

# **TERMODINÂMICA DE MICELIZAÇÃO: DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHO E TRANSIÇÃO ENTRE GEOMETRIAS**

M. S. SANTOS<sup>1</sup>, F. W. TAVARES<sup>1,2</sup> e E. C. BISCAIA Jr<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa em Engenharia, Programa de Engenharia Química

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química  
E-mail para contato: mirella@peq.coppe.ufrj.br

**RESUMO** – Surfactantes são moléculas anfífilas, contendo uma parte lipofílica (cauda) e outra hidrofílica (cabeça). Esses são capazes de se organizar espontaneamente em solução, formando estruturas conhecidas como micelas. Mudanças na temperatura, pH e concentração de eletrólitos do meio, geram mudanças nas interações entre as micelas e também entre as moléculas que as compõem, alterando a estabilidade, a distribuição de tamanhos e o formato das micelas. Uma abordagem termodinâmica molecular foi utilizada para descrever/prever as condições de formação de micelas a partir de soluções de surfactantes por meio da minimização da energia de Gibbs, propondo uma metodologia para encontrar a distribuição de tamanhos e a forma (com base em esferocilindros) mais estável das micelas. A partir do processo de otimização, pela imposição de mínimo da energia de Gibbs do sistema, obtém-se a concentração micelar crítica, a distribuição de tamanhos das micelas formadas e sua geometria. A modelagem termodinâmica proposta apresenta boa concordância com dados experimentais referidos na literatura para diferentes tipos de surfactantes em diversas condições de temperatura.

## **1. INTRODUÇÃO**

Auto-organização é um termo amplo aplicado à formação espontânea e ordenação de algumas substâncias sob condições e proporções adequadas. Este processo é reversível e representa uma condição de equilíbrio termodinâmico do sistema, sendo relevante em inúmeros exemplos, na formação de cristais, sistemas coloidais, dupla camada lipídica, entre outros (Whitesides e Boncheva, 2002). Apesar dos avanços na compreensão experimental do processo de auto-organização, ainda há muitas lacunas na descrição teórica e computacional desses sistemas. Neste trabalho é apresentada uma abordagem na qual o mínimo da energia livre de Gibbs é obtido para surfactantes em meio aquoso considerando a distribuição de tamanhos das micelas formadas e a transição entre a geometria esférica e a esferocilíndrica. A abordagem tradicional considera que o estado mais estável é aquele em que os potenciais químicos de todas as espécies são iguais, condição necessária, mas não suficiente para caracterizar o equilíbrio termodinâmico. O estado mais estável, a T, P e N especificados, é obtido pela minimização da energia de Gibbs do sistema, obtendo-se a distribuição de tamanhos, o formato da micela e a concentração micelar crítica como informações saída.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

A abordagem termodinâmica da formação de micelas foi realizada inicialmente por Tanford (Tanford, 1974), o qual discute a adequação da análise do equilíbrio termodinâmico de Gibbs para a descrição da auto-organização de moléculas anfifílicas. Para isso, Tanford estima separadamente contribuições para esse fenômeno baseado na atração hidrofóbica e repulsão entre cabeças de surfactantes. Em seus trabalhos, o estado de maior estabilidade é equivalente aquele de igualdade de potenciais químicos de todas as espécies no meio.

O modelo molecular para o fenômeno de micelização vem de uma busca pelo cálculo sistematizado da magnitude e da dependência dos fatores físicos relacionados com o processo de micelização (Puvvada e Blankschtein, 1990). Essa abordagem busca ser completamente preditiva, não usando nenhum parâmetro ajustável. Muito pelo contrário, modela a micelização utilizando somente informações baseadas nas características moleculares do surfactante e das condições do meio, como temperatura, concentração de surfactante e força iônica (Goldsipe e Blankschtein, 2007). Nagarajan e coautores contribuíram grandemente com o desenvolvimento da termodinâmica molecular para descrever a auto-organização de micelas. Nos modelos apresentados por estes (Nagarajan e Ruckenstein (1991), Nagarajan (2002), Nagarajan (1993)) foram analisadas micelas pequenas e monodispersas e a transição entre duas geometrias, esférica e esferocilíndrica. Entretanto, nestes trabalhos, apenas a condição necessária de equilíbrio é utilizada. A abordagem de Nagarajan foi melhorada por Moreira e Firoozabadi (2009) ao utilizar o mínimo da energia livre de Gibbs como condição de equilíbrio na termodinâmica molecular de auto-organização. Porém, Moreira e Firoozabadi utilizaram a abordagem do máximo termo, que considera apenas um único tamanho característico, e não uma distribuição de tamanhos das micelas. Além disso, foi considerada apenas a formação de micelas pequenas, esféricas ou globulares. Nos trabalhos subsequentes (Moreira e Firoozabadi, 2012; Moreira e Firoozabadi, 2010) mantiveram a consideração de micelas pequenas e apenas um tamanho característico. Assim, salvo melhor juízo, o presente trabalho é o único que utiliza a condição de mínimo da energia de Gibbs para descrever a auto-organização de surfactantes, considerando, simultaneamente, a distribuição de tamanhos e a forma das micelas.

## 3. MODELO MATEMÁTICO

O modelo para a energia de Gibbs utilizado é similar ao apresentado por Nagarajan e Ruckenstein (1991) e Moreira e Firoozabadi (2009). Dada uma especificação global,  $T$  (temperatura),  $P$  (pressão),  $N_{SA}$  (número total de moléculas de surfactante no sistema) e  $N_w$  (número de moléculas de água), a energia de Gibbs é calculada como a soma de duas contribuições: a energia livre de formação, e a energia livre de mistura.

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

Em que  $\mu_w^o$ ,  $\mu_{1A}^o$  e  $\mu_g^o$  são os potenciais químicos padrão da água, do surfactante livre e da micela formada por  $g$  surfactantes,  $N_g$  é o número de micelas de tamanho  $g$  no sistema,  $k$  é a constante de

Boltzmann e  $X_w$ ,  $X_{IA}$  e  $X_g$  são as frações molares de água, surfactante livre e micelas de tamanho  $g$ .

É possível reorganizar a expressão anterior ao separarmos os termos que somente dependem das variáveis fixas  $T$ ,  $P$ ,  $N_{SA}$  e  $N_w$  e dividindo a expressão resultante por  $kT$ :

$$\frac{G'}{kT} = \sum_{g=2}^{\infty} N_g g \frac{\Delta\mu_g^0}{kT} + N_w \ln X_w + N_{IA} \ln X_{IA} + \sum_{g=2}^{\infty} N_g \ln X_g \quad (2)$$

A Equação 2, a menos de uma constante, representa a expressão a ser minimizada para fornecer o estado mais estável do sistema. A energia livre de micelização ( $\Delta\mu_g^0/kT$ ) é definida como a soma de diferentes contribuições. As contribuições utilizadas são detalhadas nos trabalhos de Nagarajan e Ruckenstein (1991) e Moreira e Firoozabadi (2009).

## 4. METODOLOGIA

Para sistemas considerando a formação de micelas esféricas e globulares foi comparada a abordagem do máximo termo com uma abordagem nova, em que a distribuição de tamanhos que fornece um mínimo de energia livre do sistema. Foram utilizadas as relações geométricas para as geometrias esféricas e globulares, semelhantes as do trabalho de Nagarajan e Ruckenstein (1991). Para os casos com o método do máximo termo, as variáveis de otimização foram definidas como o número de micelas formadas,  $N_g$ , e o número de agregação,  $g$ . Para sistemas considerando a distribuição de tamanhos, uma função Gaussiana foi usada, e as variáveis de otimização foram o número total de micelas formadas,  $N_{g,tot}$ , a média de tamanho,  $\mu$ , e o desvio padrão da distribuição,  $\sigma$ .

Tabela 1 - Relações geométricas para micela esferocilíndrica

| Parte cilíndrica (raio $R_c$ , comprimento $L_c$ )                     | Parte esféricas (raio $R_s$ )   |
|--|---|
| $V_{g_{cil}} = \pi R_c^2 L_c = g_{cil} v_s$                            | $H = R_s \left[ 1 - \left\{ 1 - (R_c/R_s)^2 \right\}^{1/2} \right]$                                     |
| $A_{g_{cil}} = 2\pi R_c L_c = g_{cil} a_{cil}$                         | $V_{g_{esf}} = (8/3)\pi R_s^3 - (2/3)\pi H^2 (3R_s - H) = g_{esf} v_s$                                  |
| $A_{g_{cil}\delta} = 2\pi (R_c + \delta) L_c = g_{cil} a_{\delta,cil}$ | $A_{g_{esf}} = 8\pi R_s^2 - 4\pi R_s H = g_{esf} a_{esf}$   |
| $P = \frac{1}{2}$  | $A_{g_{esf}\delta} = 8\pi (R_s + \delta)^2 - 4\pi (R_s + \delta) (H + \delta) = g_{esf} a_{\delta,esf}$ |
|  | $P = V_{g_{esf}} / (A_{g_{esf}} \cdot R_s) = v_s / (a_{esf} \cdot R_s)$                                 |

### 4.1 Otimização da geometria

Um dos objetivos deste trabalho é obter a transição de geometria esférica para esferocilíndrica utilizando as mesmas variáveis de otimização. As relações geométricas para micelas esferocilíndricas são apresentadas na Tabela 1. Através da sua análise é possível observar que se o comprimento da parte cilíndrica ( $L_c$ ) for igual a zero, as relações geométricas se reduzem as das micelas esféricas. Para

casos em que a transição de geometria é considerada, o número de micelas formadas ( $N_g$ ), o número de surfactantes na parte cilíndrica da micela ( $g_{cil}$ ), o raio das extremidades esféricas ( $R_s$ ), e o comprimento da parte cilíndrica ( $L_c$ ), foram consideradas variáveis de otimização. Nesses casos, torna-se necessário determinar o número de surfactantes nas extremidades esféricas da micela, e isto é possível através da análise das relações geométricas para micelas esferocilíndrica:

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

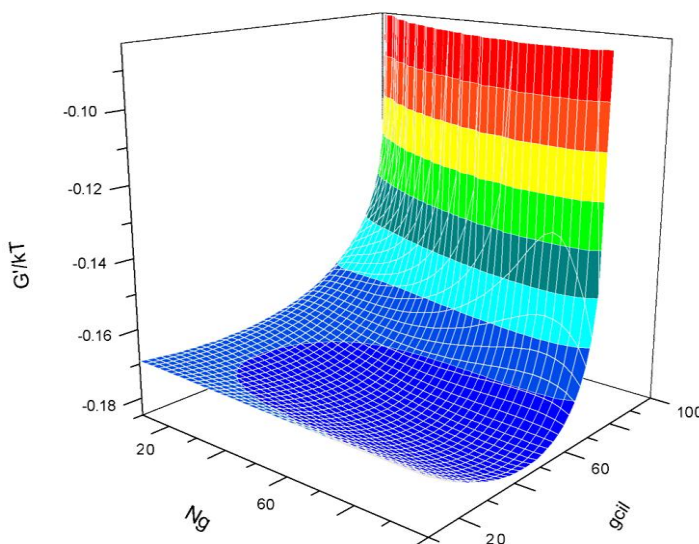


Figura 1 – Energia livre,  $G/kT$  como função do número de micelas de tamanho  $g$ ,  $N_g$ , e do número de surfactante na parte cilíndrica da micela  $g_{cil}$ . Os valores de comprimento da parte cilíndrica,  $L_c$ , e do raio das extremidades esféricas,  $R_s$ , foram fixados iguais a 2.894 nm e 1.232 nm respectivamente.

Para reduzir a região de busca na otimização, foram definidos limites para as variáveis de otimização. O raio  $R_s$  assumiu um máximo igual ao comprimento estendido da cauda do surfactante, para garantir que não haja espaços vazios dentro da micela. Além disso, este raio deve ser maior ou igual ao raio da parte cilíndrica  $R_c$ , para que a quantidade de surfactante presente nas extremidades esféricas da micela seja positiva. A Figura 1 apresenta a superfície da função energia livre, a ser minimizada, fixando-se valores para  $L_c$  e  $R_s$ . Observa-se que a função apresenta um comportamento suave com um mínimo global bem definido.

## 4.2 Concentração micelar crítica

Experimentalmente, a concentração micelar crítica (CMC) é definida como a concentração em que uma mudança brusca de alguma propriedade do sistema é observada. Para obter a CMC no modelo proposto, foram realizadas diferentes simulações de um sistema contendo uma quantidade fixa de água e uma quantidade crescente de surfactante adicionado. Isso permite relacionar graficamente a

quantidade total de surfactante adicionado ( $N_{SA}$ ), com a quantidade de surfactante livre no sistema, ( $N_{IA}$ ), conforme apresentado na Figura 2, a CMC fica definida como a concentração de surfactante adicionado que se encontra na inflexão da curva obtida. Para determinar este valor, utiliza-se uma função de regularização que relaciona  $N_{IA}$  como função de  $N_{SA}$ , conforme Equação 4.

$$N_{IA}(N_{SA}) = a \cdot N_{SA} + b - c \cdot (N_{SA} - N_{SA}^*) \cdot \left[ 1 + \frac{(N_{SA} - N_{SA}^*)}{\sqrt{(N_{SA} - N_{SA}^*)^2 + \xi^2}} \right] \quad (4)$$

em que  $N_{SA}^*$ , determinado por regressão não linear, corresponde à concentração micelar crítica (CMC) do surfactante nas condições de T e P e  $\xi$  é o parâmetro de regularização, o qual deve assumir valores entre 0 e 1.

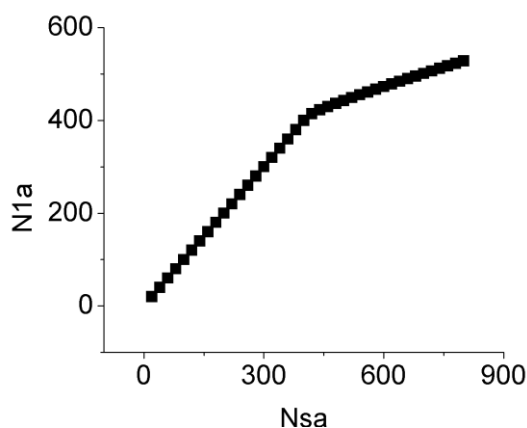


Figura 2 - Determinação da CMC. Cada ponto representa um processo de otimização de energia de Gibbs e, assim, encontra-se  $N_{IA}$  para cada  $N_{SA}$  especificado (em que foram fixadas as variáveis  $T$ ,  $P$  e  $N_w$ ). A CMC é encontrada por meio de estimação não linear usando a função de regularização Equação 4.

Todas as otimizações foram realizadas utilizando o método não-determinístico do Enxame de Partículas (PSO) acoplado ao método determinístico de Programação Sequencial Quadrática (SQP). Detalhes sobre os procedimentos e algoritmos de otimização podem ser encontrados em Kennedy e Eberhart (1995) e Bird *et al.* (2000).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 3 apresenta a variação da CMC para diferentes surfactantes em função do comprimento de sua cauda. Para estas análises, foram consideradas geometrias esféricas e globulares. O desempenho do método do máximo termo e da nova metodologia foram comparados usando uma distribuição de tamanhos Gaussiana. É possível observar que tanto a metodologia do máximo termo quanto a proposta neste trabalho apresentam desempenho semelhante para descrição da CMC para

todos os surfactantes. Isso pode ser explicado pelo fato de que em concentrações mais baixas, os agregados formados tendem a apresentar distribuições de tamanho mais estreitas. Mostra-se aqui que, pelo menos para os casos considerados, a aproximação de máximo termo não afetaria o desempenho do modelo. A Figura 4 apresenta a distribuição de tamanho obtida para diferentes surfactantes a diferentes concentrações. Pode-se observar que os surfactantes tetradecil brometo de trimetil amônio e hexadecil brometo de trimetil amônio apresentam distribuições de tamanho bastante estreitas, mesmo a concentrações mais elevadas. No entanto, o surfactante dodecil sulfato de sódio apresenta uma distribuição de tamanho mais ampla para concentrações duas vezes maior que a CMC.

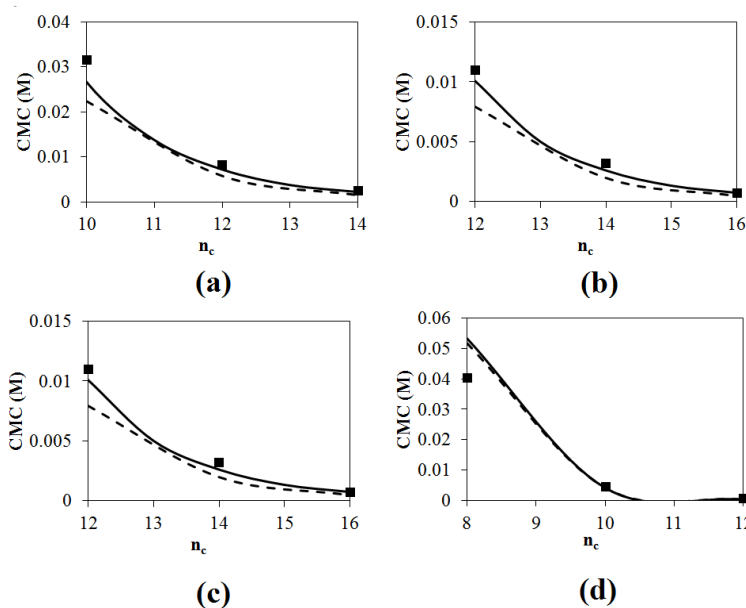


Figura 3 - Concentração micelar crítica (CMC) utilizando o método do máximo termo (linha contínua), e a metodologia com distribuição de tamanhos (linha tracejada), sendo os quadrados os dados experimentais. (a)  $n_c$ -alquil sulfato de sódio, (b)  $n_c$ -alquil brometo de piridíneo, (c)  $n_c$ -alquil brometo de trimetil amônio, (d)  $n_c$ -alquil dimetil óxido de fosfina.

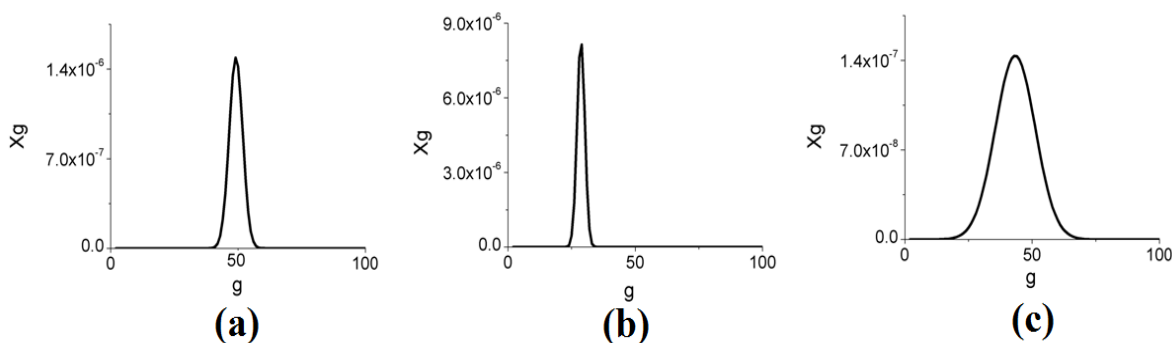


Figura 4 - Distribuições de tamanho de micelas, em que  $X_g$  é a fração molar de micelas contendo  $g$  surfactantes. (a) 49.0 mM de tetradecil brometo de trimetil amônio, (b) 81.7mM de hexadecil brometo de trimetil amônio, (c) 16.4 mM de dodecil sulfato de sódio.

Os resultados apresentados na Tabela 2 foram obtidos através do modelo proposto para micelas esferocilíndricas. O surfactante dodecil brometo de trimetil amônio ( $C_{12}TAB$ ) apresenta a formação de micelas esféricas, mesmo em concentrações mais elevadas. No entanto, o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) apresenta transição de esféricas para esferocilíndricas, em acordo com o comportamento observado experimentalmente (Victorov, Alexey I, Koroleva, 2014). Também é possível observar que para o surfactante tetradecil brometo de trimetil amônio, ( $C_{14}TAB$ ) e hexadecil brometo de trimetil amônio ( $C_{16}TAB$ ), ocorre a formação de micelas esferocilíndricas a partir de certa concentração de eletrólitos adicionados ao meio. No caso do surfactante não-iônico, decil dimetil óxido de fosfina ( $C_{10}PO$ ), o modelo prevê a formação de micelas esferocilíndricas mesmo sem a presença de eletrólitos no meio, porém em concentrações relativamente maiores que a CMC.

Tabela 2 - Transição de geometria esférica e esferocilíndrica

| Surfactante | Concentração surfactante (mM) | Concentração sais (M) | $N_g$ | Geometria  | $R_s$ (nm) | $g_{est}$ |
|-------------|-------------------------------|-----------------------|-------|--|------------|-----------|
| SDS         | 49.0                          | -                     | 31    | Esférica   | 1.54       | 65        |
|             | 81.7                          | -                     | 52    | Esférica   | 1.57       | 69        |
|             | 49.0                          | 0.6                   | 7     | Esferocilíndrica<br>$g_{cil} = 333, L_c = 17.27$ nm  | 1.67       | 92        |
|             | 81.7                          | 0.6                   | 3     | Esferocilíndrica<br>$g_{cil} = 1565, L_c = 81.56$ nm | 1.67       | 92        |
|             |                               |                       |       |  |            |           |
| $C_{12}TAB$ | 49.0                          | -                     | 49    | Esférica   | 1.23       | 34        |
|             | 81.7                          | -                     | 92    | Esférica   | 1.25       | 35        |
|             | 49.0                          | 0.6                   | 60    | Esférica   | 1.35       | 46        |
| $C_{14}TAB$ | 81.7                          | 2.0                   | 14    | Esférica   | 1.59       | 70        |
|             | 81.7                          | 4.0                   | 10    | Esferocilíndrica<br>$g_{cil} = 20, L_c = 1.56$ nm    | 1.62       | 79        |
|             |                               |                       |       |  |            |           |
| $C_{16}TAB$ | 16.4                          | 0.2                   | 12    | Esférica   | 1.76       | 82        |
|             | 81.7                          | 0.2                   | 64    | Esférica   | 1.74       | 95        |
|             | 16.4                          | 2.0                   | 6     | Esferocilíndrica<br>$g_{cil} = 69, L_c = 4.99$ nm    | 1.80       | 97        |
|             | 81.7                          | 2.0                   | 9     | Esferocilíndrica<br>$g_{cil} = 457, L_c = 33.79$ nm  | 1.80       | 98        |
|             |                               |                       |       |  |            |           |
| $C_{10}PO$  | 9.8                           | -                     | 6     | Esférica   | 1.34       | 57        |
|             | 16.4                          | -                     | 3     | Esferocilíndrica<br>$g_{cil} = 201, L_c = 17.56$ nm  | 1.34       | 62        |

## 7. CONCLUSÕES

Este trabalho propõe uma metodologia para considerar a distribuição de tamanho na abordagem do mínimo de energia livre em sistemas micelares, além da consideração da formação de agregados esferocilíndricos, redutíveis a esféricos. A consideração da distribuição de tamanho para o cálculo da concentração micelar crítica não mostrou grande impacto quando comparado à abordagem tradicional. O modelo proposto para a transição de geometria esférica para esferocilíndrica se mostrou adequado e de simples implementação. Assim, este trabalho abre caminho para uma descrição mais detalhada do fenômeno de micelização através da abordagem termodinâmica molecular considerando a busca do



mínimo de energia de Gibbs do sistema. A metodologia aqui apresentada pode ser estendida a descrições mais detalhadas, para sistemas em que as considerações de distribuição de tamanho sejam relevantes e micelas maiores sejam formadas.

## 7. REFERÊNCIAS

BYRD, R.H.; GILBERT, J. C.; NOCEDAL, J., A trust region method based on interior point techniques for nonlinear programming," *Math Program*, v. 89, n. 1, p. 149–185, 2000.

GOLDSIPE, A.; BLANKSCHTEIN, D., Molecular-thermodynamic theory of micellization of multicomponent surfactant mixtures: 1. Conventional (pH-Insensitive) surfactants. *Langmuir*, v. 23, n. 11, p. 5942–5952, 2007.

KENNEDY, J.; EBERHART, R., Particle swarm optimization, *Proceedings of IEEE International Conference on Neural Networks IV*. p. 1942–1948, 1995.

MOREIRA, L. A; FIROOZABADI, A., Thermodynamic modeling of the duality of linear 1-alcohols as cosurfactants and cosolvents in self-assembly of surfactant molecules. *Langmuir*, v. 25, n. 20, p. 12101–12113, 2009.

MOREIRA, L. A; FIROOZABADI, A., Molecular thermodynamic modeling of droplet-type microemulsions. *Langmuir*, v. 28, n. 3, p. 1738–1752, 2012.

MOREIRA, L. A; FIROOZABADI, A., Molecular thermodynamic modeling of specific ion effects on micellization of ionic surfactants. *Langmuir*, v. 26, n. 19, p. 15177–15191, 2010.

NAGARAJAN, R., Modelling solution entropy in the theory of micellization. *Colloids Surf. A*, v. 71, p. 39–64, 1993.

NAGARAJAN, R., Self-Assembly: The Neglected Role of the Surfactant Tail. *Langmuir*, v.18, n. 01, p. 31–38, 2002.

NAGARAJAN, R.; RUCKENSTEIN, E., Theory of surfactant self -assembly: a predictive molecular thermodynamic approach. *Langmuir*, v. 7, n. 3, p. 2934–2969, 1991.

PUVVADA, S.; BLANKSCHTEIN, D., Molecular-thermodynamic approach to predict micellization, phase behavior and phase separation of micellar solutions. I. Application to nonionic surfactants. *J. Chem. Phys.*, v. 92, n. 6, p. 3710–3724, 1990.

TANFORD, C., Thermodynamics of Micelle Formation: Prediction of Micelle Size and Size Distribution Chemistry. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, v. 71, n. 5, p. 1811–1815, 1974.

VICTOROV, A. I; KOROLEVA, S. V., Modeling of the effects of ion specificity on the onset and growth of ionic micelles in a solution of simple salts. *Langmuir*, v. 30, n. 12, p. 3387–3396, 2014.

WHITESIDES, G. M.; BONCHEVA, M., Beyond molecules: self-assembly of mesoscopic and macroscopic components, *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A*, v. 99, n. 8, p. 4769–4774, 2002.