



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Modelação e simulação de sistemas envolvendo *Deep Eutectic Solvents* e água – Estrutura, propriedades e extração de poluentes

Mestranda: Mariana Hoyer Moreira

Orientada por: Luís Filipe Guerreiro Martins

Mestrado em Análises Químicas Ambientais

Dissertação

Évora, 2019



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Modelação e simulação de sistemas envolvendo *Deep Eutectic Solvents* e água – Estrutura, propriedades e extração de poluentes

Mestranda: Mariana Hoyer Moreira

Orientada por: Luís Filipe Guerreiro Martins

Mestrado em Análises Químicas Ambientais

Dissertação

Évora, 2019

Presidente do júri

Ana Paula Honrado Pinto

Vogais

Orientador: Luís Filipe Guerreiro Martins

Arguente: Alfredo Jorge Palace Carvalho

“O objetivo da ciência é descobrir e iluminar a verdade.”

Rachel Carson

Agradecimentos

A conclusão deste mestrado não teria sido possível sem o apoio e compreensão de algumas pessoas, as quais sou muito grata.

De início, quero agradecer ao corpo docente do mestrado em Análises Químicas Ambientais, por terem sido flexíveis e compreensíveis comigo, tornando possível que eu cursasse este mestrado mesmo com as complicações que tive por estar trabalhando no Brasil, e por falar nisso, sou também grata aos meus superiores da Universidade Federal do Rio de Janeiro com quem trabalhei, por me liberarem quando necessário.

Agradeço ao meu orientador prof. Dr. Luís Martins, pelo tema de dissertação extremamente interessante, inovador, inspirador, desafiador e perfeitamente executável em minha situação. O estudo que fiz durante a elaboração dessa dissertação foi bastante prazeroso para mim, pois aprendi muitas coisas diferentes durante o processo. A orientação do prof. Luís foi bastante cuidadosa e sempre esclarecedora, sendo de fato um professor no sentido completo da palavra para mim.

Eu também quero agradecer à toda minha família pelo apoio e incentivo neste meu projeto, e agradeço especialmente ao meu primo Frederico por ter me recebido em Portugal durante algum tempo. Aos meus amigos, também agradeço por me desestressarem em momentos de lazer, com agradecimento especial à minha amiga Laura que me ajudou muito na minha adaptação inicial em Portugal.

Ao meu namorado Victor, sou imensamente grata por ter me ensinado *Python* com toda paciência do Mundo, e por ter me ajudado na elaboração do código para o cálculo de viscosidades. Além disso, obrigada por ser uma pessoa extremamente companheira, amorosa, compreensiva, capaz de me acalmar em momentos de estresse, ótimo parceiro de dança e com muito amor, me incentivar nas ideias mais mirabolantes que eu tenho.

Muito obrigada a todos vocês!

Modelação e simulação de sistemas envolvendo *Deep Eutectic Solvents* e água – Estrutura, propriedades e extração de poluentes

RESUMO

Com este estudo pretende-se verificar, por simulação, detalhes estruturais e propriedades de sistemas ternários formados por *Deep Eutectic Solvents* (DES) e água, gerando hidrogéis e prever a extensão de extração de clorofenóis da água, em um sistema bifásico DES/Água. Os DESs estudados são obtidos pela mistura na proporção 1:4 de dodecanoato de sódio com o ácido octanóico, ou ácido nonanóico, ou ácido decanóico, a 40 °C.

Os resultados obtidos mostraram que ocorre transferência de massa do poluente da fase aquosa para a fase rica em DES, no caso do sistema bifásico, com poluentes localizados próximos à interface. Os outros sistemas mostraram a formação de domínios aquosos entre as redes tridimensionais formadas pelo DES, característica de hidrogel. Uma proposta de organização estrutural do DES e do gel foi feita baseada em análises das funções de distribuição radial (RDF) calculadas. Concluiu-se que DES tem potencial de utilização em extração de poluentes hidrofóbicos.

Modeling and simulation of systems involving Deep Eutectic Solvents and water - structure, properties and extraction of pollutants

ABSTRACT

The present study's goals are to clarify through molecular dynamics simulation, structural details and properties of ternary systems formed by DES and water, generating hydrogel, and to predict the extraction extension of chlorophenols from water, in a two-phase DES/water system. The DESs are obtained by mixing 1:4 sodium dodecanoate with octanoic acid, or nonanoic acid, or decanoic acid. The temperature was maintained at 40 °C in all simulations.

The obtained results showed that the mass transfer of the pollutant from the aqueous phase to the DES rich phase, in the two-phase system. The other systems have shown the formation of aqueous domains present between the three-dimensional networks formed by DES, characterizing hydrogel. A proposal of DES's conformation was made based in the RDF analyses. It was concluded that DES has the potential to be used in the extraction of hydrophobic pollutants.

Sumário

1. Introdução.....	13
2. Objetivos.....	16
3. Revisão bibliográfica.....	17
3.1. <i>Deep Eutectic Solvents</i> : definição, síntese e propriedades	17
3.1.1. Aplicações no âmbito da química ambiental.....	20
3.2. Hidrogel.....	22
3.3. Química computacional e simulações moleculares	25
3.3.1. Simulações de dinâmica molecular	26
3.3.2. Campo de forças	28
3.3.2.1. Interações intramoleculares	29
3.3.2.2. Interações intermoleculares	30
4. Metodologia.....	32
4.1. Modelação dos sistemas escolhidos	32
4.2. Detalhes e procedimentos das simulações.....	33
4.2.1. Cálculo da viscosidade pelo método equilíbrio.....	36
4.2.2. Análise de agregados de água.....	37
5. Resultados e discussão	38
5.1. Estrutura do <i>Deep Eutectic Solvent</i>	38
5.1.1. Funções de distribuição radial	42
5.2. Propriedades macroscópicas.....	52
5.3. Extração de poluentes	57
6. Conclusões e perspectivas futuras	63
7. Referências bibliográficas	65
ANEXO 1	71
ANEXO 2	73

Índice de Figuras

Figura 1 – Número de publicações sobre o conceito “ <i>deep eutectic solvent</i> ” por ano entre 2014 e 2018.	15
Figura 2 – Diagrama de fases representando a mistura de dois sólidos resultante em um líquido eutético.	16
Figura 3 – Auto-arranjo de moléculas de baixo peso molecular em redes fibrosas de um gel supramolecular.....	21
Figura 4 – Representação das condições periódicas de fronteira.	26
Figura 5 – Potencial Lennard-Jones.	28
Figura 6 – Representação das moléculas modeladas.....	31
Figura 7 – Visualizações das caixas contendo NaC12:C9 e NaC12:C10 em diferentes teores de água.	36
Figura 8 – Percentual de pontes de hidrogênio de cada constituinte do sistema em relação à quantidade potencial de pontes que poderiam ser formadas.....	39
Figura 9 – RDFs referentes aos DESs	41
Figura 10 – Esquema ilustrativo da proposta de arranjo conformacional do DES.....	42
Figura 11 – RDFs referentes aos hidrogéis.	44
Figura 12 – RDFs referentes aos carbonos terminais.....	46
Figura 13 – Detalhe da organização micelar invertida do DES com ilustração esquemática da micela invertida.....	47
Figura 14 – Análise das probabilidades de obtenção de agregados aquosos de acordo com o número de moléculas que compõe o agregado.....	48
Figura 15 – Exemplo do cálculo de viscosidade pelo método equilíbrio.....	50
Figura 16 – Valores de viscosidades obtidas por simulação através do método equilíbrio e viscosidades experimentais para o sistema NaC12:C10.....	51
Figura 17 – Visualização da caixa contendo DES, água e poluente ao final das simulações.	55
Figura 18 – Densidades parciais para o 4CLF, Água, DES e para os átomos de cloro e oxigênio do 4CLF ao longo da coordenada no eixo Z.	56

Figura 19 - Percentual de pontes de hidrogênio formadas entre o poluente com cada constituinte do sistema em relação à quantidade potencial de pontes que poderiam ser formadas.	59
Figura 20 – Funções de distribuição radial referentes aos átomos de oxigênio e hidrogênio no grupamento fenol do 4-clorofenol.	60

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Fórmula geral para classificação de DES.	18
Tabela 2 – Proporção molar de DES/Água para os sistemas selecionados.	32
Tabela 3 – Constituintes das caixas de simulação dos sistemas NaC12:C8, NaC12:C9, NaC12:C10, em diferentes teores de DES (χ_{DES}).	34
Tabela 4 – Valores de coeficiente de difusão para a água nos sistemas NaC12:C9 e NaC12:C10 contendo água.	39
Tabela 5 – Número de pontes de hidrogênio formadas entre os possíveis doadores e receptores de ligações de hidrogênio nos sistemas NaC12:C9 e NaC12:C10.	40
Tabela 6 – Valores de densidade para os sistemas NaC12:C9 e NaC12:C10 a 40 °C. ...	55
Tabela 7 - Valores de densidade ideais para os hidrogéis.	55
Tabela 8 - Coeficientes de partição dos poluentes e percentual de moléculas de poluentes localiza-das na interface DES/Água.	59
Tabela 9 - Número de pontes de hidrogênio entre os pares CLF-Água, CLF-C12, CLF-C8 e C12-C8 ao decorrer da simulação.	55

Índice de Nomenclaturas

Abreviaturas

C8 – Ácido octanóico

C9 – Ácido nonanóico

C10 – Ácido decanóico

CLF – Clorofenol

CT – Carbono terminal

DES – *Deep eutectic solvent*

HPLC – UV – Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por ultravioleta

IL – Líquido iônico

LMWG – *Low molecular weight gelator*

MD – Dinâmica molecular

NaC12 – Dodecanoato de sódio

NADES – *Natural deep eutectic solvent*

NPT – Número de moles, pressão e temperatura constantes

NVT – Número de moles, volume e temperature constantes

OG – Óxido de grafeno

OPLS - *Optimized potentials for liquid simulations*

OPLS-AA - *Optimized potentials for liquid simulations all atoms*

OPLS-UA - *Optimized potentials for liquid simulations united atoms*

RDF – Função de distribuição radial

Símbolos

ϕ – Ângulo do diedro

θ – Ângulo de ligação

q - Carga

D – Coeficiente de difusão

K – Coeficiente de partição

K_B – Constante de Boltzmann

ρ – Densidade

$\sigma(t)$ – Desvio-padrão em função do tempo

σ – Distância finita onde o potencial entre partículas é nulo

$P_{\alpha\beta}$ – Elemento do tensor pressão

E – Energia

χ – Fração molar

ϵ - Mínimo do fosso do potencial de Lennard-Jones

ϵ_0 – Permittividade eléctrica no vácuo

$V(r)$ – Potencial em função da distância r

η - Viscosidade

1. Introdução

A busca por soluções que minimizem impactos no meio ambiente é uma das principais preocupações da comunidade científica nas últimas décadas. A chamada tecnologia verde, que no âmbito da química, deve estar de acordo com os princípios da química verde, vem se desenvolvendo rapidamente [1]. Dentre as recentes pesquisas por desenvolvimento de tecnologias verdes, um tópico que está a ser explorado é a busca por novos solventes, os quais ofereçam uma alternativa aos solventes orgânicos, tradicionalmente utilizados em variados procedimentos químicos, mas que são reconhecidamente tóxicos e danosos à saúde e ao meio ambiente [1,2].

Uma alternativa verde aos solventes inicialmente explorada foram os líquidos iônicos, usualmente formados pela mistura de cátions orgânicos e aniões orgânicos ou inorgânicos, originando compostos iônicos com pontos de fusão abaixo de 100 °C. [3,4]. As diversas combinações de cátions e aniões conferem propriedades físico-químicas interessantes a estes líquidos, sendo possível variar sua densidade, viscosidade, hidrofilia e solubilidade [5]. Plechkova e Seddon [5] identificaram o potencial de 10^{18} possíveis combinações de sistemas de líquidos iônicos. Apesar do interesse inicial pelos líquidos iônicos, estes não eram considerados alternativas verdes ideais, pois seus componentes podiam ser tóxicos, não eram sustentáveis, apresentavam pouca biodegradabilidade e baixa biocompatibilidade [6].

Opcionalmente aos líquidos iônicos foram investigados os solventes eutéticos profundos, do inglês *Deep Eutectic Solvents* (DES), termo cunhado por Abbott et al. [7], devido a observação da significativa queda do ponto de fusão, abaixo de 16 °C, na mistura entre cloreto de colina e uréia, produzindo um solvente líquido a partir de dois componentes sólidos à temperatura ambiente [7]. Em uma mistura de sólidos que apresentem fenômeno eutético, dependendo da proporção de cada componente, o ponto de fusão da mistura é menor do que os pontos de fusão de cada um dos sólidos puros, caracterizando comportamento eutético [8].

Apesar de alguns DESs serem formados por pelo menos uma espécie iônica, os DESs não são considerados líquidos iônicos por não serem inteiramente formados por compostos iônicos e por poderem ser obtidos a partir de espécies não-iônicas [3]. Posteriormente surgiu o conceito de *Natural Deep Eutectic Solvents* (NADES), introduzido por Verpoorte et al. [9], caracterizado pela produção de DES derivado de

constituintes celulares, tais como açúcares, álcoois, aminoácidos, ácidos orgânicos e derivados de colina.

Os DESs caracterizam-se como uma mistura eutética de dois ou mais componentes, combinando doadores com receptores de pontes de hidrogênio [10]. Os métodos de preparação são simples, de baixo custo, seguros, não requerem etapas posteriores de purificação, além das vantagens de biodegradabilidade e biocompatibilidade de seus componentes, o que os tornam mais atrativos que os líquidos iônicos [6]. As aplicações dos DESs abrangem os ramos da química analítica, catálise, eletroquímica, química dos materiais, síntese orgânica, pré-tratamento de biomassa, tratamento de efluentes, dentre outras possibilidades a serem exploradas, sobretudo na área da bioquímica [2,3,6,10].

Certas combinações de DESs hidrofílicos, ao adicionar água em proporção adequada, formam hidrogéis devido à capacidade de retenção de água na rede de pontes de hidrogênio do solvente [11]. Este produto derivado dos DESs confere características interessantes e expande o potencial de aplicações. Hidrogéis sintéticos poliméricos são utilizados nos campos de biotecnologia, medicina, extração e separação de compostos, purificação de produtos naturais, eletroquímica, captura de CO₂ entre outros. Porém ainda há muito a ser explorado acerca de hidrogéis derivados de DES [11,12].

Recentemente, um grupo de pesquisa formado pelo Centro de Química da Universidade de Évora em colaboração com o Centro de Química Estrutural do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa, estudou um conjunto de propriedades reológicas de alguns sistemas DES/água com base em ácidos gordos e seus sais sódicos, inclusive em sua fase gel [11]. Tendo em vista o elevado número de combinações possíveis para formação de DESs, a possibilidade de realizar modificações nos DESs para melhor atender às necessidades, o grande potencial de aplicações, e a complexidade dos sistemas gerados, seria necessário muito tempo, recursos e energia para o estudo experimental destes sistemas [6].

Sendo assim, é interessante aliar ferramentas computacionais de modelação e simulação química para melhor compreensão da base molecular dos comportamentos apresentados e propriedades macroscópicas medidas [13]. A escolha dos sistemas estudados no presente trabalho baseou-se no que vem sendo investigado pelo grupo mencionado. A caracterização e um melhor entendimento das interações moleculares, que resultam nas propriedades fundamentais destes sistemas, é essencial para identificar

perspectivas futuras quanto a aplicações desses solventes, especialmente no âmbito da química ambiental.

2. Objetivos

O objetivo geral é o estudo por simulação molecular de dois tipos de sistemas:

- 1) Sistemas ternários DES/Água na fase gel;
- 2) Sistemas DES/Água bifásicos com poluentes dissolvidos na fase aquosa.

Os objetivos específicos são:

- a) Elucidação de detalhes estruturais e previsão de propriedades dos sistemas ternários DES/Água na fase gel;
- b) Previsão da extensão de extração de clorofenóis, da água para o sistema DES/Água bifásico.

3. Revisão bibliográfica

3.1. *Deep Eutectic Solvents*: definição, síntese e propriedades

Desde que Abbott lançou o termo *deep eutectic solvent* em 2002, o interesse pelo assunto é crescente. Em abril de 2019, pesquisando o conceito “*deep eutectic solvent*” na base de dados *SciFinder*, foram encontradas 342 referências. Realizando a mesma pesquisa para os últimos cinco anos, desde 2015 até atualmente, foram encontradas 2796 referências. Comparando com o número de publicações sobre o assunto até 2014, que somam 659 referências, percebe-se que houve um aumento significativo no número de publicações sobre o assunto recentemente, sendo este um indicativo do aumento de interesse por parte da comunidade científica em relação a este tema. A Figura 1 mostra a evolução do número de publicações a cada ano entre 2014 e 2018.

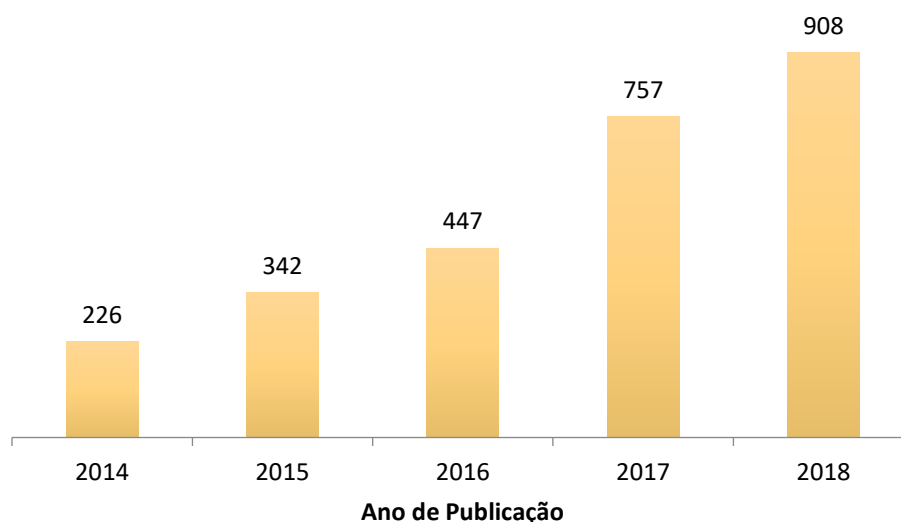


Figura 1 – Número de publicações sobre o conceito “*deep eutectic solvent*” por ano entre 2014 e 2018 (base de dados *SciFinder*).

Apesar das ainda recentes publicações acerca de DES, se compararmos com a quantidade de publicações de seu predecessor, o líquido iônico, que apresentou 9012 referências contendo o conceito em 2018, parece que a abordagem aos DES ainda está nos estágios iniciais. Entretanto, DES apresentam vantagens se compararmos com os líquidos iônicos, sendo elas a facilidade de preparação e o baixo custo de reagentes prontamente disponíveis [8].

O significativo decréscimo do ponto de fusão da mistura de componentes em certas proporções, os quais puros possuíam pontos de fusão maiores, é a principal característica dos DESs, e está representada na Figura 2 [2]. Este decréscimo se dá pelo deslocamento de carga que resulta da interação de ponte de hidrogênio entre os componentes do DES, onde ao menos um deles é receptor e o outro doador de ponte de hidrogênio [2, 14, 15].

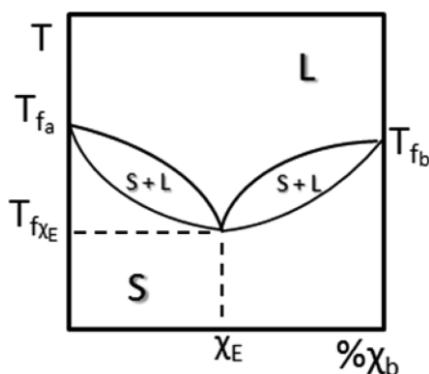


Figura 2 – Diagrama de fases representando a mistura de dois sólidos resultante em um líquido eutético [2].

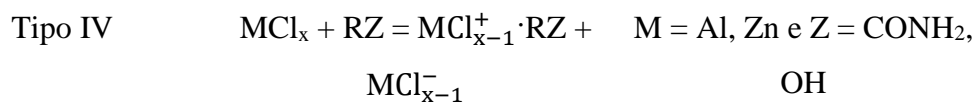
De uma maneira geral, DES pode ser descrito pela Fórmula 1 a seguir:



Onde Cat^+ é algum catião, X^- é o complexo de espécies aniônicas formado, Y é algum ácido de Lewis ou Brønsted e z refere-se ao número de moléculas Y que interagem com o anião [8]. Os DESs podem ser classificados de acordo com a natureza do agente complexante utilizado, conforme demonstra a Tabela 1, elaborada por Smith, Abbott e Ryder [8].

Tabela 1 – Fórmula geral para classificação de DES.

Classificação	Fórmula Geral	Constituintes
Tipo I	$\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zMCl}_x$	$\text{M} = \text{Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In}$
Tipo II	$\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zMCl}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$	$\text{M} = \text{Cr, Co, Cu, Ni, Fe}$
Tipo III	$\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zRZ}$	$\text{Z} = \text{CONH}_2, \text{COOH, OH}$



Os constituintes dos DESs investigados no presente estudo são dodecanoato de sódio combinados com ácido octanóico ou ácido nonanóico ou ácido decanóico, portanto de acordo com a classificação da tabela 1, os DESs formados são classificados como tipo III. Os pontos de fusão do dodecanoato de sódio, ácido octanóico, ácido nonanóico e ácido decanóico são respectivamente 244-246 °C, 16-17 °C, 12.5 °C, 31 °C; ao serem misturados, os DESs resultantes apresentam ponto de fusão em torno de 10 °C, conforme mostram os diagramas de fases presentes no Anexo 1.

Ácidos carboxílicos e seus sais podem ser obtidos de fontes naturais e constituem excelentes reagentes para a formação de *natural deep eutectic solvents* (NADESs), apresentando vantagens como a baixa toxicidade, biocompatibilidade, sustentabilidade e biodegradabilidade [16]. O ponto de fusão de um DES derivado de ácido orgânico possui correlação com o tamanho molecular do ácido, onde um menor peso molecular leva a um maior decréscimo do ponto de fusão do DES [15]. O receptor de pontes de hidrogênio nos sistemas estudados é o dodecanoato de sódio, e os doadores de pontes de hidrogênio são os respectivos ácidos carboxílicos.

DESs possuem basicamente três métodos de preparação:

- 1) Aquecimento e agitação: método simples que consiste em agitar com auxílio de barra magnética a mistura dos constituintes do DES em aquecimento, até que um líquido límpido seja formado [6]. Apesar da simplicidade e praticidade do método, este pode levar à formação de impurezas quando por exemplo, se utiliza ácido carboxílico e cloreto de colina como reagentes [16];
- 2) Evaporação: os componentes são dissolvidos em água e a mistura é evaporada em evaporador rotativo. Em seguida o líquido é colocado em um excicador contendo sílica gel até que atinja peso constante [6];
- 3) Liofilização: soluções aquosas dos constituintes são preparadas e misturadas na proporção adequada a uma concentração em torno de 5% em massa de soluto. A solução aquosa resultante é congelada e liofilizada para evaporação do solvente na respectiva temperatura de fusão [6,16].

As propriedades físico-químicas do líquido que se forma, dependem do reagente doador e do reagente aceitador de ponte de hidrogênio e das proporções em que cada componente é misturado, podendo estas ser facilmente ajustadas a aplicações específicas [8,15]. As propriedades físico-químicas dos DESs que mais interessam são ponto de fusão, hidrofobicidade, viscosidade, densidade e condutividade [15]. Em relação ao ponto de fusão, DESs que solidifiquem abaixo de 50 °C são desejáveis pois ampliam a gama de líquidos a serem utilizados como solventes ou outras finalidades [15]. Em aplicação cujo objetivo é a extração de componentes de meio aquoso, a afinidade do DES com a água é uma característica importante. Marrucho, Florindo e Branco [17] reportaram diversos DESs hidrofóbicos com potencial de extração de pesticidas da água, e concluíram que quanto maior o caráter hidrofóbico do DESs formado, melhor eficiência de extração. Em outro estudo recente, Ashwini e seu grupo de pesquisa [18] utilizaram um DES hidrofóbico para extração do poluente bisfenol A de meio aquoso, que possui caráter apolar e hidrofóbico.

De uma maneira geral, a viscosidade dos DESs é alta, normalmente acima de 100 cP à temperatura ambiente, pelo que é desejável que se investiguem formas de desenvolver DESs de menor viscosidade para expandir aplicações no âmbito da química ambiental [15]. O elevado valor de viscosidade pode ser explicado pelas interações eletrostáticas e de Van der Waals que ocorrem entre as moléculas, pelas suas dimensões e pequeno volume vazio [15].

Em comparação com a água, DESs apresentam maiores valores de densidade e condutividade, esta última variando significativamente com a temperatura, pois os DESs apresentam um aumento considerável na condutividade, devido a uma maior mobilidade dos íons a temperaturas mais elevadas [15]. A caracterização das propriedades físico-químicas destes solventes é fundamental para compreensão das interações moleculares existentes.

3.1.1. Aplicações no âmbito da química ambiental

De acordo com Paiva et al [2], inicialmente as aplicações para DES encontravam-se no âmbito da bioquímica e biomedicina, área onde ainda atualmente estes solventes possuem bastante aplicabilidade, em especial como substrato para reações enzimáticas, desenvolvimento de compostos para liberação de fármacos e aplicações em biocatálise.

Aplicações destes solventes na área da química ambiental são ainda recentes, mas bastante promissoras, com potencial de serem utilizados para extração de poluentes, captura de dióxido de carbono, dissolução de metais ou moléculas orgânicas e na síntese de biocombustíveis [2, 15].

O emprego de DES sintetizado a partir de constituintes naturais configura adequação aos princípios da química verde, tendo em vista que utiliza reagentes seguros, biocompatíveis e não-tóxicos, a síntese é sustentável, económica, apresentando rendimentos próximos de 100% [2]. Quanto ao uso de DES para extração de poluentes em matrizes aquosas, os compostos fenólicos tem despertado a atenção devido aos resultados satisfatórios obtidos em estudos inovadores empregando o solvente para extração e recuperação destes compostos, portanto, esta foi a classe de poluentes selecionada para o presente estudo de extração por simulação de dinâmica molecular.

Clorofenóis são compostos orgânicos sintéticos, produzidos em larga escala na indústria química, através de cloração do fenol ou hidrólise de clorobenzenos [19]. Apesar de ser um composto que pode ser formado naturalmente pela ação de microrganismos, atividades antropogênicas como despejo de efluentes industriais, desinfecção de água potável por cloração, processos de degradação de pesticidas clorados e o uso de clorofenóis como conservadores de madeira, aumentam a ocorrência deste poluente no meio ambiente [19, 20].

Estes compostos podem ser encontrados em diversos ecossistemas, e por serem poluentes orgânicos recalcitrantes que apresentam efeitos mutagênicos, estrogênicos e carcinogênicos, algumas medidas de saúde pública foram tomadas de modo a restringir a exposição a estes compostos. A legislação da União Europeia Diretiva 2455/2001/EC determinou a concentração máxima admitida de fenóis totais em água potável para $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ para compostos individuais [20, 21].

Por ocorrerem em níveis traço, é necessário utilizar técnicas analíticas altamente sensíveis, capazes de detectar estes componentes satisfatoriamente. Porém, a grande limitação deste tipo de procedimentos costuma ser a etapa de preparação de amostra, não só devido à baixa concentração dos analitos, como também pela complexidade das matrizes. Os métodos de pré-tratamento de amostras comumente utilizados para análises de matrizes ambientais, envolvem extração baseada em fase líquida ou em fase sólida, e geralmente essas técnicas fazem uso de grande quantidade de solventes orgânicos tóxicos.

A utilização de DESs nas técnicas de extração objetiva permitir a redução, ou mesmo a substituição, dos danosos solventes orgânicos usualmente utilizados [22].

Em estudo conduzido por Wang, Li e Row [23], diferentes líquidos iônicos (IL) e DESs foram usados para modificação da superfície do óxido de grafeno (OG) e foram preparados OG-DES e OG-IL, que então foram colocados na superfície de suporte em sílica para produzir OG-DES@sílica e OG-IL@sílica. Os materiais foram reduzidos a G-DES@sílica e G-IL@sílica com solução de hidrazina; sendo depois utilizados como sorventes sólidos inovadores para o enriquecimento de clorofenóis provenientes de amostras ambientais aquosas a serem analisadas em cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por ultravioleta (HPLC-UV). Neste trabalho, concluiu-se que o solvente (DES) de melhor performance era composto por cloreto de colina e uréia na proporção 1:2, formando OG-DES@sílica e obtiveram recuperação de 80.9% para o 4-clorofenol, 73.3% para o 2,4-diclorofenol e 82% para o 2,4,6-triclorofenol [23]. Outros estudos já investigaram a performance da utilização de DES na extração de compostos fenólicos, porém de matrizes vegetais, por isso a investigação de DESs na extração de clorofenóis de matrizes aquosas ainda necessita de mais estudos.

3.2. Hidrogel

A classificação de uma substância em gel se dá por observação de suas características reológicas. Os géis possuem reologia similar aos sólidos pois não escorrem, apesar de se assemelharem estruturalmente a líquidos, sendo normalmente uma percentagem elevada (podendo chegar a 99 %) do seu peso formada por líquido, e o restante por uma substância gelificante [24].

Géis hidrofílicos, os quais frequentemente recebem a designação de hidrogéis, caracterizam-se por serem constituídos tipicamente por redes tridimensionais (em alguns casos, poliméricas) com moléculas de água retidas entre a rede do gel. Os hidrogéis podem ser também colóides, onde a água é o meio disperso [12].

Em 1974, Flory distinguiu quatro principais categorias de géis:

- 1) Estruturas lamelares bem definidas;
- 2) Redes poliméricas covalentes desordenadas;
- 3) Redes tridimensionais (p. ex. poliméricas) formadas por agregação física;
- 4) Estruturas desordenadas particuladas [25].

A categoria 4 contém um tipo de gel cujo interesse da comunidade científica vem crescendo, que é o gel sintetizado a partir de compostos de baixo peso molecular em redes fibrosas (LMWG, do inglês *low molecular weight gelator*). Géis LMWG cuja componente fluida é um composto orgânico, recebem a designação de organogéis, e géis com a água como componente fluida, são denominados hidrogéis [24].

Esta classe de hidrogéis, também denominada de hidrogéis supramoleculares, pode ser derivada de compostos biocompatíveis, tais como uréia, amidas, bases de nucleotídeos, aminoácidos, surfactantes, açúcares, ácidos gordos, entre outros. Tais substâncias são capazes de formar agregados fibrosos entre si, e podem também ser os constituintes dos *Deep Eutectic Solvents* referidos anteriormente, pelo que é possível obter hidrogel a partir de um DES [11, 24]. Este tipo de gel é formado por interações não-covalentes tais como pontes de hidrogênio, forças de Van der Waals, empilhamento π - π , interações dipolo-dipolo, transferência de carga, interações de coordenação e efeito solvofóbico, permitindo que moléculas pequenas se organizem para a formação de uma rede tridimensional, conforme ilustrado na Figura 3 [26].

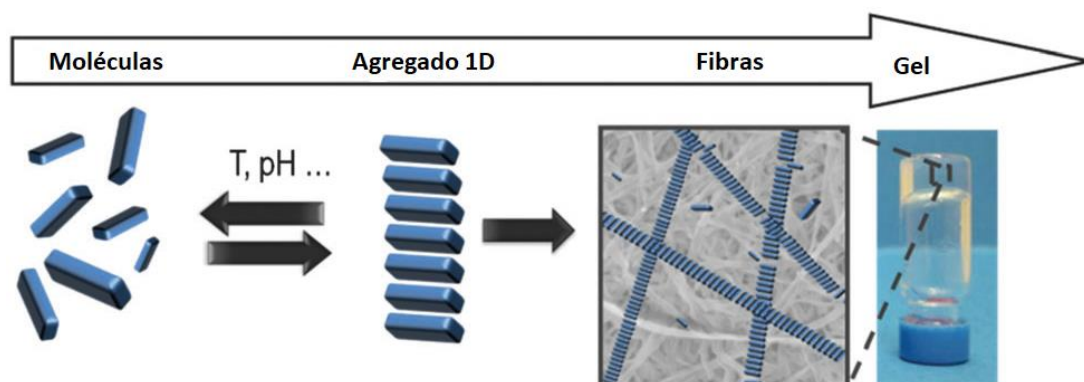


Figura 3 – Auto-arranjo de moléculas de baixo peso molecular em redes fibrosas de um gel supramolecular. Figura adaptada da referência 26.

Num trabalho recente de Florindo et al [11], um hidrogel supramolecular baseado em DES derivado de dodecanoato de sódio e ácido decanóico na proporção 1:4, foi apresentado pela primeira vez. O íão de sódio é o gelificante neste sistema, sendo responsável também por conferir propriedades mecânicas ao produto formado. Observou-se que o hidrogel formado é termorreversível e a sua formação depende do teor de água

no sistema. Para além disso, do ponto de vista reológico possui comportamento marcadamente não newtoniano, elástico e tixotrópico, apesar de ser um gel fraco.

Existe um interesse crescente na última década por géis contendo metais em sua composição, também denominados metalogéis. O ião metálico age como substituto inerte estrutural ou componente funcional, conferindo rigidez, maior hidrofiliabilidade ou hidrofobicidade, propriedades redox, magnéticas ou foto-físicas ao gel. Este ião também pode agir como um retentor das fibras do gel, promovendo interações intermoleculares. Deste modo, as características do hidrogel formado podem ser modificadas e adaptadas de acordo com o objetivo da aplicação por substituição do catião metálico usado [24].

Normalmente, hidrogéis respondem a mudanças que ocorrem em seu ambiente externo, e sua performance varia em resposta a estímulos físicos ou químicos. Estímulos físicos podem ser temperatura, campo elétrico ou magnético, luz, pressão e som, e estímulos químicos incluem pH, composição do solvente, força iônica e espécies moleculares. Estes estímulos que podem levar a maior perda ou retenção de água, se ocorrerem de maneira drástica, levam a transições de fases, podendo ocasionar quebra da estrutura gelatinosa [12].

O avanço no entendimento do fenômeno de gelificação, devido ao maior acesso a microscopia eletrônica e desenvolvimento de metodologias de ressonância magnética nuclear, auxiliou na elucidação estrutural destes sistemas e permitiu maior controle de processos funcionais para produção de géis, sobretudo géis supramoleculares. Desta maneira, foi possível prever e experimentar alguns campos de aplicações destes materiais, especialmente em biotecnologia, onde são empregados em tecnologias envolvendo liberação de fármacos, desenvolvimento de suturas inteligentes a serem aplicadas em ferimentos, desenvolvimento de sensores eletrônicos, ensaios enzimáticos usando o meio gelatinoso compatível com peptídeos e proteínas, entre outras aplicações [24].

Há um extenso potencial de utilização de hidrogéis supramoleculares no âmbito da química ambiental, sobretudo em purificação de água contaminada por corantes, metais pesados, aniões tóxicos, entre outros compostos químicos contaminantes [26]. Em estudo publicado por Tang et al. [27], um hidrogel baseado em 1,4 - diamida ciclohexano foi utilizado para remoção do corante azul-de-metileno de meio aquoso. O preparo do hidrogel foi realizado através de mudança lenta do pH com adição gradual de ácido, levando à protonação de ácidos carboxílicos, e, portanto, à gelificação. A adsorção do azul-de-metileno ocorreu rapidamente pelo gel, levando cerca de três minutos, e pelo

modelo da isotérmica de Langmuir, a quantidade de corante adsorvido foi estimada em 47 mg g^{-1} [27].

O artigo de revisão de Okesola e Smith [26] observa que diversos sistemas que empregam hidrogéis para a remoção de corantes do meio aquoso, dependem do pH do meio, e os constituintes do gel possuem algum íon metálico. Eles concluem afirmando que o grande potencial de aplicabilidade de hidrogéis para remoção de poluentes é devido a sua biocompatibilidade, capacidade de adaptação e resposta [26].

3.3. Química computacional e simulações moleculares

O estudo de modelos de líquidos através de simulações moleculares surgiu da necessidade de explicar fenômenos observados experimentalmente, a partir de detalhes microscópicos. A década de 1950 foi o marco inicial de simulações computacionais de líquidos, e desde então, o rápido avanço tecnológico computacional observado nas últimas décadas, permitiu o desenvolvimento de modelos e simulações mais realistas e de maior complexidade. A principal aplicação das simulações computacionais está em fornecer resultados exatos para problemas de mecânica estatística, que por outros métodos, só poderiam ser resolvidos por aproximações ou não teriam solução. Além das vantagens citadas, o estudo de sistemas químicos por simulação computacional permite a análise de sistemas que não seriam viáveis em condições experimentais, tais como em temperatura ou pressão extrema [13].

Em um sistema, o estado termodinâmico é definido por um pequeno número de parâmetros, sendo eles a fração molar de cada componente, a temperatura e a pressão. Outras propriedades termodinâmicas como densidade, potencial químico, viscosidade, entre outras, resultam de soluções de equações de estado ou equações fundamentais da mecânica estatística. Equações de estado dependentes do tempo são calculadas por simulação molecular, permitindo amostragem de estados microscópicos de acordo com distribuições resultadas de equações da mecânica estatística. Além da escolha do tempo total da simulação, é necessário definir o número de partículas do sistema de modo a ser representativo do sistema macroscópico, porém que viabilize satisfatoriamente o andamento da simulação computacional [13].

Os dois principais métodos de simulação existentes são denominados dinâmica molecular e Monte Carlo. Em simulação de dinâmica molecular, as médias das equações

de estado dependentes do tempo são calculadas progressivamente em pequenos passos de tempo de simulação, até obtenção de um número grande finito de passos. Em simulação de Monte Carlo, a avaliação do estado de um sistema é feita de maneira aleatória, em vez de sistematicamente progressiva como em simulação de dinâmica molecular, onde a cada passo uma molécula se move aleatoriamente e este movimento pode ser aceite ou rejeitado [13]. O presente estudo optou por utilizar a metodologia de simulações por dinâmica molecular nos sistemas estudados.

3.3.1. Simulações de dinâmica molecular

A escolha do método de simulação a ser aplicado depende principalmente do fenómeno a ser investigado e do sistema. Em simulações de sistemas líquidos, é preferível escolher simulação de dinâmica molecular, pois as conformações do sistema podem ser obtidas pela troca de energia decorrente das moléculas que colidem. Se a preferência fosse pelo método Monte Carlo, haveria uma elevada probabilidade de os movimentos aleatórios ocasionarem sobreposição de partículas, gerando muitas rejeições de movimentos e conseqüentemente, perda de eficiência da simulação. Além disso, para o cálculo de propriedades como viscosidade de um líquido, somente o método de dinâmica molecular é apropriado, porque diferentemente do método Monte Carlo, o tempo de simulação pode ser definido, possibilitando a obtenção de propriedades dependentes do tempo [28].

As simulações de dinâmica molecular necessitam passar por uma etapa de minimização de energia para relaxação do sistema, evitando que a simulação comece muito distante do equilíbrio, o que poderia levar a um colapso do sistema. As equações de Newton do movimento (1 e 2) são utilizadas para determinação das configurações dos sistemas com N átomos que interajam entre si:

$$m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = F_i, i = 1 \dots N \quad (1)$$

$$F_i = - \frac{\partial V}{\partial r_i} \quad (2)$$

Onde as forças são as derivadas negativas da função potencial $V(r_1, \dots, r_N)$ [29].

No decurso da simulação, as equações são resolvidas simultaneamente em pequenos passos de tempo, gerando coordenadas e velocidades ao longo dos intervalos regulares definidos. O conjunto de coordenadas e velocidades em função do tempo é

denominado trajetória de uma simulação, sendo registada num ficheiro de saída apropriado. A escolha do passo de tempo adequado é importante para levar o sistema a uma configuração correta de equilíbrio, pois um passo muito curto torna a simulação demorada e um passo demasiado longo faz com que os cálculos das equações de Newton se desviem muito do que seria a solução de uma trajetória clássica correta e não se respeite o princípio da conservação de energia [13,29]. Após atingir o estado de equilíbrio, é possível calcular várias propriedades macroscópicas do sistema pelas médias dos resultados gerados ao longo da trajetória subsequente [29].

Trajétórias correspondentes a diferentes simulações para um dado sistema não serão iguais umas às outras. Isto ocorre porque cada simulação, a partir da sua própria configuração inicial, percorrerá um caminho distinto, resultando num conjunto de trajetórias divergentes, mesmo que a composição inicial do sistema seja a mesma. Ao criar um sistema, as moléculas são inseridas de maneira aleatória, ocasionando em configurações iniciais diferentes a cada vez que uma caixa é criada. Sendo assim, a fim de se obter resultados estatisticamente relevantes, mais de uma trajetória é adquirida para um dado sistema e os cálculos são feitos com a média das trajetórias [13].

As simulações de dinâmica molecular possuem algumas limitações que devem ser consideradas, são elas: uso de equações de mecânica clássica para descrição dos movimentos atômicos, o movimento dos electrões é desconsiderado, os campos de força são aproximados (potenciais efectivos) e os efeitos de polarização e transferência de carga não são considerados, usa-se um raio a partir do qual as interações intermoleculares são desconsideradas (raio de *cut-off*), e as condições periódicas de fronteira não são reais. Para a maioria dos sistemas líquidos, estas limitações não são problemáticas, mas em sistemas desconhecidos, é recomendável testar a exactidão da simulação com dados experimentais [29].

As condições periódicas de fronteira, apesar de serem uma limitação do método, são aplicadas para minimizar efeitos de superfície em um sistema finito [29]. A caixa contendo os átomos do sistema a ser simulado é rodeado por cópias transladadas de sua própria caixa, conforme ilustrado na Figura 4.

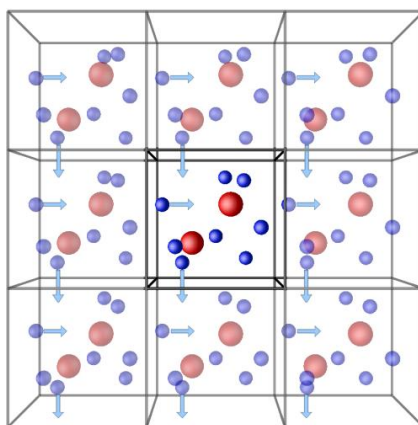


Figura 4 – Representação das condições periódicas de fronteira [30].

Aplicando esta condição de fronteira, se uma partícula se movimentar e sair da caixa de simulação, ela entra novamente no lado oposto, resultando em um sistema periódico infinito. Sistemas líquidos são sistemas não-periódicos, pelo que a aplicação desta condição introduz artefatos no sistema, os quais podem ser reduzidos à sua expressão mínima, permitindo a simulação de sistemas macroscópicos utilizando uma caixa de pequenas dimensões [29,30].

3.3.2. Campo de forças

Em química computacional, o campo de forças é usado para descrição das energias potenciais intra e intermoleculares de um conjunto de átomos, e define as formas funcionais e os parâmetros que descrevem o modo como a energia varia com as coordenadas de um dado sistema. Os parâmetros e funções utilizados no modelo de um campo de forças são provenientes de estudos experimentais, ou de cálculos da mecânica quântica. Sendo assim, as moléculas do sistema são modeladas a partir do campo de forças escolhido, de maneira que o sistema apresente comportamento e energia potencial próximos do real [13]. A maioria dos campos de força existentes para sistemas moleculares incluem estiramento e flexão de ligações covalentes (modelo do oscilador harmónico), torção em torno de ligações químicas (séries de Fourier) e interações não ligantes de Van der Waals (potencial de Lennard-Jones) e partículas carregadas (modelo de Coulomb) para descrição das interações intra e intermoleculares [31].

O campo de forças selecionado foi o *Optimized Potentials for Liquid Simulations* (OPLS). Este campo de forças possui duas variantes, o OPLS-UA (*United-Atom*) e o

OPLS-AA (*All-Atom*). No campo de forças OPLS-UA, os átomos de hidrogênio ligados a carbonos alifáticos estão implícitos, fazendo parte de pseudo-átomos do tipo CH_n cada um com um só conjunto de parâmetros não ligantes. A variante OPLS-AA é totalmente atomístico, com todos os átomos de hidrogênio explícitos, possuindo parâmetros mais padronizados, incluindo modelos para componentes e grupos funcionais orgânicos [31]. Devido à maior abrangência, o presente estudo optou pelo modelo OPLS-AA.

A energia potencial de uma molécula modelada pelo campo de forças OPLS-AA é dada pela soma das energias de ligação, ângulo, torsão e não-ligantes, conforme indica a Equação 3. Os termos relacionados com as energias de ligação, ângulo e torsão são referentes às energias intramoleculares, e os termos relacionados às energias não-ligantes são referentes às energias intermoleculares [31].

$$E = E_{\text{ligação}}(r) + E_{\text{ângulo}}(\theta) + E_{\text{torsão}}(\phi) + E_{n.l.}(r) \quad (3)$$

3.3.2.1. Interações intramoleculares

As interações intramoleculares baseiam-se em uma lista fixa de átomos, incluindo não somente interações entre pares, mas também entre três ou quatro átomos. Entre pares de átomos as interações existentes são de estiramento de ligação, entre três átomos existe o ângulo de ligação, e entre quatro átomos é formada a interação de ângulo diedro. Existe um tipo de interação de diedro angular, denominado diedro impróprio, que se utiliza para manter os átomos em um plano ou para evitar transição a uma conformação quiral oposta [29].

As energias de estiramento de ligação e ângulo de ligação, são dadas pelas Equações 4 e 5.

$$E_{\text{ligação}} = \sum_{\text{ligações}} K_r (r - r_{eq})^2 \quad (4)$$

$$E_{\text{ângulo}} = \sum_{\text{ângulos}} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 \quad (5)$$

Onde K_r e K_θ são as constantes de força do estiramento da ligação e da flexão do ângulo respectivamente, r_{eq} a distância de equilíbrio de cada ligação e θ_{eq} é o ângulo de equilíbrio de cada ângulo [31].

A energia torsional, referente às interações de ângulo de diedro, é dada pela soma da série de Fourier expressa na Equação 6.

$$E_{\text{torsão}} = \sum_i \frac{V_1^i}{2} [1 + \cos(\phi_i + f_{i1})] + \frac{V_2^i}{2} [1 - \cos(2\phi_i + f_{i2})] + \frac{V_3^i}{2} [1 + \cos(3\phi_i + f_{i3})] + \dots \quad (6)$$

Onde ϕ é o ângulo do diedro, V_1 , V_2 e V_3 são coeficientes da série de Fourier e f_1 , f_2 e f_3 são ângulos de fase, que em geral assumem valor nulo. A energia intramolecular do sistema é dada pelo somatório das contribuições de energia de ligação, angular e torsional [31].

3.3.2.2. Interações intermoleculares

A equação que descreve as interações intermoleculares contém um termo de repulsão, um termo de dispersão, e um termo de Coulomb. A interação Lennard-Jones contém os termos de repulsão e atração, respectivamente o primeiro e segundo termos presentes na Equação 7 [29].

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (7)$$

Onde ϵ é representado na Figura 5 como o mínimo do fosso do potencial de Lennard-Jones, sendo uma medida de quão intensamente as partículas se atraem, r é a distância entre as partículas e σ é a distância finita para a qual o potencial entre as partículas é zero, sendo pois uma medida da proximidade que duas partículas intermoleculares atingem. Analisando graficamente, σ é o valor da distância entre zero e o ponto no eixo x que a curva do potencial atinge primeiramente [29, 31].

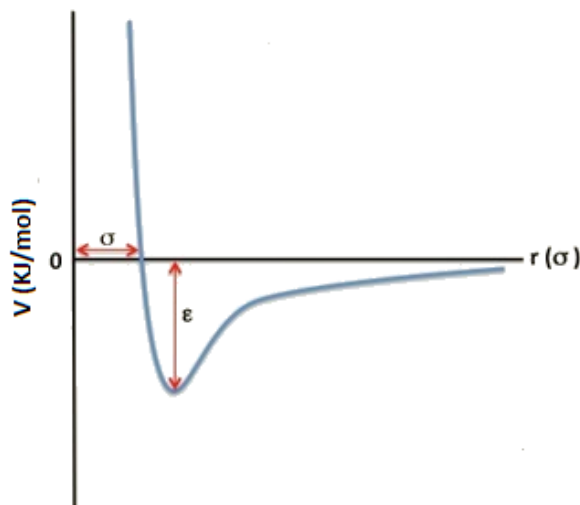


Figura 5 – Potencial Lennard-Jones. Figura adaptada da referência 32.

O termo de Coulomb descreve interações eletrostáticas entre as partículas, que surgem devido a distribuições de carga assimétricas nas moléculas, expresso pela Equação 8.

$$V(r) = \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (8)$$

Onde ϵ_0 é a permissividade eléctrica no vácuo, q são as cargas dos átomos e r_{ij} é a distância entre os núcleos atômicos [29, 31].

A soma dos potenciais dados pelas equações 7 e 8 resulta na energia potencial que o campo de forças OPLS-AA considera para interações intermoleculares [31].

4. Metodologia

4.1. Modelação dos sistemas escolhidos

A escolha dos componentes que constituiriam os sistemas a serem modelados e estudados por simulação de dinâmica molecular (MD), foi realizada baseando-se nos diagramas de fases obtidos experimentalmente no trabalho anteriormente referido [11], apresentados no Anexo 1. Os componentes dos sistemas são o ácido octanóico (C8), ácido nonanóico (C9), ácido decanóico (C10) e o sal de ácido gordo dodecanoato de sódio (NaC12). Todos os sistemas foram simulados à temperatura de 40 °C. Aos sistemas formados por NaC12:C9 e NaC12:C10, a água foi incluída na caixa a ser simulada nas proporções indicadas pela Tabela 2. Foram escolhidas duas proporções DES/Água propositadamente dentro da zona de gel nos diagramas de fases dos sistemas.

Tabela 2 – Proporção molar de DES/Água para os sistemas seleccionados.

Sistema	Proporção	
	DES	Água
NaC12:C9	1	0
	0.5	0.5
	0.2	0.8
NaC12:C10	1	0
	0.5	0.5
	0.2	0.8

O sistema formado por NaC12:C8, por apresentar duas fases em proporção 0.5 DES/Água a 40 °C, foi escolhido para o estudo de extração de poluentes em fase aquosa. Deste modo, no caso do C8, uma caixa equilibrada contendo somente o DES foi justaposta a uma caixa equilibrada contendo somente água com poluente, podendo este ser 2-clorofenol (2CLF), 3-clorofenol (3CLF) ou 4-clorofenol (4CLF), de modo que a proporção de DES/Água fosse 0.5 após a junção. Os sistemas dos DESs sem água em sua composição servem de comparação, de modo a possibilitar a observação dos efeitos da adição da água a estes sistemas.

As moléculas C8, C9, C10, NaC12, 2CLF, 3CLF e 4CIF foram modeladas com base no campo de OPLS-AA [31]. Representações das moléculas modeladas por OPLS-AA no presente estudo estão apresentadas na Figura 6. Os parâmetros ϵ e σ de interações entre átomos ou centros de interação diferentes é dado pela média geométrica entre os parâmetros de cada componente, conforme indicado nas Equações 9 e 10 [31].

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \cdot \epsilon_{jj}} \quad (9)$$

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{ii} \cdot \sigma_{jj}} \quad (10)$$

A água foi modelada de acordo com o campo de forças TIP4P/2005 desenvolvido por Abascal e Vega [33], o qual considera a molécula de água como um modelo rígido de quatro centros, baseado no campo de forças TIP4P [34].

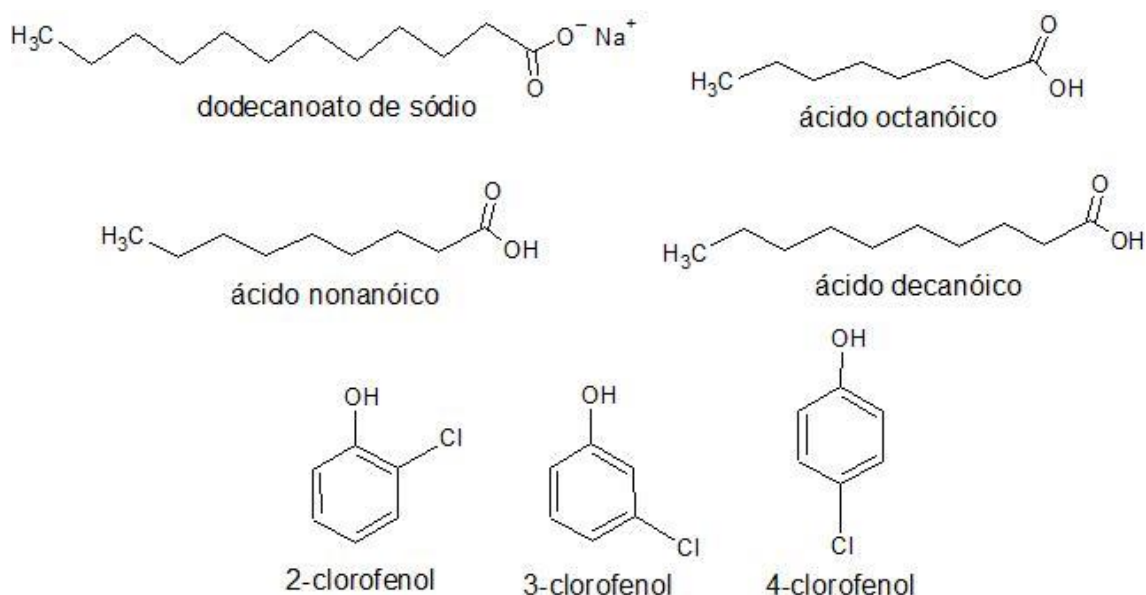


Figura 6 – Representação das moléculas modeladas.

4.2. Detalhes e procedimentos das simulações

Todas as simulações MD foram realizadas no *package* de simulação aberto GRO-MACS, versão 5.1.5 [29, 35]. As condições periódicas de fronteira foram aplicadas nas três dimensões. O protocolo usado nas simulações compreende algumas etapas, que dependem dos resultados que se deseja obter. Inicialmente é construída uma caixa de simulação, na qual as moléculas constituintes de cada sistema são inseridas aleatoriamente, de modo que o valor de densidade obtido nessa caixa seja próximo do valor de densidade

experimental do sistema. A Tabela 3 apresenta o número de moléculas constituintes de cada sistema estudado. Os autores que investigaram estes sistemas experimentalmente verificaram que a proporção necessária de dodecanoato de sódio para ácido gordo é de 1:4 para que ocorra formação de DES.

Tabela 3 – Constituintes das caixas de simulação dos sistemas NaC12:C8, NaC12:C9, NaC12:C10, em diferentes teores de DES (χ_{DES}).

Sistema	χ_{DES}	Número de Moléculas
NaC12:C8	1	180 NaC12 : 720 C8
NaC12:C8 + Água + CLF		180 NaC12 : 720 C8 : 7970 Água : 30 CLF
NaC12:C9	0.2	80 NaC12 : 320 C9 : 1600 Água
NaC12:C9	0.5	120 NaC12 : 480 C9 : 600 Água
NaC12:C9	1	104 NaC12 : 416 C9
NaC12:C10	0.2	80 NaC12 : 320 C10 : 1600 Água
NaC12:C10	0.5	120 NaC12 : 480 C10 : 600 Água
NaC12:C10	1	104 NaC12 : 416 C10

Em todos os sistemas, é realizada uma simulação de minimização de energia a número de moléculas, pressão e temperatura constantes (NPT) de 1 ns, seguida por uma primeira simulação de equilíbrio NPT de 1 ns, usando um passo de 0.5 fs.

Devido à complexidade dos sistemas estudados, foi necessário realizar simulações de *Simulated Annealing* em todas as caixas, exceto as caixas contendo somente água com clorofenol. Sendo assim, utilizou-se o protocolo para *Simulated Annealing* suportado pelo GROMACS, onde foram escolhidos 9 pontos de temperatura, indo de 808.15 a 313.15 K, em uma simulação NPT de 4 ns. Após o término da simulação anterior, observou-se que o sistema permanecia em aparente estado gasoso, então optou-se por realizar uma simulação NPT curta, de 0.5 ns, onde a pressão do sistema fosse elevada a 600 atm, e depois quatro sucessivas simulações NPT curtas, decaindo gradativamente a pressão do sistema, até que este retornasse a 1 atm. A esta altura, a caixa do sistema NaC12:C8, após passar por estas etapas de simulações é justaposta à caixa contendo água e poluente, formando uma nova caixa a qual é submetida às simulações de equilíbrio e produção descritas no parágrafo a seguir.

Os sistemas prosseguiram então para uma simulação NPT de equilíbrio de 8 ns, com um passo de 1 fs. Após esta simulação de equilíbrio, foram verificadas se as propriedades macroscópicas do sistema, tais como energia total, pressão, temperatura e densidade, se mantiveram constantes para então prosseguir para uma simulação de produção. Os sistemas são então submetidos a uma simulação de produção NPT de 20 ns, com um passo de 1 fs.

As simulações foram levadas a cabo usando o algoritmo de integração *leap-frog* e todas as ligações envolvendo átomos de hidrogênio foram tratadas como rígidas, sendo restringidas ao seu tamanho de equilíbrio, através do algoritmo LINCS [36]. O *cut-off* selecionado foi de 1.6 nm tanto para as interações de Van der Waals quanto para as interações eletrostáticas, para cujo cálculo se usou o algoritmo *Particle Mesh Ewald* (PME). A minimização de energia manteve temperatura e pressão constantes através do termostato e barostato de Berendsen [37]. O restante das simulações empregou termostato Nosé-Hoover [38] e barostato Parrinello-Rahman [39], mantendo temperatura a 313.15 K e pressão a 1 atm. No início do protocolo de simulação foram geradas velocidades de acordo com a distribuição de Maxwell para a temperatura pretendida.

Análises qualitativas e quantitativas são feitas nos resultados obtidos destas simulações, fazendo uso de funções disponíveis pelo GROMACS. Após as simulações de produção NPT, foram obtidos o número de pontes de hidrogênio, densidades e funções de distribuição radial.

Tendo em vista o cálculo da viscosidade para os sistemas NaC12:C9 e NaC12:C10, bem como para as suas misturas com água, pelo método equilíbrio, foram realizadas simulações a número de moles, volume e temperatura constantes (NVT). O protocolo de simulação para o cálculo da viscosidade pelo método em equilíbrio consistiu numa simulação de minimização de energia, seguida por uma simulação curta de equilibração NVT de 1 ns e depois uma simulação de produção NVT de 5 ns ou de 10 ns (para os sistemas com teor de DES = 0.2). Foram realizadas diferentes trajetórias, de modo a ser obtida uma média do sistema, para o cálculo das viscosidades [40].

Em sistemas NaC12:C9 e NaC12:C10 contendo água, a partir das simulações de produção NVT foi calculado o coeficiente de difusão da água, através do desvio quadrático médio e pela relação de Einstein (Eq. 11) e se obtém o coeficiente de difusão (D) [29].

$$D = \frac{1}{6t} \lim_{t \rightarrow \infty} \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle \quad (11)$$

Onde $[r_i(t) - r_i(0)]^2$ é o desvio quadrático médio e o colchete angular refere-se a média pelo tempo.

4.2.1. Cálculo da viscosidade pelo método equilíbrio

Existem alguns métodos diferentes descritos na literatura, para o cálculo da viscosidade de líquidos através de simulação de dinâmica molecular. Sendo assim, não existe um consenso de qual o método mais apropriado a ser empregado neste tipo de cálculo, visto que esta propriedade não é comumente calculada através de simulação MD.

O método de equilíbrio mais comum para determinação de viscosidades por simulações de dinâmica molecular é baseado na relação de Green-Kubo, devido a sua simplicidade [40]. Através deste método, a viscosidade é calculada pela integral ao longo do tempo da função de autocorrelação dos elementos de fora da diagonal principal do tensor pressão (Eq. 12):

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle P_{\alpha\beta}(t) \cdot P_{\alpha\beta}(0) \rangle dt \quad (12)$$

Onde V é o volume do sistema, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, $P_{\alpha\beta}$ é o elemento $\alpha\beta$ do tensor pressão e o colchete angular indica a média do *ensemble*.

Seguindo o protocolo proposto por Zhang, Otani e Maggin [40] para cada uma das N trajetórias independentes de simulações de produção NVT, calcula-se a viscosidade de acordo com a equação 14. Calcula-se a média das integrais das N trajetórias, e o seu desvio-padrão através da Equação 13:

$$\sigma(t) = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (\eta(t)_i - \langle \eta(t) \rangle)^2} \quad (13)$$

O desvio-padrão é ajustado para a função a seguir (Eq. 14):

$$\sigma(t) = At^b \quad (14)$$

A integral média é ajustada para a seguinte Equação 15:

$$\eta(t) = A\alpha\tau_1(1 - e^{-t/\tau_1}) + A(1 - \alpha)\tau_2(1 - e^{-t/\tau_2}) \quad (15)$$

Onde A , α , τ_1 e τ_2 são parâmetros de ajuste. O tempo a ser considerado para a Eq. 15, será o tempo de corte t_{cut} com peso $1/t^b$ no qual b é proveniente do ajuste pela Eq. 14 e t_{cut} pode ser decidido pela relação entre η e $\sigma(t)$. A sugestão de Zhang, Otani e Maggin [40] é considerar o tempo em que $\sigma(t)$ é cerca de 40% de $\langle \eta(t) \rangle$. Assim, o valor calculado

da viscosidade será dado pela extrapolação da equação 15 para $t=\infty$. A quantidade de trajetórias a serem geradas não é especificada, portanto, pode-se aumentar o valor de N até que a variação na viscosidade calculada no ciclo anterior seja insignificante. O *script* desenvolvido em *Python*, e adaptado para tratamento dos resultados gerados pelo GROMACS, com objetivo de calcular a viscosidade através do método proposto por Zhang, Otani e Maggin [40] encontra-se no Anexo 2.

4.2.2. Análise de agregados de água

Os domínios aquosos que se formam nos hidrogéis foram analisados através do algoritmo *Aggregate*, versão 3.1.5 [41]. A análise considerou que duas moléculas de água pertencem ao mesmo agregado se a distância entre seus átomos de oxigênio for menor que 3.5 Å, que corresponde ao primeiro mínimo da função de distribuição radial entre os átomos de oxigênio da água pura [42]. O algoritmo recebe como *inputs*, o ficheiro de trajetórias e o ficheiro de topologia, referentes à simulação de produção NPT, respectivos ao sistema hidrogel que se deseja analisar.

Os resultados obtidos baseiam-se em funções estatísticas, que avaliam a probabilidade $P(n)$ (Eq. 16) de se encontrar uma molécula de água em um agregado de tamanho n , onde n refere-se ao número de moléculas presentes no agregado.

$$P(n) = \frac{n \cdot \sum_{j=1}^C A_n(j)}{C \cdot I} \quad (16)$$

Onde $A_n(j)$ é o número de agregados de tamanho n , para uma dada configuração j , C é o número total de configurações obtidas, I é o número total de moléculas de água na caixa de simulação [42].

5. Resultados e discussão

5.1. Estrutura do *Deep Eutectic Solvent*

A observação visual das caixas de simulação permite-nos obter informações estruturais sobre a formação dos DESs, e suas mudanças ao se adicionar água. É esperado que os sistemas constituídos por NaC12:C9 e NaC12:C10 sejam capazes de formar hidrogéis supramoleculares, portanto, através dos resultados apresentados na Figura 7, a qual apresenta a caixa e suas réplicas nas três dimensões espaciais, é possível verificar de que maneira as moléculas estão organizadas.

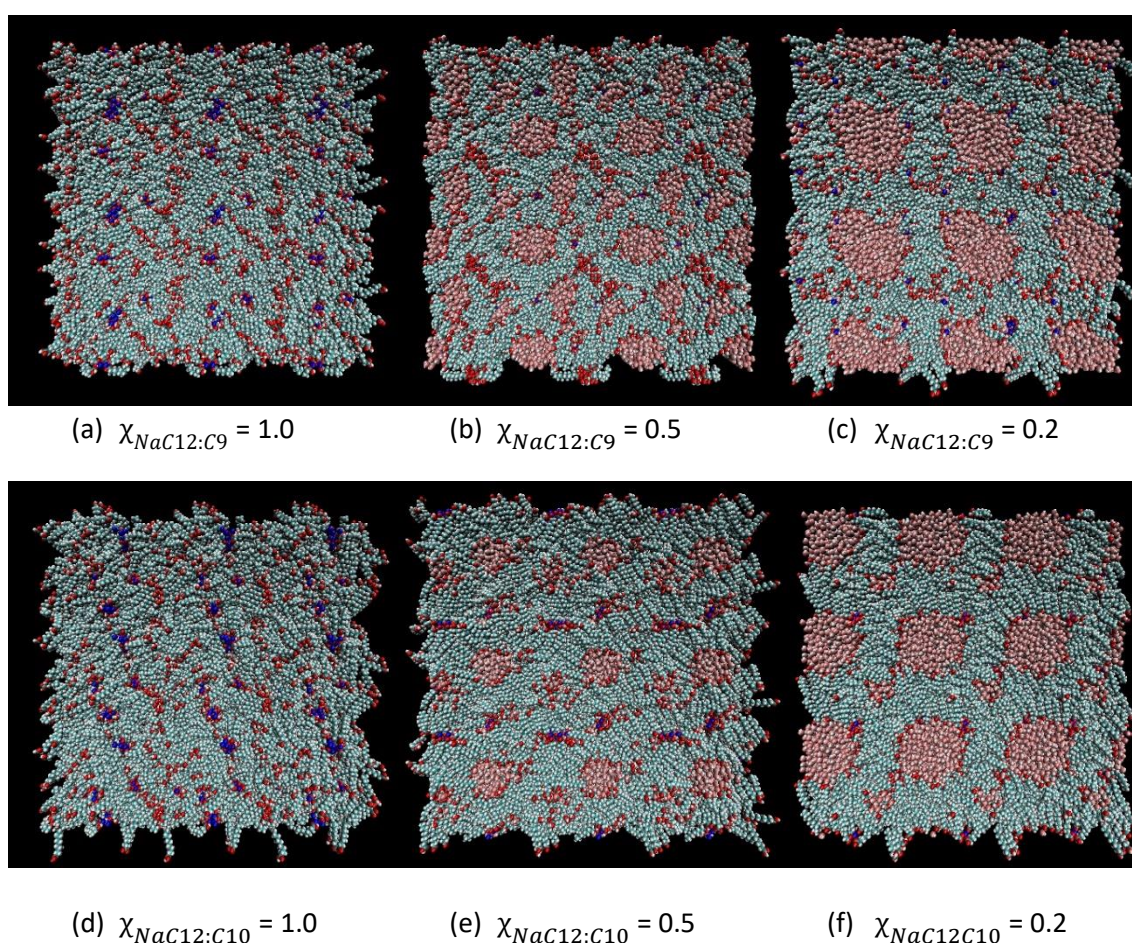


Figura 7 – Visualizações das caixas contendo NaC12:C9 e NaC12:C10 em diferentes teores de água.

Em ambas composições de DESs (caixas (a) e (d)), verifica-se que as moléculas estão desordenadas, preenchendo completamente o espaço da caixa de simulação,

indicando que esses sistemas se encontram em estado líquido, embora seja evidente a separação em segmentos polares e apolares das moléculas. A adição de água aos sistemas provoca a formação de domínios, onde a água forma alguns aglomerados, sem se dispersar pelo DES, e faz com que as moléculas do ácido e do anião se organizem de maneira mais ordenada. As caixas com menor teor de água (caixas (b) e (e)), mostram esses domínios de água mais encapsulados pela rede tridimensional formada pelos respectivos DESs, caracterizando formação de hidrogel. As caixas com maior teor de água (caixas (c) e (f)), aparentam domínios aquosos maiores, retidos por uma rede formada pelo DES em organização supramolecular. De modo a possibilitar uma análise melhor dos aglomerados aquosos, foram obtidos os coeficientes de difusão para a água nestes sistemas, conforme indicados na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores de coeficiente de difusão para a água nos sistemas NaC12:C9 e NaC12:C10 contendo água.

NaC12:C9	D ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)
$\chi_{DES} = 0.5$	1.814 ± 0.159
$\chi_{DES} = 0.2$	7.013 ± 0.271
NaC12:C10	D ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)
$\chi_{DES} = 0.5$	1.518 ± 0.647
$\chi_{DES} = 0.2$	3.057 ± 0.049

Os valores de coeficientes de difusão, obtidos para os sistemas simulados, são substancialmente menores que o valor de coeficiente de auto-difusão da água pura, que é aproximadamente $3.041 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ [43]. Isso indica que a água apresenta menor mobilidade em contato com os DESs. Em ambos os sistemas, a composição com menor teor de água apresenta coeficientes de difusão menores que na composição contendo maior teor de água, corroborando o que foi dito anteriormente sobre os domínios de água se apresentarem mais encapsulados pelo DES, e assim, se difundirem menos pelo sistema.

Ao comparar os valores entre os sistemas NaC12:C9 e NaC12:C10, é possível perceber que o sistema composto pelo C10, portanto com maior cadeia de carbonos, apresenta valores de coeficiente de difusão para a água menores do que o sistema com C9. Isso pode ser indicativo de formação de uma rede tridimensional cuja estrutura é

menos porosa quanto maior o número de carbono de seus constituintes, dificultando a mobilidade da água.

A análise das pontes de hidrogênio formadas nos sistemas permite inferir sobre as interações preferenciais que ocorrem, e como a dinâmica de interações sofre modificações conforme se adiciona água ao DES. A Tabela 5 apresenta o número médio de pontes de hidrogênio que se formam entre os possíveis pares de doadores e receptores de ligações de hidrogênio.

Tabela 5 – Número de pontes de hidrogênio formadas entre os possíveis doadores e receptores de ligações de hidrogênio nos sistemas NaC12:C9 e NaC12:C10.

NaC12:C9					
	C9 -C9	C9 - NaC12	Água - Água	C9 - Água	NaC12 - Água
$\chi_{DES} = 1.0$	255 ± 5	134 ± 2			
$\chi_{DES} = 0.5$	114 ± 7	120 ± 4	765 ± 5	450 ± 14	42 ± 4
$\chi_{DES} = 0.2$	63 ± 5	51 ± 2	2589 ± 19	386 ± 12	45 ± 3
NaC12:C10					
	C10 - C10	C10 - NaC12	Água - Água	C10 - Água	NaC12 - Água
$\chi_{DES} = 1.0$	227 ± 5	163 ± 3			
$\chi_{DES} = 0.5$	120 ± 6	110 ± 2	757 ± 8	463 ± 11	45 ± 3
$\chi_{DES} = 0.2$	35 ± 5	62 ± 3	2577 ± 18	423 ± 12	40 ± 4

Observando os valores presentes na Tabela 5, percebe-se que a água é a molécula que mais forma pontes de hidrogênio e parece preferir interagir entre si, entretanto, estes valores elevados podem se dar em razão de haver uma quantidade maior de moléculas de água em comparação com o restante. Além disso, a água parece apresentar maior afinidade para os ácidos do que para o sal, visto que forma cerca de dez vezes mais pontes de hidrogênio com o ácido do que com o dodecanoato de sódio, apesar de existirem apenas quatro vezes mais moléculas de ácido do que de sal nas misturas. A diversidade de orientações possíveis (os ácidos podem ser simultaneamente doadores e aceitadores de pontes de hidrogênio) pode ser uma das razões para este facto.

Além da água, a mesma observação de preferência na formação de interações com as próprias moléculas, poderia ser feita para os ácidos nonanóico e decanóico em sistemas sem água. Em números absolutos, apresentam valores maiores para a quantidade de

ligações de hidrogênio formadas entre pares de ácido, em vez de interações entre o ácido com o dodecanoato de sódio.

De modo a evitar conclusões equivocadas, foi realizada uma análise que leva em consideração a quantidade potencial de pontes de hidrogênio que poderiam ser realizadas por cada molécula. O objetivo é perceber se a molécula em questão, atingiu ou não, seu potencial máximo de interações por pontes de hidrogênio. Nesta análise, considerou-se que a água é capaz de formar até quatro pontes de hidrogênio [44], os ácidos, capazes de realizar até três pontes de hidrogênio [45, 46], e o dodecanoato, capaz de formar até duas pontes de hidrogênio [46]. Os resultados de percentagem de pontes de hidrogênio formadas em relação ao máximo possível, a partir desta análise, estão apresentados na Figura 8.

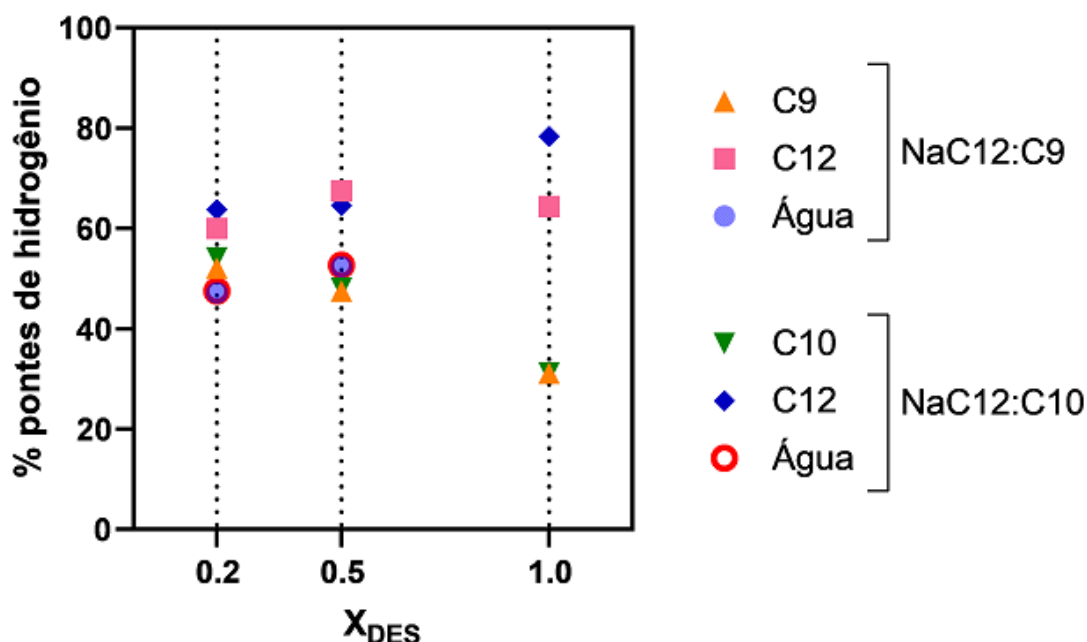


Figura 8 – Percentual de pontes de hidrogênio de cada constituinte do sistema em relação à quantidade potencial de pontes que poderiam ser formadas.

Analisando os resultados apresentados na Figura 8, percebe-se que o dodecanoato de sódio, em ambos os sistemas, atinge um alto percentual de formação de pontes de hidrogênio no DES sem água, mas sua capacidade de interações deste tipo decresce à medida que o teor de água no sistema aumenta. Isso indica que as moléculas de água competem com o dodecanoato na interação com os respectivos ácidos. Efeito contrário é observado pelas moléculas de ácido, cujo percentual de pontes de hidrogênio aumenta

com a adição de mais água ao sistema, indicando que há preferência de interação da água com os respectivos ácidos ao invés do sal.

Nos sistemas sem a presença de água, devido ao facto da relação estequiométrica de NaC12:ácido ser 1:4, o elevado percentual apresentado para o NaC12 e relativamente baixo percentual de interações formadas pelos ácidos, pode ser indicativo de que o NaC12 é o reagente limitante na formação de DES. Apesar do número de pontes de hidrogênio na Tabela 5 para interações entre ácido-ácido ser maior do que as interações entre o ácido e o sal, o resultado da Figura 8 mostra que a preferência é pela interação entre ácido e sal, formadora do DES.

A razão pela qual as moléculas, em todas as composições apresentadas, não atingirem o valor total de seu potencial para a formação de pontes de hidrogênio, pode ser devido a agitação térmica e impedimento estereoquímico. Desta maneira, para possibilitar a percepção de interações entre pares de átomos, conformações entre possíveis sítios de interações intermoleculares e melhor entendimento sobre possíveis impedimentos estereoquímicos, foram obtidas funções de distribuição radial (RDF), discutidas na secção a seguir.

5.1.1. Funções de distribuição radial

a) Estrutura do DES

A análise da Figura 9 fornece informações acerca dos possíveis arranjos estruturais que os componentes dos DESs estudados podem assumir. A análise conjunta de ambos DESs permite verificar se é possível identificar alguma diferença estrutural entre os sistemas estudados, quando se aumentar o número de carbonos na cadeia alifática.

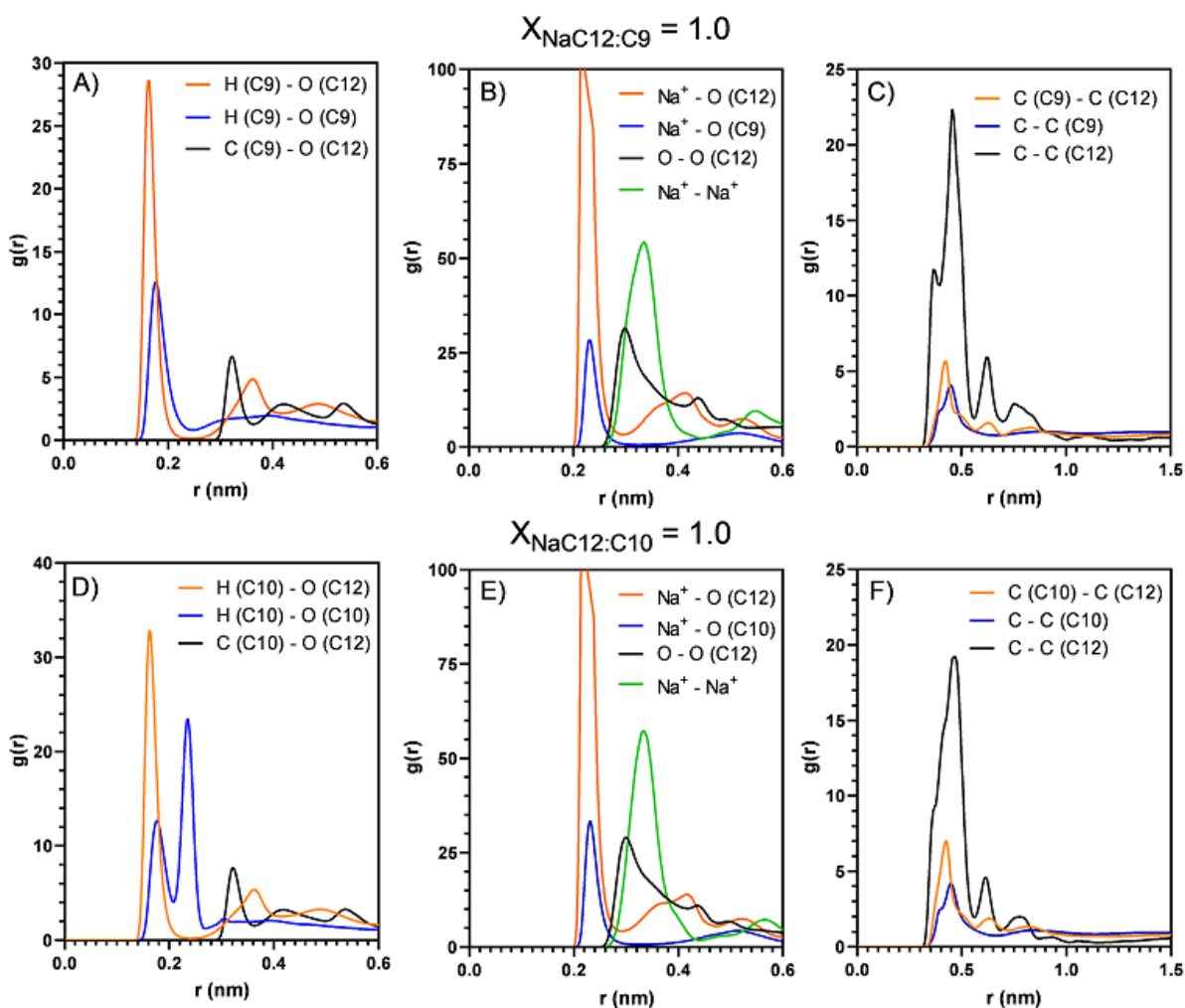


Figura 9 – RDFs referentes aos DESs

Os átomos dos ácidos aos quais os pares fazem referência são o carbono e o oxigênio na carbonila e o hidrogênio do grupo hidroxila. Analogamente para o dodecanoato de sódio, foram analisados o carbono e os oxigênios do grupo funcional, e o íon sódio. Observa-se que os conjuntos de RDFs obtidos para os dois DESs são bastante similares, exceto pelo RDF correspondente ao par H – O do ácido (gráficos (A) e (D)), que no sistema NaC12:C10 apresenta um pico a mais que no sistema NaC12:C9, indicando que há mais de uma possibilidade de orientação na aproximação entre as moléculas de forma a efetivar esta interação.

Os RDFs dos gráficos (B) e (E), referem-se aos pares iônicos formadores do DESs, e percebe-se que o RDF do par catião-catião e anião-anião, apresenta-se em oposição de fase com o RDF do par catião-anião. Este é um resultado tipicamente observado em espécies iônicas, pois devido às interações eletrostáticas locais, o catião e o anião se neutralizam. Isto também indica a existência de uma rede polar formada pelos centros

carregados dos íons que permeiam toda a estrutura do DES [47]. Buscando uma melhor percepção das interações e conformações existentes, foi elaborada uma proposta de possível arranjo estrutural das moléculas do DES apresentada na Figura 10, após análise cuidadosa dos RDFs da Figura 9.

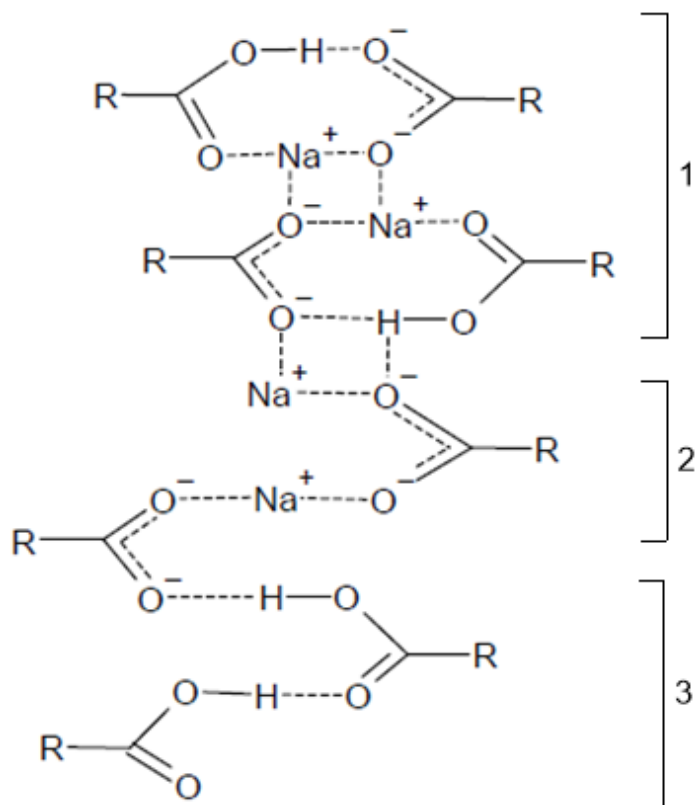


Figura 10 – Esquema ilustrativo da proposta de arranjo conformacional do DES.

Os RDFs referentes ao par H – O entre o ácido e o sal, ilustrados como o pico laranja dos gráficos (A) e (D), mostram que não somente a interação entre estas moléculas é a mais provável, como também essa interação aparece repetidamente em maiores distâncias, as quais seriam possíveis se houvesse um empilhamento de moléculas. A evidência de empilhamento aparece pelas interações C – C observadas nos gráficos (C) e (F), sobretudo ao analisar o RDF referente à interação entre os carbonos do grupo funcional do dodecanoato, que apresenta picos de elevada intensidade, portanto, seu arranjo é de alta probabilidade de ocorrência. Além disso, pela análise dos RDFs nos gráficos (B) e (E), observou-se que o íon sódio é de fundamental importância na obtenção do DES, pois é este íon que promove a intercalação entre o ácido e o sal, conforme proposto na Figura 10.

Analisando o modelo da Fig. 10, é possível perceber que as moléculas do grupo 1 fazem referência ao arranjo que parece ser o mais provável, pois mostra as moléculas de ácido e sal interagindo umas com as outras por pontes de hidrogênio e com o íon sódio intermediando. A distância de ligação que se considerou no modelo para C = O foi de 0.125 nm, então acredita-se que o pico azul dos gráficos (C) e (F) com intensidade máxima em cerca de 0.45 nm, mostrando somente uma possibilidade de orientação, seja referente à distância entre os carbonos dos grupos funcionais dos ácidos no grupo 1 da Fig. 10.

Os picos laranjas nos gráficos (C) e (F) mostram duas possibilidades de interação entre os carbonos dos grupos funcionais do ácido e do sal, e considerando as distâncias indicadas, acredita-se que o empilhamento de moléculas ocorra em zig-zag. Ainda analisando os gráficos (C) e (F), é possível notar que as interações entre os carbonos do grupo funcional do sal possuem três possíveis orientações. Sendo assim, tomando como referência o segundo dodecanoato de sódio do grupo 1, a hipótese é de que o pico mais intenso e de menor distância de interação entre os átomos, seja referente à interação entre a referência e o terceiro dodecanoato, o segundo pico seja referente à interação entre a referência e o primeiro dodecanoato e o terceiro e mais distante pico, seja referente à interação entre a referência e o quarto e último dodecanoato representado.

A distância entre a referência e o dodecanoato do grupo 2 seria a menor porque entre esses só haveria um átomo de sódio, ocasionando menor impedimento estereoquímico. Por fim, o grupo 3 da Figura 10 ilustra a sugestão de possibilidade conformacional alternativa para a interação entre os ácidos, conforme aparece no RDF do gráfico (D).

b) Efeito da adição de água

A Figura 11 a seguir apresenta as RDFs obtidas para os sistemas de DES com água, com objetivo de permitir perceber as peculiaridades entre as interações que ocorrem entre a água e os constituintes do DES. Os átomos de hidrogênio da água são denominados por Hw e os átomos de oxigênio da água, por Ow.

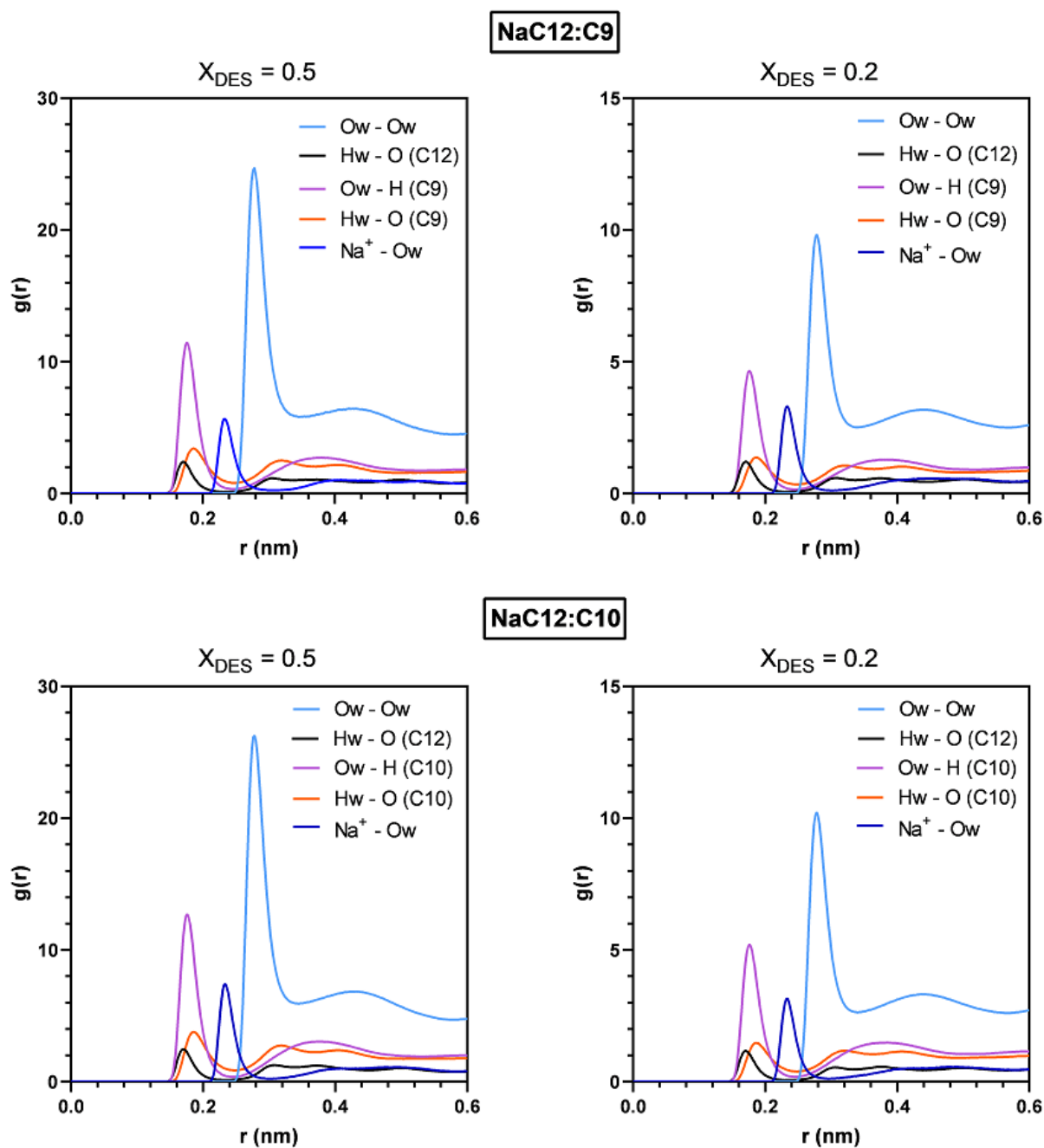


Figura 11 – RDFs referentes aos hidrogéis.

Observa-se que o perfil das RDFs obtidas para os quatro sistemas é bastante similar, havendo somente algumas diferenças quanto às intensidades dos picos. O pico de maior intensidade é o que corresponde à interação entre os átomos de oxigênio da água, e conforme discutido anteriormente, a água prefere interagir entre si em vez de interagir com os componentes do DES, indicando o caráter hidrofóbico do DES e a segregação e formação de domínios aquosos e hidrofóbicos no sistema.

Observando as RDFs da água com os componentes do DES (picos preto, lilás e laranja), é possível notar que ocorre preferência de interação entre a água e o ácido, facto também observado em análises discutidas anteriormente. Entretanto, a maior proximidade ocorre entre o hidrogênio da água e o oxigênio do ião dodecanoato. Provavelmente pela presença do ião sódio, que por ser um átomo de maior dimensão, possa estar causando impedimento estereoquímico na interação entre o anião e a água, tornando-a menos provável. Porém, nas situações em que tal não ocorre, a proximidade da água ao oxigênio do ião carboxilato é maior do que no ácido devido à ausência do átomo de hidrogênio do grupo hidroxila.

A análise das RDFs do carbono terminal (CT), apresentadas na Figura 12, busca perceber se há ocorrência de formação de redes hidrofóbicas pelos constituintes do DES, e como o perfil se modifica pela adição de água ao sistema. Através da análise das RDFs envolvendo o átomo de oxigênio da água na Figura 12, verifica-se que a probabilidade de interação entre a água e os carbonos terminais das cadeias carbonadas é praticamente nula (valores de RDF bastante inferiores a 1). Em contrapartida, os átomos de carbono da cadeia alifática interagem entre si excluindo a água, a qual vai interagir com os átomos dos grupos funcionais, conforme mostrado na Figura 11, sendo mais intensa a interação CT-CT quando mais água existe no sistema.

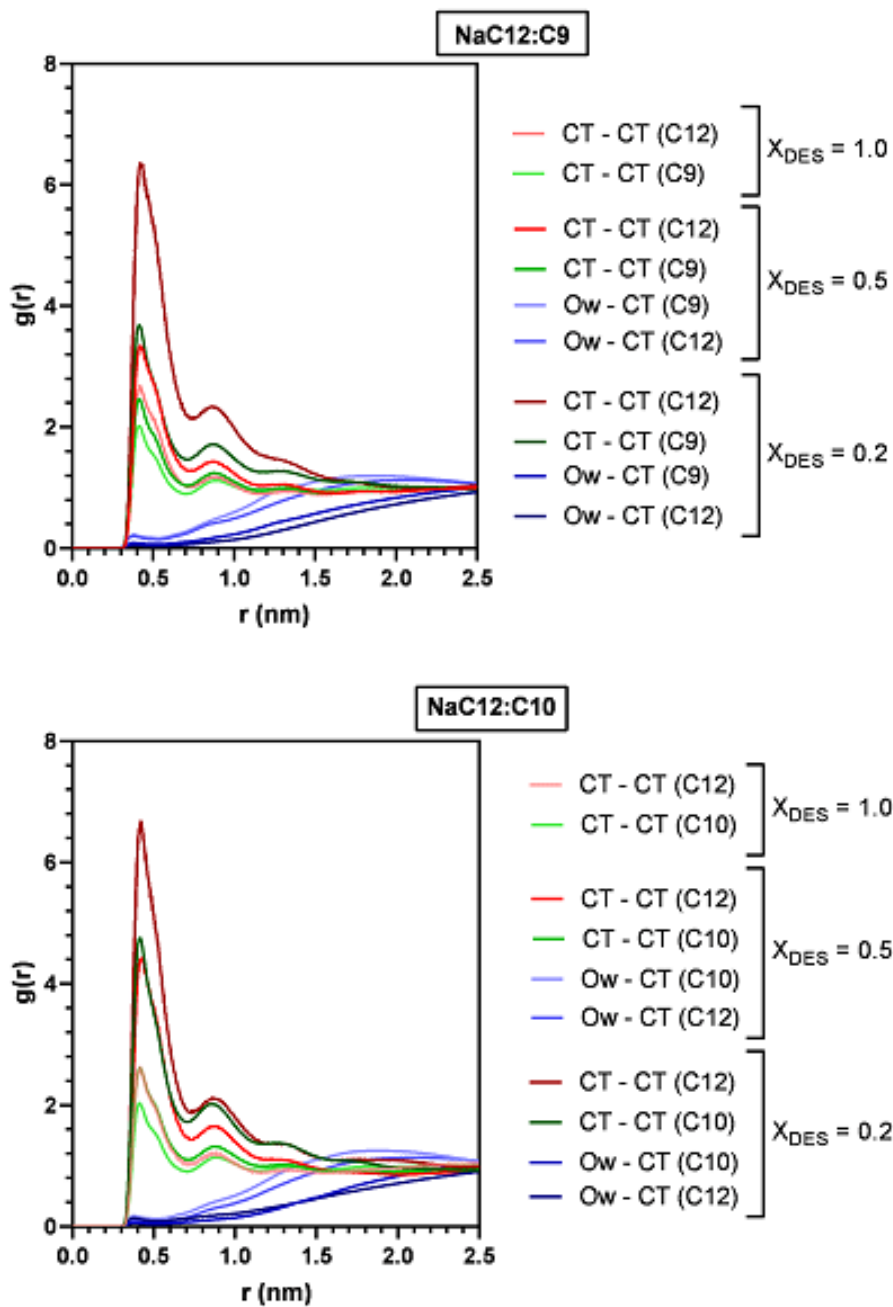


Figura 12 – RDFs referentes aos carbonos terminais.

Sendo assim, parece que ocorre arranjo das moléculas do DES em micelas invertidas quando a água está presente no sistema, onde a parte polar apresenta caráter hidrofílico e a parte apolar, se organiza em uma rede hidrofóbica. A Figura 13 mostra um detalhe da caixa contendo NaC12:C9 com teor molar 0.5, que ilustra a organização micelar invertida do DES em contato com o domínio aquoso. Assim, percebe-se que neste sistema,

a água leva à formação de uma organização mais ordenada dos constituintes do DES, o que é primordial para manter a estrutura necessária capaz de formar o hidrogel.

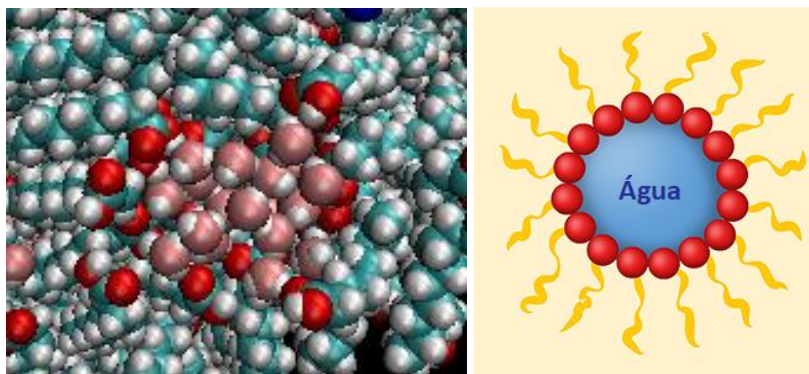


Figura 13 – Detalhe da organização micelar invertida do DES com ilustração esquemática da micela invertida [48].

A hidrofobicidade do DES leva à formação de agregados, cujas evidências se observam na Figura 7, nos RDFs da Figura 12 e na análise de probabilidades de tamanhos de agregados, apresentada a seguir na Figura 14. As caixas dos hidrogéis na Figura 7 claramente mostram a presença de domínios de água, segregados do DES. Além disso, devido ao aumento de intensidade dos picos de interação entre os carbonos terminais conforme o teor de água aumenta, conclui-se que ocorre um aumento na segregação da água pelo DES, levando a maiores agregados aquosos quanto maior for o teor de água do sistema, também mostrado na Figura 14.

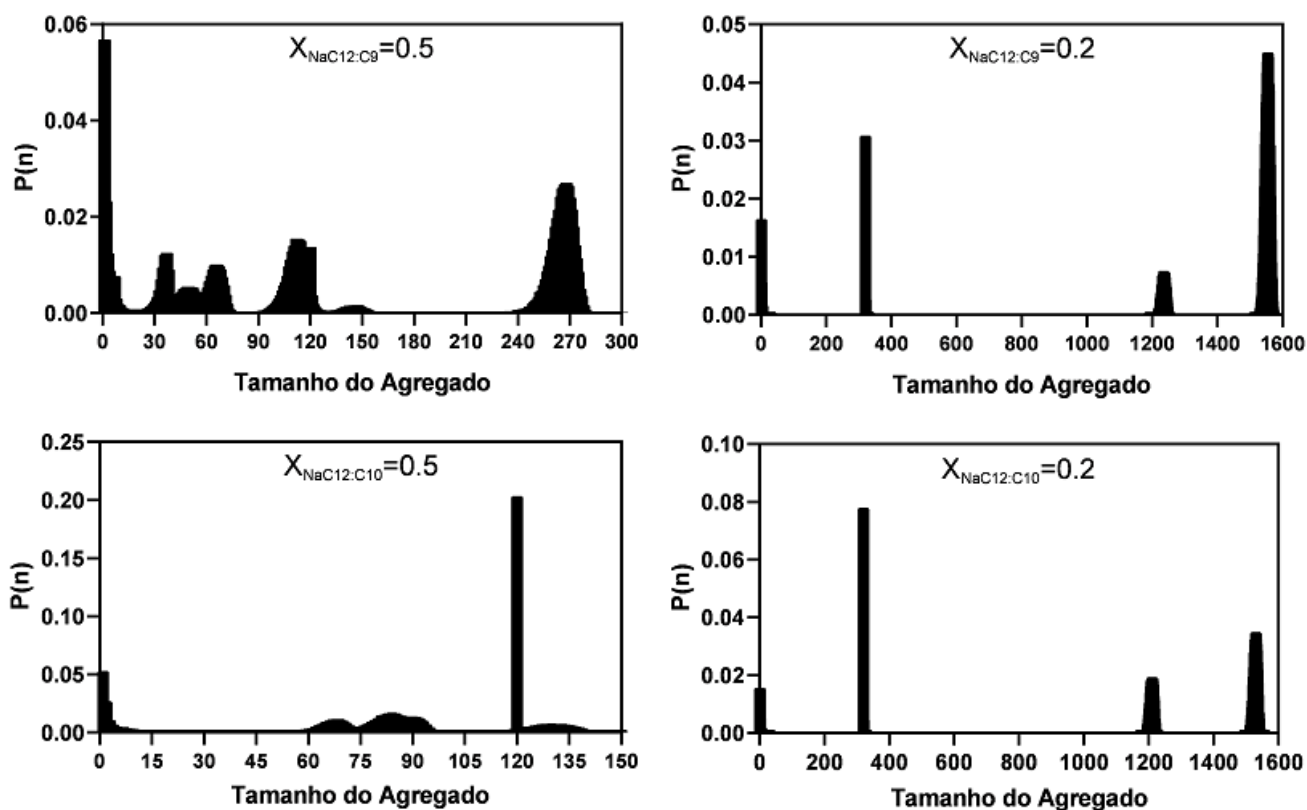


Figura 14 – Análise das probabilidades de obtenção de agregados aquosos de acordo com o número de moléculas que compõe o agregado.

Os resultados da Figura 14 mostram que em todos os sistemas, há probabilidade de se obter agregados aquosos de tamanho nulo, isto significa que há moléculas de água nestes sistemas que não possuem nenhuma outra molécula de água em suas vizinhanças, indicando que elas estariam dispersas no DES.

Os sistemas com teor molar de DES a 0.2 possuem perfil de tamanho de agregados muito similares, apresentando probabilidade de obtenção de agregados muito próximos do tamanho máximo, contendo todas as 1600 moléculas de água constituintes do sistema. Isso significa que estes sistemas estão próximos de atingir o limite de percolação da água, corroborando com o que foi observado na Figura 7, tais sistemas encontram-se no limiar da formação de duas fases. Espera-se que em sistemas com teor molar de DES inferiores a 0.2, o hidrogel se desfça e o sistema permaneça bifásico.

O sistema NaC12:C9 com teor molar a 0.5 apresenta perfil de tamanho de agregados mais variado do que o respectivo sistema NaC12:C10, indicando que a água possui mais mobilidade para formação de agregados diversos no sistema NaC12:C9 em compa-

ração com o outro sistema. Este resultado também confirma o que foi discutido anteriormente, no qual o aumento da cadeia alifática em um carbono a mais leva à formação de rede tridimensional mais rígida ou menos porosa, dificultando a mobilidade das moléculas de água.

5.2. Propriedades macroscópicas

a) Viscosidades

A determinação de propriedades macroscópicas, como as viscosidades, através de simulação de dinâmica molecular, é necessária para permitir avaliar se os sistemas simulados descrevem com exatidão, fenômenos moleculares que influenciam nas propriedades macroscópicas observadas. Entretanto, o cálculo de viscosidade por simulação não é uma tarefa fácil, porque se trata de uma propriedade coletiva do sistema sendo necessárias múltiplas trajetórias e um tempo longo de simulação para a obtenção de bons resultados estatísticos com a média das trajetórias simuladas [40].

A Figura 15 exemplifica os resultados obtidos para o cálculo das viscosidades de acordo com a metodologia previamente descrita, apresentando as trajetórias obtidas, a média, a viscosidade calculada e o desvio-padrão (indicado pelo sombreado no gráfico). Esperava-se obter uma região de *plateau* nas trajetórias; porém em alguns sistemas foi difícil identificar essa região, então a metodologia proposta para o cálculo da viscosidade mostrou-se mais confiável do que a identificação visual. Em sistemas com teor de DES a 0.2, o valor do desvio-padrão comparado com a média ultrapassava 40% logo inicialmente, então a identificação de *plateau* foi feita visualmente nestes casos, levando à conclusão de ser necessário maior número de trajetórias para melhoria do desvio-padrão obtido. Pela metodologia usada, torna-se necessário considerar trajetórias cujas funções de autocorrelação convirjam para zero, portanto trajetórias que não convergiram foram tratadas como *outliers*.

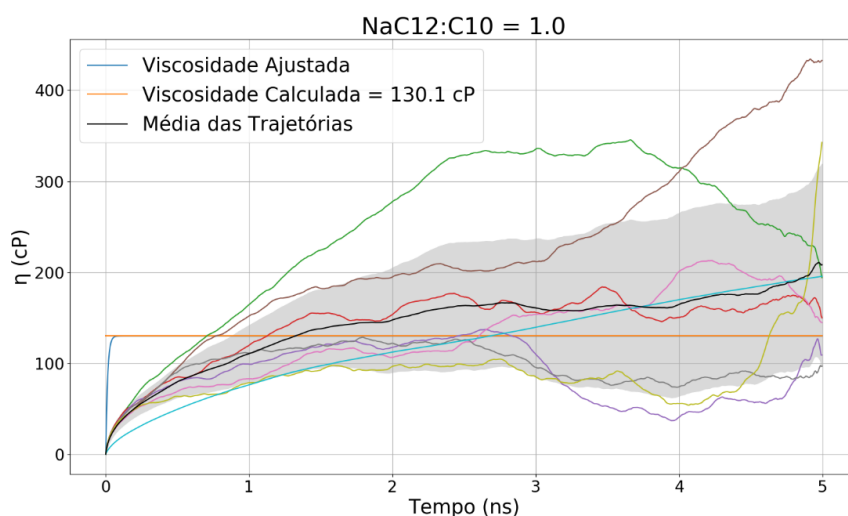


Figura 15 – Exemplo do cálculo de viscosidade pelo método equilíbrio.

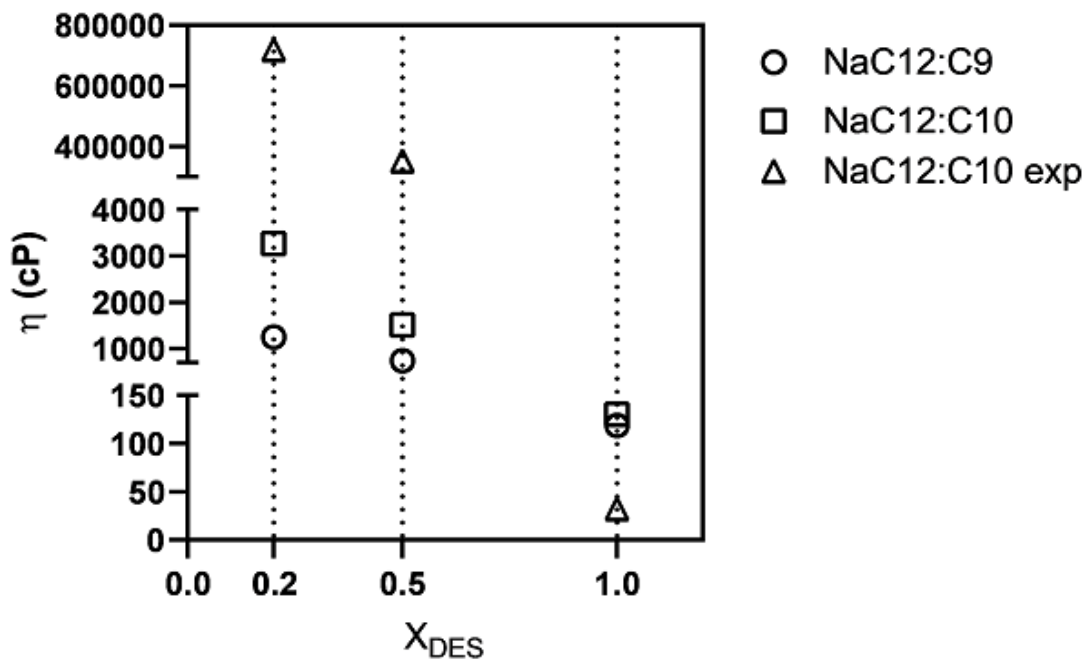


Figura 16 – Valores de viscosidades obtidas por simulação através do método equilíbrio e viscosidades experimentais para o sistema NaC12:C10, a 40 °C.

Os resultados de viscosidades obtidos por simulação para os sistemas estudados são apresentados na Figura 16, onde se acrescentam igualmente resultados experimentais para o sistema NaC12-C10. Estes mostram uma tendência de aumento no valor da viscosidade conforme se adiciona água ao sistema. Se o DES e a água fossem líquidos miscíveis ordinários, o esperado seria que a viscosidade do DES decaísse conforme este fosse diluído pelo aumento do teor de água, dado que a água é um líquido menos viscoso do que o DES. O observado aumento no valor da viscosidade é um indicativo de que o modelo usado nas simulações prevê um aumento de viscosidade do sistema coerente com a formação de uma estrutura mais consistente que poderá ser um gel. Para o sistema NaC12:C10 existem dados experimentais de viscosidade publicados na literatura, os quais estão juntamente apresentados na Figura 16. As simulações não prevêem os valores absolutos das viscosidades experimentais, mas prevêem as tendências observadas em relação à fração molar de água no sistema.

Os DESs apresentam valores altos de viscosidade devido às forças intermoleculares presentes no sistema, como forças de Van der Waals, interações eletrostáticas, pelas elevadas dimensões do íão, e pequeno volume vazio do sistema, explicado pela teoria das cavidades (*hole theory*) [15]. A teoria assume que substância iônica, em estado líquido, contém espaços vazios que surgem de flutuações geradas termicamente na densidade local. Os espaços são de dimensão e localização aleatórios. Em sais fundidos a temperaturas elevadas, o tamanho médio das cavidades possui dimensões similares ao dos íões correspondentes, sendo fácil para um íão de pequenas dimensões se mover para um espaço vazio, portanto a viscosidade deste sal seria baixa. No entanto, o tamanho médio das cavidades é menor em sistemas a temperatura mais baixa, como é o caso do DES, fazendo com que a mobilidade do íão seja dificultada e por isso estes sistemas apresentam altos valores de viscosidade [8].

Apesar da obtenção, por simulação, de um valor de viscosidade superestimado para o DES sem água, os valores de viscosidade experimentais do hidrogel são muito superiores aos valores obtidos pela simulação. Sistemas que apresentam valores de viscosidades muito elevados experimentalmente falham na convergência das funções de autocorrelação, dificultando a aplicação da metodologia de cálculo pela equação de Green-Kubo [49]. Além disso, o campo de forças OPLS-AA apresenta problemas na previsão de propriedades de hidrocarbonetos em cadeias longas, sobretudo devido ao elevado termo de repulsão vindo do potencial Lennard-Jones [49-52]. Mesmo assim, é notável que a tendência de mudança nos valores desta propriedade foi a mesma tanto experimentalmente quanto por simulação.

b) Densidades

Os valores de densidade obtidos para os sistemas estão indicados na Tabela 6, e para efeitos de comparação, o valor de densidade experimental para o sistema NaC12:C10 sem água a 40 °C é 913 kg m⁻³ [11]. Assim, observa-se que o dado obtido por simulação é muito próximo do valor experimental neste caso, com um desvio de 1.7% apenas. Dados experimentais de densidade para os sistemas que formam gel são de difícil obtenção pela via experimental.

Tabela 6 – Valores de densidade para os sistemas NaC12:C9 e NaC12:C10 a 40 °C.

NaC12:C9	ρ (Kg.m⁻³)
$\chi_{DES} = 1.0$	933.5788 ± 0.5147
$\chi_{DES} = 0.5$	945.7259 ± 3.4621
$\chi_{DES} = 0.2$	954.8367 ± 1.8611
NaC12:C10	ρ (Kg.m⁻³)
$\chi_{DES} = 1.0$	929.1354 ± 0.7781
$\chi_{DES} = 0.5$	944.1757 ± 6.3040
$\chi_{DES} = 0.2$	955.8663 ± 5.2176

Os resultados apresentados indicam que a densidade apresenta a mesma tendência que a viscosidade, ou seja, aumenta conforme se adiciona mais água ao sistema. Em uma tentativa de verificar a idealidade da densidade para os sistemas contendo água, realizou-se o cálculo da densidade de acordo com a Equação 17.

$$\rho_i = \chi_{DES} \cdot \rho_{DES} + \chi_{Água} \cdot \rho_{Água} \quad (17)$$

Os resultados calculados estão apresentados na Tabela 7. A densidade da água foi calculada de uma simulação NPT de 10 ns para uma caixa cúbica de aresta 5.5 nm, contendo 5000 moléculas de água segundo o modelo TIP4P.

Tabela 7 - Valores de densidade ideais para os hidrogéis.

NaC12:C9	ρ_i (Kg.m⁻³)
$\chi_{DES} = 0.5$	962.68
$\chi_{DES} = 0.2$	980.13
NaC12:C10	ρ_i (Kg.m⁻³)
$\chi_{DES} = 0.5$	960.46
$\chi_{DES} = 0.2$	979.24

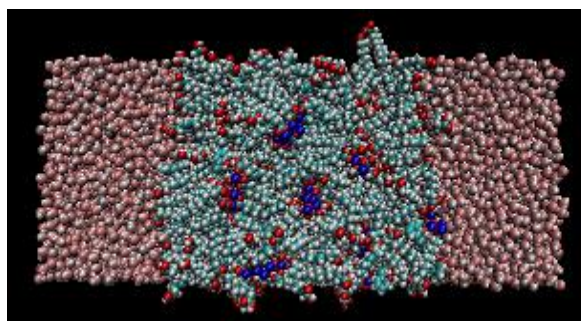
Apesar da falta de dados experimentais para comparação, observa-se que os resultados de densidade ideais calculados, são maiores do que os valores de densidade obtidos por simulação para os sistemas formadores de hidrogéis. A partir deste resultado, conclui-se que a simulação é capaz de prever o aumento de volume que ocorre na mistura de DES com água. Este efeito se dá provavelmente devido à segregação observada nas

caixas, onde o DES de caráter hidrofóbico precisa acomodar os agregados de água, expandindo ligeiramente o volume da mistura para que isto ocorra.

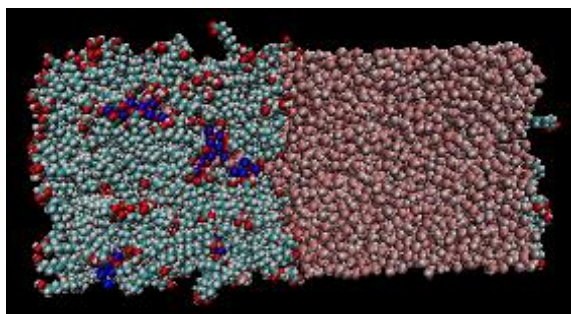
5.3. Extração de poluentes

As simulações realizadas para os sistemas bifásicos constituídos por NaC12:C8 e uma solução aquosa de um clorofenol, justaposta permitiram o teste da ocorrência do fenômeno de transferência de massa do soluto entre as duas fases. O esperado é que os sistemas se mantenham bifásicos, com o poluente migrando da fase aquosa para a fase rica em DES, caracterizando extração líquido-líquido. A observação visual da caixa, apresentada na Figura 17, permite concluir que o sistema se mantém bifásico, pois a fase rica em água (moléculas em vermelho claro) e a fase rica em DES (moléculas em verde) mostram-se bem definidas e imiscíveis.

a) 2 – Clorofenol



b) 3 – Clorofenol



c) 4 – Clorofenol

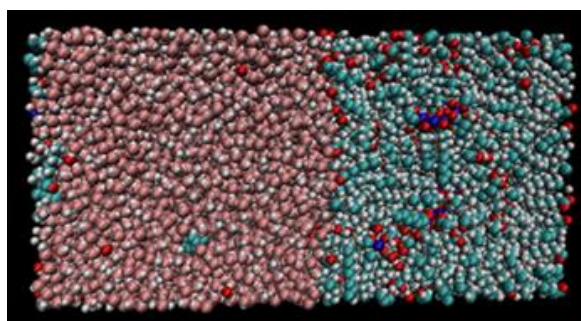


Figura 17 – Visualização da caixa contendo DES, água e poluente ao final das simulações. A imagem representa a caixa ao longo do eixo Z.

A análise das densidades parciais moleculares para os componentes do sistema e para os átomos de cloro e oxigênio do clorofenol, mostrados na Figura 18 a seguir, permitem perceber a localização do poluente na caixa.

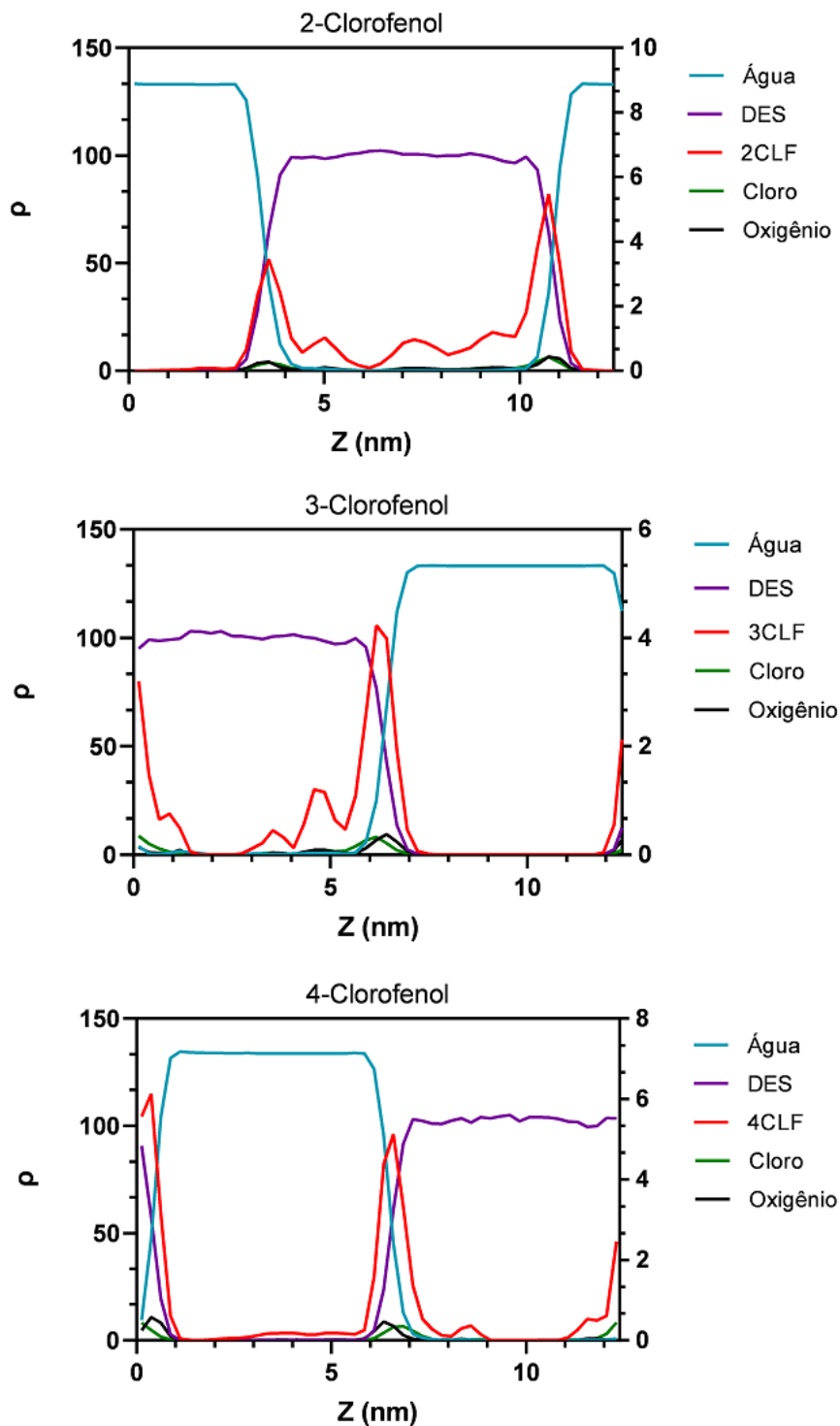


Figura 18 – Densidades parciais para o CLF, Água, DES e para os átomos de cloro e oxigênio do CLF ao longo da coordenada no eixo Z.

O resultado mostrado na Figura 18, pode ser indicativo de ocorrência do fenômeno de adsorção, devido a algum carácter anfifílico das moléculas de clorofenol e ao facto de se tratar de uma molécula aromática sendo extraída por um solvente orgânico de carácter alifático. Os gráficos da Figura 18 mostram que o clorofenol se localiza predominantemente na interface DES/água, não se dispersando significativamente na fase predominante em DES. De facto, a análise dos resultados de densidade parcial para os átomos de oxigênio e cloro, mostram que no clorofenol, sua extremidade contendo o grupo hidroxila está mais próxima da fase aquosa e a extremidade contendo o cloro, está em contato mais direto com a fase rica em DES, apenas no 2-clorofenol não se percebe a diferença de localização entre o cloro e o oxigênio devido à proximidade desses átomos na molécula do 2-clorofenol.

A mensuração da migração do poluente foi realizada através do cálculo do coeficiente de partição para os poluentes, de acordo com as equações 18 e 19.

$$N = \int_{Z_0}^{Z_i} \rho(Z) \cdot A \cdot dZ \quad (18)$$

$$K = \frac{N_\alpha / V_\alpha}{N_\beta / V_\beta} \quad (19)$$

Onde ρ é a densidade numérica do poluente, A é a área, Z é a dimensão no eixo Z e N é o número de moléculas. K é o coeficiente de partição, V_α e V_β são os volumes de cada fase do sistema. As moléculas do poluente preferiram se localizar na interface, portanto para os cálculos, considerou-se que na coordenada onde as densidades do DES e da água fossem de mesmo valor, seria região de mudança de fase, e a interface foi tratada sem espessura, evitando perda de relevância dos cálculos. Os resultados encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Coeficientes de partição dos poluentes e percentual de moléculas de poluentes localizadas na interface DES/Água.

<i>Poluente</i>	<i>K</i>	<i>% Interface</i>
<i>2-Clorofenol</i>	2.8	60
<i>3-Clorofenol</i>	1.8	70
<i>4-Clorofenol</i>	1.2	53.3

Os resultados apresentados na Tabela 8 demonstram que os clorofenóis possuem preferência pela fase rica em DES do que pela fase aquosa, e um elevado percentual de número de moléculas se localiza na região de interface, em conformidade com o que foi observado anteriormente na Figura 18.

Os valores de extração obtidos estão em conformidade com valores de extração de poluentes utilizando DES, já publicados na literatura. Florindo, Branco e Marrucho [17] obtiveram coeficientes de extração com valores em torno de 2.4, para extração de pesticidas de meios aquosos, utilizando um DES hidrofóbico composto de ácido octanóico e DL-Mentol.

A afinidade do poluente pela fase rica em DES é inversamente proporcional ao seu respectivo momento dipolar. A polaridade do 2-clorofenol é 1.36 D, do 3-clorofenol é 2.06 D, e do 4-clorofenol é 2.34 D [53]. Sendo assim, o DES possui melhor capacidade de extração quanto mais apolar for o composto a ser extraído da fase aquosa.

Considerando que o clorofenol seja capaz de realizar até três ligações de hidrogênio com moléculas de água, três ligações de hidrogênio com o ácido octanóico e uma ligação de hidrogênio com o dodecanoato de sódio [54], é possível verificar a preferência de interação entre as moléculas do poluente com os constituintes do sistema. Os resultados apresentados na Tabela 9 juntamente com a Figura 19, permitem a elucidação das interações que ocorrem entre essas moléculas.

Tabela 9 – Número de pontes de hidrogênio entre os pares CLF-Água, CLF-C12, CLF-C8 e C12-C8 ao decorrer da simulação.

2 – Clorofenol

Pares	Nº de pontes de hidrogênio
C12 – C8	231 ± 5
2CLF – Água	27 ± 6
2CLF – C8	18 ± 4
2CLF - C12	1 ± 1

3 – Clorofenol

Pares	Nº de pontes de hidrogênio
C12 – C8	256 ± 5
3CLF – Água	42 ± 4
3CLF – C8	12 ± 3

3CLF - C12	2 ± 1
4 – Clorofenol	
Pares	Nº de pontes de hidrogênio
C12 – C8	212 ± 4
4CLF – Água	53 ± 4
4CLF – C8	9 ± 2
4CLF - C12	1 ± 1

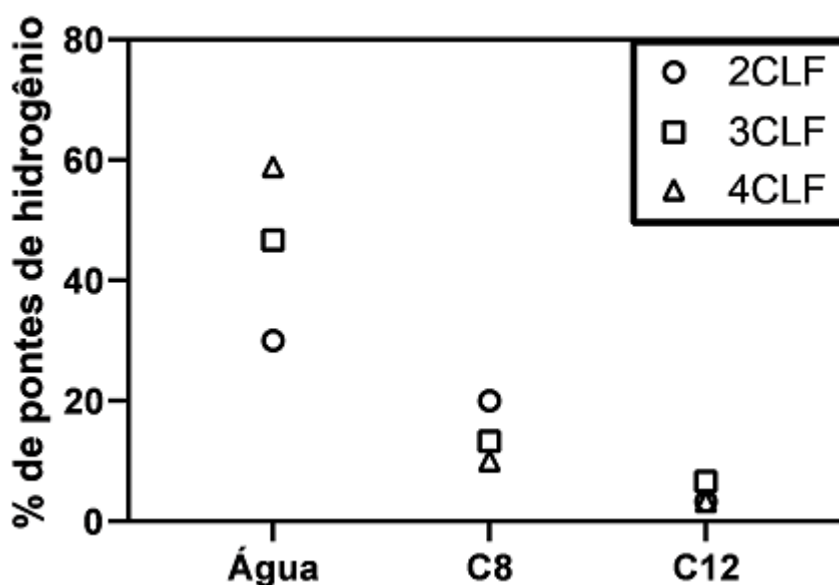


Figura 19 - Percentual de pontes de hidrogênio formadas entre o poluente com cada constituinte do sistema em relação à quantidade potencial de pontes que poderiam ser formadas.

A análise das pontes de hidrogênio mostra que os constituintes do DES formam mais ligações de hidrogênio entre si do que com o poluente, o qual realiza mais pontes de hidrogênio com moléculas de água. Os resultados anteriores indicam que o clorofenol possui preferência em interagir com o DES, mas forma mais pontes de hidrogênio com moléculas de água. Dentre os constituintes do DES, o poluente realiza mais ligações com o ácido octanóico, provavelmente porque ao se manter na interface, o ácido se mostra mais disponível do que o dodecanoato de sódio, pois conforme foi discutido na secção 5.1, dentre os componentes do DES, é o ácido que faz mais ligações de hidrogênio com as moléculas de água, quando estão presentes no sistema.

Os resultados indicam que as interações que ocorrem entre os poluentes e o DES não são maioritariamente ligações de hidrogênio, mas sim, outros tipos de interações, como por exemplo, forças de Van der Waals ou interações dipolo-dipolo. A análise das funções de distribuição radial mostradas na Figura 20, permite verificar se de facto as ligações de hidrogênio que ocorrem entre o poluente e a água são as mais significativas no sistema.

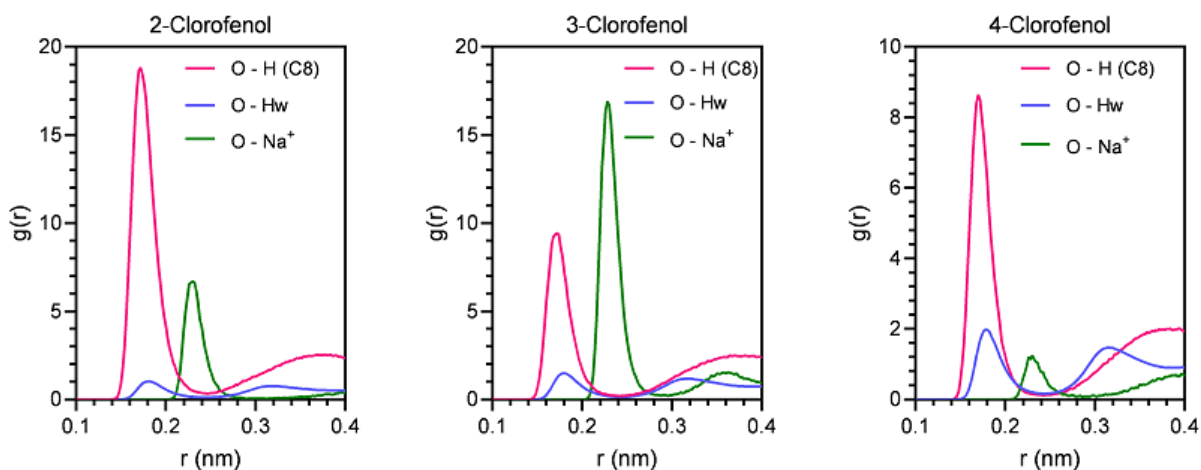


Figura 20 – Funções de distribuição radial referentes ao átomo de oxigênio no grupo fenol do clorofenol.

Através da análise das RDFs apresentadas, concluímos que as interações entre o clorofenol e a água não são predominantes, pois apresentam picos menores do que os picos referentes à interação entre os átomos do clorofenol com os átomos constituintes do DES. Apesar do maior número de ligações de hidrogênio formado entre a água e os clorofenóis, as interações de maior relevância neste sistema são aquelas realizadas entre o poluente e os constituintes do DES. Sendo assim, é possível dizer que o DES formado por ácido octanóico e dodecanoato de sódio, apresentou potencial positivo para aplicações cuja finalidade seja a extração de clorofenóis presentes em meio aquoso.

6. Conclusões e perspectivas futuras

O estudo de *deep eutectic solvents* por simulação de dinâmica molecular permitiu a elucidação estrutural do sistema obtido, e verificou-se a formação de hidrogel nos sistemas formados por NaC12:C9 e NaC12:C10 com teor de DES a 0.5 e 0.2 molar. Os resultados mostraram que o íão sódio é responsável por promover uma intercalação entre o sal e o ácido formadores de DES, no qual se forma uma rede de caráter anfifílico, onde a parte polar do grupo funcional das moléculas, interage com o íão, enquanto as cadeias alifáticas constituem a parte apolar do DES obtido.

Esta natureza dual é o que possibilita a formação do hidrogel, visto que a água forma agregados os quais interagem com a parte polar do DES, mas a água não é capaz de se dispersar livremente, devido à rede apolar tridimensional que se forma. Além disso, foi observado que o DES se arranja como micelas invertidas, com a parte polar voltada para os domínios de água e curiosamente o ácido possui preferência de interação com a água, em vez do sal.

Em relação às propriedades macroscópicas, apesar dos valores de viscosidades obtidas por simulação serem discrepantes dos valores experimentais, o valor de densidade experimental de um dos sistemas foi muito próximo do valor de densidade obtido por simulação. Sabidamente, no caso de sistemas altamente viscosos, como é o caso dos hidrogéis, a determinação correta da viscosidade por simulação molecular constitui uma tarefa muito difícil. Entretanto, foi possível observar a mesma tendência de evolução dos valores de viscosidade dos sistemas simulados com os dados experimentais. Em particular, foi possível notar um aumento do valor da viscosidade dos sistemas com a adição de água, descrevendo a tendência experimental onde tal só ocorre por formação do gel.

Aos sistemas estudados é interessante avançar na análise de conformação molecular para obtenção de maiores detalhes estruturais que elucidem os efeitos macroscópicos observados. Um exemplo seria obtenção de cálculos de fatores de estrutura com objetivo de previsão de difratogramas de raio-X para permitir comparação com resultados publicados na literatura. Além disso, também seria interessante a investigação de possíveis aplicações para os hidrogéis, especialmente no âmbito da química ambiental, como por exemplo em captura de CO₂ ou em permeação seletiva de fases.

As simulações destes sistemas bifásicos constituídos por NaCl:CO₂ e uma solução aquosa de um poluente (clorofenol) apresentaram resultados satisfatórios com relação à extração de clorofenóis da água, onde nestes sistemas foi observado o fenômeno de adsorção do poluente no DES.

Perspectivas futuras interessantes incluem o estudo experimental da extração de clorofenóis de meio aquoso utilizando o DES, e verificação de ocorrência do fenômeno de adsorção. O estudo da extração de mais poluentes, sobretudo outros poluentes pertencentes à família dos clorofenóis, é necessário para possibilitar perceber se os efeitos observados no presente estudo seguem uma tendência similar. A análise de outros tipos de DESs a serem usados para extração, com diferentes polaridades, é também importante para definir qual seria um tipo ótimo de DES a ser aplicado experimentalmente. Além disso, uma aplicação interessante seria revestir alguma matriz sólida usada na extração de poluentes sólido-líquido e verificar se o DES é capaz de melhorar o rendimento da extração.

Em todos os sistemas, também seria interessante estudar modificações de propriedades a outras temperaturas, e da mesma forma, realizar estudo estrutural dos sistemas obtidos. Além da temperatura, pode-se verificar a influência de outros cátions no sistema, e de ânions com diferentes tamanhos de cadeia carbonada. O estudo de diversas modificações químicas nestes sistemas é interessante para se perceber o efeito dessas mudanças nas propriedades desses materiais, e definir as melhores condições químicas dependendo das aplicações desejadas.

7. Referências bibliográficas

- [1] Tang B., Row K. H. (2013). Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences. *Monatsh. Chem.*, 144(10), 1427-1454.
- [2] Paiva A., Craveiro R., Aroso I., Martins M. (2014). Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2(5), 1063-1071.
- [3] Zhang Q., Vigier K. O., Royer S., Jérôme F (2012). Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 41(21), 7108-7146.
- [4] Nawała J., Dawidziuk B., Dziedzic D., Gordon D., Popiel S. (2018). Applications of ionic liquids in analytical chemistry with a particular emphasis on their use in solid-phase microextraction. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 105, 18-36.
- [5] Plechkova N. V.; Seddon, K. R. (2008). Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem. Soc. Rev.*, 37(1), 123-150.
- [6] Fernández M. L. A., Boiteux J., Espino M., Gomez F. J. V., Silva M. F. (2018). Natural deep eutectic solvents-mediated extractions: The way forward for sustainable analytical developments. *Analytica Chimica Acta*, 1038, 1-10.
- [7] Abbott A. P., Capper G., Davies D. L., Rasheed R. K., Tambyrajah V. (2002). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chem. Commun.*, 1, 70-71.
- [8] Smith E. L., Abbott, A. P., Ryder, K. S. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, 114(21), 11060-11082.
- [9] Choi Y. H., Spronsen J., Dai Y., Verberne M., Hollmann F., Arends I. W. C. E., Witkamp G. J., Verpoorte R. (2011). Are natural deep eutectic solvents the missing link in understanding cellular metabolism and physiology? *Plant Physiol.*, 156(4), 1701-1705.
- [10] Van Osch D. J. G. P., Zubeir L. F., Bruinhorst A., Rocha M. A. A., Kroon M. C. (2015). Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants. *Green Chemistry*, 17(9), p.4518-4521.

- [11] Florindo C., Celia-Silva L. G., Martins L. F. G., Branco L. C., Marrucho I. M. (2018). Supramolecular hydrogel based on a sodium deep eutectic solvent. *Chem. Commun.*, 54(54), 7527-7530.
- [12] Ahmed E. M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications. *Journal of Advanced Research*, 6(2), 105-121.
- [13] Allen M. P.; Tildesley, D. J. Computer Simulation of Liquids. *Oxford: The Ipswich Book Co Ltd.*, 2017.
- [14] Carriazo D., Serrano M. C., Gutiérrez M. C., Ferrer M. L., del Monte F. (2012). Deep-eutectic solvents playing multiple roles in the synthesis of polymers and related materials. *Chemical Society Reviews*, 41(14), 4996-5014.
- [15] Qin H., Hu X., Wang J., Cheng H., Chen L., Qi Z. (2019). Overview of Acidic Deep Eutectic Solvents on Synthesis, Properties and Applications. *Green Energy & Environment*. No prelo.
- [16] Savi L. K., Carpine D., Waszczyński N., Ribani R. H., Haminiuk C. W. I. (2019). Influence of temperature, water content and type of organic acid on the formation, stability and properties of functional natural deep eutectic solvents. *Fluid Phase Equilibria*, 488, 40-47.
- [17] Florindo C.; Branco L. C.; Marrucho I. M. (2017). Development of hydrophobic deep eutectic solvents for extraction of pesticides from aqueous environments. *Fluid Phase Equilibria*, 448, 135-142.
- [18] Ashwini K., Achsaha R. S., Danish M., Anantharaja R., Sarath K., Rajamani P., Duraimurugan D. (2019). Evaluation of thermodynamic behavior of Bisphenol A in water with deep eutectic solvents. *South African Journal of Chemical Engineering*, 27, 53-59.
- [19] Czaplicka M. (2004). Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment. *Science of The Total Environment*, 322(1-3), 21-39.
- [20] Garba Z. N., Zhou W., Lawan I., Xiao W., Zhang M., Wang L., Chen L., Yuan Z. (2019). An overview of chlorophenols as contaminants and their removal from wastewater by adsorption: A review. *Journal of Environmental Management*, 241, 59-75.
- [21] Kadmi Y., Favier L., Yehya T., Soutrel I., Simion A. I., Vial C., Wolbert D. (2015). Controlling contamination for determination of ultra-trace levels of priority

pollutants chlorophenols in environmental water matrices. *Arabian Journal of Chemistry*, 11, 1-9.

[22] Hashemi B.; Zohrabi P.; Dehdashtian S. (2018). Application of green solvents as sorbent modifiers in sorptive-based extraction techniques for extraction of environmental pollutants. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 109, 50-61.

[23] Wang X.; Li G.; Row K. H. (2017). Graphene and Graphene Oxide Modified by Deep Eutectic Solvents and Ionic Liquids Supported on Silica as Adsorbents for Solid-Phase Extraction. *Bulletin of The Korean Chemical Society*, 38(2), 251-257.

[24] Steed J. W. (2011). Supramolecular gel chemistry: developments over the last decade. *Chem. Commun.*, 47, 1379-1383.

[25] Flory P. J. (1974), Introductory Lecture. *Faraday Discuss. of Chem. Soc.*, 57, 7-18.

[26] Okesola B. O., Smith D. K. (2016). Applying low-molecular weight supramolecular gelators in an environmental setting – self-assembled gels as smart materials for pollutant removal. *Chemical Society Reviews*, 45(15), 4226-4251.

[27] Tang Y., Dou X. Q., Ji Z. A., Li P., Zhu S., Gu J., Feng C. L., Zhang D. (2013). C₂-symmetric cyclohexane-based hydrogels: A rational designed LMWG and its application in dye scavenging. *Journal of Molecular Liquids*, 177, 167-171.

[28] Clark S. J. (2013). Monte Carlo or Molecular Dynamics. Disponível em: <http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis_dlc/node58.html>. Acesso em: 19 maio 2019.

[29] Abraham M. J., van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., and the GROMACS development team, *GROMACS User Manual version 5.1.5*, 2017.

[30] Roux S. L.; Petkov V. Model Box Periodic Boundary Conditions - P.B.C. Disponível em: <<http://isaacs.sourceforge.net/phys/psc.html>>. Acesso em: 23 maio 2019.

[31] Jorgensen W. L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. (1996). Development and testing of the OPLS All-Atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 118(45), 11225-11236.

[32] Naeem, R. (2019). Lennard-Jones Potential. *Chemistry LibreTexts*. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Intermolecu](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Intermolecu)

lar_Forces/Specific_Interactions/Lennard-Jones_Potential>. Acesso em: 27 jun. 2019.

[33] Abascal J. L. F., Vega C. (2005). A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005, *J. Chem. Phys.*, 123, 234505–234512.

[34] Jorgensen W. L., Chandrasekhar J., Madura J. D., Impey R. W., Klein M. L. (1983) Comparison of simple potential functions for simulating liquid water, *J. Chem. Phys.*, 79, 926–935.

[35] Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., Groenhof G., Mark A. E., Berendsen H. J. C. (2005). GROMACS: Fast, Flexible and Free. *J. Comp. Chem.*, 26, 1701–1718.

[36] Hess B., Bekker H., Berendsen H. J. C., Fraaije J. G. E. M. (1997). LINCS: A Linear Constraint Solver for molecular simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 18(12), 1463 – 1472.

[37] Berendsen H. J. C. (1991). Transport properties computed by linear response through weak coupling to a bath, *Computer Simulations in Material Science*, 139–155.

[38] Nosé S. (1984). A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, 52(2), 255-268.

[39] Parrinello M., Rahman A. (1981). Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied Physics*, 52(12), 7182-7190.

[40] Zhang Y., Otani A., Maggin E. J. (2015). Reliable Viscosity Calculation from Equilibrium Molecular Dynamics Simulations: A Time Decomposition Method. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11(8), 3537-3546.

[41] Bernardes C. E. S. (2017). AGGREGATES: Finding Structures in Simulation Results of Solutions. *J. Comp. Chem.*, 38, 753-755.

[42] Bernardes C. E. S., Piedade M. E. M., Lopes J. N. C. (2011). The Structure of Aqueous Solutions of a Hydrophilic Ionic Liquid: The Full Concentration Range of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate and Water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(9), 2067-2074.

[43] Yoshida K., Wakai C., Matubayasi N., Nakahara M. (2005). A new high-temperature multinuclear-magnetic-resonance probe and the self-diffusion of light

and heavy water in sub- and supercritical conditions. *The Journal of Chemical Physics*, 123(16), 164506-10.

[44] Kaatze, U. (2018). Water, the special liquid. *Journal of Molecular Liquids*, 259, 304-318.

[45] Morgado, P., Garcia A. R., Ilharco L. M., Marcos J., Anastácio M., Martins L. F. G., Filipe E. J. M. (2016). Liquid Mixtures Involving Hydrogenated and Fluorinated Alcohols: Thermodynamics, Spectroscopy, and Simulation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(38), 10091-10105.

[46] Lynch D. E., Reeves C. R. (2019). Statistical analysis of the effect of a single O-H hydrogen-bonding interaction on carbonyl bond lengths. *Journal of Molecular Structure*, 1180, 158-162.

[47] Pereiro, A. B., Pastoriza-Gallego M. J., Shimizu K., Marrucho I. M., Lopes J. N. C., Pineiro M. M., Rebelo L. P. N. (2013). On the Formation of a Third, Nanostructured Domain in Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(37), 10826-10833.

[48] Garza R. M. G. (2015). Proteínas atrapadas en micelas. *Revista Digital Universitaria*. 16(1). Disponível em :

<<http://www.revista.unam.mx/vol.16/num1/art04/index.html>> Acesso em 25 de julho de 2019;

[49] Kondratyuk N. D., Pisarev V. V. (2019). Calculation of viscosities of branched alkanes from 0.1 to 1000 MPa by molecular dynamics methods using COMPASS force field. *Fluid Phase Equilibria*. No prelo.

[50] Maerzke K. A., Siepmann J. I. (2011). Transferable Potentials for Phase Equilibria—Coarse-Grain Description for Linear Alkanes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(13), 3452-3465.

[51] O'Connor T. C., Andzelm J., Robbins M. O. (2015). Airebo-M: A reactive model for hydrocarbons at extreme pressures. *The Journal of Chemical Physics*, 142(2):024903.

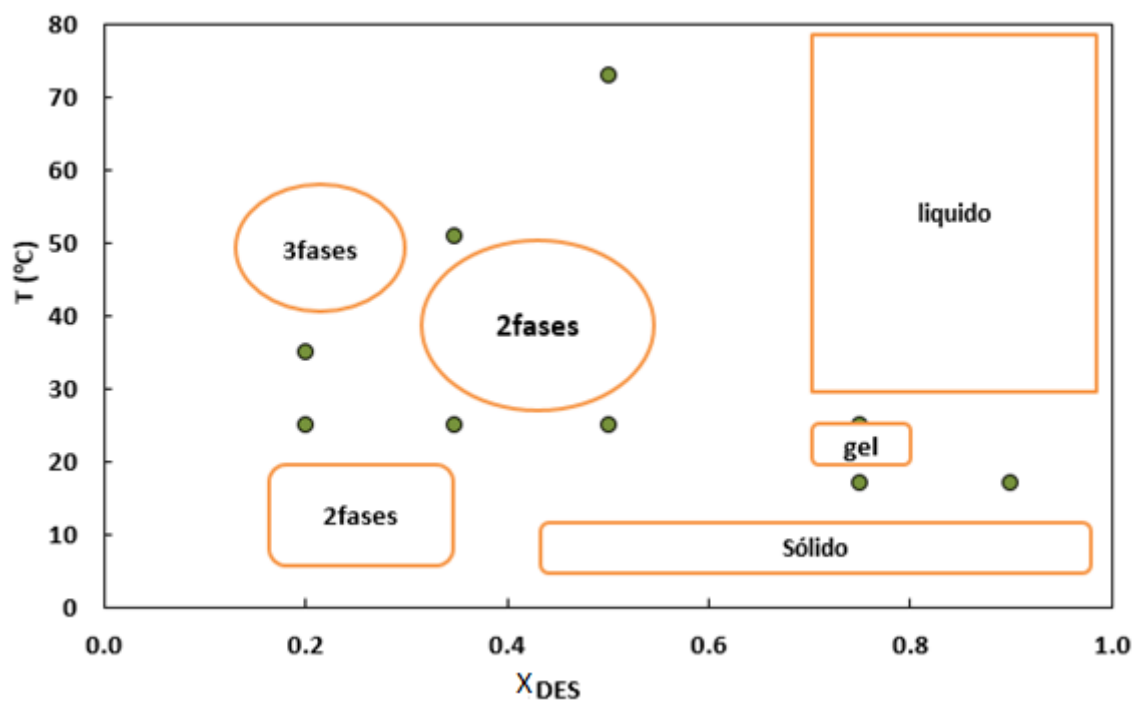
[52] Siu S. W. I., Pluhackova K., Böckmann R. A. (2012). Optimization of the OPLS-AA Force Field for Long Hydrocarbons. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(4), 1459-1470.

[53] Arsuaga J. M., López-Muñoz M. J., Sotto A. (2010). Correlation between retention and adsorption of phenolic compounds in nanofiltration membranes. *Desalination*, 250(2), 829-832.

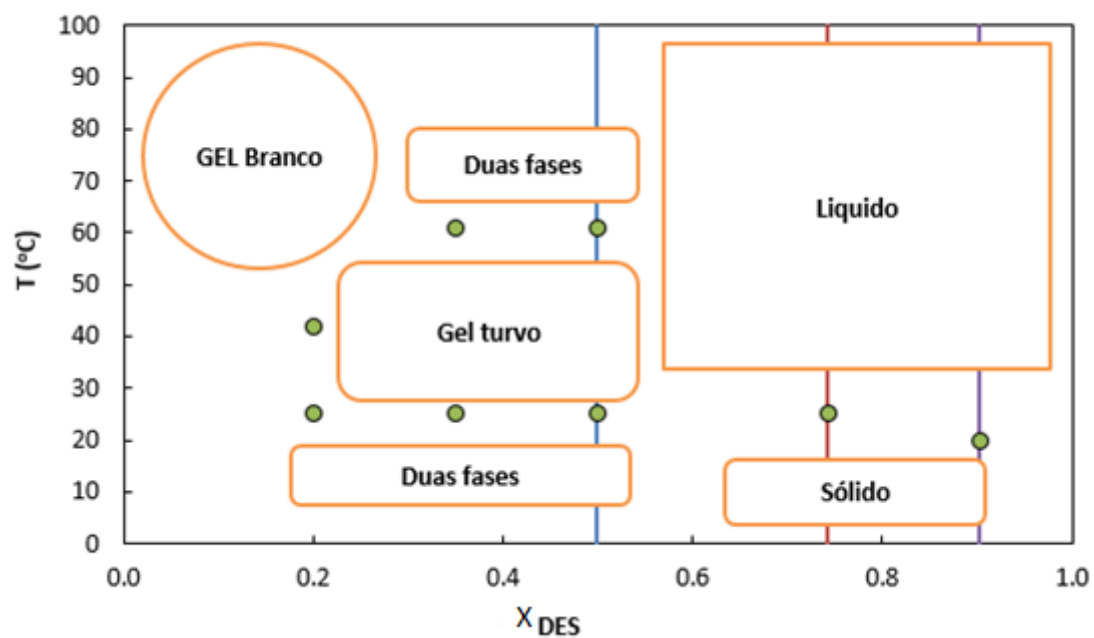
[54] Martins, L. F. G., Parreira M. C. B., Ramalho J. P. P., Morgado P., Filipe E. J. M. (2015). Prediction of diffusion coefficients of chlorophenols in water by computer simulation. *Fluid Phase Equilibria*, 396, 9-19.

ANEXO 1

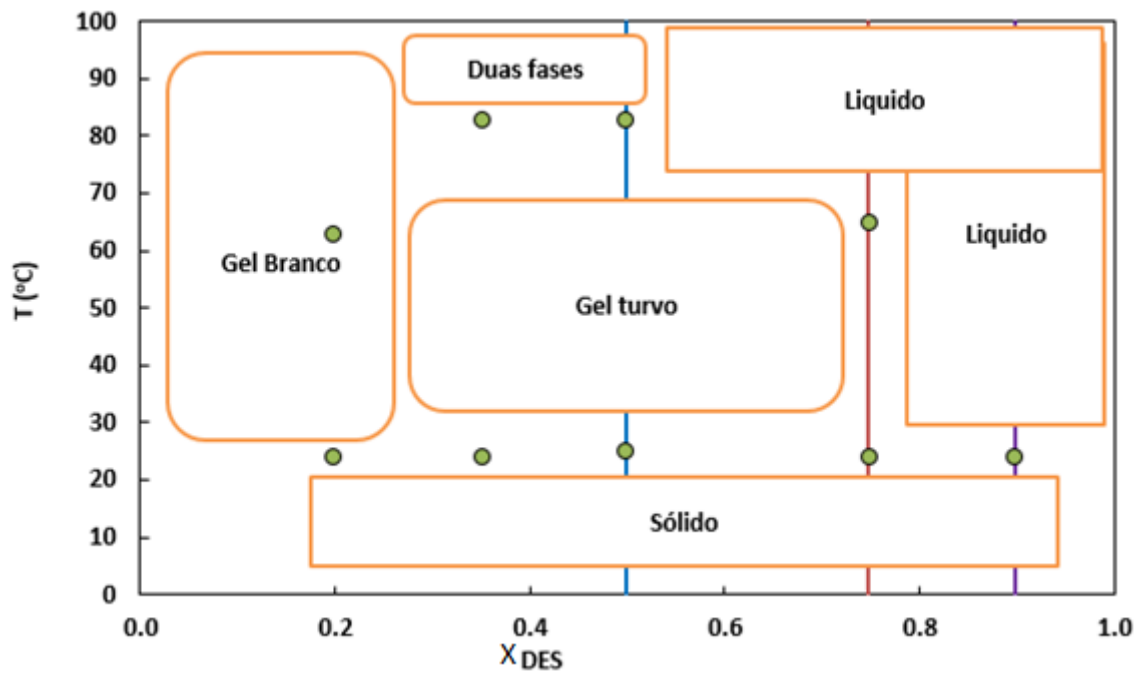
- NaC12:C8 + Água



- NaC12:C9 + Água



- NaC12:C10 + Água



ANEXO 2

```
#!/usr/bin/env python
# -*- coding: utf-8 -*-

__author__ = "Victor Côrtes and Mariana Hoyer Moreira"
__credits__ = ["Victor Côrtes", "Mariana Hoyer Moreira"]
__version__ = "1.0.1"
__status__ = "Prototype"

if __name__ == '__main__':
    print('Calculating Viscosity...')
    print('Importing Packages...')

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.integrate import simps
from scipy.integrate import odeint
from scipy.optimize import curve_fit

def get_xs_ys_averages(coordinates, trajts, file_name_std) :
    x_averages, y_averages = [], []
    n = 0
    print('Extracting data from trajectories...')
    for i in trajts:
        print('\nTrajectory {}'.format(i))
        xs, ys = [], []
        for coor in coordinates:
            print('\tcoordinates', coor)
            x, y = [], []
            try:
                if (type(i)==int or type(i)==float) and i<10:
                    i = '0{}'.format(i)
            except:
                pass
            with open(file_name_std.format(coor, i)) as f:
                n += 1
                for line in f:
                    cols = line.split()
                    if len(cols) == 2:
                        try:
                            x.append(float(cols[0]))
                            y.append(float(cols[1]))
                        except ValueError as e:
                            continue

                xs.append(np.array(x))
                ys.append(np.array(y))

        xs = np.array(xs)
        ys = np.array(ys)
        x_averages.append(xs[0])
        y_averages.append(np.average(ys, axis= 0))

    x_averages = (np.array(x_averages))*1e-12
    y_averages = (np.array(y_averages))*1e+1
    return np.array([x_averages, y_averages])

def green_kubo(V, kb, T, xs, ys, n= 100):
```

```

N = []
for i in range(1, len(xs), n) :
    I =.simps(ys[:i], xs[:i])
    n = V/(kb* T) * I
    n = n*1e+3 #converting from Pa.s to cP
    N.append(n)
return np.array(N)

def visc_list(x_averages, y_averages, V, kb, T, trajs, n= 100):
    Ns = [] # viscosity list
    n=100
    if len(x_averages) != len(y_averages) :
        raise Exception('len(x_averages) != len(y_averages)')
    for i in range(len(trajs)) :
        ni = green_kubo(V, kb, T, x_averages[i], y_averages[i], n)
        Ns.append(ni)
    return np.array(Ns)

def fit_desvio(t, A, b):
    return A* t** b

def time_cut(Ns_average, sttd, tol_std_perc= 0.4):
    foundcutoff = False
    time_cut = 1
    while not foundcutoff and time_cut<len(Ns_average):
        if sttd[time_cut] > tol_std_perc* Ns_average[time_cut]:
            foundcutoff = True
        else:
            time_cut += 1
    return time_cut

def fig_visc_by_eq_meth(ts, Ns, n= 100, title= 'Viscosities by the Equilibrium
Method', figsize= (10, 5),label_i= 'Trajectory {}', label_mean= 'Average of
Trajectories'):
    plt.figure(figsize=figsize)
    for i in range(len(Ns)):
        plt.plot(ts*1e+9,Ns[i],label=label_i.format(i+1))

    Ns_average = np.average(Ns, axis=0)
    np.average(Ns, axis=0)
    plt.plot(ts*1e+9,Ns_average, 'black',label=label_mean)
    plt.title(title)
    plt.xlabel('Time(ns)')
    plt.ylabel('\u03B7 (cP)')
    plt.legend()
    title = clear_title(title)
    plt.savefig(title+'.png')

def visc_standard_deviation_percentage(Ns):
    st_des = np.std(Ns, axis=0)
    Ns_average = np.average(Ns, axis=0)
    return st_des[1:]/Ns_average[1:]*100

def fig_standard_deviation(ts, Ns, title= 'Standard Deviation', figsize= (10, 5)):
    plt.figure(figsize=figsize)
    st_des = np.std(Ns, axis=0)
    plt.plot(ts[1:]*1e+9,st_des[1:])
    plt.xlabel('Time(ns)')

```

```

plt.ylabel('%')
plt.title(title)
title = clear_title(title)
plt.savefig(title+'.png')

def fig_standard_deviation_percentage(ts, Ns, title= 'Percentage Standard
Deviation', figsize= (10, 5)):
    plt.figure(figsize=figsize)
    st_des_perc = visc_standard_deviation_percentage(Ns)
    plt.plot(ts[1:]*1e+9,st_des_perc)
    plt.xlabel('Time(ns)')
    plt.ylabel('%')
    plt.title(title)
    title = clear_title(title)
    plt.savefig(title+'.png')

def fig_visc_average_with_standard_deviation(ts, Ns, title= 'Average Viscosity with
Standard Deviation', figsize= (10, 5)):
    plt.figure(figsize=figsize)
    Ns_average = np.average(Ns, axis=0)
    st_des = np.std(Ns, axis=0)
    plt.plot(ts*1e+9,Ns_average,'black')
    plt.fill_between(ts*1e+9,Ns_average - st_des, Ns_average + st_des,color='0.85')
    plt.title(title)
    plt.xlabel('Time(ns)')
    plt.ylabel('\u03B7 (cP)')
    title=clear_title(title)
    plt.savefig(title+'.png')

def fig_curve_fitting_standard_deviation(ts, st_des, A, b, label_real_std= 'Real
Standard Deviation', label_fit_std= 'Fitted Standard Deviation', title= 'Curve
Fitting of Standard Deviation', figsize= (10, 5)):
    plt.figure(figsize=figsize)
    plt.plot(ts*1e+9,st_des,label=label_real_std)
    sttd = fit_desvio(ts*1e+9, A, b)
    plt.plot(ts*1e+9,fit_desvio(ts*1e+9, A, b),label=label_fit_std)
    plt.title(title)
    plt.legend()
    plt.xlabel('Time(ns)')
    plt.ylabel('Standard Deviation (cP)')
    title=clear_title(title)
    plt.savefig(title+'.png')

def doubexp(x, A, alpha, tau1, tau2):
    return A* alpha* tau1* (1-np.exp(-x/tau1))+A* (1-alpha)* tau2* (1-np.exp(-
x/tau2))

def visc_end(popt):
    return popt[0]* popt[1]* popt[2]+popt[0]* (1-popt[1])* popt[3]

def fig_visc_fit_convergence(ts, visc, popt, visc_final, cut, title= 'Convergence of
Fitted Viscosity', label_fit_visc= 'Fitted Viscosity', figsize= (10, 5)):
    plt.figure(figsize=figsize)
    plt.plot(ts[:cut]*1e+9,doubexp(ts[:cut]*1e+9,*
popt),label=label_fit_visc,color='orange')
    plt.plot(ts[:cut]*1e+9,visc_final* np.ones_like(visc[:cut]),label='Final
Viscosity = {0:.5f}'.format(visc_final) + ' cP',color='g')
    plt.title(title)

```

```

plt.legend()
plt.xlabel('Time(ns)')
plt.ylabel('\u03B7 (cP)')
title=clear_title(title)
plt.savefig(title+'.png')

def fig_visc_convergence(ts, visc, popt, visc_final, cut, title= 'Convergence of
Viscosity: NaCl2:C10 = 1.0',label_real= 'Real Viscosity', label_fit_visc= 'Fitted
Viscosity', figsize= (10, 5)):
    plt.figure(figsize=(10,5))
    plt.plot(ts[:cut]*1e+9,visc[:cut], 'o',label=label_real)
    plt.plot(ts[:cut]*1e+9,doubexp(ts[:cut]*1e+9,*
popt),label=label_fit_visc,color='orange')
    plt.plot(ts[:cut]*1e+9,visc_final* np.ones_like(visc[:cut]),label='Final
Viscosity = {0:.5f}'.format(visc_final) + ' cP',color='g')
    plt.title(title)
    plt.xlabel('Time(ns)')
    plt.ylabel('\u03B7 (cP)')
    plt.legend()
    title = clear_title(title)
    plt.savefig(title+'.png')

def fig_visc_convergence_with_trajts(ts, visc, Ns, visc_final, cut, popt, trajts,
title= 'NaCl2:C10 = 1.0',figsize= (18, 10)):
    plt.rcParams.update({'font.size': 25})
    plt.rcParams['xtick.labelsize'] = 20
    plt.rcParams['ytick.labelsize'] = 20
    plt.figure(figsize=figsize)
    plt.grid()

    Ns_average = np.average(Ns, axis = 0)

    st_des=np.std(Ns, axis=0)

    plt.plot(ts*1e+9,doubexp(ts*1e+9,* popt),label='Viscosidade Ajustada')
    plt.plot(ts*1e+9,visc_final* np.ones_like(visc),label='Viscosidade Calculada =
{:.1f} cP'.format(visc_final))

    for i in range(len(Ns)) :
        plt.plot(ts*1e+9,Ns[i])

    plt.plot(ts*1e+9,Ns_average, 'black',label='M\u00e9dia das Trajet\u00f3rias')
    plt.fill_between(ts*1e+9, Ns_average - st_des, Ns_average + st_des,
color='0.85')
    plt.title(title)
    plt.legend(prop={'size':25})
    plt.xlabel('Tempo (ns)')
    plt.ylabel('\u03B7 (cP)')
    title=clear_title(title)
    plt.savefig(title+'.png')
    plt.rcParams.update(plt.rcParamsDefault)

def clear_title(title) :
    prohibited_characters = ['\\', '/', ':', '*', '?', '"', '<', '>', '|']
    for pc in prohibited_characters:
        title = title.replace(pc, '_')
    return title

```

```

def main() :
    coordinates = ['xx', 'xy', 'xz', 'yy', 'yz', 'zz']
    trajts = range(1,11)
    file_name_std = "DES_autocorr_p{}_{}.xvg"
    V, kb, T = 169*1e-27, 1.380648*1e-23, 313.15
    n=100

    x_averages, y_averages = get_xs_ys_averages(coordinates, trajts, file_name_std)
    ts=x_averages[0][1::n]
    print('\nCalculating Viscosities of Trajectories...')
    Ns=visc_list(x_averages, y_averages, V, kb, T, trajts, n)
    Ns_average = np.average(Ns, axis=0)
    st_des=np.std(Ns, axis=0)

    res = curve_fit(fit_desvio, ts*1e+9, st_des)

    par = res[0]
    A, b = par

    sttd = fit_desvio(ts*1e+9, A, b)
    cut = time_cut(Ns_average, sttd, tol_std_perc= 0.4)

    print('fig_visc_by_eq_meth(ts,Ns,n)')
    fig_visc_by_eq_meth(ts, Ns, n)
    print('fig_standard_deviation(ts,Ns)')
    fig_standard_deviation(ts, Ns)
    print('fig_standard_deviation_percentage(ts,Ns)')
    fig_standard_deviation_percentage(ts, Ns)
    print('fig_visc_average_with_standard_deviation(ts,Ns)')
    fig_visc_average_with_standard_deviation(ts, Ns)
    # Find the parameters of the standard displacement adjustment using the
    curve_fit

    print('fig_curve_fitting_standard_deviation(ts,st_des,A,b)')
    fig_curve_fitting_standard_deviation(ts, st_des, A, b)

    visc = Ns_average
    print('Fitting parameters to viscosity using the curve_fit method...')
    popt,pcov = curve_fit(doubexp, (ts[10:cut]*1e+9),visc[10:cut]*
(1/(ts[10:cut]*1e+9)** b),sigma=sttd[10:cut],bounds=(0,[np.inf,1, np.inf,
np.inf]),maxfev=10000000)

    visc_final=visc_end(popt)
    print('\nviscosity: {0:.5f}'.format(visc_final) + ' cP\n')
    print('fig_visc_fit_convergence')
    fig_visc_fit_convergence(ts, visc, popt, visc_final, cut)
    print('fig_visc_convergence')
    fig_visc_convergence(ts, visc, popt, visc_final, cut)
    print('fig_visc_convergence_with_trajts')
    fig_visc_convergence_with_trajts(ts, visc, Ns, visc_final, cut, popt, trajts)

if __name__ == "__main__":
    main()

```