



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS – UFMG

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS - ICEx

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ

Abordagem Teórica Multiescala da Catálise Micelar

Relatório de Atividades de Iniciação Científica

Orientador: Prof. Dr. Gabriel Heerdt

Aluno: Raylsson Jorge

Período: 01/08/2019 – 31/03/2020

Bolsista: ADRC

Belo Horizonte – MG

2020

Sumário

1. Resumo	3
2. Introdução	4
2.1 Surfactantes	6
3. Objetivos	8
4. Metodologia	9
4.1 Micelas de Interesse	9
4.2 Propriedades Moleculares dos Surfactantes	9
4.3 Parâmetros para a Dinâmica Molecular	10
4.4 Dinâmica Molecular das Micelas	10
4.5 Recursos Computacionais	10
5. Resultados e Discussões	12
5.1 Cálculos DFT	12
5.2 Dinâmica Molecular	16
6. Conclusões	21
7. Bibliografia	22

1. Resumo

A catálise micelar em meio aquoso é um ramo recente da Química, ela une toda a potencialidade das reações de acoplamento cruzado com a Química Verde. A realização de tais reações em meio aquoso ainda é pouco explorada, havendo enorme preferência pela utilização de solventes orgânicos, na sua maioria poluentes. Este projeto de iniciação científica teve como objetivo principal estudar os meios micelares utilizados para realização de reações de acoplamento cruzado. Foi possível entender melhor o comportamento das micelas em meio aquoso, podendo observar suas diferentes características de acordo com o surfactante avaliado. O trabalho utilizou de Modelagem Molecular Multiescala, sendo possível estudar três classes de surfactantes, iônicos e neutros, com sucesso. Nas próximas etapas serão estudadas suas propriedades como meio para realização das reações de acoplamento cruzado.

Palavras-chaves: Catálise, acoplamento cruzado, micelas, Química Verde, Modelagem Molecular.

2. Introdução

A indústria Química, nascida no início do século XVIII, tem utilizado os princípios básicos de química para facilitar a vida do homem. Atualmente, o setor químico brasileiro é o terceiro em importância na formação do PIB industrial (IBGE)¹, tendo um enorme impacto sobre nosso dia-a-dia. A manipulação química permite criar, por exemplo, novos medicamentos, substâncias que protegem as sementes no meio agrícola, compostos que mudam suas características a partir de certas condições específicas, entre outros. Contudo, a produção de tais compostos em grande escala, na maioria dos casos, acaba por deixar resíduos tóxicos para o meio ambiente e a população local.²

Nesse contexto, as reações de acoplamento-cruzado são fundamentais na formação de ligações C-C e consequente síntese de compostos de interesse. Seu impacto na maneira como as moléculas são sintetizadas foi reconhecido com o Prêmio Nobel de Química em 2010, para Heck, Suzuki e Negishi.³ Os produtos sintetizados são em sua maioria de característica apolar, sendo as reações feitas em solventes orgânicos de mesma característica. Os solventes orgânicos voláteis, principais contribuintes para a poluição ambiental, têm sido amplamente utilizados tanto em grande escala nas indústrias, como no meio acadêmico.

Sabe-se que a solubilidade de diferentes compostos está diretamente relacionada com a polaridade dos mesmos, sendo que, a maioria dos compostos orgânicos, de característica apolar, não se misturam com a água, uma substância polar. Porém, a natureza utiliza de diferentes estratégias para permitir a solubilização de tais compostos em meio aquoso, sendo a formação de micelas um exemplo. Micelas são aglomerados de moléculas anfífilas, ou seja, compostos que apresentam características hidrofílicas e hidrofóbicas na mesma cadeia. Tais aglomerados permitem a solubilização de compostos com diferentes polaridades, uma vez que criam regiões apolares no caso de soluções aquosas.⁴

O uso de surfactantes têm sido uma abordagem direta para obter emulsão para solubilizar substratos hidrofóbicos em água. Novos surfactantes são continuamente projetados e desenvolvidos para serem usados na engenharia de micelas, para que possam

competir com a catálise tradicional em solventes orgânicos. Quatro classes de surfactantes foram desenvolvidas nos últimos 50 anos: aniônica, catiônica, anfótero e não-iônica (Fig. 1). Todos os surfactantes possuem uma estrutura anfifílica, na qual a porção hidrofílica interage com moléculas de água, enquanto as partes lipofílicas agrupam-se no interior das micelas. Este interior hidrofóbico proporciona um ambiente condensado, podendo solubilizar reagentes e catalisadores nas reações orgânicas. Considerando o congestionamento local de reagentes dentro das micelas, não é surpreendente que fenômenos únicos como acelerações de taxa de reação tenham sido observados em certos casos.

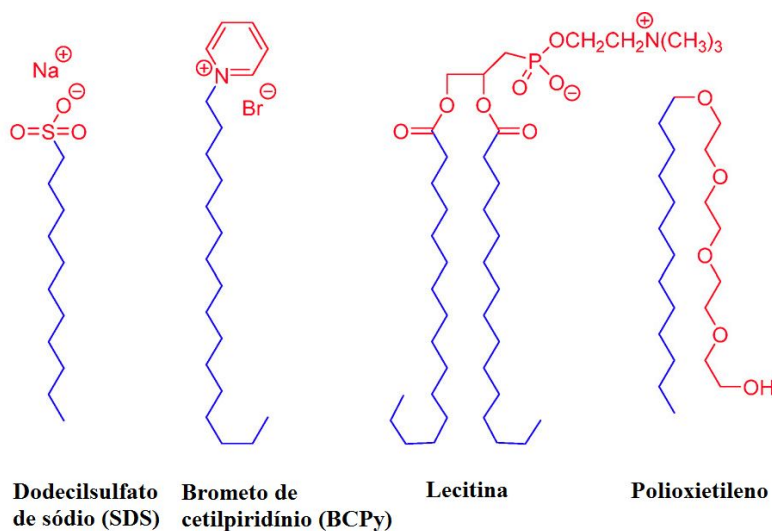


Figura 1: Exemplos das classes de surfactantes existentes. Da esquerda para direita temos os surfactantes: aniônico, catiônico, anfótero e não-iônico.⁵

Nesse sentido, este projeto de iniciação científica, teve por objetivo estudar diferentes micelas que vem sendo utilizadas na catálise micelar. Na Figura 2 temos um exemplo de catálise micelar sendo realizada com o surfactante CTAB.

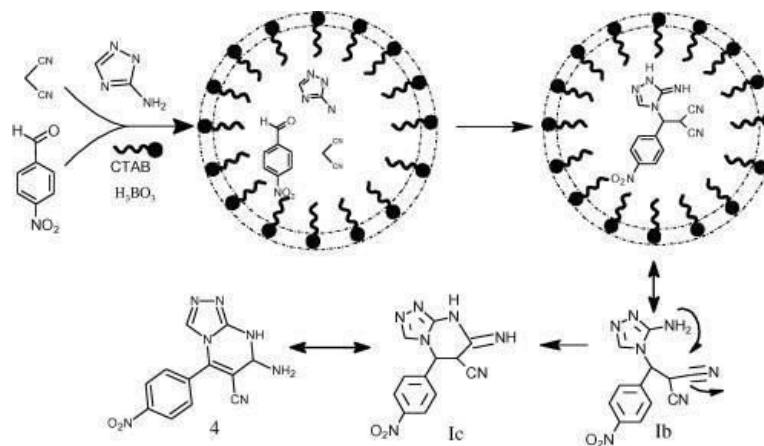


Figura 2: Exemplo de uma reação de catálise micelar realizada com o surfactante CTAB.⁶

2.1 Surfactantes

O *Sodium Dodecyl Sulfate* ($C_{12}H_{25}NaO_4S$ - SDS), um surfactante aniônico, tem sido empregado de forma extensiva para gerar micelas, inversas ou não, ao entrar em contato com o solvente. As micelas formadas por esses surfactantes possuem uma grande área de superfície para as reações orgânicas acontecerem. Sua cabeça formada por enxofre tem grande influência na sua interação com outras moléculas para ser usado como receptáculo para reações mediadas de transição metálicas e tem tido resultados significativos em reações de acoplamento.⁷

O surfactante *Cetyltrimethylammonium Chloride* ($C_{19}H_{42}ClN$ - CTAC) é um surfactante da família catiônica, devido a presença de um nitrogênio quaternário. Por ser catiônico o CTAC se destaca ao interagir com superfícies de cargas negativas. Essa propriedade permite ele ser usado em amaciantes e anticorrosivos. Infelizmente o surfactante é considerado tóxico em certas concentrações⁸, devendo ser usado com parcimônia em reações de acoplamento cruzado.

Por sua vez, o surfactante *Polyoxyethylene(20)cetyether* ($C_{56}H_{114}O_{21}$ - Brij) é da classe dos não-iônicos. Considerado com baixa toxidez⁹, pode ser utilizado com outras classes de surfactante devido a sua carga neutra. Além disso ele possui uma menor interação com o meio aquoso, devido à falta de um íon para conceder uma maior interação intermolecular com a água. Esse surfactante pode ser encontrado com a cadeia hidrofóbica

e hidrofílica em diferentes tamanhos. Para fins de simplificação desse estudo e também para ser comparado o efeito da cabeça, a variação do Brij utilizado possui uma cadeia hidrofóbica com 16 carbonos e cadeia hidrofílica com 20 carbonos.

3. Objetivos

As reações de acoplamento cruzado revolucionaram a Química Orgânica, possibilitando a síntese de novos compostos de interesse. A realização dessas reações em meio aquoso tem sido objeto de estudo da Química Verde, no intuito de eliminar a utilização de solventes orgânicos. Esse projeto de pesquisa tem por objetivo principal a utilização de modelagem multiescala para estudar essas reações em meio aquoso, relacionando os resultados obtidos nos cálculos com as propriedades macroscópicas de tais reações.

Com o objetivo de compreender e ter um maior controle sobre as reações de acoplamento cruzado em meio aquoso, alguns objetivos secundários foram alçados:

- Avaliar as propriedades dos surfactantes comumente utilizados nessa área a partir de cálculos no nível DFT;
- Obter e validar parâmetros necessários para as simulações de dinâmica molecular atomística;
- Simular as micelas em meio aquoso, analisando suas características e propriedades, especialmente as relevantes para catálise micelar.

4. Metodologia

4.1 Micelas de Interesse

Como exposto anteriormente, foram desenvolvidos quatro classes de surfactantes, dessa maneira o projeto pretendeu estudar inicialmente um exemplo de cada classe. Entretanto, ao estudar e avaliar alguns resultados para a Lecitina vários problemas surgiram, portanto resolvemos retirar a molécula do estudo nesse momento. Na Figura 2 apresentamos os surfactantes estudados.

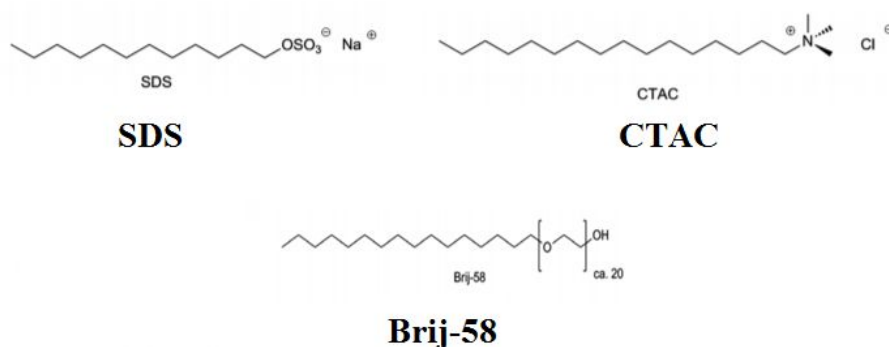


Figura 3: Surfactantes que serão estudados nesse projeto de pesquisa: SDS, CTAC e Brij.

4.2 Propriedades Moleculares dos Surfactantes

Propriedades moleculares que pudessem auxiliar na compreensão dos fenômenos estudados foram avaliadas nessa etapa. Distribuição de cargas, interações entre os surfactantes, barreiras rotacionais, etc., foram calculadas utilizando a Teoria do Funcional de Densidade. O funcional de troca-correlação M06¹⁰ com funções de base de Pople serão aplicadas para avaliar tais propriedades, incluindo efeitos de solvatação implícitos quando necessário. Os programas Gaussian 09¹¹ e Orca 4¹² serão utilizados em todos os cálculos no nível DFT.

4.3 Parâmetros para a Dinâmica Molecular

Devido ao sucesso obtido em aplicações envolvendo micelas usando-se o campo de força Gromos54a7, do tipo all-atom, ao longo deste trabalho tal campo de força foi

empregado.¹³ Os parâmetros iniciais do campo de força para todas as moléculas envolvidas nesse estudo foram produzidos utilizando-se a ferramenta ATB.¹⁴ A atribuição de cargas e as geometrias de equilíbrio são derivadas dos cálculos DFT realizados nas etapas anteriores.

4.4 Dinâmica Molecular das Micelas

Cada micela foi montada inicialmente no seu formato mais estável, esférica para o SDS e CTAC e cilíndrica para o BRIJ. O pacote computacional Packmol¹⁵⁻¹⁶ foi usado para montar as micelas e a caixa de simulação inicial. As simulações então foram rodadas com o pacote GROMACS 5¹⁷, com a temperatura e pressão de 300 K e 1 bar, respectivamente, sendo mantidas constantes pelo esquema de acoplamento de Berendsen.¹⁸ Para considerar um segmento infinito eficaz para as micelas, condições de contorno periódicas em todas as três dimensões foram aplicadas. O modelo SPC¹⁹ de representação explícita de água foi utilizado em todas as simulações. Um tempo de 2 fs em cada etapa foi aplicado para todas as simulações, que ocorreram por 100-500 ns. Todas as simulações foram realizadas em triplicata.

4.5 Recursos Computacionais

Recursos computacionais do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho de Minas Gerais (CENAPADMG) foram utilizados na primeira parte desse projeto. O ambiente computacional do CENAPADMG é caracterizado por um cluster de 53 nós computacionais distribuídos fisicamente em 4 racks, cada nó com 2 processadores quad-core e 16 Gigabytes de memória principal, agregando um total de 848 núcleos de processamento (cores) e aproximadamente 1.7 Terabytes de memória distribuída pela máquina. O potencial de desempenho teórico do cluster traduzem em 9 Teraflops (nove trilhões de operações elementares por segundo). Este equipamento é servido por uma rede de comunicação interna do tipo INFINIBAND que interliga todos os nós, e que é especialmente dedicada para cálculo paralelo, e por um storage com capacidade de armazenamento de 45 TB para dados e backup. O cluster CENAPAD apresenta como sistema operacional uma versão de Linux 64 bits específica para servidores. Os pacotes

computacionais que serão aplicados nos cálculos desse trabalho, Gaussian 09, Orca 3, NWChem 6 e Gromacs 5 estão disponíveis no mesmo.

Em um segundo momento o cluster Santos Dumont começou a ser utilizado e passou a ser o principal recurso para realizar as dinâmicas das moléculas. O supercomputador conta com a capacidade de realizar cerca de 5 Petaflop/s (cerca de 567 vezes a capacidade do CENAPADMG) .Essas operações de float-point aritméticos permitem que o computador realize cálculos com números bastante pequenos e grandes que um computador de dupla precisão (64 bits) não seria capaz de fazer. O supercomputador possui 1132 nós para distribuir o processamento em filas específicas e conta com cerca de 34.688 núcleos de CPU distribuído pelos nós. Além disso, os nós ficam interligado de forma paralela ao Lustre, um sistema dinâmico integrado a rede Infiniband para armazenar e transferir arquivos totalizando 1,7 PBytes de armazenamento com um suporte de 640 Tbytes para arquivos secundários.

5. Resultados e Discussões

Os estudos propostos neste trabalho envolvem diferentes níveis de teoria, objetivando ter as mais diversas propriedades dos sistemas de interesse. Os cálculos envolvendo a Mecânica Quântica, principalmente DFT, envolvem a descrição da parte eletrônica, o que nos permite visualizar características microscópicas no nível atômico e molecular. As simulações de Dinâmica Molecular clássica permitem a obtenção de informações micro e macroscópicas, uma vez que os modelos utilizados simulam um sistema mais próximo ao real. Interações entre as cadeias, conformações específicas das moléculas envolvidas, etc, são algumas das informações micro retiradas da MD, enquanto que propriedades macroscópicas, por exemplo viscosidade, são obtidas olhando-se para a solução como um todo. Dessa forma os resultados foram divididos em dois tópicos, Cálculos DFT e Dinâmica Molecular.

5.1 Cálculos DFT

Todas as moléculas envolvidas no trabalho foram inicialmente otimizadas, sem qualquer restrição, no nível M06 e B3LYP/6-31G(d). O modelo SMD²⁰ de solvente implícito foi utilizado para simular o efeito da água nos cálculos. Os modos vibracionais, calculados no mesmo nível de teoria, confirmaram que as geometrias otimizadas são mínimos sem frequências imaginárias. As Figuras 4-6 mostram as estruturas otimizadas.

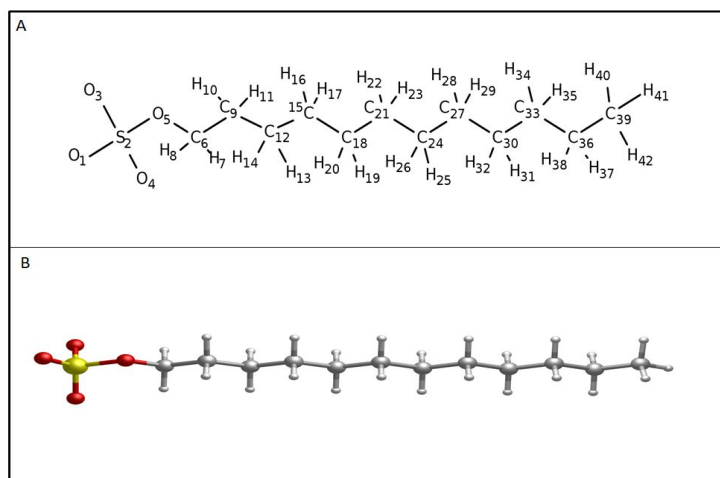


Figura 4: Surfactante aniônico dodecil-sulfato (SDS). Em A, legenda atômica usada para as cargas, B a geometria otimizada no nível DFT.

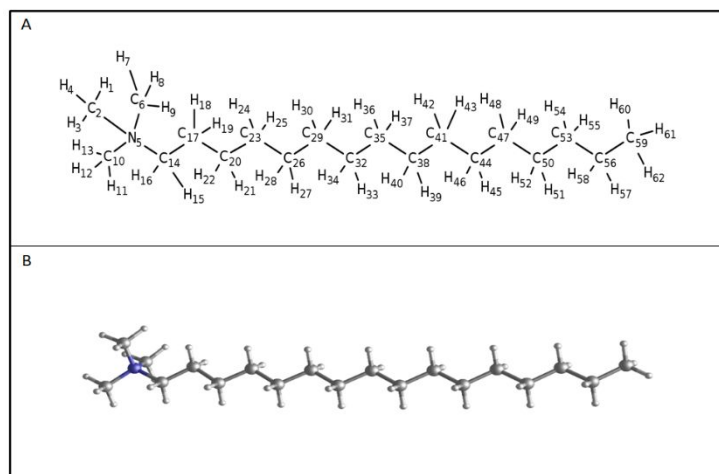


Figura 5: Surfactante catiônico cetil-trimetil-amônio (CTAC). Em A, legenda atômica usada para as cargas, B a geometria otimizada no nível DFT.

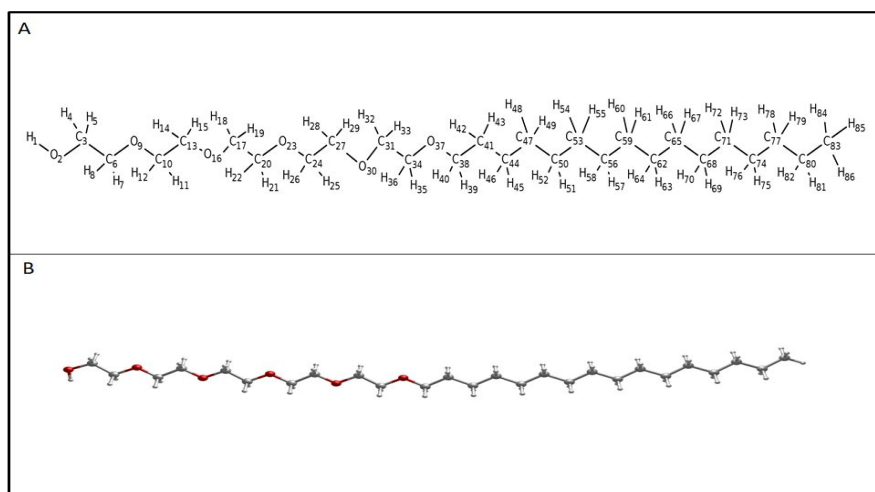


Figura 6: Surfactante não iônico polioxietileno-20-cetil-éter (Brij). Em A, legenda atômica usada para as cargas, B a geometria otimizada no nível DFT.

Como observado nas Figuras 4-6, as geometrias otimizadas para as estruturas isoladas são todas lineares. Várias conformações foram testadas, obtendo-se confôrmeros que possivelmente estejam presentes nas simulações. A pequena diferença de energia entre

conformações fechadas e a aberta sugerem uma transição facilitada por todas essas geometrias. Logicamente, existe uma grande influência da conformação nas cargas atômicas individuais, o que poderia interferir diretamente nos resultados das dinâmicas. Porém, estudos anteriores²¹ comprovaram que as estruturas abertas são as mais populadas nas micelas, o que indica que se utilize as cargas para essa conformação nas simulações.

As tabelas 1-3 apresentam as cargas atômicas individuais para cada um dos surfactantes avaliados.

Tabela 1: Cargas individuais atômicas, calculadas no nível de teoria MP2/6-31+G(2d,p) com o modelo de Merz-Singh-Kollman, para o surfactante aniônico SDS linear.

Átomo	Carga	Átomo	Carga	Átomo	Carga	Átomo	Carga
O ₁	-0.679	H ₁₁	0.008	C ₂₁	-0.064	H ₃₁	0.014
S ₂	1.196	C ₁₂	-0.044	H ₂₂	0.001	H ₃₂	0.014
O ₃	-0.682	H ₁₃	0.002	H ₂₃	0.000*	C ₃₃	0.020
O ₄	-0.681	H ₁₄	0.003	C ₂₄	0.049	H ₃₄	-0.004
O ₅	-0.495	C ₁₅	0.056	H ₂₅	-0.017	H ₃₅	-0.003
C ₆	0.200	H ₁₆	-0.018	H ₂₆	-0.019	C ₃₆	0.235
H ₇	0.039	H ₁₇	-0.017	C ₂₇	0.133	H ₃₇	-0.039
H ₈	0.041	C ₁₈	0.093	H ₂₈	-0.032	H ₃₈	-0.039
C ₉	0.056	H ₁₉	-0.024	H ₂₉	-0.032	C ₃₉	-0.375
H ₁₀	0.007	H ₂₀	-0.023	C ₃₀	-0.124	H ₄₀	0.080
H ₄₁	0.087	H ₄₂	0.080				

* Valor foi arredondado para 3 casas decimais.

Tabela 2: Cargas individuais atômicas, calculadas no nível de teoria MP2/6-31+G(2d,p) com o modelo de Merz-Singh-Kollman, para o surfactante catiônico CTAC linear.

Átomo	Carga	Átomo	Carga	Átomo	Carga	Átomo	Carga	Átomo	Carga
H ₁	0.183	H ₁₅	0.159	C ₂₉	0.063	H ₄₃	-0.012	H ₅₇	-0.040
C ₂	-0.440	H ₁₆	0.165	H ₃₀	-0.021	C ₄₄	-0.016	H ₅₈	-0.038

H ₃	0.200	C ₁₇	0.129	H ₃₁	-0.020	H ₄₅	-0.012	C ₅₉	-0.339
H ₄	0.179	H ₁₈	0.022	C ₃₂	-0.022	H ₄₆	-0.011	H ₆₀	0.068
N ₅	0.524	H ₁₉	0.017	H ₃₃	-0.007	C ₄₇	0.290	H ₆₁	0.078
C ₆	-0.606	C ₂₀	-0.010	H ₃₄	-0.005	H ₄₈	-0.070	H ₆₂	0.067
H ₇	0.225	H ₂₁	0.019	C ₃₅	0.033	H ₄₉	-0.069		
H ₈	0.221	H ₂₂	0.016	H ₃₆	-0.015	C ₅₀	-0.208		
H ₉	0.235	C ₂₃	-0.046	H ₃₇	-0.014	H ₅₁	0.017		
C ₁₀	-0.460	H ₂₄	0.001	C ₃₈	0.077	H ₅₂	0.017		
H ₁₁	0.188	H ₂₅	0.001	H ₃₉	-0.023	C ₅₃	0.136		
H ₁₂	0.207	C ₂₆	0.087	H ₄₀	-0.023	H ₅₄	-0.032		
H ₁₃	0.186	H ₂₇	-0.028	C ₄₁	-0.010	H ₅₅	-0.031		
C ₁₄	-0.353	H ₂₈	-0.027	H ₄₂	-0.013	C ₅₆	0.208		

Tabela 3: Cargas individuais atômicas, calculadas no nível de teoria MP2/6-31+G(2d,p) com o modelo de Merz-Singh-Kollman, para o surfactante neutro Brij linear.

Átomo	Carga	Átomo	Carga	Átomo	Carga	Átomo	Carga	Átomo	Carga	Átomo	Carga
H ₁	0.448	C ₁₇	0.328	H ₃₃	0.005	H ₄₉	-0.063	C ₆₅	0.011	H ₈₁	-0.044
O ₂	-0.795	H ₁₈	0.012	C ₃₄	0.266	C ₅₀	-0.032	H ₆₆	-0.015	H ₈₂	-0.044
C ₃	0.374	H ₁₉	0.012	H ₃₅	0.029	H ₅₁	-0.010	H ₆₇	-0.015	C ₈₃	-0.315
H ₄	0.022	C ₂₀	0.337	H ₃₆	0.029	H ₅₂	-0.010	C ₆₈	0.044	H ₈₄	0.069
H ₅	0.022	H ₂₁	0.014	O ₃₇	-0.667	C ₅₃	0.118	H ₆₉	-0.019	H ₈₅	0.063
C ₆	0.055	H ₂₂	0.014	C ₃₈	0.262	H ₅₄	-0.040	H ₇₀	-0.019	H ₈₆	0.063
H ₇	0.081	O ₂₃	-0.711	H ₃₉	0.004	H ₅₅	-0.040	C ₇₁	0.145		
H ₈	0.081	C ₂₄	0.298	H ₄₀	0.004	C ₅₆	-0.026	H ₇₂	-0.039		
O ₉	-0.658	H ₂₅	0.013	C ₄₁	0.204	H ₅₇	-0.013	H ₇₃	-0.039		
C ₁₀	0.384	H ₂₆	0.013	H ₄₂	-0.037	H ₅₈	-0.013	C ₇₄	-0.133		
H ₁₁	-0.003	C ₂₇	0.437	H ₄₃	-0.037	C ₅₉	0.133	H ₇₅	0.012		

H ₁₂	-0.003	H ₂₈	-0.013	C ₄₄	-0.130	H ₆₀	-0.037	H ₇₆	0.012
C ₁₃	0.370	H ₂₉	-0.013	H ₄₅	-0.001	H ₆₁	-0.037	C ₇₇	0.073
H ₁₄	-0.005	O ₃₀	-0.736	H ₄₆	-0.001	C ₆₂	-0.001	H ₇₈	-0.018
H ₁₅	-0.005	C ₃₁	0.347	C ₄₇	0.235	H ₆₃	-0.012	H ₇₉	-0.018
O ₁₆	-0.728	H ₃₂	0.005	H ₄₈	-0.063	H ₆₄	-0.012	C ₈₀	0.224

As cargas apresentadas nas Tabelas 1-3 mostram a anfifilicidade dos surfactantes.

Como esperado, as cargas ficam restritas a cabeça, enquanto que a cauda dos mesmos é uma região pouco polar e hidrofóbica. Posteriormente, outros cálculos no nível DFT devem ser realizados, tanto para comprovar resultados da dinâmica, quanto para entender outras características eletrônicas dos surfactantes.

5.2 Dinâmica Molecular

Como descrito na Metodologia, este trabalho envolve o estudo de três micelas específicas. Nesse caso as análises e os resultados estão separados para cada uma dessas micelas, sendo agrupados por assunto. Todos os resultados apresentados para as simulações representam a soma ou a média das triplicatas.

Foram feitas análises de RMSD (*Root Mean Square Deviation*), baseadas no cálculo da diferença entre duas conformações estruturais. Esse valor pode dizer o quanto estável é a micela²² ao longo do tempo, sendo descrito pela seguinte equação:

$$RMSD(t_1, t_2) = \left[\frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i \|r_i(t_1) - r_i(t_2)\|^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

em que $M = \sum_{i=1}^N m_i$ e $r_i(t)$ é a posição de cada átomo em um dado tempo t da trajetória. O raio de giro geralmente se reflete na compactação da estrutura ao longo do tempo²³. Além disso, o raio de giro nos diz o quanto a distância dos elementos envolvidos variam do seu centro de massa da molécula e é dado pela seguinte equação:

$$s = \left(\frac{\sum_{i=1}^n m_i s_i^2}{\sum_{i=1}^n m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

em que m_i são as massas de cada elemento e s_i a distância desse elemento do centro de massa da molécula. Segue nas Figuras 7-9 o raio de giro e o RMSD calculados para as micelas.

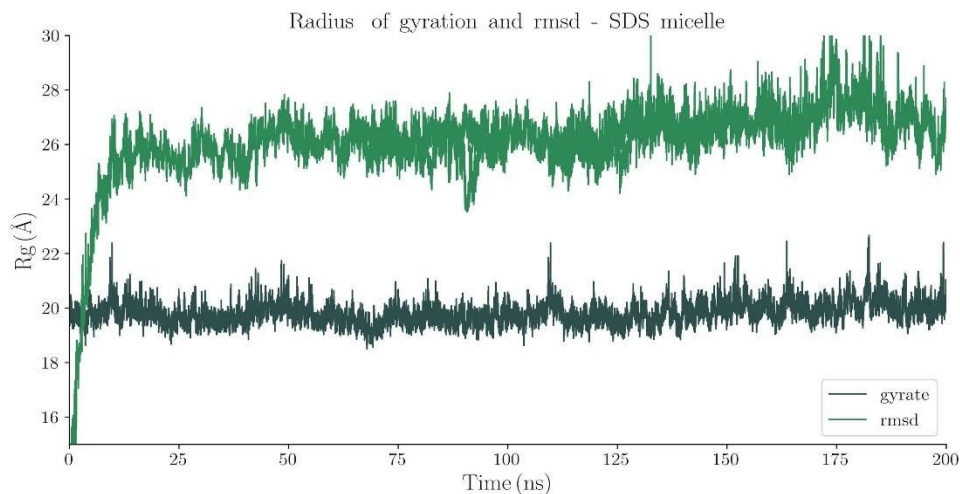


Figura 7: Raio de giro e RMSD, em angstroms, para a micela SDS.

O raio de giro do SDS se torna estável em torno de 20 Angstroms, porém esse valor diverge um pouco da literatura que aponta um valor de aproximadamente 16 Å.²⁴ A diferença entre esses dados pode ser devido ao tamanho da caixa.²⁵ Essa diferença também pode ser dada ao número de agregação do SDS que foi um pouco maior ($N_{agg} = 89$) que ao da literatura.²⁶⁻²⁷

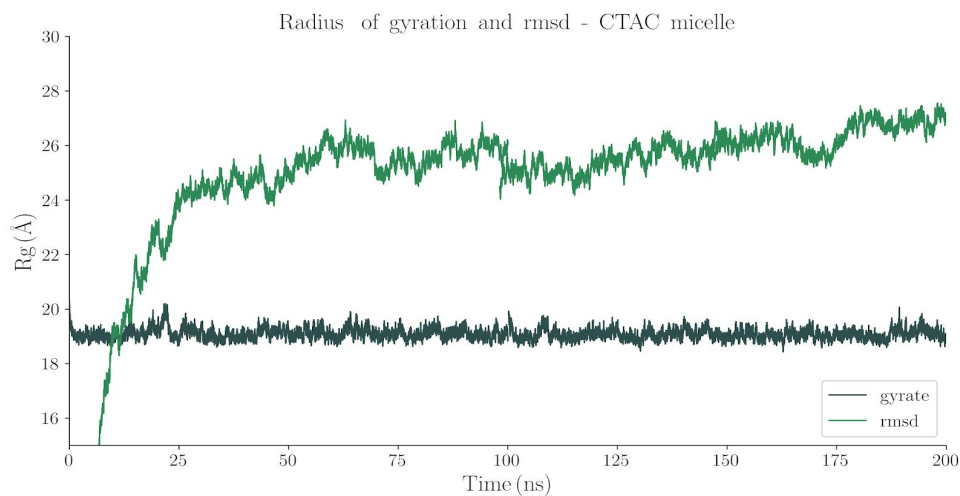


Figura 8: Raio de giro e RMSD, em angstroms, para a micela CTAC.

O RMSD do CTAC não foi encontrado experimentalmente, mas pode ser verificado em outras simulações,²⁸ com valor aproximado de 25 Å. Enquanto que, nossas simulações apresentaram o valor de rmsd médio próximo a 25,9 Å. O raio de giro do mesmo sofreu uma pequena diferença do valor reportado por Imae.²⁹

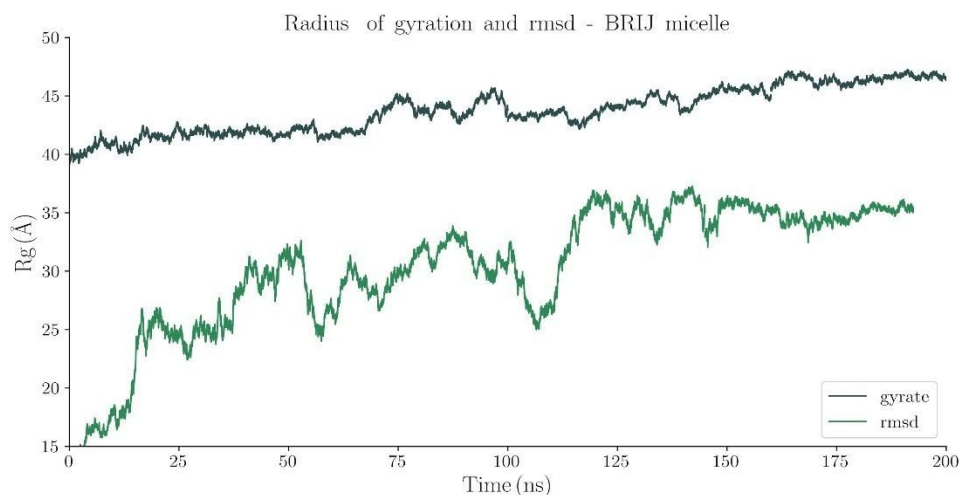


Figura 9: Raio de giro e RMSD, em angstroms, para a micela Brij.

Pode se notar que o SDS e o CTAC, apesar de possuírem cargas opostas, mostraram raio de giro bastante próximos. Isso se deve ao fato de ambos formam micelas esféricas e terem o comprimento da cauda parecidos. Além disso ambas moléculas parecem estáveis ao longo do tempo com o RMSD médio do SDS levemente superior ao do CTAC.

O módulo do Gromacs *Mindist* foi usado para calcular a distância mínima das cabeças dos surfactantes. Para o surfactante CTAC foram selecionados os átomos de nitrogênio, enquanto que, para o SDS foram selecionados os átomos de enxofre, por fim, foi escolhido o primeiro átomo de oxigênio da cabeça de cada surfactante BRIJ. A distribuição radial também foi avaliada para ver como a conformação da estrutura varia conforme a distância das cabeças dos surfactantes interagem entre si.

É possível encontrar de forma parcial a estrutura de agregação dos surfactantes em meio aquoso pelo seu CPP (*Critical Packing Parameter*) que é definido pela seguinte equação:³⁰

$$\rho = V_0 / l_c A_{\min} \quad (3)$$

em que V_0 é o volume ocupado pela cadeia hidrofóbica da molécula, l_c é o comprimento máximo da cadeia, e A_{\min} é a área de superfície da cabeça da molécula estudada.

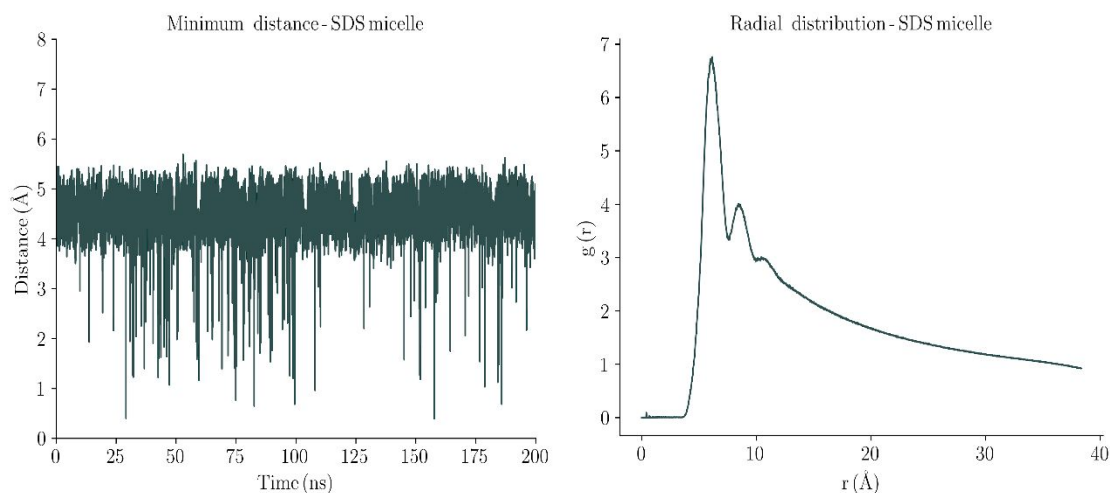


Figura 10: Distância mínima entre os átomos de Enxofre em angstroms, para a micela SDS.

Pode se notar que SDS e CTAC permanecem na forma de micela esférica ($\rho < 1/3$) enquanto o Brij fica com uma forma de bastão ou cilíndrica ($1/3 < \rho < 1/2$), em que ρ é o *critical packing parameter* definido na Equação 3.³¹

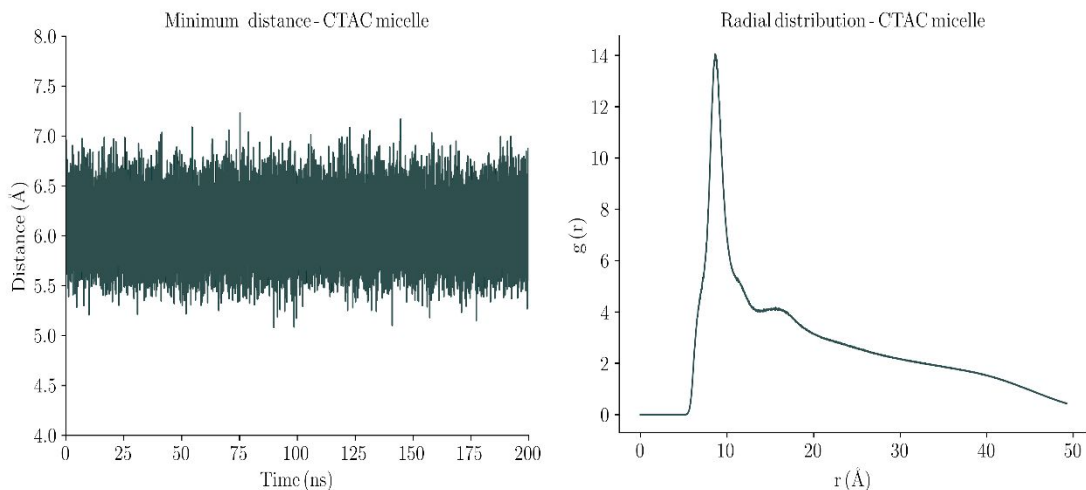


Figura 11: Distância mínima entre os átomos de nitrogênio em angstroms, para a micela CTAC.

Com relação a distribuição radial para o CTAC, temos o 1º pico para o CTAC em 8,62 Å seguido por um segundo pico de menor intensidade em 15,62 Å. Isso parece indicar que as estrutura das cabeças dos surfactantes permanecem a uma distância média de 8,62 angstrom, considerando a distância entre os átomos de nitrogênio. A distribuição radial do CTAC se aproxima com outras simulações utilizando outros softwares e métodos³².

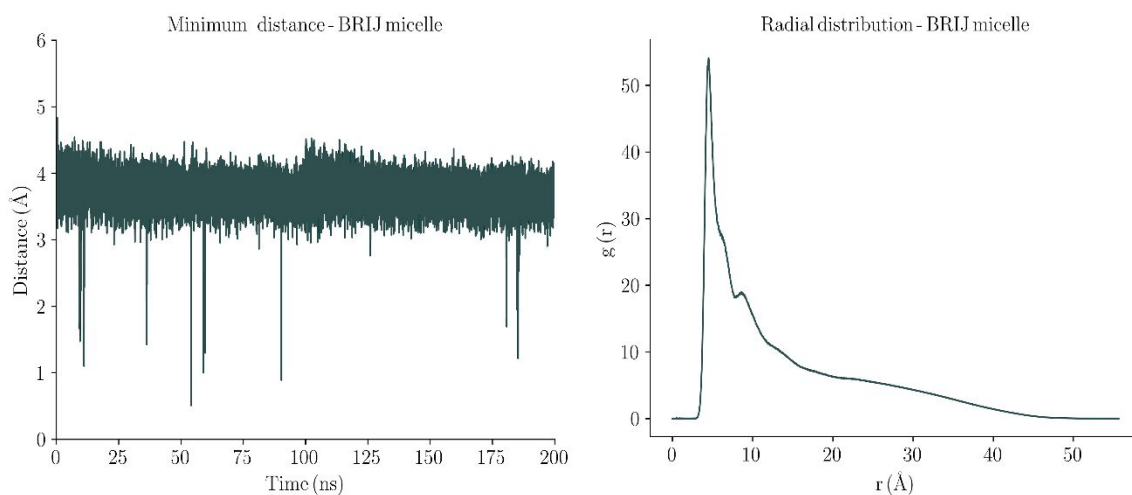


Figura 11: Distância mínima entre os átomos de oxigênio em angstroms, para a micela Brij.

Além de se mostrar estável, a distância mínima entre as cabeças do BRIJ ficou a menor dentre os 3. Essa menor distância se deve pelo fato da característica do BRIJ em ser um surfactante neutro, sendo que sua interação com a água é mais fraca em comparação aos surfactantes de cabeça iônica.

6. Conclusões

Os resultados apresentados nesse trabalho de IC fazem parte de um projeto voltado para a Química Verde. As reações de acoplamento cruzado em água geram poucos resíduos, evitando a utilização de solventes orgânicos voláteis. Nesse sentido, a catálise micelar vem sendo empregada com sucesso, sendo o objeto de estudo aqui. Num primeiro momento as propriedades de micelas de diferentes classes, iônicas e neutra, foram levantadas para entender melhor o comportamento e a dinâmica das mesmas. Os resultados obtidos concordam de maneira geral com a literatura, uma vez que dados dessas micelas em água são amplamente disponíveis. Tais resultados permitem concluir que a metodologia empregada descreve corretamente os sistemas, podendo ser empregadas na sequência do projeto. Nas próximas etapas devemos incluir reagentes e simular reações no interior das micelas, essas simulações serão inéditas e poderão auxiliar no desenvolvimento desta área.

7. Bibliografia

1. Desempenho da Indústria Química em 2017, ABIQUIM - IBGE – PIA Empresas Unidade de Investigação: Unidade local industrial (base: 2015).
2. KNEPPER, T. P.; BERNA, J. L. *Chapter 1 Surfactants: Properties, production, and environmental Aspects. Comprehensive Analytical Chemistry*. [S.l: s.n.]. **2003**.
3. MLA style: The Nobel Prize in Chemistry 2010. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2019. Thu. 9 May **2019**.
4. KITANOSONO, T. *et al. Catalytic Organic Reactions in Water toward Sustainable Society. Chemical Reviews*. [S.l.]: American Chemical Society. , 24 jan. **2018**.
5. KITANOSONO, T. *et al. Catalytic Organic Reactions in Water toward Sustainable Society. Chemical Reviews*. [S.l.]: American Chemical Society. , 24 jan. **2018**.
6. SINGH, M. *et al. Boric acid in aqueous micellar medium: An effective and recyclable catalytic system for the synthesis of aryl-7,8-dihydro[1,2,4]triazolo[4,3-a]pyrimidine-6-carbonitriles. Tetrahedron Letters*, v. 55, n. 2, p. 525–527, 8 jan. **2014**.
7. KITANOSONO, T. *et al. Catalytic Organic Reactions in Water toward Sustainable Society. Chemical Reviews*. [S.l.]: American Chemical Society. , 24 jan. **2018**.
8. WANG, Y. *et al. Exploring the effects of different types of surfactants on zebrafish embryos and larvae. Scientific Reports*, v. 5, n. 1, p. 10107, 8 jun. **2015**.
9. KAPOOR, Y.; HOWELL, B. A.; CHAUHAN, A. Liposome assay for evaluating ocular toxicity of surfactants. *Investigative Ophthalmology and Visual Science*, v. 50, n. 6, p. 2727–2735, **2009**.
10. WALKER, M. *et al. Performance of M06, M06-2X, and M06-HF density functionals for conformationally flexible anionic clusters: M06 functionals perform better than B3LYP*

for a model system with dispersion and ionic hydrogen-bonding interactions. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 117, n. 47, p. 12590–12600, 27 nov. **2013**.

11. Gaussian 09, Revision D.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

12. NEESE, F. The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 2, n. 1, p. 73–78, 28 jan. **2012**.

13. SCHMID, N. *et al.* Definition and testing of the GROMOS force-field versions 54A7 and 54B7. *European Biophysics Journal*, v. 40, n. 7, p. 843–856, **2011**.

14. MALDE, A. K. *et al.* An Automated force field Topology Builder (ATB) and repository: Version 1.0. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 7, n. 12, p. 4026–4037, 13 dez. **2011**.

15. MARTÍNEZ, L. *et al.* Software News and Update Packmol: A Package for Building Initial Configurations for Molecular Dynamics Simulations. **2009**.

16. MARIO MARTI, J.; MARTI, L. *Packing Optimization for Automated Generation of Complex System's Initial Configurations for Molecular Dynamics and Docking. J Comput Chem.* [S.l: s.n.], **2003**.

17. ABRAHAM, M. J. *et al.* Gromacs: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. *SoftwareX*, v. 1–2, p. 19–25, set. **2015**.
18. BERENDSEN, H. J. C. *et al.* Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, v. 81, n. 8, p. 3684–3690, 15 out. **1984**.
19. BERENDSEN, H. J. C.; POSTMA, J. P. M.; GUNSTEREN, W. F.; HERMANS, J. Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration. In *Intramolecular Forces*; Dordrecht, The Netherlands, **1981**.
20. MARENICH, A. V.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, n. 18, p. 6378–6396, 7 maio **2009**.
21. HEERDT, G. *et al.* Photoisomerization induced scission of rod-like micelles unravelled with multiscale modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 510, p. 357–367, 15 jan. **2018**.
22. PITERA, J. W. Expected distributions of root-mean-square positional deviations in proteins. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 118, n. 24, p. 6526–6530, 19 jun. **2014**.
23. JALKUTE, C. B.; BARAGE, S. H.; SONAWANE, K. D. Insight into molecular interactions of A β peptide and gelatinase from *Enterococcus faecalis*: A molecular modeling approach. *RSC Advances*, v. 5, n. 14, p. 10488–10496, **2015**.
24. CHUN, B. J.; CHOI, J. IL; JANG, S. S. Molecular Dynamics Simulation Study of Sodium Dodecyl Sulfate Micelle: 1 Water Penetration and Sodium Dodecyl Sulfate Dissociation.[S.l: s.n.], **2019**.
25. GROMACS TRJCONV - GROMACS 2018 documentation. [Gmx trjconv — GROMACS 2018 documentation](#). Acessado em 25 mai. 2020.

26. JOBE, D. J.; REINSBOROUGH, V. C.; WETMORE, S. D. Sodium Dodecyl Sulfate Micellar Aggregation Numbers in the Presence of Cyclodextrins. *Langmuir*, v. 11, n. 7, p. 2476–2479, 1_jul. **1995**.
27. PISÁRČIK, Martin; DEVÍNSKY, Ferdinand; PUPÁK, Matúš Determination of micelle aggregation numbers of alkyltrimethylammonium bromide and sodium dodecyl sulfate surfactants using time-resolved fluorescence quenching in: *Open Chemistry Volume -1 Issue open-issue*, 27_may. **2015**.
28. DA SILVA, J. A. et al. Molecular dynamics simulations of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) micelles and their interactions with a gold surface in aqueous solution. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 29, n. 1, p. 191–199, 1 jan. **2018**.
29. IMAE, T.; IKEDA, S. Colloid & Polymer Science Characteristics of rodlike micelles of cetyltrimethylammonium chloride in aqueous NaCl solutions: their flexibility and the scaling laws in dilute and semidilute regimes. *Colloid & Polymer Sci.* [S.l: s.n.], **1987**.
30. LOMBARDO, D. *et al.* Amphiphiles self-assembly: Basic concepts and future perspectives of supramolecular approaches. *Advances in Condensed Matter Physics*, v. 2015, **2015**.
31. DHAKAL, S.; SURESHKUMAR, R. Topology, length scales, and energetics of surfactant micelles. *Journal of Chemical Physics*, v. 143, n. 2, p. 024905, 14 jul. **2015**.
32. LIU, D. et al. Molecular dynamics simulation of self-assembly and viscosity behavior of PAM and CTAC in salt-added solutions. *Journal of Molecular Liquids*, v. 268, p. 131–139, 15_out. **2018**.