{sA} = N_{1A} + \sum_{g=2}^{\infty} gN_g \quad (2.4)$$

Com a substituição das Equações (2.3) e (2.4) na Equação (2.2) é possível obter a Equação (2.5):

$$G_f = N_W\mu_W^0 + N_{sA}\mu_{1A}^0 + \sum_{g=2}^{\infty} N_g g\Delta\mu_g^0 \quad (2.5)$$

Neste equacionamento, está sendo considerada a presença de apenas um tipo de surfactante. Para o caso de mais tipos de surfactante, ou na presença de um co-surfactante, termos adicionais semelhantes ao segundo termo à direita, podem ser adicionados ao equacionamento.

Considerando a mistura como ideal, é possível calcular a energia livre de mistura pela Equação (2.6), a partir das frações molares  $X_W$ ,  $X_{1A}$  e  $X_g$ , calculadas pelas Equações (2.7), (2.8) e (2.9). Na Equação 2.6,  $k$  e  $T$  são a constante de Boltzmann e a temperatura do sistema, respectivamente.

$$G_m = kT(N_W \ln X_W + N_{1A} \ln X_{1A} + \sum_{g=2}^{\infty} N_g \ln X_g) \quad (2.6)$$

$$X_W = \frac{N_W}{N_W + N_{1A} + N_g} \quad (2.7)$$

$$X_{1A} = \frac{N_{1A}}{N_W + N_{1A} + N_g} \quad (2.8)$$

$$X_g = \frac{N_g}{N_W + N_{1A} + N_g} \quad (2.9)$$

Substituindo as Equações (2.5) e (2.6) na Equação (2.1), obtém-se a Equação 2.10.

$$G' = G - N_W\mu_W^0 - N_{sA}\mu_{1A}^0 = \sum_{g=2}^{\infty} N_g g\Delta\mu_g^0 + kT(N_W \ln X_W + N_{1A} \ln X_{1A} + \sum_{g=2}^{\infty} N_g \ln X_g) \quad (2.10)$$

Os termos foram rearranjados para definir  $G'$ ; esta é uma variável conveniente, pois otimizar  $G'$  é análogo a otimizar a própria Energia de Gibbs do sistema, com a vantagem de não precisarmos dos valores de  $\mu_W^0$ ,  $\mu_{1A}^0$  e  $\mu_g^0$ . Dividindo todos os termos por  $kT$ , obtém-se uma

expressão para a energia de Gibbs modificada ( $G'$ ) com distribuição de tamanho das micelas no sistema (Equação 2.11).

$$\frac{G'}{kT} = \sum_{g=2}^{\infty} N_g g \frac{\Delta\mu_g^0}{kT} + N_W \ln X_W + N_{1A} \ln X_{1A} + \sum_{g=2}^{\infty} N_g \ln X_g \quad (2.11)$$

É importante notar que tal distribuição pode ser estreita, dependendo do surfactante e das propriedades do sistema, sendo possível, então, adotar o método conhecido como “aproximação do máximo termo” (Vasquez, Williams e Graeve, 2011). Neste caso, o sistema pode ser descrito por micelas de um único tamanho, e a Equação (2.11) se reduz à Equação 2.12 :

$$\frac{G'}{kT} = N_g g \frac{\Delta\mu_g^0}{kT} + N_W \ln X_W + N_{1A} \ln X_{1A} + N_g \ln X_g \quad (2.12)$$

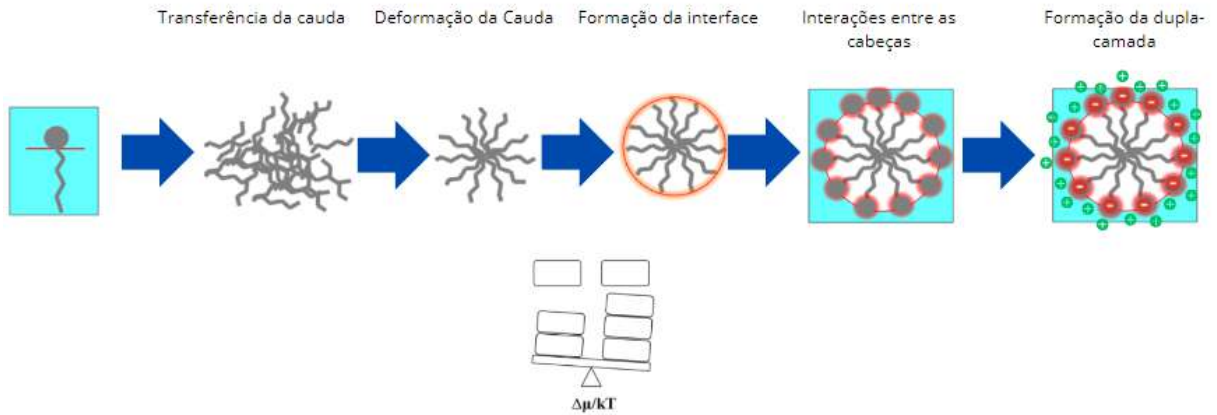
Nesta equação, encontra-se o termo  $\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}$ , que representa a diferença de energia de um surfactante livre para um surfactante presente em uma micela de tamanho  $g$ , em outras palavras: a energia livre de micelização.

## 2.10 Cálculo da Energia Livre de Micelização

A energia livre de micelização é calculada por diversas contribuições. Como é uma propriedade de estado, ela não depende do caminho, podendo então ser definido um caminho conveniente para o cálculo, assim como feito por R. Nagarajan et al., (1991) e visto na Figura 2.7:

- 1) Quebra da ligação cauda-cabeça;
- 2) Transferência da cauda do meio aquoso para um meio com características de um hidrocarboneto do mesmo tamanho da cauda;
- 3) Reorganização das caudas respeitando as restrições de geometria da micela;
- 4) Formação da Interface entre o núcleo da micela e o meio aquoso;
- 5) Reconexão das cabeças às pontas das caudas na interface do sistema;
- 6) Formação de uma dupla camada iônica na interface do sistema no caso de surfactantes iônicos;

**Figura 2.7: Caminho termodinâmico para o cálculo da Energia do Sistema**



Fonte: Elaboração Própria

É possível, então, descrever a energia livre de micelização  $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)$  conforme a Equação (2.13). Em seguida, cada um dos termos será descrito com detalhes.

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{Total} = \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{transf} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{deform} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{interf} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{esterica} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{ionica} \quad (2.13)$$

### 2.10.1 Transferência da Cauda - $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{transf}$

A contribuição referente à transferência da cauda da água para o núcleo da micela, que no modelo de R. Nagarajan et al., (1991) é considerado formado por hidrocarbonetos análogos à cauda, está relacionada com a solubilidade dos mesmos em água. Em uma cauda alquílica constituída por  $nc$  carbonos,  $nc-1$  carbonos estão em conformação  $CH_2$  enquanto um, o carbono da extremidade, está em conformação  $CH_3$ . Assim, a energia livre associada com transferir uma cauda alquílica do meio aquoso para um meio de hidrocarbonetos análogos é dado pela Equação (2.14)

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{transf} = (nc-1)\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{tr,CH_2} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{tr,CH_3} \quad (2.14)$$

As Equações (2.15) e (2.16) representam a energia livre associada com transferir um grupo metileno ( $CH_2$ ) ou metil ( $CH_3$ ), respectivamente, de um meio aquoso para um meio composto por hidrocarbonetos. Nestas equações,  $k$  é a constante de Boltzmann ( $1,3806 \times 10^{-23} J/K$ ) e  $T$

é a temperatura (R. Nagarajan e Ruckenstein, 1991).

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{tr,CH_2} = 5,85\ln T + \frac{896}{T} - 36,15 - 0,0056T \quad (2.15)$$

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{tr,CH_3} = 3,38\ln T + \frac{4064}{T} - 44,13 - 0,02595T \quad (2.16)$$

### 2.10.2 Deformação da Cauda - $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{def,esf}$

A contribuição da deformação da cauda do surfactante para a energia livre de micelização é dependente da geometria em que a micela ficará conformada. Para o caso de micelas esféricas tem-se a Equação (2.17) conforme visto no trabalho de R. Nagarajan et al., (1991).

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{def,esf} = \left(\frac{9P_f\pi^2}{80}\right) \frac{R_s^2}{N_A L^2} \quad (2.17)$$

Neste caso,  $P_f$  é o parâmetro de forma e  $R_s$  o raio da micela esférica,  $N_A$  é o número de segmentos de comprimento  $L$ , onde  $L = 0,46nm$ .  $N_A$  é dado pela Equação 2.18,

$$N_A = \frac{l_{sA}}{L} \quad (2.18)$$

em que  $l_{sA}$  é o comprimento estendido da cauda, dado pelas contribuições dos segmentos de  $CH_2$  e  $CH_3$  com  $0,1265nm$  e  $0,2765nm$  respectivamente, de acordo com a Equação 2.19.

$$l_s = (n_c - 1)l_{cH_2} + l_{CH_3} \quad (2.19)$$

Relações geométricas importantes para micelas esféricas são descritas pelas Equações 2.20, 2.21, 2.22 e 2.23.

$$v_g = \frac{4\pi R_s^3}{3} = gv_s \quad (2.20)$$

$$A_g = 4\pi R_s^2 = ga \quad (2.21)$$

$$A_{g\delta} = 4\pi(R_s + \delta)^2 = ga_\delta \quad (2.22)$$

$$P_f = \frac{V_g}{A_g R_s} = \frac{v_s}{a R_s} = \frac{1}{3} \quad (2.23)$$

Nestas equações,  $V_g$ ,  $A_g$  e  $A_{g\delta}$  são, respectivamente, o volume da micela, a área superficial

da micela e a área superficial a uma distância  $\delta$  da micela, onde  $\delta$  é estimada como a distância de maior aproximação do contra-íon à superfície da micela, e  $v_s$  é o volume da cauda do surfactante, também obtido por contribuição de grupos conforme as Equações 2.24, 2.25 e 2.26.

$$v_s = (n_c - 1)v_{CH_2} + v_{CH_3} \quad (2.24)$$

$$v_{CH_2} = 0,0269 + 1,46 \times 10^{-5}(T - 298) \quad (2.25)$$

$$v_{CH_3} = 0,0546 + 1,24 \times 10^{-5}(T - 298) \quad (2.26)$$

### 2.10.3 Interações da Interface - $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{interf}$

A energia associada à formação da interface núcleo-solvente do processo de micelização é dada pelo produto da tensão interfacial microscópica ( $\sigma_{agg}$ ) e a área superficial em contato com a água, de acordo com a Equação 2.27.

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{interf} = \left(\frac{\sigma_{agg}}{kT}\right)(a - a_{0A}) \quad (2.27)$$

Nesta equação,  $a$  é a área superficial do núcleo da micela por molécula de surfactante, enquanto  $a_{0A}$  é a área por molécula blindada do contato com a água. Tem-se que  $a_p$  é a área da seção transversal da cabeça do surfactante; se ela for maior que a seção transversal da cauda, então a cauda é totalmente blindada de contato com a água, assim,  $a_0 = L^2$ . Se  $a_p$  for menor que  $L^2$ , então apenas uma parte é blindada, portanto,  $a_0 = a_p$ . Ou seja:

$$\text{Se } a_p < L^2$$

$$a_0 = a_p \quad (2.28)$$

$$\text{Se } L^2 < a_p$$

$$a_0 = L^2 \quad (2.29)$$

A tensão interfacial núcleo-água ( $\sigma_{agg}$  ou  $\sigma_{sw}$ ) é considerada como sendo a tensão interfacial da água e do alcano de cadeia alifática de mesma massa molecular da cauda, com  $M$  sendo a massa molecular da cauda do surfactante ( $g/mol$ ). O cálculo da tensão interfacial (Equação 2.30) é feito a partir das tensões superficiais da água  $\sigma_w$  (Equação 2.32) e do alcano de cadeia

alifática de mesma massa molecular da cauda  $\sigma_s$  (Equação 2.31).

$$\sigma_{agg} = \sigma_{sw} = \sigma_s + \sigma_w - 2 * 0,55(\sigma_s \sigma_w)^{1/2} \quad (2.30)$$

$$\sigma_s = 35,0 - 325M^{-2/3} - 0,098(T - 298) \quad (2.31)$$

$$\sigma_w = 72,0 - 0,16(T - 298) \quad (2.32)$$

#### 2.10.4 Interações Estéricas - $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{estérica}$

Para o caso de soluções diluídas, como é o caso de sistemas próximos a CMC do surfactante é possível utilizar o termo análogo ao termo repulsivo da equação de estado de Van der Waals, conforme a Equação 2.33.

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{estérica} = -\ln\left(1 - \frac{a_p}{a}\right) \quad (2.33)$$

#### 2.10.5 Termo de Interação Iônica - $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{iônica}$

O termo de interação iônica é relevante quando se trata de surfactantes iônicos, podendo ser desprezado no caso de surfactantes não-iônicos. No caso de surfactantes iônicos, se considera que os contra-íons da cabeça do surfactante e de eletrólitos adicionados no sistema possam ser depositados na superfície carregada da micela. O termo de interação iônica  $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{iônica}$ , então, representa o trabalho para montar a carga da superfície da micela mais uma dupla camada elétrica em sua volta. Conforme R. Nagarajan et al. (1991), considerando a solução aproximada da equação de Poisson-Boltzmann, o termo de interação iônica é dado na Equação 2.34.

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{iônica} = 2 \left[ \left[ \ln\left(\frac{s_0}{2} + \left[1 + \left(\frac{s_0}{2}\right)^2\right]^{1/2}\right) - \frac{\left[1 + \left(\frac{s_0}{2}\right)^2\right]^{1/2} - 1}{s_0/2} \right] - \frac{4}{\kappa R_s} \ln\left(\frac{1 + \left[1 + \left(\frac{s_0}{2}\right)^2\right]^{1/2}}{2}\right) \right] \quad (2.34)$$

$$s_0 = \frac{e^2 z}{a \kappa \epsilon_r \epsilon_0 k T} \quad (2.35)$$

### 3 RESOLUÇÕES DO TERMO ELETROSTÁTICO

Conforme discutido anteriormente o termo de interação iônica é relevante quando se trata de surfactantes iônicos, podendo ser desprezado no caso de surfactantes não-iônicos. No caso de surfactantes iônicos, se considera que os contra-íons da cabeça do surfactante e de eletrólitos adicionados no sistema possam ser depositados na superfície carregada da micela. O termo de interação iônica  $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{ionica}$ , então, representa o trabalho para montar a carga da superfície da micela mais uma dupla camada elétrica em sua volta. Assim a equação a partir da qual será calculado o termo de interação iônica se dá por (Evans e B. Ninham, 1983).:

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{ionica} = \frac{a}{kT} \int_0^{\sigma_0} \psi_0(\sigma) d\sigma \quad (3.1)$$

em que  $\sigma_0$  é a densidade de carga final na superfície por molécula de surfactante, enquanto que  $a$  é a área da superfície da micela por molécula de surfactante, dada por:

$$a = \frac{4\pi R_{ch}^2}{g} \quad (3.2)$$

Onde  $R_{ch}$  é função do raio equivalente da micela  $R_{eq}$  e da distância entre o centro do núcleo da micela e sua superfície  $d_{ch}$ .  $\sigma_0$  por sua vez pode ser calculado como função da valência da cabeça do surfactante e do contra-íon  $j(z_A$  e  $z_j)$ .  $\beta_j$  é o grau de aderência do contra-íon na superfície micela, e  $e$  é a carga elementar. Os trabalhos de R. Nagarajan et al., (1991)., Evans et al., (1983) e de Chao et al., (1985) todos consideram  $\beta_j = 0$  portanto aqui também se segue assim.

$$\sigma_0 = \frac{e(z_A + \sum_j z_j \beta_j)}{a} \quad (3.3)$$

Para o cálculo da integral da Equação (3.1) e obtenção da Equação (2.34) é necessário a identificação da função de  $\psi_0$  e para isso é usada a equação de Poisson-Boltzman. Aqui será demonstrada tanto sua solução aproximada quanto sua solução numérica.

#### 3.1 Solução Aproximada da Equação de Poisson-Boltzmann

R. Nagarajan et al., (1991) e muitos trabalhos, como os de Evans et al., (1983) e de Chao et al., (1985), utilizam a Equação (2.34) sem descrever de forma clara o esforço matemático por trás da aproximação. Por outro lado, Lukanov et al. (2014) e outros trabalhos do mesmo

grupo, mencionam a utilização da equação de Poisson-Boltzmann unidimensional em coordenadas radiais, também sem descrever os passos para sua obtenção. Neste trabalho, procurou-se demonstrar os passos mais importantes para a obtenção das duas soluções. A equação de Poisson-Boltzmann em coordenadas esféricas é dada pela Equação (3.4), em que  $r$ ,  $\theta$  e  $\phi$  são as coordenadas para o sistema esférico,  $\psi$  é o potencial da superfície,  $r$  é a coordenada radial,  $\rho$  é a densidade volumétrica de carga,  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo e  $\epsilon_r$  é a constante dielétrica do solvente.

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \phi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2 \sin \phi} \frac{\partial}{\partial \phi} \left( \sin \phi \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \right) = -\frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (3.4)$$

Considerando desprezíveis os gradientes de potencial eletrostático nas coordenadas  $\theta$  e  $\phi$ , a Equação (3.4) se reduz à Equação (3.5).

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} = -\frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (3.5)$$

Nesta equação, a densidade de carga  $\rho$  é dada pela Equação (3.6), onde  $e$  é a carga elementar,  $z_i$  é a valência do íon e  $n_i$  a concentração do íon no meio.

$$\rho = e \sum_i z_i n_i \quad (3.6)$$

A concentração do íon no meio ( $n_i$ ) pode ser obtida a partir da igualdade de potenciais químicos entre as fases no equilíbrio. A Equação (3.7) representa o potencial químico de um íon  $i$  em um solvente próximo a um eletrodo ( $\mu_i$ ) ( neste caso, a micela), enquanto a Equação (3.8) representa o potencial químico do íon  $i$  distante do eletrodo (no solvente) ( $\mu_{i,0}$ ), sendo que  $\mu_i^0$  é o potencial químico do íon  $i$  no estado de referência . Na condição de equilíbrio (Equação 3.9) e após algumas manobras algébricas, obtém-se a Equação (3.10) descrevendo  $c_i$ .

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln(n_i) + z_i e \psi \quad (3.7)$$

$$\mu_{i,0} = \mu_i^0 + kT \ln(n_{i,0}) \quad (3.8)$$

$$\mu_{i,0} = \mu_i \quad (3.9)$$

$$n_i = n_{i,0} \exp\left(\frac{-ez_i\Psi}{kT}\right) \quad (3.10)$$

Substituindo as Equações (3.6) e (3.10) na Equação(3.5) obtêm-se a Equação (3.11).

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r} = -\frac{1}{\epsilon_r \epsilon_0} e \sum_i z_i n_{i,0} \exp\left(\frac{-ez_i\Psi}{kT}\right) \quad (3.11)$$

Considerando um eletrólito simétrico e sem íons adicionais no meio:  $|z_1| = |z_2| = z$  e  $n_{1,0} = n_{2,0} = n_0$ , então a Equação (3.11) se reduz à Equação (3.12), em que  $n_0$  é a concentração do eletrólito no solvente,  $e$  é a carga elementar e  $z$  é a valência do contra-íon.

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r} = -\frac{n_0 z e}{\epsilon_r \epsilon_0} \left[ \exp\left(\frac{-ez_i\Psi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{ez_i\Psi}{kT}\right) \right] = -\frac{2n_0 z e}{\epsilon_r \epsilon_0} \sinh\left(\frac{ze\Psi}{kT}\right) \quad (3.12)$$

Para a resolução da equação são dadas as condições de contorno:

$$\Psi(r) \rightarrow 0 \quad \text{se } r \rightarrow \infty \quad (3.13)$$

$$\frac{d\Psi}{dr} = -\frac{\sigma_0}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad \text{em } r = R \quad (3.14)$$

Onde  $\sigma_0$  é a densidade superficial de cargas na superfície da micela. São introduzidas então as seguintes variáveis adimensionais:

$$y = ez\Psi/kT \quad x = \kappa r \quad \kappa^2 = 2n_0(ez)^2/(\epsilon_r \epsilon_0 kT) \quad (3.15)$$

Onde  $\kappa^{-1}$  é o inverso do comprimento de Debye. Substituindo estas definições nas Equações (3.12) e (3.14) obtêm-se as Equações (3.22 e 3.23).

$$\kappa = \sqrt{\frac{2n_0 e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT}} \quad (3.16)$$

Rearranjando as variáveis adimensionais (3.15) em função de  $\Psi$  e  $r$

$$\Psi = \frac{kT}{e} y \quad (3.17)$$

$$r = \frac{x}{\kappa} \quad (3.18)$$

Substituindo as Equações (3.17 e 3.18) diretamente na Equação (3.12)

$$\frac{d^2\left(\frac{kT}{e}y\right)}{d\frac{x^2}{\kappa^2}} + \frac{2\kappa}{x} \frac{d\left(\frac{kT}{e}y\right)}{d\frac{x}{\kappa}} = \kappa^2 \frac{kT}{e} \sinh(y) \quad (3.19)$$

retirando as constantes das derivadas  $\frac{\zeta}{e}$

$$\frac{kT}{e} \kappa^2 \frac{d^2y}{dx^2} + \frac{2\kappa}{x} \frac{kT}{e} \kappa \frac{dy}{dx} = \kappa^2 \frac{kT}{e} \sinh(y) \quad (3.20)$$

$$\kappa^2 \frac{kT}{e} \frac{d^2y}{dx^2} + \frac{2}{x} \kappa^2 \frac{kT}{e} \frac{dy}{dx} = \kappa^2 \frac{kT}{e} \sinh(y) \quad (3.21)$$

Como na Equação (3.21) todos os termos são multiplicados por  $\kappa^2 \frac{kT}{e}$  é possível fazer a multiplicação por  $\frac{e}{\kappa^2 kT}$  e assim obter

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dy}{dx} = \sinh(y) \quad (3.22)$$

Por fim substituindo as Equações (3.17 e 3.18) na Equação (3.14) obtêm-se a nova condição de contorno:

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=\kappa R} = -\frac{\sigma_0 e z}{\kappa \epsilon_r \epsilon_0 kT} = -s \quad (3.23)$$

No limite de  $R \rightarrow \infty$  o termo  $(2/x)(dy/dx)$  cai a zero e é possível aproximar o problema para o caso planar, assim tem-se a Equação (3.24).

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \sinh(y) \quad (3.24)$$

Lembrando que, por definição,

$$\int \sinh(y) dy = \cosh(y) + C \quad (3.25)$$

$$\cosh(y) = 1 + 2\sinh^2(y/2) \quad (3.26)$$

e integrando a Equação (3.24), tem-se que

$$s = \left. \frac{-dy}{dx} \right|_{x=\kappa R} = 2\sinh(y_0/2) \quad (3.27)$$

Colocando em função de  $y_0$ .

$$y_0 = 2\ln(s/2 + ((s/2)^2 + 1)^{1/2}) \quad (3.28)$$

A Equação (3.28) foi deduzida para o caso planar, e portanto não pode ser utilizado diretamente para o caso de micelas, mas será usado como uma aproximação no cálculo para o caso mais completo esférico. Vamos então pegar a Equação (3.22) e Integrá-la. Obtemos então:

$$\int_0^{y_0} \frac{d}{dy} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 \right] dy = \int_0^{y_0} \sinh(y) dy - 2 \int_0^{y_0} \frac{1}{x} \left( \frac{dy}{dx} \right) dy \quad (3.29)$$

$$\left. \frac{1}{2} \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 \right|_{y=y_0} = 2\sinh(y_0/2) - 2 \int_0^{y_0} \frac{1}{x} \left( \frac{dy}{dx} \right) dy \quad (3.30)$$

Utiliza-se então a Equação (3.27) para substituir  $\frac{dy}{dx}$  e aproxima-se  $x = \kappa R$  e se obtém

$$\left. \frac{1}{2} \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 \right|_{y=y_0} \approx 2\sinh(y_0/2) - \frac{2}{\kappa R} \int_0^{y_0} 2\sinh(y/2) dy = 2\sinh(y_0/2) + \frac{8}{\kappa R} (\cosh(y_0/2) - 1) \quad (3.31)$$

$$-\left. \frac{dy}{dx} \right|_{y=y_0} = s = 2\sinh(y_0/2) \left\{ 1 + \frac{4}{\kappa R} \left( \frac{\cosh(y_0/2) - 1}{\sinh(y_0/2)} \right) \right\} \approx 2\sinh(y_0/2) + \frac{4}{\kappa R} \tanh(y_0/4) \dots \quad (3.32)$$

Aproximando a série e isolando  $y_0$

$$\cosh(y_0/2) = \left[ \left( 1 + \frac{2}{\kappa R} \right)^2 + \frac{s^2}{4} \right]^{1/2} - \frac{2}{\kappa R} \quad (3.33)$$

$$y_0 = 2 \operatorname{arccosh} \left( \left[ \left( 1 + \frac{2}{\kappa R} \right)^2 + \frac{s^2}{4} \right]^{1/2} - \frac{2}{\kappa R} \right) \quad (3.34)$$

Então é possível agora voltar para a Equação (3.1) reescrevendo em termos de  $y_0$  e  $s$

$$\left( \frac{\Delta\mu_g^0}{kT} \right)_{ionica} = \frac{a}{kT} \int_0^{\sigma_0} \psi_0(\sigma) d\sigma = \frac{1}{s_0} \int_0^{s_0} y_0(s) ds \quad (3.35)$$

$$s_0 = \frac{4\pi\sigma_0 e z}{\kappa \epsilon_r \epsilon_0 k T} \quad (3.36)$$

$$\left( \frac{\Delta\mu_g^0}{kT} \right)_{ionica} = \frac{2}{s_0} \int_0^{s_0} \operatorname{arccosh} \left( \left[ \left( 1 + \frac{2}{\kappa R} \right)^2 + \frac{s^2}{4} \right]^{1/2} - \frac{2}{\kappa R} \right) ds \quad (3.37)$$

$$\left( \frac{\Delta\mu_g^0}{kT} \right)_{ionica} = 2 \left[ \left[ \ln \left( \frac{s_0}{2} + \left[ 1 + \left( \frac{s_0}{2} \right)^2 \right]^{1/2} \right) - \frac{\left[ 1 + \left( \frac{s_0}{2} \right)^2 \right]^{1/2} - 1}{s_0/2} \right] - \frac{4}{\kappa R_s} \ln \left( \frac{1 + \left[ 1 + \left( \frac{s_0}{2} \right)^2 \right]^{1/2}}{2} \right) \right] \quad (3.38)$$

Este desenvolvimento foi baseado nos trabalhos de Evans et al. (1983) e de Chao et al. (1985)

### 3.2 Solução Numérica do Termo Eletrostático

Para obter uma solução mais precisa da contribuição iônica é possível realizar uma solução numérica para o cálculo da Energia de interação iônica. Para tal, começamos analisando as Equações (3.22) e (3.35). A abordagem utilizada para o cálculo da energia de interação iônica é o cálculo da integral da Equação (3.35) por meio da regra do trapézio, com  $M$  pontos. Uma integral pode ser vista como a área sob a função e portanto, a partir de  $M$  pontos da função é possível obter  $M - 1$  intervalos de largura  $h$ , onde:

$$A_{m-1} = \frac{h}{2} [f(x_{m-1}) + f(x_m)] \quad (3.39)$$

Assim, a integral será a soma das áreas calculadas:

$$\int_a^b = \frac{h}{2} [f(x_1) + 2f(x_2) + \dots + 2f(x_{m-1}) + f(x_m)] \quad (3.40)$$

Quanto maior  $M$ , menor será o intervalo  $h$  e mais preciso será o valor obtido.

Para cada ponto da discretização da integral é necessário o cálculo de  $y_0(s)$ , que precisa ser calculado numericamente. A partir da Equação (3.22) é utilizado o método das diferenças finitas assim como Lukanov et al. (2014) . Para tal, é necessário realizar uma nova discretização para  $y$  em função de  $x$  em  $N$  pontos.

$$y'_i = \frac{y_{i+1} - y_i}{h} \quad (3.41)$$

$$y''_i = \frac{y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1}}{h^2} \quad (3.42)$$

As Equações (3.41 e 3.42) são respectivamente a fórmula de diferenças progressivas para a primeira derivada e a fórmula de diferenças centrada para a segunda derivada, onde  $h$  é o passo ou  $x_{i+1} - x_i$  (Strikwerda, 2004). A fórmula de diferenças centrada possui um menor erro associado do que a fórmula progressiva, no entanto devido a limitações do problema a ser resolvido que serão melhor trabalhadas mais a frente foi escolhida o uso da fórmula progressiva para a primeira derivada. É possível aplicar as Equações (3.41 e 3.42) diretamente na Equação (3.22), e assim é obtida a função principal para o nosso sistema de Equações.

$$F_i(y_{i-1}, y_i, y_{i+1}) = \frac{y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1}}{h^2} + \frac{2}{x} \frac{y_{i+1} - y_{i-1}}{h} - \sinh(y_i) = 0 \quad (3.43)$$

E as condições de contorno do sistema são:

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=\kappa R} = -\frac{\sigma_0 e z}{\kappa \epsilon_r \epsilon_0 k T} = -s \quad (3.44)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} y = 0 \quad (3.45)$$

Temos que  $F_i$  é função de  $y_{i-1}, y_i$  e  $y_{i+1}$ , no entanto nosso sistema precisa ser

$x_1 - x_{N-1}$   $F_2 - F_{N-1}$  limitado entre dois pontos, sendo o limite inferior  $x_1 = \kappa R$  e o limite superior  $x_N = \infty$  e portanto é inviável utilizar esta função para  $F_1$  e  $F_N$ . Como pelas condições de contorno  $y_N = 0$ , o sistema passa a ter então  $N - 1$  variáveis e  $N - 2$  equações sendo necessária mais uma equação. Será utilizada então a definição da primeira derivada (Equação 3.41) aplicando a condição de contorno (Equação 3.44). Aqui se mostra importante o uso da equação progressiva, visto que no primeiro ponto não há  $y_{i-1}$  para se utilizar.

$$F_1(y_1, y_2) = \frac{y_2 - y_1}{h} + s = 0 \quad (3.46)$$

Assim agora o sistema possui  $N - 1$  variáveis e  $N - 1$  equações, como é um sistema não linear ainda não há garantia de sua solução, no entanto agora é possível a aplicação de técnicas iterativas para a tentativa de solução do sistema, sendo o método escolhido o de Newton Raphson (Faires e Burden, 2003).

### 3.2.1 Newton-Raphson

De Maneira sucinta método de Newton Raphson consiste em:

$$\Delta y = -J^{-1} F \quad (3.47)$$

$$y^{(j+1)} = y^{(j)} + \Delta y \quad (3.48)$$

Onde  $\Delta y$  será o vetor de tamanho  $N - 1$  da variação de  $y$  entre uma iteração e outra.  $F$  é o vetor de tamanho  $N - 1$  das funções objetivo  $F_i$  e  $J^{-1}$  é a inversa da matriz Jacobiana, sendo a matriz Jacobiana uma matriz de tamanho  $(N - 1, N - 1)$  que consiste nas derivadas parciais das funções  $F_i$ .

**Figura 3.1: Matriz Jacobiana**

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial y_1} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial y_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F_n}{\partial y_1} & \dots & \frac{\partial F_n}{\partial y_n} \end{bmatrix}$$

Fonte: elaboração própria.

As derivadas parciais para este sistema de equações são definidas como:

$$\frac{\partial F_i}{\partial y_{i-1}} = \frac{1}{h^2} \quad (3.49)$$

$$\frac{\partial F_i}{\partial y_i} = -\frac{2}{h^2} - \frac{2}{xh} - \cosh(y_i) \quad (3.50)$$

$$\frac{\partial F_i}{\partial y_{i+1}} = \frac{1}{h^2} + \frac{2}{xh} \quad (3.51)$$

$$\frac{\partial F_1}{\partial y_1} = -\frac{1}{h} \quad (3.52)$$

$$\frac{\partial F_1}{\partial y_2} = \frac{1}{h} \quad (3.53)$$

As demais derivadas parciais para o sistema serão iguais a 0. Com a Matriz Jacobiana montada e invertida basta fazer o cálculo de  $\Delta y$  e calcular o novo  $y$ , através das Equações (3.47 e 3.48). O processo é repetido até a  $\Delta y$  estar abaixo do valor de tolerância.

O Valor de  $y_0$  é calculado desta forma para cada um dos  $M$  pontos da discretização da integral da Equação (3.35) e assim obtêm-se a Equação (3.54) para o cálculo do termo iônico.

$$\left( \frac{\Delta \mu_g^0}{kT} \right)_{ionica} = \frac{1}{s_0} \int_0^{s_0} y_0(s) ds = \frac{1}{s_0} * \frac{h}{2} [y_{0,1} + 2y_{0,2} + \dots + 2y_{0,m-1} + y_{0,m}] \quad (3.54)$$

## 4 METODOLOGIA

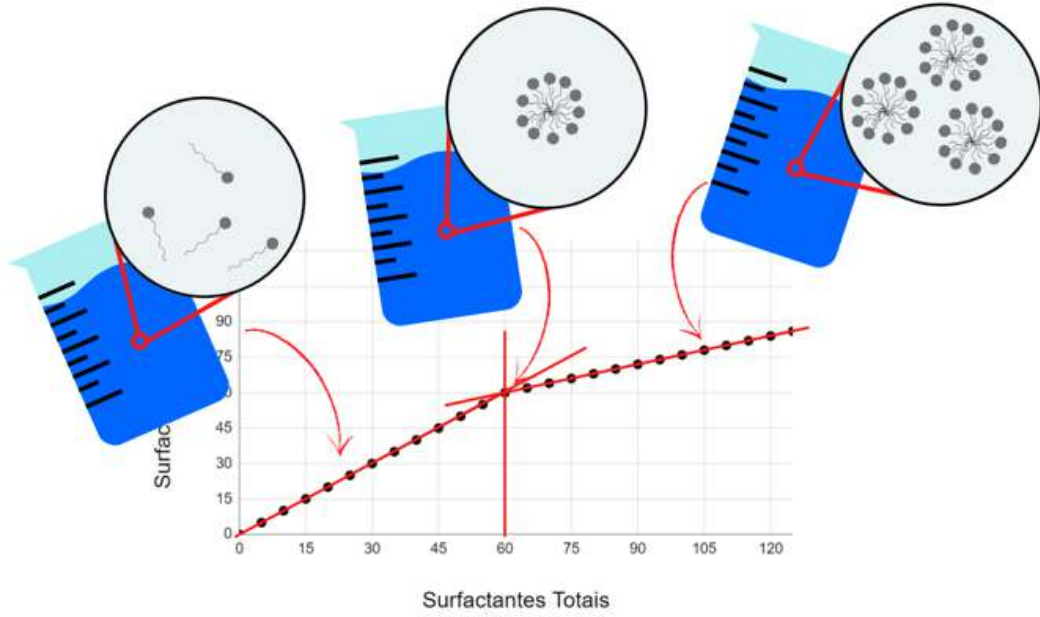
### 4.1 Minimização da Energia de Gibbs do sistema

Como foi descrito no capítulo de revisão bibliográfica, a determinação do estado de equilíbrio do sistema é feita através da minimização da Energia de Gibbs do sistema. Na prática, utiliza-se uma função  $G'$ , cuja minimização é análoga à minimização da própria energia de Gibbs. O método utilizado para a busca do ótimo global foi o método Enxame de Partículas (Schwaab et al., 2008)(Noronha et al., 1993), implementado em linguagem FORTRAN pelo grupo do laboratório ATOMS da Escola de Química da UFRJ. Para este modelo, temos a otimização dos parâmetros  $N_g$ ,  $g$  da Equação 2.12, com  $N_{1A}$  calculado pelo balanço de massa e  $N_{sA}$  e  $N_W$  conhecidos. Foi utilizado um valor de  $N_W = 3,4 \times 10^6$ . Referente ao método d Enxame de Partículas, o número de partículas utilizado foi de  $N_p = 200$ , a contribuição individual  $c_1 = 1,5$  e contribuição global  $c_2 = 1,5$  o valor inicial de inércia  $w_0 = 0,4$  e o valor final de inércia  $w_f = 0,9$ . Os limites de  $g$  e  $N_g$  são  $g_{min} = 10$ ,  $g_{max} = 100$ ,  $N_{g(min)} = 0,001$  e  $N_{g(max)} = 300$ . A velocidade máxima é definida como  $V_{max} = \frac{Valor_{max} - Valor_{min}}{2}$ . O número e iterações para o método utilizado foi de  $N_{iter} = 100$ .

### 4.2 Cálculo da CMC (Concentração Micelar Crítica)

A partir do mínimo para a energia de Gibbs, que representa a condição de equilíbrio do sistema para cada condição de interesse, é possível determinar quantas moléculas de surfactante estão livres e quantas estão formando micelas. Ao realizar o cálculo para diferentes quantidades de moléculas de surfactante adicionadas ao sistema, é possível obter uma curva como no exemplo da Figura 4.1. É possível observar que no início da curva todo surfactante no sistema é um surfactante livre. A partir de um certo ponto, o coeficiente angular da curva muda, representando que nem toda molécula de surfactante adicionada ao sistema permanece livre. Esse ponto de inflexão está associado à CMC do surfactantes, que representa o início da formação de micelas. De maneira analítica é possível traçar duas retas, onde o ponto de intersecção corresponde ao número de moléculas de surfactante  $n$ , em que  $c_{CMC} = n/n_W$  em que  $n_W$  é o número de moléculas de água do sistema, e  $c_{CMC}$  é a Concentração Micelar Crítica, a concentração de surfactantes a partir da qual são formadas as micelas no sistema.

**Figura 4.1: Curvas traçadas para o cálculo da CMC**



Fonte: elaboração própria.

Para facilitar a determinação deste ponto uma função de regularização (Santos, Tavares e Biscaia Jr, 2016) foi utilizada para obtenção da CMC, conforme a Equação 4.1

$$N_{1A} = aN_{sA} + b - c(N_{sA} - N_{sA}^*) \left[ 1 + \frac{(N_{sA} - N_{sA}^*)}{\sqrt{(N_{sA} - N_{sA}^*)^2 + \xi^2}} \right] \quad (4.1)$$

Nessa equação,  $a$ ,  $b$  e  $c$  são parâmetros otimizáveis,  $N_{sA}^*$  representa a o ponto de inflexão da curva, ou seja, a quantidade de surfactantes que leva à CMC. Assim, através de um processo de otimização, é obtido a CMC para o surfactante com as condições especificadas, a partir dos pontos obtidos pelo algoritmo. A Obtenção de  $a$ ,  $b$  e  $c$ ,  $N_{sA}^*$  também se deu pelo Método do Enxame de Partículas. O número de partículas utilizado foi de  $N_p = 1000$ , a contribuição individual  $c_1 = 1,4$  e contribuição global  $c_2 = 1,5$  o valor inicial de inércia  $w_0 = 0,4$  e o valor final de inércia  $w_f = 0,9$ . Os limites de  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $N_{sA}^*$  são  $a_{min} = 0$ ,  $a_{max} = 1$ ,  $b_{min} = 0$ ,  $b_{max} = 0,1$ ,  $c_{min} = 0$ ,  $c_{max} = 1$ ,  $N_{sA}^*(min) = 0$  e  $N_{sA}^*(max) = N_{1A(max)}$ , sendo  $N_{1A(max)}$  o valor máximo de moléculas de surfactante adicionadas no sistema na simulação. A velocidade máxima é definida como  $V_{max} = \frac{Valor_{max} - Valor_{min}}{2}$ . O número e iterações para o método utilizado foi de  $N_{iter} = 1000$ .

### 4.3 Parâmetros de cálculo

O caso de estudo utilizado neste trabalho foi o do n-álquil sulfato de Sódio. Na Tabela 4.1 encontram-se os parâmetros que especificam o sistema: área por molécula do núcleo da micela  $a_0$ , a área transversal da cabeça do surfactante ( $a_p$ ), a distância da superfície do agregado até o dipolo ( $\delta$ ) e o volume da cabeça do surfactante ( $v_h$ ). Os dados experimentais de CMC para o surfactante escolhido estão na Tabela 4.2.

**Tabela 4.1: Especificações da propriedades dos surfactantes**

Categorias	nc-álquilsulfato de sódio
$a_0$ ( $nm^2$ )	0,17
$a_p$ ( $nm^2$ )	0,17
$\delta$ ( $nm$ )	0,545
$v_h$ ( $nm^3$ )	0,2

Fonte: Nagarajan, 1985

**Tabela 4.2: Dados Experimentais de CMC da literatura para o nc-álquilsulfato de sódio (concentração em  $10^{-2}mol/L$ )**

Temperatura (K)	nc=8	nc=10	nc=12	nc=14
278	14,78	3,65	0,898	
283	14,16	3,5	0,866	
288	13,68	3,39	0,843	
293	13,33	3,33	0,825	
298	13,02	3,29	0,816	0,205
303	13,18	3,29	0,824	0,208
308	13,37	3,33	0,838	0,214
313	13,59	3,37	0,856	0,222
318	13,86	3,45	0,885	0,231
323	14,21	3,55	0,918	0,243
328	14,66	3,69	0,961	0,259

Fonte: Moroi et al., 1975

### 4.4 Solução aproximada da equação de Poisson-Boltzmann

O modelo de termodinâmica molecular para sistema com surfactantes, utilizando a solução aproximada da equação de Poisson-Boltzmann, foi implementado em linguagem FORTRAN. Os resultados obtidos com essa solução utilizam a solução aproximada para o termo eletrostático obtido por Evans et al. (1983).

## 4.5 Solução numérica de equação de Poisson-Boltzmann

O código em FORTRAN descrito na seção anterior foi modificado para incluir a opção de solução numérica para a equação de Poisson-Boltzmann. O código completo para a solução numérica do termo eletrostático está disponível no anexo A. Para o cálculo da matriz inversa no método de Newton-Raphson foi utilizada a biblioteca LAPACK no FORTRAN. O código para a inversão utilizando o LAPACK foi pegado de *Matrix inversion in Fortran Wiki* (2023). Resultados preliminares mostraram elevados tempos para convergência de  $y_0$ . Assim foi realizada uma modificação no método iterativo. Após o cálculo dos vetores  $\Delta y$  e  $y^{(j+1)}$ ,  $y_1^{(j+1)}$  é recalculado, a partir da Equação 3.46 usando  $y_2^{(j+1)}$ .

Na Tabela 4.3, foi testado o método modificado de Newton Raphson, usando parâmetros arbitrários a fim de verificar a eficiência da modificação. Estes parâmetros estão na ordem de grandeza de um alquil sulfato de sódio com  $nc=10$ . Observando seus dados foi constatado ser possível atingir a convergência de  $y_1$  com um número  $j$  de iterações relativamente pequeno.

**Tabela 4.3:**  $y_1$  calculado a partir de  $\kappa^{-1} = 2,1936 \times 10^{-9}$ ,  $s = 8,149$ ,  $R_s = 8,287 \times 10^{-10}$ , usando o método de Newton-Raphson original e modificado.

	$y_1$	Iterações até convergência
Método Modificado	2,2842	5

Fonte: elaboração própria

É possível ver que a modificação no método mantém o resultado final, com uma velocidade muito maior e, portanto, foi utilizado para obtenção dos resultados aqui apresentados..

### 4.5.1 Escolha dos parâmetros da otimização

Para escolha dos parâmetros  $M$ ,  $N$  e  $x_\infty$  foram realizados diversos testes. Um detalhe importante é que, na prática, não é possível computar  $x = \infty$  e, portanto,  $\infty$  deve ser um valor elevado a ser escolhido. Pelo que é possível ver no trabalho de Zueva et al. (2022),  $\psi$  já se encontra em valores bem próximos de 0 em valores baixos de  $r$ . Assim, neste trabalho, foi escolhido um valor de  $\infty$  como  $x_N = 10x_1$  como base para serem feitos os testes de convergência. No entanto, quanto menor for o  $x = \infty$  escolhido, menor o valor de  $N$  necessário para resultados aceitáveis, visto que o passo  $h$  diminui. Assim, visando a velocidade de resolução do sistema de equações, visto que este é um problema que envolvem múltiplas resoluções numéricas embutidas uma dentro da outra (A resolução do mínimo da Energia Livre, o cálculo da integral do termo iônico

e o cálculo de  $y_0$  pela equação de Poisson-Boltzmann), foram realizados alguns testes para se encontrar o melhor equilíbrio de precisão e velocidade.

Na tabela 4.4 é possível ver que conforme se diminui o valor de  $x_N$   $y_1$  começa a convergir com valores de  $N$  menores. Não foram testados valores de  $x_N$  menores que  $x_N = 7x_1$  visto que estes poderiam modificar o resultado de  $y_1$  por estarem próximos demais de  $x_1$ .

**Tabela 4.4:**  $y_1$  calculado a partir de  $\kappa^{-1} = 2,1936 \times 10^{-9}$ ,  $s = 8,149$ ,  $R_s = 8,287 \times 10^{-10}$ , com diferentes valores de  $N$  e  $x_N$

$N$	$x_N = 10x_1$	$x_N = 7x_1$	Tempo em segundos para o cálculo
10	5,480	4,427	<0,001
50	2,849	2,615	<0,001
100	2,512	2,388	<0,001
150	2,398	2,312	<0,001
200	2,341	2,304	<0,001
250	2,307	2,251	<0,001
300	2,284	2,236	<0,001
350	2,268	2,281	0,016
400	2,256	2,217	0,047
500	2,238	2,205	0,109
1000	2,204	2,182	1
2000	2,187	2,171	6
5000	2,176	2,164	213
10000	2,173	2,162	1424

Fonte: elaboração própria

Outro fator importante é a determinação de um  $M$  para o cálculo da Equação 3.35 a partir do método do trapézio. A Tabela 4.5 mostra valores de  $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{ionica}$  obtidos utilizando  $\kappa^{-1} = 2,1936 \times 10^{-9}$ ,  $s = 8,149$  e  $R_s = 8,287 \times 10^{-10}$  com diversos valores de  $M$  e é possível observar que um valor de  $M = 7$  é suficientemente grande para uma boa precisão no cálculo de  $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{ionica}$ . No final foram utilizados os valores de  $x_N = 7x_1$  e  $N = 150$  para o cálculo, com um tempo computacional entre 9 e 11 horas para o cálculo da CMC

**Tabela 4.5:**  $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{ionica}$  calculado a partir de  $\kappa^{-1} = 2,1936 * 10^{-9}$ ,  $s = 8,149$ ,  $R_s = 8,287 * 10^{-10}$ , com diferentes valores de  $M$  e  $x_N = 7x_1$  e  $N = 200$

$M$	$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{ionica}$	Tempo em segundos para o cálculo
2	1,137	<0,001
3	1,150	<0,001
5	1,153	<0,001
10	1,154	0,046
20	1,154	0,171
50	1,155	0,296
100	1,155	0,812

Fonte: elaboração própria

## 4.6 Teste da aproximação da solução da Integral do Termo Eletrostático de Evans

Foi testada mais uma abordagem para a solução da contribuição iônica, sendo elas o uso da Equação (3.33) para o cálculo da integral na equação 3.35 com o objetivo de validar se a solução numérica é preferível à solução analítica aproximada. A Equação (3.33) é um valor obtido de  $y_0$  por Chao et al. (1985) em seu trabalho, é citado o trabalho de Evans et al. (1983) como fonte para o desenvolvimento de sua solução aproximada, no entanto é descrito no trabalho como não foi possível replicar a mesma solução. Este teste então foi feito a fim de verificar se a solução encontrada por Chao et al. (1985) corresponde aos mesmos resultados da solução aproximada de Evans et al. (1983). Para esta integral foi utilizado um  $M = 100$ .

## 4.7 Mudança na Contribuição da Cauda

Outro ponto a ser avaliado foi a contribuição do termo de transferência de cauda  $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{transf}$  Khoshnood et al. (2016) fizeram uma proposta de modificação no modelo, com base na seguinte discussão: qual a contribuição do grupo  $CH_2$  ligado à cabeça do surfactante para a energia de transferência, uma vez que este grupo ligado ao grupo polar da cabeça do surfactate, pode apresentar características diferentes dos demais grupos  $CH_2$  que compõe a cauda. Os autores propõe, então que a contribuição do grupo  $CH_2$  ligado à cabeça para a energia de transferência é a metade da contribuição de um grupo  $CH_3$ . Dessa maneira a Equação 2.14 se torna a Equação

4.2.

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{transf} = (nc - 2)\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{tr,CH_2} + 1,5\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{tr,CH_3} \quad (4.2)$$

Foram, então, calculados os pontos de CMC utilizando esta modificação no modelo original.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Solução Aproximada de Poisson-Boltzmann

A partir do modelo utilizando a solução aproximada da equação de Poisson-Boltzmann (Modelo Original) e dos parâmetros na Tabela 4.1 foram, então, calculados os valores de CMC para o surfactante escolhido. A Figura 5.1 foi adicionada para facilitar a comparação dos resultados. Os desvios relativos dos dados experimentais da literatura são mostrados na Tabela 5.2.

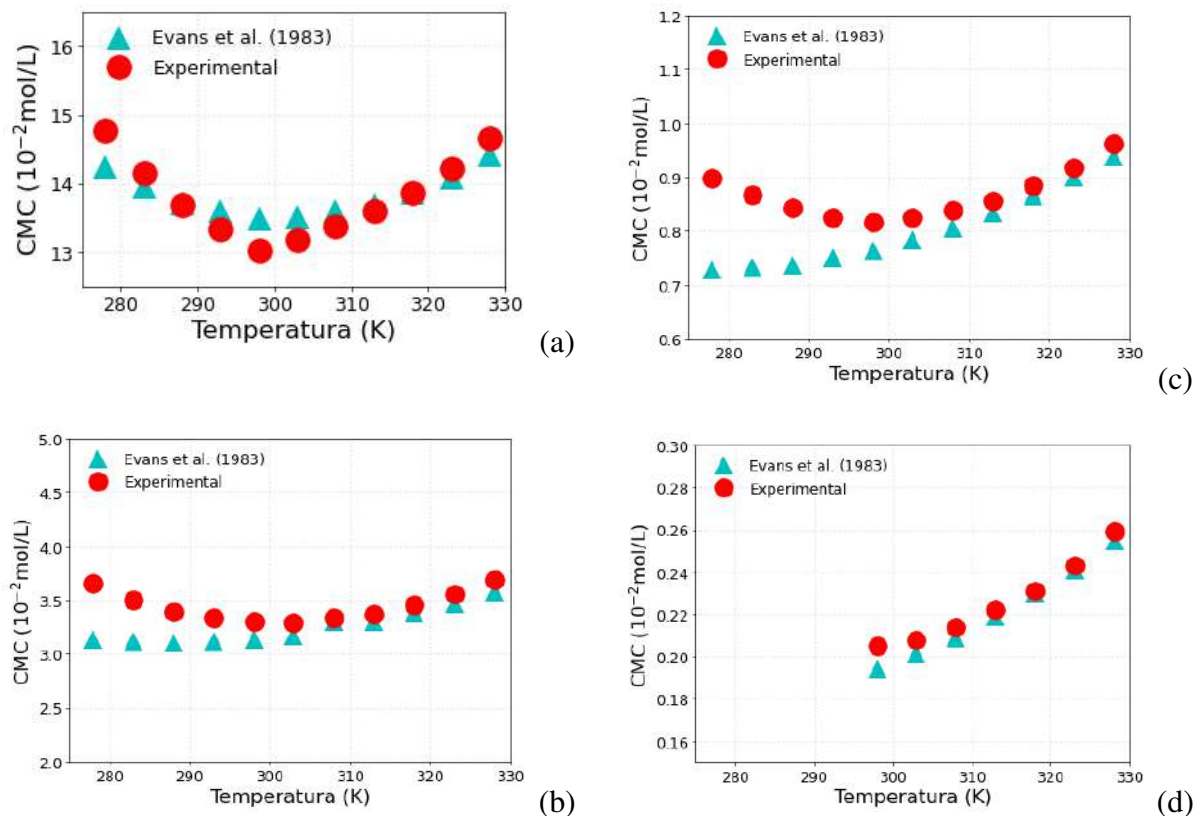
**Tabela 5.1: Dados de CMC para o  $nc$ -alquilsulfato de sódio (concentração em  $10^{-2}mol/L$ ) calculados com a solução aproximada da equação de Poisson-Boltzmann**

Temperatura (K)	$nc=8$	$nc=10$	$nc=12$	$nc=14$
278	14,237	3,138	0,728	
283	13,951	3,114	0,731	
288	13,701	3,106	0,737	
293	13,591	3,112	0,749	
298	13,500	3,131	0,764	0,194
303	13,502	3,172	0,783	0,201
308	13,594	3,298	0,805	0,209
313	13,690	3,298	0,833	0,219
318	13,872	3,373	0,864	0,230
323	14,096	3,468	0,899	0,241
328	14,407	3,574	0,937	0,255

Fonte: elaboração própria

Pela comparação dos resultados até aqui apresentados, pode-se afirmar que acima de  $T = 300$  K o modelo descreve relativamente bem os dados experimentais de CMC, com um desvio relativo menor que 5%. Porém, em temperaturas menores, é possível observar um aumento no desvio dos dados experimentais, especialmente para caudas de comprimento maior que  $nc = 10$ . Essa afirmação não pode ser feita para  $nc = 14$  pela falta de dados experimentais abaixo desta temperatura; no entanto, esperar-se-ia um comportamento parecido. Também é observado um aumento do desvio com a diminuição da temperatura, isso faz sentido visto que a energia livre de micelização é inversamente proporcional a temperatura, assim qualquer erro no modelo torna-se mais aparente em temperaturas menores.

**Figura 5.1: CMC vs T(K) para o surfactante n-alkil sulfato de sódio com com diferentes números de carbonos na cauda ( $nc$ ). Dados experimentais e calculados utilizando o Modelo Original - com  $nc = 8$  (a),  $nc = 10$ , (b)  $nc = 12$  (c) e  $nc = 14$  (d)**



Fonte: elaboração própria.

**Tabela 5.2: Desvio relativo dos dados de CMC (concentração em  $10^{-2} \text{ mol/L}$ ) para o n-alkilsulfato de sódio calculados com o Modelo Original em relação ao experimental**

Temperatura (K)	$nc = 8$	$nc = 10$	$nc = 12$	$nc = 14$
278	-3,68%	-14,03%	-18,90%	
283	-1,47%	-11,04%	-15,65%	
288	0,15%	-8,39%	-12,63%	
293	1,96%	-6,56%	-9,27%	
298	3,69%	-5,12%	-6,38%	-5,39%
303	2,44%	-3,60%	-5,02%	-3,25%
308	1,68%	-0,97%	-3,98%	-2,15%
313	0,74%	-2,15%	-2,73%	-1,55%
318	0,09%	-2,25%	-2,38%	-0,32%
323	-0,81%	-2,31%	-2,10%	0,70%
328	-1,72%	-3,15%	-2,52%	-1,49%

Fonte: elaboração própria

## 5.2 Solução Numérica de Poisson-Boltzmann

Para verificar se os desvios observados em temperaturas menores e caudas maiores está associado à aproximação da equação de Poisson-Boltzmann, utilizamos a solução numérica da equação em coordenadas esféricas sem aproximação. Os resultados para os valores de CMC obtidos usando a equação de Poisson-Boltzmann unidimensional em coordenada radial para o surfactante escolhido estão nas Tabelas 5.4 e 5.3, com os desvios relativos dos dados experimentais para diferentes tamanhos de cauda. A Figura 5.2 foi adicionada para facilitar a comparação dos resultados.

**Tabela 5.3: Dados de CMC para o  $nc$ -alquilsulfato de sódio (concentração em  $10^{-2}mol/L$ ) calculados com o utilizando diferenças finitas e o método de Newton-Raphson para a Equação de Poisson-Boltzmann**

T(K)	$nc = 8$		$nc = 10$		$nc = 12$		$nc = 14$	
	CMC	desvio	CMC	desvio	CMC	desvio	CMC	desvio
278	14,792	-0,08%	3,213	11,97%	0,750	16,45%		
288	14,157	-3,49%	3,153	6,99%	0,735	12,81%		
298	13,845	-6,34%	3,127	5,24%	0,804	1,43%	0,172	16,10%
308	13,849	-3,58%	3,283	1,41%	0,830	0,95%	0,201	6,07%
323	14,288	-0,55%	3,478	2,04%	0,933	-1,63%	0,242	0,41%

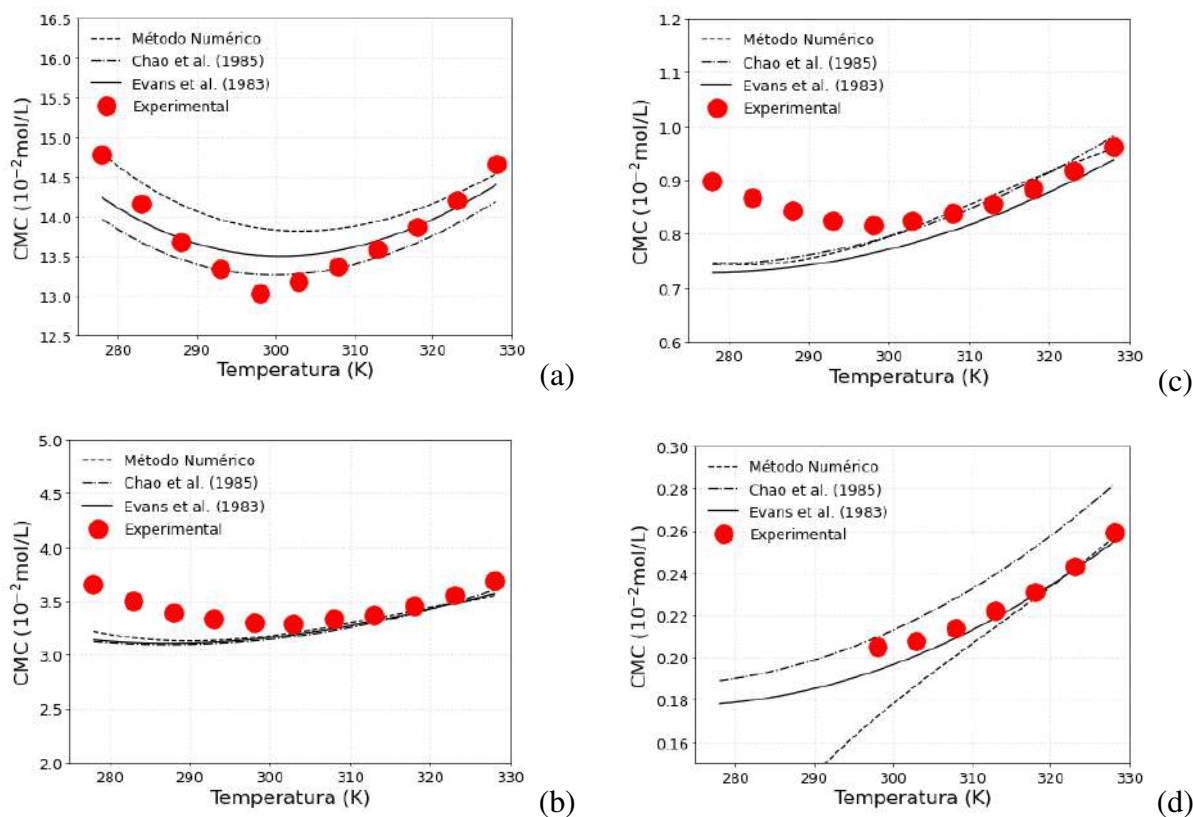
Fonte: elaboração própria

**Tabela 5.4: Dados de CMC (concentração em  $10^{-2}mol/L$ ) para o  $nc$ -alquilsulfato de sódio calculados utilizando o método do trapézio com o valor calculado para  $y_0$**

T(K)	$nc = 8$		$nc = 10$		$nc = 12$		$nc = 14$	
	CMC	desvio	CMC	desvio	CMC	desvio	CMC	desvio
278	13,976	-5,44%	3,122	-14,48%	0,742	-17,37%		
283	13,662	-3,51%	3,100	-11,42%	0,748	-13,64%		
288	13,457	-1,63%	3,087	-8,93%	0,755	-10,38%		
293	13,315	-0,11%	3,104	-6,78%	0,769	-6,78%		
298	13,269	1,91%	3,127	-5,25%	0,786	-3,63%	0,210	2,25%
303	13,276	0,73%	3,170	-3,63%	0,807	-2,04%	0,218	4,85%
308	13,372	0,01%	3,226	-3,12%	0,834	-0,48%	0,228	6,39%
313	13,473	-0,86%	3,303	-1,99%	0,865	0,99%	0,240	8,02%
318	13,659	-1,45%	3,381	-1,99%	0,899	1,55%	0,252	8,98%
323	13,887	-2,27%	3,481	-1,95%	0,937	2,04%	0,266	9,63%
328	14,201	-3,13%	3,602	-2,38%	0,981	2,08%	0,282	8,88%

Fonte: elaboração própria

**Figura 5.2: CMC vs T(K) para alquilsulfato de sódio - métodos calculados com  $nc = 8$  (a),  $nc = 10$ , (b)  $nc = 12$  (c) e  $nc = 14$  (d)**



Fonte: elaboração própria.

Na Figura 5.2 e nas Tabelas 5.1 ,5.3 e 5.4 são vistas as modificações realizadas no cálculo da contribuição iônica para energia livre de micelização não surtiram muita diferença, mostrando inclusive um desvio maior em alguns casos no modelo calculado com diferenças finitas. Um ponto importante a ser mencionado é que, apesar de ter sido feito um teste de convergência para o método de diferenças finitas, o valor de  $N$  utilizado não foi o encontrado para completa convergência. Esta decisão foi tomada pois com os parâmetros atuais, cada ponto de CMC calculado pelas diferenças finitas leva entre 9 e 11 horas para ser calculado. Esta pode ser uma fonte para os maiores desvios com esta solução, em relação à aproximada em algumas condições. Porém, neste caso, aumentar  $N$  implica num aumento também do tempo computacional, tornando o cálculo inviável. Uma alternativa seria alterar os parâmetros do método do Enxame de Partículas, a fim de poder aumentar a discretização do método de diferenças finitas sem alterar tanto o tempo Computacional.

Foi testado também o cálculo do CMC a partir da resolução da integral, encontrada na Equação (3.35) a partir do  $y_0$  da Equação (3.33). Este cálculo teve o objetivo de verificar se

a aproximação da integral encontrada no modelo original poderia estar gerando um desvio do valor experimental. Os valores encontrados nesta resolução não apresentaram mudanças consideráveis em relação ao modelo original, desta forma é possível ver que o resultado encontrado por Chao et al., (1985) para a aproximação analítica é razoável em relação aos resultados de Evans et al., (1983).

Assim como nos resultados do modelo original, a diminuição da temperatura e o aumento de  $nc$  acarretam no aumento no desvio relativo. Estes resultados indicam que há um erro associado aos termos dependentes do tamanho da cauda  $nc$  do surfactante. O principal termo que leva em conta  $nc$  é o termo de transferência de cauda  $\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{transf}$ . Para avaliar este efeito, consideramos a proposta de mudança de Khoshnood, Lukanov e Firoozabadi (2016) no termo de transferência da cauda.

### 5.3 Contribuição do termo de Transferência da Cauda

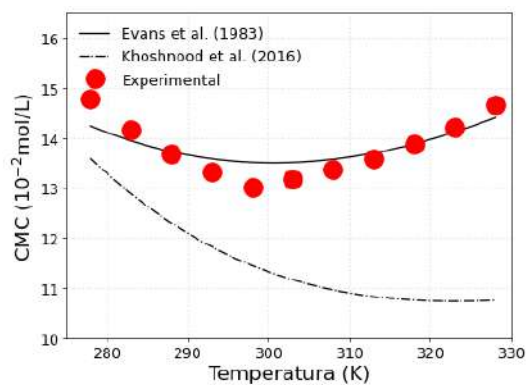
A modificação no termo de transferência da cauda do surfactante proposta por Khoshnood, Lukanov e Firoozabadi (2016), aplicada à solução aproximada, aumenta os desvios em relação aos dados experimentais (Tabela 5.5 e Figura 5.3). É importante ressaltar que outras modificações no modelo foram realizadas por Khoshnood, Lukanov e Firoozabadi (2016), no entanto, não foram replicadas neste trabalho, podendo explicar a diferença entre os resultados. Apesar disso, pode ser observado como o modelo é sensível às modificações neste termo, sendo um bom ponto de partida para futuras alterações.

**Tabela 5.5: Dados de CMC (concentração em  $10^{-2}mol/L$ ) para o  $nc$ -alquilsulfato de sódio calculados modificando o termo da deformação da cauda no Modelo Original**

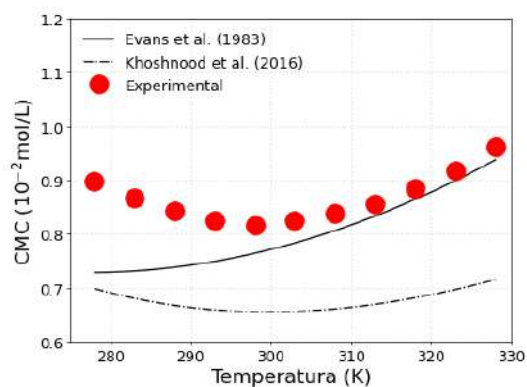
T(K)	$nc = 8$		$nc = 10$		$nc = 12$		$nc = 14$	
	CMC	desvio	CMC	desvio	CMC	desvio	CMC	desvio
278	13,605	-7,95%	3,104	-14,96%	0,698	-22,27%		
283	12,872	-9,10%	2,990	-14,57%	0,680	-21,48%		
288	12,287	-10,18%	2,898	-14,51%	0,667	-20,88%		
293	11,832	-11,24%	2,825	-15,17%	0,658	-20,24%		
298	11,460	-11,98%	2,787	-15,55%	0,656	-19,61%	0,168	-18,05%
303	11,157	-15,35%	2,764	-15,99%	0,656	-20,39%	0,170	-18,27%
308	10,953	-18,08%	2,734	-17,90%	0,659	-21,36%	0,174	-18,69%
313	10,842	-20,22%	2,735	-18,84%	0,669	-21,85%	0,178	-19,82%
318	10,742	-22,50%	2,769	-19,74%	0,681	-23,05%	0,183	-20,78%
323	10,728	-24,50%	2,792	-21,35%	0,697	-24,07%	0,190	-21,81%
328	10,757	-26,62%	2,827	-23,39%	0,714	-25,70%	0,197	-23,94%

Fonte: elaboração própria

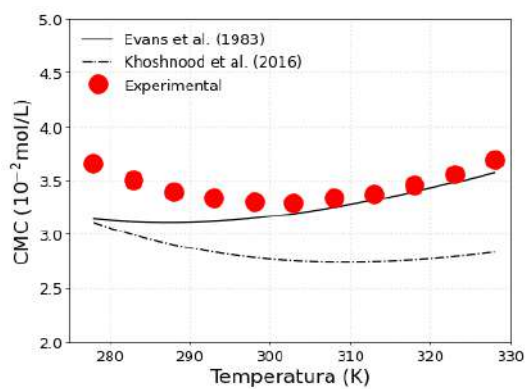
**Figura 5.3: CMC vs T(K) para alquilsulfato de sódio - modificação no termo da cauda calculada com  $nc = 8$  (a),  $nc = 10$ , (b)  $nc = 12$  (c) e  $nc = 14$  (d)**



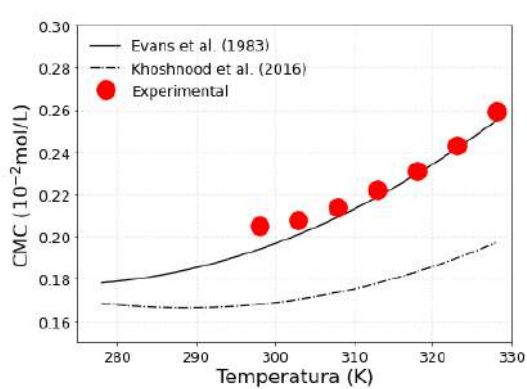
(a)



(c)



(b)



(d)

Fonte: elaboração própria.

## 6 CONCLUSÕES

A solução aproximada para a equação de Poisson-Boltzmann é amplamente utilizada para o cálculo da contribuição do termo relacionado com as interações iônicas para a energia livre de micelização. O modelo consegue se adequar muito bem aos dados experimentais em temperatura ambiente, visto a alta variação dos dados experimentais encontrados na literatura. Porém, os resultados calculados para a Concentração Micelar Crítica (CMC) de surfactantes com cadeia longas e temperaturas baixas apresentam desvios consideráveis dos dados experimentais.

Na tentativa de diminuir estes desvios, foi considerada uma proposta de solução numérica por diferenças finitas para a equação de Poisson-Boltzmann em coordenadas esféricas, considerando um sistema unidimensional na direção radial. A dedução matemática desta solução e também da solução aproximada foi realizada e demonstrada para fins de maior entendimento das considerações envolvidas em ambas as soluções.

A partir dos resultados deste trabalho, ficou evidente que o uso do método numérico também garante bons resultados para a predição da CMC em valores de temperatura ambiente, no entanto esta modificação no modelo termodinâmico não apresentou ganhos significativos em relação a abordagem analítica. Embora seja possível considerar a diminuição destes desvios por uma discretização mais precisa da equação de Poisson-Boltzmann, isso resultaria em um aumento substancial no tempo de cálculo, tornando essa abordagem inviável na modelagem atual. Uma proposta para trabalhos futuros seria a substituição do método de solução da equação diferencial, uma vez que o método de diferenças finitas envolve um elevado tempo computacional. Também fica de sugestão a utilização de um número menor de iterações no método do Enxame de partículas a fim de aumentar a discretização do método de diferenças finitas sem aumento do tempo computacional para verificar se os resultados serão mais precisos.

Como outras sugestões para trabalhos futuros, seria relevante investigar a influência do contra-íon na estabilidade das micelas, considerando termos de entropia relacionados aos contra-íons na solução. Além disso, é importante analisar outros componentes da energia livre de Gibbs que possam contribuir mais para as discrepâncias em relação aos resultados experimentais, especialmente em temperaturas baixas e caudas alquílicas longas. Uma hipótese a ser explorada é a modificação dos termos que levam em conta o tamanho da cauda, sugerindo a necessidade de propostas de alterações nos termos relacionados a este tamanho de cauda, como solubilidade e a conformação no interior da micela. A influência da solubilidade nos resultados de CMC ficou evidente no teste final apresentado neste trabalho, envolvendo a contribuição da transferência

de caudas para a energia livre de micelização.

De uma forma geral, a modelagem de termodinâmica molecular é uma ferramenta útil para a predição de propriedades de sistemas com surfactantes, as quais estão relacionadas com a estabilidade das emulsões formadas com estes surfactantes. Algumas melhoras podem ainda ser propostas, visando sua aplicação em uma faixa maior de condições, como temperatura, e também para surfactantes com estruturas mais complexas. Contudo, o modelo em questão tem características interessantes pois permite o cálculo totalmente preditivo de propriedades de microemulsões, desde que se conheçam as características intrínsecas dos compostos que as compõe.

## 7 REFERÊNCIAS

### Referências

- Barbosa, GD et al. (2021). “Molecular Thermodynamics for Aggregation of Surfactants with Alkylbenzene or Branched Alkane Tails: An Experimental-Modeling Approach”. Em: *Fluid Phase Equilibria* 532, p. 112918.
- Belsito, Donald V et al. (2017). *Safety Assessment of Alkyl Sulfates as Used in Cosmetics*.
- Bielawska, Magdalena et al. (2013). “Determination of CTAB CMC in mixed water+ short-chain alcohol solvent by surface tension, conductivity, density and viscosity measurements”. Em: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 424, pp. 81–88.
- Burguera, José Luis e Marcela Burguera (2012). “Analytical applications of emulsions and microemulsions”. Em: *Talanta* 96, pp. 11–20.
- Bush, John WM e David L Hu (2006). “Walking on water: biolocomotion at the interface”. Em: *Annu. Rev. Fluid Mech.* 38, pp. 339–369.
- Butt, Hans-Jürgen, Karlheinz Graf e Michael Kappl (2023). *Physics and chemistry of interfaces*. John Wiley & Sons.
- Chao, Yong Sheng, Eric Y Sheu e Sowhsin Chen (1985). “Experimental test of a theory of dressed micelles: the case of monovalent counterion”. Em: *The Journal of Physical Chemistry* 89.22, pp. 4862–4866.
- De Gennes, PG e Ch Taupin (1982). “Microemulsions and the flexibility of oil/water interfaces”. Em: *The Journal of physical chemistry* 86.13, pp. 2294–2304.
- Evans, D Fennell e BW Ninham (1983). “Ion binding and the hydrophobic effect”. Em: *The Journal of Physical Chemistry* 87.24, pp. 5025–5032.
- Faires, J Douglas e Richard L Burden (2003). *Numerical methods*. Thomson.
- Gao, Peng et al. (2014). “The efficient separation of surfactant-stabilized oil–water emulsions with a flexible and superhydrophilic graphene–TiO<sub>2</sub> composite membrane”. Em: *Journal of Materials Chemistry A* 2.34, pp. 14082–14088.
- Husmann, Samantha e Elisa S Orth (2015). “Ensino da tensão superficial na graduação através de experimentos fáceis que não requerem Infraestrutura laboratorial”. Em: *Revista Virtual de Química* 7.3, pp. 823–834.

- Israelachvili, Jacob N, D John Mitchell e Barry W Ninham (1976). “Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers”. Em: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* 72, pp. 1525–1568.
- Jobe, Alan H (1993). “Pulmonary surfactant therapy”. Em: *New England Journal of Medicine* 328.12, pp. 861–868.
- Khoshnood, Atefeh, Boris Lukanov e Abbas Firoozabadi (2016). “Temperature effect on micelle formation: Molecular thermodynamic model revisited”. Em: *Langmuir* 32.9, pp. 2175–2183.
- Kronberg, Bengt, Miguel Castas e Rebecca Silvestroni (1994). “Understanding the hydrophobic effect”. Em: *Journal of dispersion science and technology* 15.3, pp. 333–351.
- Kwon, Woo-Taeg et al. (2010). “Investigation of water separation from water-in-oil emulsion using electric field”. Em: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16.5, pp. 684–687.
- Liao, Yuyao et al. (2021). “Saponin surfactants used in drug delivery systems: A new application for natural medicine components”. Em: *International journal of pharmaceutics* 603, p. 120709.
- Lukanov, Boris e Abbas Firoozabadi (2014). “Specific ion effects on the self-assembly of ionic surfactants: a molecular thermodynamic theory of micellization with dispersion forces”. Em: *Langmuir* 30.22, pp. 6373–6383.
- Massarweh, Osama e Ahmad S Abushaikha (2020). “The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances”. Em: *Energy Reports* 6, pp. 3150–3178.
- Matrix inversion in Fortran Wiki* (2023). URL: <https://fortranwiki.org/fortran/show/Matrix+inversion> (acedido em 03/10/2023).
- McNaught, Alan D, Andrew Wilkinson et al. (1997). *Compendium of chemical terminology*. Vol. 1669. Blackwell Science Oxford.
- Moroi, Yoshikiyo et al. (1975). “An interrelationship between heat of micelle formation and critical micelle concentration”. Em: *Journal of Colloid and Interface Science* 50.2, pp. 254–264.
- Myers, Drew (2006). *Surfactant science and technology*. 3<sup>a</sup> ed. John Wiley & Sons.
- Nagarajan, R (1985). “Molecular theory for mixed micelles”. Em: *Langmuir* 1.3, pp. 331–341.
- Nagarajan, R. e E. Ruckenstein (dez. de 1991). “Theory of surfactant self-assembly: a predictive molecular thermodynamic approach”. en. Em: *Langmuir* 7.12, pp. 2934–2969. ISSN: 0743-

- 7463, 1520-5827. DOI: 10.1021/1a00060a012. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/1a00060a012> (acedido em 17/08/2023).
- Noronha, FB et al. (1993). “Um Pacote Computacional para Estimação de Parâmetros e Projeto de Experimentos”. Em: *Relatório Técnico-COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro*.
- Os, Nico M. van (nov. de 1997). *Nonionic Surfactants: Organic Chemistry*. en. Google-Books-ID: YoZ6CjYNLoQC. CRC Press. ISBN: 9780824799977.
- Palmer, Matthew e Hazel Hatley (2018). “The role of surfactants in wastewater treatment: Impact, removal and future techniques: A critical review”. Em: *Water research* 147, pp. 60–72.
- Rustandi, Richard R, Michael W Washabaugh e Yang Wang (2008). “Applications of CE SDS gel in development of biopharmaceutical antibody-based products”. Em: *Electrophoresis* 29.17, pp. 3612–3620.
- Sakmeche, N et al. (1997). “Application of sodium dodecylsulfate (SDS) micellar solution as an organized medium for electropolymerization of thiophene derivatives in water”. Em: *Synthetic Metals* 84.1-3, pp. 191–192.
- Salager, Jean-Louis (2002). “Surfactants types and uses”. Em: *FIRP booklet* 300.
- Santos, MS, FW Tavares e EC Biscaia Jr (2016). “Molecular thermodynamics of micellization: micelle size distributions and geometry transitions”. Em: *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 33, pp. 515–523.
- Schwaab, Marcio et al. (2008). “Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization”. Em: *Chemical Engineering Science* 63.6, pp. 1542–1552.
- Strikwerda, John C (2004). *Finite difference schemes and partial differential equations*. SIAM.
- Tanford, Charles (1974). “Thermodynamics of micelle formation: prediction of micelle size and size distribution”. Em: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 71.5, pp. 1811–1815.
- Vasquez, VR, BC Williams e OA Graeve (2011). “Stability and comparative analysis of AOT / water / isooctane reverse micelle system using dynamic light scattering and molecular dynamics”. Em: *The Journal of Physical Chemistry B* 115.12, pp. 2979–2987.
- Zueva, Olga S, Vladimir S Rukhlov e Yuriy F Zuev (2022). “Morphology of Ionic Micelles as Studied by Numerical Solution of the Poisson Equation”. Em: *ACS omega* 7.7, pp. 6174–6183.

## ANEXO A - Código em FORTRAN usado na resolução numérica de Poisson Boltzmann e cálculo da contribuição iônica

```
Function boltzmann_integration(  
    eps0,  
    eps,  
    Rs,  
    adel,  
    kap,  
    k,  
    T,  
    s_  
    N  
) result(G_ionic)  
Real(8), parameter :: ec = 1.6021766d-19  
integer :: N  
Real(8), dimension(N) :: y, s  
Real(8), dimension(N-1) :: integral  
Real :: G_ionic  
Real(8) :: sig_, s_, h , Rs , adel  
Real(8) :: eps0 , eps , kap , k , T  
Real(8), PARAMETER:: pi = acos(-1.0d0)  
integer :: i  
real(8) :: start_time_fine, end_time_fine,  
real(8) :: elapsed_time_fine, endTime, initTime  
    initTime = time()  
    call cpu_time(start_time_fine)  
    h = s_/(N-1)  
    ! calculando o sigma e a funcao para cada ponto  
do i=2, N  
    s(i) = s_/(N-1)*(i-1)
```

```

        y(i) = newton_ionic(s(i),kap,Rs, k, T, 1,150,7.0d0)
    enddo
s(1) = 0
y(1) = 0
integral = (y(1:N-1)+y(2:N))*h/2.0d0
G_ionic = sum(integral)/s_
! error = sum(deltaY)**(0.5d0)/sum(y)**(0.5d0)
endTime = time()
! Record the ending time using cpu_time for finer precis
call cpu_time(end_time_fine)
! Calculate the fine-grained elapsed time in seconds
elapsed_time_fine = end_time_fine - start_time_fine
End Function boltzmann_integration

```

```

Function Residual_ionic(y,x,N,dydx,dydxN,h) result(F)
integer :: N
Real(8) :: dydx, h, dydxN
Real(8), dimension(N) :: x, y
Real, dimension(N-1) :: F
integer :: i

```

```

F(1) = y(2)-y(1) - dydx*h
do i=2, N-1
    F(i) = (y(i+1) - 2*y(i) + y(i-1)) / h**2 + &
    2*(y(i+1) - &
    y(i)) / (x(i) * h) - sinh(y(i))!foward
enddo

```

```
End Function
```

```

Function Jacobian_ionic(y,h,x, N, J, first) result(Jresult)
integer :: N
Real(8) :: dydx, h, dydxN, diagonal_element, before, after

```

```

Real(8), dimension(N) :: x, y
Real(8), dimension(N-1,N-1) :: J, Jresult
integer :: first
integer :: i
    Jresult = J
    if (first == 1) then
        Jresult(1,1) = -1/h
        Jresult(1,2) = 1/h
    endif
    before = 1/h**2!foward
    do i=2, N-1
        diagonal_element = -2/h**2 - 2/(x(i)*h) - &
            cosh(y(i))!foward
        Jresult(i,i) = diagonal_element
        if (first == 1) then
            Jresult(i,i-1) = before
            if (i < N-1) then
                after = 1/h**2+2/(x(i)*h)!foward
                Jresult(i,i+1) = after
            endif
        endif
    enddo
End Function

```

```

Function newton_ionic(
    S,
    kap,
    Rs,
    k,
    T,
    dot,
    N,

```

```

    InftyMult
) result(y_final)
integer, parameter :: max_iter = 1000
Real(8), parameter :: ec = 1.6021766d-19
Real(8), dimension(N) :: x
Real(8), dimension(N-1) :: F, F_1, deltaY
Real(8), dimension(N-1,N-1) :: J, J_1, J_inv
Real(8) , dimension(N) :: y_1, y
Real(8) :: delta1, delta2, dydx_0, dydx_N, h, y_final, aux
Real(8) :: S, kap, Rs, infty,K, T, toler
Real(8) :: Phi0, InftyMult
integer :: i, dot, N
real(8) :: start_time_fine, end_time_fine,
real(8) :: elapsed_time_fine, endTime, initTime
    initTime = time()
    ! Get the clock rate
    ! Record the starting time using cpu_time for
    !finer precision
    call cpu_time(start_time_fine)
    !condicoes de contorno
    dydx_0 = -S
    x(1) = Rs*kap
    infty = InftyMult*x(1) !infinito
    h = (infty-x(1))/(N-1)
    J_1(:, :) = 0
    J(:, :) = 0
    ! chutes iniciais
    aux = ((1+2/(kap*Rs))**2+(S/2)**2)**(0.5d0)-2/(kap*Rs)

    y_1(1) = 2*log(aux+sqrt(aux*aux-1.0))

    do i=2, N

```

```

        y_1(i) = y_1(1) - (i-1)*y_1(1)/(N-1)
        x(i) = x(1) + h*(i-1)
Enddo
y_1(N) = 0
do i=1, max_iter

    F = Residual_ionic(y_1,x,N,dydx_0,0.d0,h)
    J = Jacobian_ionic(y_1,h,x, N, J, 1)

    J_inv = inv(J)
    deltaY = -1*matmul(J_inv,F)
    y(1:N-1) = y_1(1:N-1) + deltaY

    delta1 = maxval(abs(deltaY))
    if (delta1 < 0.00001d0*y(1)) then
        exit
    end if

    if (dot ==1) then
        ! reforcando os valores de contorno!
        y(1) = y(2) - h*dydx_0
    endif

    !atualizar valores
    y_1(:) = y(:)

enddo

y_final = y(1)
Phi0 = y(1)*k*T/ec
endTime = time()

! Record the ending time using cpu_time for
! finer precision
call cpu_time(end_time_fine)

```

```

! Calculate the fine-grained elapsed time in seconds
elapsed_time_fine = end_time_fine - start_time_fine
End Function newton_ionic

```

```

function inv(A) result(Ainv)
real(8), dimension(:, :), intent(in) :: A
real(8), dimension(size(A,1), size(A,2)) :: Ainv
! work array for LAPACK
real(8), dimension(size(A,1)) :: work
integer, dimension(size(A,1)) :: ipiv ! pivot indices
integer :: n, info

```

```

! External procedures defined in LAPACK

```

```

external DGETRF

```

```

external DGETRI

```

```

! Store A in Ainv to prevent it from being
! overwritten by LAPACK

```

```

Ainv = A

```

```

n = size(A,1)

```

```

! DGETRF computes an LU factorization of a
! general M-by-N matrix A
! using partial pivoting with row interchanges.

```

```

call DGETRF(n, n, Ainv, n, ipiv, info)

```

```

if (info /= 0) then

```

```

    stop 'Matrix is numerically singular!'

```

```

end if

```

```

! DGETRI computes the inverse of a

```

```
!matrix using the LU factorization
! computed by DGETRF.
call DGETRI(n, Ainv, n, ipiv, work, n, info)

if (info /= 0) then
    stop 'Matrix_inversion_failed!'
end if
end function inv
```