

AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO DE 1,4-DIOXANO EM SOLUÇÕES CONCENTRADAS DE SLES POR DINÂMICA MOLECULAR COARSE-GRAINED (CGMD)

F.C. Oliveira, R.B. Torres, B. Ramos

*Laboratório de Modelagem, Otimização, Simulação e Controle de Processos (ProMOX),
Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário FEI, São Bernardo do
Campo, Brasil*

Este trabalho investigou, por dinâmica molecular coarse-grained com MARTINI 3, como a microestrutura de soluções concentradas de SLES influencia a retenção de 1,4-dioxano. A análise de partição e dos perfis de energia livre mostrou que o dioxano se associa preferencialmente à corona etoxilada hidratada, sem aprisionamento no núcleo apolar. Os resultados indicam retenção interfacial dinâmica, relevante para compreender limitações em processos de remoção.

Palavras-chave: 1,4-dioxano; SLES; dinâmica molecular coarse-grained; MARTINI 3; partição molecular.

INTRODUÇÃO

O 1,4-dioxano pode ser formado como subproduto em etapas relacionadas à produção de sulfatos de álcoois etoxilados. Embora presente em baixa concentração, sua redução é uma etapa relevante no acabamento de tensoativos destinados a formulações de contato frequente com o consumidor. Processos industriais de remoção empregam, entre outras alternativas, contato com vapor e evaporação em filme; entretanto, soluções concentradas de éter sulfatos apresentam elevada viscosidade, formação de espuma e forte acoplamento entre teor de água e condições operacionais, o que dificulta a separação (Yang, 1981).

A presença residual de 1,4-dioxano em matérias-primas e produtos formulados contendo tensoativos polietoxilados foi demonstrada por diferentes métodos cromatográficos. Saraji e Shirvani (2017), por exemplo, desenvolveram uma metodologia de microextração em gota única no espaço de cabeça para sua determinação em tensoativos e agentes de limpeza. Esses estudos analíticos reforçam que o composto não é um constituinte funcional da formulação, mas uma impureza de processo cuja concentração precisa ser acompanhada mesmo em níveis-traço. Como o dioxano é miscível em água e apresenta elevada afinidade pelo meio aquoso, sua separação de matrizes ricas em água e tensoativo não pode ser tratada como a remoção de um contaminante puramente hidrofóbico.

A estrutura de solvatação do 1,4-dioxano também é relevante para a interpretação da separação.

Simulações de Monte Carlo indicam que seus átomos de oxigênio participam de ligações de hidrogênio com moléculas de água, preservando uma camada de hidratação em ampla faixa de composição (Nagy et al., 2008). Medidas de ressonância magnética nuclear e espectroscopia no infravermelho igualmente mostram uma hidratação bifuncional, envolvendo os oxigênios do éter e os grupos CH da molécula (Mizuno et al., 2003). Trabalhos mais recentes descrevem misturas aquosas de dioxano como micro-heterogêneas, com flutuações de concentração que não são bem representadas por uma imagem de solução ideal (Kolaříková e Perera, 2024). Portanto, a afinidade do dioxano por ambientes hidratados deve coexistir com sua capacidade de explorar regiões orgânicas locais.

Uma descrição baseada exclusivamente no equilíbrio vapor-líquido considera de modo incompleto a microestrutura da fase líquida. Acima da concentração de agregação, as moléculas de SLES organizam regiões com cadeias apolares, cabeças sulfato, contraíons e uma corona hidratada formada pelos grupos etoxilados. Um soluto pequeno e miscível em água pode, portanto, alternar entre o meio aquoso e ambientes locais associados ao tensoativo. Mesmo interações individualmente fracas podem aumentar o tempo de permanência do dioxano próximo aos agregados e reduzir sua disponibilidade instantânea para transferência à fase vapor.

O SLES não forma necessariamente micelas esféricas isoladas nas concentrações de interesse industrial. A morfologia depende do teor de tensoativo, do grau de etoxilação, da força iônica, da hidratação e da

temperatura. Simulações de dinâmica de partículas dissipativas mostram transições entre agregados e domínios conectados à medida que a concentração aumenta (Hendrikse et al., 2022). Estudos combinando espectroscopia Raman e dinâmica molecular também identificaram mudanças conformacionais do SLES associadas ao ambiente e à organização coletiva (Hendrikse et al., 2023). Além disso, a inserção do espaçador etoxilado modifica a concentração de agregação e o equilíbrio entre hidratação, repulsão eletrostática e empacotamento das cadeias, distinguindo o SLES de sulfatos de alquila não etoxilados (Del Regno et al., 2021).

Essa complexidade exige uma definição operacional de partição. Em uma fase microestruturada e concentrada, não existe uma fronteira geométrica única separando água e micela. O dioxano pode permanecer simultaneamente hidratado e em contato com segmentos etoxilados, sulfato ou caudas. Neste trabalho, partição designa a distribuição entre microambientes locais identificados nas trajetórias, e não um coeficiente macroscópico entre duas fases homogêneas. A distinção é importante porque uma alta frequência de contato pode resultar de colisões repetidas com grande área interfacial, sem necessariamente corresponder a forte energia de ligação.

A dinâmica molecular coarse-grained é adequada para investigar esse problema porque reduz o número de graus de liberdade e permite acompanhar reorganizações coletivas em escalas espaciais e temporais maiores do que as usualmente acessíveis por modelos atomísticos. O MARTINI 3 apresenta uma parametrização geral com melhor equilíbrio entre interações e tipos de beads apropriados a ambientes polares, apolares e carregados (Souza et al., 2021).

Modelos moleculares já foram empregados para relacionar a estrutura de micelas de SLES a seu comportamento em interfaces complexas. Song et al. (2020) mostraram que o grau de etoxilação e as propriedades dos agregados influenciam a interação do SLES com bicamadas de ceramida e fosfolípido. Embora o sistema do presente trabalho seja distinto, essa evidência confirma que a corona etoxilada não deve ser tratada como mero espaçador geométrico: ela constitui uma região polar, flexível e hidratada capaz de modular a distribuição de moléculas pequenas. A hipótese testada foi, assim, que a retenção do dioxano resulta da exploração recorrente dessa corona, em oposição à transferência completa para um núcleo apolar.

Este trabalho teve como objetivo determinar onde o 1,4-dioxano se localiza em soluções concentradas de SLES e quantificar a preferência relativa por

ambientes ricos em água, pela corona etoxilada e por estados de alta coordenação com o tensoativo. Para isso, combinaram-se planejamento de experimentos computacionais, simulações de partição em diferentes carregamentos, classificação de destinos moleculares e perfis de energia livre obtidos por amostragem guarda-chuva.

MATERIAL E MÉTODOS

Modelo molecular e construção dos sistemas

As simulações foram realizadas no GROMACS, plataforma amplamente utilizada para dinâmica molecular e compatível com modelos coarse-grained e técnicas de energia livre (Abraham et al., 2015). O SLES foi representado por uma molécula SLE2S de seis beads: três beads apolares para a cadeia alquílica, dois beads polares para os grupos etoxilados e um bead carregado para o sulfato. Íons Na^+ garantiram a neutralidade. A água seguiu o solvente padrão MARTINI, no qual um bead representa aproximadamente quatro moléculas de água, e o 1,4-dioxano foi representado pelo modelo MARTINI de dois beads polares.

O mapeamento do SLE2S preservou a separação química entre cadeia alquílica, unidades de óxido de etileno e cabeça sulfato. Essa resolução foi necessária para classificar os contatos do dioxano com cada região do tensoativo. A representação coarse-grained não reproduz explicitamente cada ligação de hidrogênio, mas incorpora seu efeito médio na escolha dos tipos de beads e no balanço das interações não ligadas. O modelo foi utilizado, portanto, para comparar populações e tendências relativas entre microambientes, evitando interpretar contatos individuais como complexos químicos de geometria definida.

As caixas iniciais foram construídas com as moléculas distribuídas de forma a evitar sobreposições severas, seguidas de minimização por máxima descida. A etapa NVT permitiu estabilizar a temperatura e a energia cinética antes do ajuste de densidade e volume em NPT. A produção foi conduzida com condições periódicas de contorno nas três direções, de modo que os agregados pudessem atravessar as faces da caixa sem criar uma interface artificial com vácuo. Temperatura, pressão, densidade, energia potencial e dimensões da caixa foram monitoradas como verificações de estabilidade, enquanto as análises estruturais desconsideraram a porção inicial das trajetórias.

Planejamento computacional e simulações direcionadas

O planejamento composto central incluiu 13 condições: quatro pontos fatoriais, quatro pontos axiais e cinco réplicas no ponto central. A

concentração de SLES variou de 11,72 a 68,28% em massa e a temperatura de 274,72 a 331,28 K. Cada sistema continha dez moléculas de dioxano em caixa cúbica de 12 nm. Após minimização de energia, foram realizados 10 ns em NVT, 10 ns em NPT e 200 ns de produção. As respostas estruturais foram calculadas sobre a metade final das trajetórias.

O uso do planejamento composto central permitiu separar efeitos lineares, quadráticos e de interação sem simular uma grade completa de concentrações e temperaturas. As cinco repetições no ponto central forneceram uma estimativa do erro puro e tornaram mais rigorosa a avaliação de falta de ajuste. Para cada resposta, foi ajustado um modelo quadrático em variáveis codificadas. Coeficientes, valores de p , R^2 , R^2 ajustado e teste de falta de ajuste foram analisados em conjunto. Como as trajetórias moleculares apresentam autocorrelação temporal, esses modelos foram empregados para identificar tendências mecânicas e não como correlações universais para extrapolação fora do domínio estudado.

Para verificar o efeito do número de moléculas traçadoras, foram simulados quatro sistemas com 30% em massa de SLES, 303 K e 10, 15, 25 ou 50 moléculas de dioxano (P01–P04), em caixas iniciais de 16 nm. O protocolo incluiu 10 ns em NVT, 50 ns em NPT e 500 ns de produção. Avaliaram-se a fração de contato dioxano–SLES, a fração local de SLES, a distância mínima ao tensoativo, a proximidade ao maior agregado e a frequência de destinos moleculares.

Classificação de destinos e energia livre

Cada amostra foi classificada como rica em água ou associada ao SLES. Esta última categoria foi decomposta em cabeça sulfato, corona etoxilada, região rica em caudas e interface mista, a partir de contatos na vizinhança do dioxano. Para a estimativa termodinâmica, escolheu-se o sistema P02 e definiu-se como variável coletiva o número de coordenação contínuo entre o centro de massa de uma molécula de dioxano e todos os beads de SLES. Três resíduos de dioxano, com históricos locais distintos, foram amostrados independentemente.

A classificação por destinos foi baseada no ambiente local e aplicada quadro a quadro, possibilitando que uma mesma molécula mudasse de classe ao longo do tempo. Essa escolha evita impor uma identidade permanente de fase a moléculas que atravessam interfaces difusas. Também foram contabilizados contatos diretos e vizinhos de água, etoxilato, sulfato, sódio e cauda, além da distância ao maior agregado. A consistência entre esses descritores foi usada como critério para distinguir uma associação interfacial de um contato ocasional ou de uma inserção profunda.

Cada réplica empregou 23 janelas, entre CN = 0 e 11 em incrementos de 0,5, com potencial harmônico de $50 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ CN}^{-2}$. Após 2 ns de equilíbrio, cada janela foi produzida por 50 ns. Os perfis de força média foram reconstruídos pelo método WHAM, adequado à combinação de histogramas provenientes de janelas sobrepostas (Kumar et al., 1992). As probabilidades integradas definiram o estado rico em água (CN 0–1), a corona (CN 5–8), a associação ampla ao SLES (CN 1–11) e a alta coordenação (CN 9–11). Foram calculados $K_{\text{app}} = \text{Pestado}/\text{Págua}$ e $\Delta G_{\text{estado-água}} = -RT \ln(K_{\text{app}})$.

A amostragem guarda-chuva modifica deliberadamente a distribuição visitada para permitir acesso a regiões raras da variável coletiva (Torrie e Valleau, 1977). Por essa razão, as janelas devem apresentar sobreposição suficiente e suas distribuições precisam ser reponderadas antes da interpretação termodinâmica. Neste estudo, a replicação com três moléculas de dioxano foi adotada para avaliar a sensibilidade do perfil à escolha do soluto e ao microambiente inicial. As incertezas de K_{app} e ΔG foram calculadas a partir da dispersão entre os três perfis, oferecendo uma medida mais conservadora do que a análise de uma única trajetória.

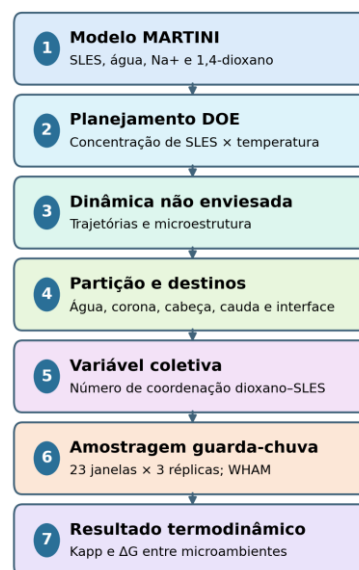


Figura 1. Fluxo de trabalho empregado para conectar o planejamento de simulações, os descritores de partição e os perfis de energia livre.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeito da concentração de SLES e da temperatura

A concentração de SLES foi o fator dominante para a associação absoluta do dioxano ao tensoativo. O

modelo quadrático para a fração de contato apresentou $R^2 = 0,983$ e R^2 ajustado = 0,971. O efeito linear codificado da concentração foi positivo (+0,435; $p = 2,76 \times 10^{-7}$), enquanto o termo quadrático negativo indicou tendência à saturação. A fração observada aumentou de 0,343, em 11,72% de SLES, para 1,000, em 68,28%. A temperatura não foi significativa para o contato direto ($p = 0,193$), mostrando que a disponibilidade de ambientes associados ao tensoativo é controlada principalmente pela composição.

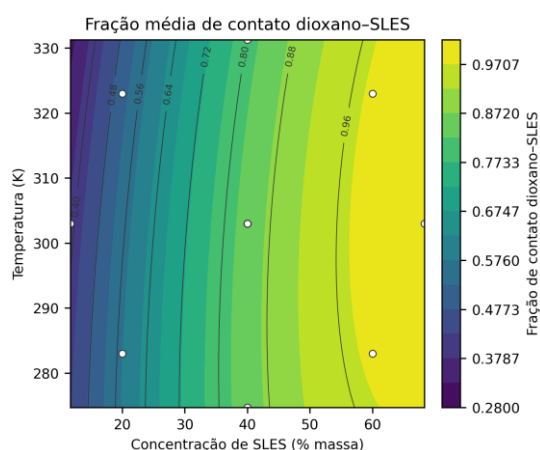


Figura 2. Superfície de resposta para a fração média de contato dioxano-SLES em função da concentração de SLES e da temperatura.

A fração local de SLES ao redor do dioxano apresentou ajuste ainda mais elevado ($R^2 = 0,995$), com efeito positivo da concentração e efeito negativo, porém menor, da temperatura. Em paralelo, a distância mínima média dioxano-SLES caiu de 1,176 para 0,444 nm entre os pontos de menor e maior concentração. Os descritores de microestrutura também foram coerentes: o número de vizinhos sulfato e o pareamento Na-SO₄ cresceram com a concentração, indicando maior formação de domínios surfactante-ricos.

A resposta do número de vizinhos sulfato apresentou $R^2 = 0,999$ e crescimento não linear com a concentração de SLES. O pareamento Na-SO₄ foi ainda mais regular, com R^2 próximo da unidade, efeito positivo da concentração e efeito negativo da temperatura. Esses indicadores não significam que o dioxano seja retido principalmente pelo sulfato ou pelo sódio. Eles mostram que o aumento da concentração reorganiza todo o meio: a blindagem eletrostática cresce, as cabeças se aproximam e formam-se domínios com maior densidade de segmentos etoxilados e apolares. A associação do dioxano deve ser entendida como consequência dessa reorganização coletiva.

A predominância do efeito de composição é compatível com a literatura de SLES. Hendrikse et al. (2022) observaram que mudanças de concentração alteram a morfologia e a conectividade dos agregados, enquanto Hendrikse et al. (2023) relacionaram conformações moleculares do tensoativo à organização do meio. No presente conjunto de simulações, a temperatura reduziu discretamente a fração local de SLES e o pareamento iônico, mas não eliminou o contato dioxano-tensoativo. Isso sugere que o aquecimento modifica a estrutura interna e a hidratação dos agregados sem necessariamente remover a área interfacial disponível para o soluto.

A seletividade normalizada SLES/água diminuiu com o aumento da concentração, embora o contato absoluto tenha aumentado. Não há contradição: quando toda a matriz se torna mais rica em SLES, a vizinhança do dioxano continua contendo mais tensoativo, mas seu enriquecimento em relação à composição global se torna menos pronunciado. Assim, para o projeto de stripping, a fração de contato é um indicador mais direto de retenção do que a seletividade normalizada isoladamente.

Os cinco pontos centrais a 40% em massa de SLES e 303 K apresentaram baixa dispersão: a fração de contato média foi $0,842 \pm 0,014$, a fração local de SLES foi $0,481 \pm 0,007$ e a distância mínima média foi $0,519 \pm 0,007$ nm. A pequena variabilidade entre repetições mostra que as tendências de composição excedem a flutuação estatística observada no centro do planejamento. Ao mesmo tempo, ela torna o teste de falta de ajuste particularmente sensível; pequenas diferenças entre a superfície quadrática e os pontos simulados podem ser estatisticamente detectáveis. Por isso, a superfície da Figura 2 deve ser usada para reconhecer direções e curvaturas, não para prever casas decimais em condições não simuladas.

Partição e destinos moleculares a 30% de SLES

As simulações direcionadas confirmaram que o sinal de associação não depende de um único carregamento. Entre 10 e 50 moléculas de dioxano, a fração de contato permaneceu entre 0,686 e 0,730, a distância mínima média entre 0,590 e 0,620 nm e a fração próxima ao maior agregado entre 0,764 e 0,810. A estabilidade desses descritores sustenta o uso do regime como aproximação de traçador diluído, ainda que o sistema P04 contenha cinco vezes mais moléculas de dioxano que P01.

A ausência de crescimento sistemático da fração de contato com o carregamento indica que, nessa faixa, não ocorreu saturação evidente de um número pequeno de sítios específicos. Se o mecanismo dependesse de cavidades raras ou complexos estequiométricos, seria esperado que a adição de

dioxano reduzisse progressivamente a fração associada. Em vez disso, os valores permaneceram próximos e o aumento mais claro ocorreu na fração de moléculas próximas ao maior agregado. A área interfacial distribuída pela matriz, e não um sítio único, parece ser a variável estrutural relevante.

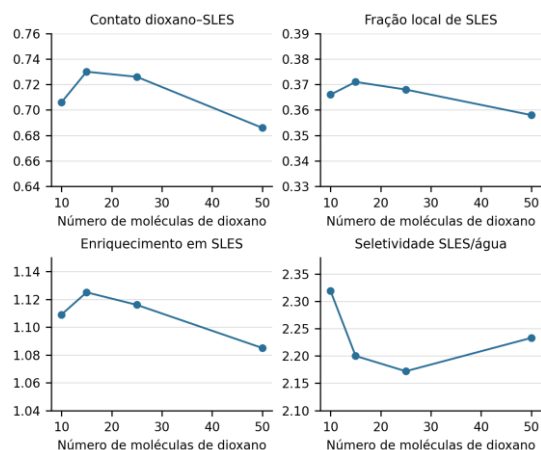


Figura 3. Descritores de associação do 1,4-dioxano nos sistemas com 30% em massa de SLES, 303 K e diferentes carregamentos.

A classificação molecular refinou a interpretação. A classe individual rica em água variou de 0,349 a 0,391, mas a soma das classes associadas ao SLES foi majoritária em todas as condições, com probabilidade entre 0,609 e 0,651. Dentro dessa população, a corona etoxilada foi o destino dominante e respondeu por 44–47% das amostras associadas ao tensoativo. Cabeças sulfato, caudas e interfaces mistas contribuíram em menor proporção.

A contribuição das cabeças sulfato permaneceu entre aproximadamente 7 e 9% da população total, enquanto as regiões de cauda representaram cerca de 11–12%. Interfaces mistas responderam por aproximadamente 13–15%. A soma dessas classes é importante porque evidencia a diversidade local dos agregados, mas nenhuma delas superou a corona etoxilada. O resultado também evita atribuir a retenção à interação direta com o contraíon: o sódio participa da organização eletrostática do SLES, porém não aparece como destino dominante do dioxano.

Preferência termodinâmica entre microambientes

Os três perfis independentes de coordenação levaram a $K_{app,corona/água} = 1,62 \pm 0,25$ e $\Delta G_{corona-água} = -1,19 \pm 0,37$ kJ mol⁻¹. A magnitude é pequena, porém reproduzível: o estado de corona é aproximadamente 1,6 vez mais provável do que a referência de baixa coordenação. Quando todos os estados associados ao SLES foram integrados, obteve-se $K_{app} = 3,82 \pm 0,49$ e $\Delta G = -3,36 \pm 0,31$ kJ mol⁻¹.

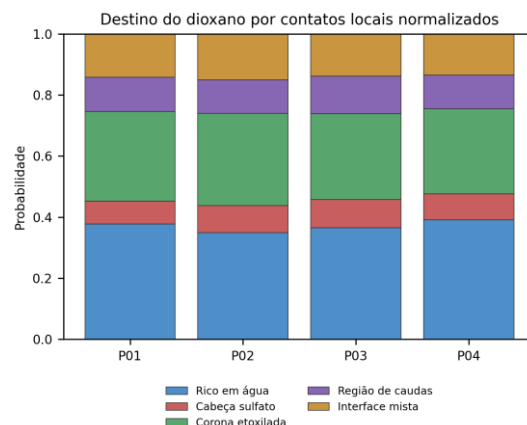


Figura 4. Probabilidade normalizada dos destinos moleculares do dioxano. As regiões associadas ao SLES são majoritárias e a corona etoxilada é seu principal componente.

Em contraste, o intervalo de alta coordenação apresentou $K_{app} = 0,267 \pm 0,033$ e $\Delta G = +3,34 \pm 0,31$ kJ mol⁻¹. Logo, cercar o dioxano por muitos beads de SLES é termodinamicamente desfavorável em comparação ao estado rico em água. Esse achado estabelece um limite importante para a interpretação dos contatos observados nas trajetórias não enviesadas: associação frequente não equivale a aprisionamento profundo.

A diferença entre associação ampla e alta coordenação é central. O intervalo CN 1–11 reúne todas as configurações com algum contato com o SLES e, por isso, possui elevada população integrada. Já CN 9–11 seleciona configurações em que o dioxano está cercado por muitos beads do tensoativo. O sinal positivo de ΔG para esse último intervalo demonstra que a população associada se concentra preferencialmente em estados superficiais e hidratados. Assim, o valor de $K_{app} = 3,82$ para a associação ampla não deve ser usado para afirmar ligação forte; ele inclui uma extensa variedade de contatos interfaciais rasos.

A energia livre da corona, próxima de $-1,2$ kJ mol⁻¹, é menor que RT a 303 K, mas a preferência pode produzir efeito mensurável quando o sistema contém grande área interfacial e o soluto realiza muitos ciclos de associação e dissociação. Esse é um exemplo de como um fenômeno de processo pode emergir de interações moleculares fracas, porém numerosas. A reprodutibilidade entre as três réplicas indica que o resultado não dependeu exclusivamente de uma molécula inicialmente localizada em uma região atípica.

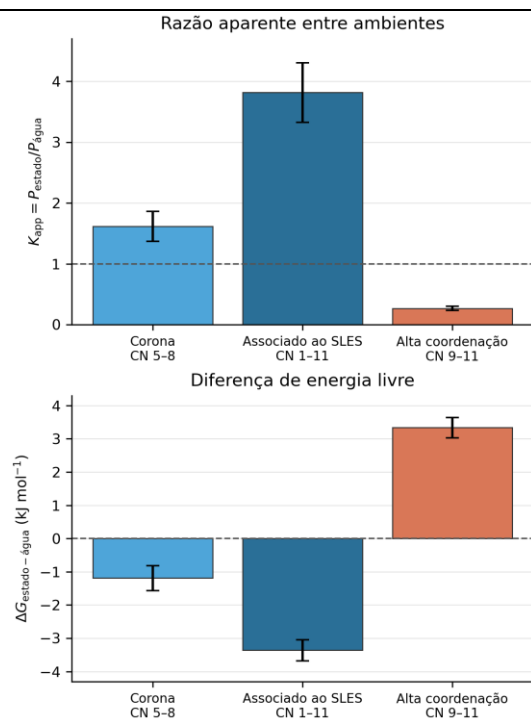


Figura 5. Razões aparentes de probabilidade e diferenças de energia livre obtidas de três PMFs replicados. Barras de erro representam o desvio-padrão entre réplicas.

Do ponto de vista do processo, a energia livre rasa implica troca contínua entre água e corona. Durante o stripping, a remoção do dioxano livre pode ser parcialmente compensada pela liberação de moléculas que estavam temporariamente associadas às interfaces. A concentração de SLES altera a quantidade e a organização dessas interfaces; por isso, mudanças de temperatura que favoreçam a volatilização não necessariamente eliminam a limitação imposta pela microestrutura líquida.

Em um equipamento de stripping, a taxa global pode envolver ao menos três etapas acopladas: liberação do dioxano dos microambientes associados, difusão pela fase líquida viscosa e transferência através da interface líquido-vapor. O presente trabalho investiga principalmente a primeira etapa e fornece elementos para explicar por que o aumento da força motriz de volatilização pode não se converter proporcionalmente em remoção. Se a concentração de dioxano livre é continuamente reabastecida a partir da corona, o comportamento transiente pode se afastar de um modelo que pressupõe mistura líquida homogênea e equilíbrio local imediato.

Os resultados sugerem estratégias para estudos de processo. A diluição prévia pode reduzir a conectividade dos agregados e a área de corona por unidade de volume, mas aumenta a carga de água a ser tratada. Alterações de força iônica, composição

ou grau de etoxilação também podem reorganizar os agregados, embora precisem ser avaliadas quanto à estabilidade do produto. Para a modelagem, uma abordagem multiescala pode combinar as razões entre microambientes obtidas por dinâmica molecular com coeficientes experimentais de equilíbrio, difusão e transferência de massa.

Os valores de K_{app} aqui apresentados são razões entre microambientes definidos por uma variável coletiva, não coeficientes macroscópicos de partição. Além disso, o mapeamento coarse-grained suaviza detalhes atomísticos e não descreve diretamente a transferência para a fase vapor. As conclusões devem, portanto, ser usadas como base mecanística para selecionar condições e modelos de processo, e não como substituição de dados experimentais de equilíbrio e transferência de massa.

Limitações e etapas futuras

A primeira limitação é a resolução do modelo. O MARTINI 3 oferece amostragem eficiente e um balanço geral de interações superior ao de versões anteriores, mas agrupa vários átomos em cada bead e suaviza barreiras energéticas. Tempos de residência coarse-grained não devem ser interpretados diretamente como tempos cinéticos experimentais. Além disso, o modelo de SLE2S representa uma composição molecular definida, enquanto produtos comerciais podem conter distribuição de comprimento de cadeia e número de unidades etoxiladas. Essa polidispersidade pode alargar ainda mais a variedade de microambientes.

A segunda limitação é que a coordenada de número de coordenação projeta uma paisagem multidimensional em um único eixo. Estados com o mesmo CN podem diferir quanto à hidratação, orientação, contato com sulfato ou proximidade de caudas. A classificação independente dos destinos reduz essa ambiguidade, mas não a elimina. Perfis bidimensionais combinando coordenação com número de moléculas de água ou contatos com etoxilato seriam uma extensão natural. O aumento do número de réplicas e do tempo por janela também permitiria quantificar melhor correlações e eventos lentos de reorganização do agregado.

Como validação futura, recomenda-se medir experimentalmente o dioxano residual durante stripping em função da concentração de SLES, da temperatura e do grau de diluição, além de determinar viscosidade e propriedades de equilíbrio na mesma faixa. Simulações atomísticas de caixas representativas da água, da corona e da cabeça sulfato podem testar a ordenação das interações locais. A comparação entre diferentes graus de etoxilação seria particularmente informativa, pois a literatura mostra que a arquitetura do SLES altera

agregação e comportamento interfacial (Song et al., 2020; Del Regno et al., 2021).

CONCLUSÃO

A concentração de SLES controla principalmente a frequência de contato do 1,4-dioxano com o tensoativo e a composição de seu ambiente local. Em soluções com 30% em massa de SLES, os estados associados ao tensoativo são majoritários e dominados pela corona etoxilada hidratada. Os perfis de energia livre quantificam uma preferência moderada e reproduzível pela corona em relação ao estado rico em água, enquanto estados de alta coordenação são desfavoráveis. Conclui-se que a retenção decorre de associação dinâmica com interfaces hidratadas, sem evidência de aprisionamento profundo como mecanismo predominante. Essa interpretação indica que modelos de stripping para matrizes concentradas devem considerar a microestrutura do SLES em conjunto com volatilidade, equilíbrio de fases e transferência de massa.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro Universitário FEI pela infraestrutura computacional e pelo apoio institucional ao desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ABRAHAM, M. J. et al. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. *SoftwareX*, v. 1–2, p. 19–25, 2015. DOI: 10.1016/j.softx.2015.06.001.
- DEL REGNO, A.; WARREN, P. B.; BRAY, D. J.; ANDERSON, R. L. Critical micelle concentrations in surfactant mixtures and blends by simulation. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 125, n. 22, p. 5983–5990, 2021. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c00893.
- HENDRIKSE, R. L.; BAYLY, A. E.; JIMACK, P. K. Studying the structure of sodium lauryl ether sulfate solutions using dissipative particle dynamics. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 126, n. 40, p. 8058–8071, 2022. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c04329.
- HENDRIKSE, R. L.; BAYLY, A. E.; JIMACK, P. K.; LAI, X. Using Raman spectroscopy and molecular dynamics to study conformation changes of sodium lauryl ether sulfate molecules. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 127, n. 20, p. 4676–4686, 2023. DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c02022.
- KOLAŘÍKOVÁ, A.; PERERA, A. Concentration fluctuation/microheterogeneity duality illustrated with aqueous 1,4-dioxane mixtures. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 20, n. 9, p. 3473–3483, 2024. DOI: 10.1021/acs.jctc.4c00151.
- KUMAR, S. et al. The weighted histogram analysis method for free-energy calculations on biomolecules. I. The

method. *Journal of Computational Chemistry*, v. 13, n. 8, p. 1011–1021, 1992. DOI: 10.1002/jcc.540130812.

MIZUNO, K.; IMAFUJI, S.; FUJIWARA, T.; OHTA, T.; TAMIYA, Y. Hydration of the CH groups in 1,4-dioxane probed by NMR and IR: contribution of blue-shifting CH...OH₂ hydrogen bonds. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 16, p. 3972–3978, 2003. DOI: 10.1021/jp021712+.

NAGY, P. I.; VÖLGYI, G.; TAKÁCS-NOVÁK, K. Monte Carlo structure simulations for aqueous 1,4-dioxane solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, n. 7, p. 2085–2094, 2008. DOI: 10.1021/jp075603c.

SARAJI, M.; SHIRVANI, N. Determination of residual 1,4-dioxane in surfactants and cleaning agents using headspace single-drop microextraction followed by gas chromatography–flame ionization detection. *International Journal of Cosmetic Science*, v. 39, n. 1, p. 36–41, 2017. DOI: 10.1111/ics.12345.

SONG, Y.; LEE, J. H.; JUNG, I.; SEO, B.; HWANG, H. Molecular dynamics simulations of micelle properties and behaviors of sodium lauryl ether sulfate penetrating ceramide and phospholipid bilayers. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 124, n. 28, p. 5919–5929, 2020. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c02856.

SOUZA, P. C. T. et al. Martini 3: a general purpose force field for coarse-grained molecular dynamics. *Nature Methods*, v. 18, p. 382–388, 2021. DOI: 10.1038/s41592-021-01098-3.

TORRIE, G. M.; VALLEAU, J. P. Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation: umbrella sampling. *Journal of Computational Physics*, v. 23, n. 2, p. 187–199, 1977. DOI: 10.1016/0021-9991(77)90121-8.

YANG, K. Dioxane removal from ether sulfate. Depositante: Conoco Inc. US 4,285,881 A. Depósito: 7 abr. 1980. Concessão: 25 ago. 1981.