**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Análise do Comportamento Iônico em Sistemas Constituídos
por Micelas Aniônicas, Zwitteriônicas ou Vesículas
Catiônicas: Uma Abordagem Teórica por Aproximação de
Campo Médio**

Tereza Pereira de Souza

Tese de Doutorado

Orientador: Profa. Dra. Iolanda Midea Cuccovia

SÃO PAULO
2006

Dedico:

Aos meus pais, Ananias e Deocleciana,
À minha irmã Fátima,
E ao Augusto,
Pelo carinho, dedicação e amizade

Agradecimentos:

Agradeço, antes de qualquer coisa, aos Mestres que durante minha jornada pelos caminhos sinuosos do mundo, me protegem e ajudam a prosseguir e caminhar rumo a novos horizontes. Que as cores do arco-íris continuem brilhando na minha vida.

À FAPESP pelo apoio financeiro (Processo 01/10217-0).

Aos meus Pais: Deocleciana e Ananias pela oportunidade de viver numa família estruturada e numerosa; por todos os esforços realizados no sentido de nos proporcionarem uma educação de qualidade; pelo carinho e amor de todos esses anos; e principalmente pelo material genético de ótima qualidade, que me permite ter a força para lutar e conquistar meus objetivos.

À Prof. Dra. Fátima Pereira de Souza, minha irmã, que me proporcionou a posição de filha, que me encoraja nas minhas buscas, que me ensinou matemática, biologia, só não me ensinou a ser gentil...

Ao Prof. Dr. Augusto Agostinho Neto por absolutamente tudo, pelos oito anos de convivência, não tão pacífica, (porém) frutífera e enriquecedora.

À Profa. Dra Iolanda Midea Cuccovia e ao Prof. Hernan Chaimovich pela acolhida nos momentos mais críticos, pela orientação, por me ouvir e depois fazer piadinhas, pelas bolinhas de guardanapo, por acreditarem, e principalmente por serem humanos.

Às famílias paulistas e paulistanas das quais me sinto membro e integrante sazonal:

- ❖ Família *Pereira de Souza*: Jesus, Catarina e Aparecido, Alice, Vagner, Vitor, André, João e aos meus avós Anna Flora e Antonio, pelo meu caráter e personalidade além do carinho, amor e amizade.
- ❖ Família *Pedral Sampaio*: Márcia, Sifredo, Valéria, Ininha, Vanda, Mônica, Maria e João e o tio Jorge, pelos conselhos, carinhos, pelo amor pela amizade.
- ❖ Família *Gouveia Costa*: Mauricio, Rosana, Fabiana, Dona Cecília, Andréa e as crianças, por todo o carinho, atenção, pelos conselhos, pelo amor e amizade.
- ❖ Família *de Lyra*: Jorge, Cida, Cassandra, Alexandre, Fernandez e Yvonne pelos conselhos, carinhos, pelo amor pela amizade.

Aos meus amigos e Professores: Fernando Cássio, Flavio Maximiano, Pedro Soares, Márcia, Paula, Mauricio Baptista, Alicia, Water Colli, Mario Politi, André Masson, Guilherme, Marcelo Rubio, Ricardo Alexandre, Paola, Marília, Marina Rahal, Bayardo, Ibere, Ilva, Rose, Paulinho e Barbosa.

Ao pessoal da secretaria de Pós-graduação da USP: Milton, Marcelo, Emiliano e Cíbele pela ajudinha nas horas terríveis.

Ao meu grande amigo Diogo M M Gonçalves por ser essa pessoa maravilhosa e incrível. Obrigada por aparecer sempre nas minhas horas de angústia, sem dúvidas, eu te admiro.

Aos Profs do depto de física da Unesp Jorge Chahine e Marcelo A. Fossey e a Profa. do depto de biologia Paula Rahal pelo apoio, incentivo e amizade.

Aos meus amigos Larissa, Kenichi, e Tathiana por todo apoio, amizade e pelas piadinhas deste período.

Alla gente della Roma Tre, tutti quanti pazzi della biologia: Pasquale, Filippo, Marco, Ester, Tiziana, Cristiano, Angelica, Marta, Dr. Fabio, Chiara (tutte due), Kepa (el Vasco), Chris (Deutsch) e Luana (la brasiliana del bar). Grazie Mille !!!

A questa donna bellissima Claudia Luisi-Flückiger e il suo marito Prof. Pier L. Luisi che mi ha ricevuto molto bene nel suo laboratorio e a Roma, e che mi ha regalato una opportunità unica. Grazie per questo sviluppo.

À minha amiga Chiara e sua filha Laura, pela acolhida em Livorno, pela acolhida no coração, por todo o carinho e energia que compartilham e sempre pela generosidade em todos os aspectos.

*"We all live under the same sky, but we don't all have the same horizon."
Konrad Adenauer*

Índice:**Prefácio****Resumo****Abstract****Índice de Figuras****Índice de Tabelas****Capítulo I**

1- Introdução	1
1.1- Geral	1
1.2- Lipossomos e Micelas	3
1.3- Um resumo cronológico do estudo do pK e soluções micelares	5
1.4- Sistema zwitteriônico	9
2- Objetivos desta Tese	11

Capitulo II

1- Modelo Teórico	12
1-1: Desenvolvimento da Equação de Poisson-Boltzmann para Sistemas com Simetria Esférica	12

Capitulo III

**“pH” na Superfície: Uma Análise Experimental e uma Análise de
Campo Médio por Poisson-Boltzmann dos Efeitos das Micelas de
Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) nos pKas dos Derivados de Ácido
Salicílico**

1- Materiais e Métodos	20
1.1- Materiais	20
2- Métodos	22
2.1-Determinação da concentração micelar crítica de MHAB, MHAB e MHUB	23
2.2- Determinação do pK dos derivados de cadeia curta do Ácido Salicílico, HABA e MAB	24

2.3- Determinação do pKa (pK aparente) dos Derivados do	
Ácido Salicílico de cadeia longa	24
3- Complemento Teórico	
3.1- Considerações Gerais sobre o sistema	26
3.2- Condições de Contorno	28
4- Resultados e Discussão	31
5- Conclusões	52
 Capítulo IV	
1- Modelo Teórico	54
2- Resultados e Discussão	58
2.1- Análise do pKa das sondas derivadas de ácido salicílico em	
micelas de SDS através da equação de Debye-Hückel	58
2.2- Comparação entre os valores de potencial reduzido	
de esferas carregadas, determinados por Debye-Hückel e	
Poisson-Boltzmann	60
 Capítulo V	
Análise teórica da Ligação iônica em Micelas Zwitteriônicas	
1- Comentários	63
2- Modelo Teórico	64
2.1- Considerações Gerais	64
2.2- Modelo para íons adsorvidos na membrana	69
3- Aplicação do modelo teórico	72
3.1- Parâmetros Geométricos e aplicação de Poisson-Boltzmann	73
4- Resultados e Discussão	78
5- Conclusão	89
 Capítulo VI	
“Análise do Comportamento Iônico em Sistemas Constituídos	
por Vesículas Catiônicas”	
1- Comentários	90
2- Desenvolvimento Teórico	91
3- Desenvolvimento	96
Conclusões Gerais	101
Referências Bibliográficas	103

Apêndice

Curriculum Vitae

Prefácio:

O que segue apresentado é fruto do trabalho, interação e colaboração entre um grupo experimental, constituído pelos Prof. Hernan Chaimovich e a Profa. Iolanda Midea Cuccovia *IQ - USP*, e um grupo teórico constituído pelo Prof. Augusto Agostinho Neto *IBILCE - UNESP*, na orientação desta tese.

O texto apresenta uma metodologia para descrever eletrólitos e interfaces em equilíbrio termodinâmico, totalmente voltado para a descrição de micelas e lipossomos, que mimetizam sistemas biológicos. A análise teórica está fundamentada no conceito de Campo Médio, o que nos permite avaliar o sistema como constituído por subsistemas, cujas interações podemos levar em conta, e ainda mantermos uma descrição independente para cada subsistema.

As equações de Poisson-Boltzmann e Debye-Hückel com simetria esférica são apresentadas no texto, a equação de Poisson-Boltzmann é a equação fundamental no desenvolvimento da metodologia teórica. Os valores para o potencial reduzido são calculados em cada ponto graças a programas computacionais desenvolvidos neste trabalho pela aluna e Prof. Augusto Agostinho Neto. No caso de especificidade iônica, um pouco de mecânica estatística é necessária, seja escrevendo a função de partição para os íons, seja diferenciando íons de mesma carga por suas propriedades fundamentais, não contempladas no formalismo de campo médio.

Os resultados experimentais são fruto da interação com a Profa. Iolanda Midea Cuccovia. A análise do pKa de sondas derivadas de ácido salicílico em micelas de SDS e a análise da especificidade iônica de haletos em micelas zwitteriônicas, numa visão teórico-experimental, fornecem uma

visão mais ampla, uma vez que os valores teóricos auxiliam na interpretação e complementaridade dos resultados, podendo ser extrapolados para condições de difícil análise experimental.

Na apresentação do modelo teórico, optamos por escrever um capítulo separado para o desenvolvimento completo da equação de Poisson-Boltzmann, onde apresentamos as condições de contorno gerais. À medida que descrevemos os sistemas experimentais acrescentamos as condições de contorno específicas, bem como a equação para o potencial reduzido para cada sistema. A equação de Debye-Hückel é apresentada apenas para um problema específico.

Os dados experimentais que se referem as medidas de pKa de sondas derivadas de ácido salicílico em micelas de SDS, foram realizados pelo Prof. Dino Zanette e parte deles estão em sua tese de doutorado. Agradecemos também a síntese dos compostos utilizados nos experimentos.

Apoio financeiro:

FAPESP (01/10217-0)

TEMÁTICO (98/10066-7)

Abstract:

Membranes and organelles are structures present in biological systems. Such structures are interfaces between electrolytes.

Addressing to the description, interpretation and comprehension of the ionic distribution around the structures an attempt is done in this work analyzing experimental results from the investigation of the following systems:

1) SDS micelles. "pH" measurements in the micellar surface neighborhood using salicylic acid probes show the pH values dependence with the SDS and added salt concentrations. The experiments aimed to infer the pH behavior in biological membranes where some phospholipids may dissociate and portions of the surface can acquire electrical charges.

2) The zwitterionic nature of biological membranes leads to the investigation of ion binding in zwitterionic micelles in electrolyte solutions with varied concentrations of Cl^- or Br^- salts with the cations Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ e tetramethylammonium (TMA^+) and the bivalent cations Mg^{2+} e Ca^{2+} . Halide concentration in the micellar vicinity was measured. Chemical trapping method shows there is a selectivity degree that does not depend only on the ionic charge.

3) Preliminary results in the determination of the inner dissociation degree of dioctadecyldimethylammonium chloride vesicles, DODAC, show that about 8% of the vesicle constituent monomers are dissociated in vesicles with 150 and 300 nm mean diameter.

The theoretical description is based upon the thermodynamics equilibrium hypothesis about the systems and that the electrostatic

interaction is the stronger interaction and also it is attributed to the mean electrostatic potential the role of the mean force potential acting on the ionic species. A further simplification in considering the ions as point charges with respect to the electrostatic interactions leads the model to the Poisson-Boltzmann equation and under linearization results in the Debye-Hückel alternative description. Additional hypothesis are necessary in order to have the model as a mathematical problem with boundary conditions and are discussed for each system.

Hypothetical systems are analysed aiming the comparison between Poisson-Boltzmann and Debye- Hückel descriptions.

Some conclusions derived in the analysis are:

1- The salicylic acid probes have the dissociable groups always near ($\sim 0,1\text{nm}$) the micellar surface, even to the probes that have a long chain between the nitrogen group and the dissociable group.

2- In a zwitterionic micelle the ions on the surface have translational freedom and this is way the zwitterionic membranes in electrolyte solutions are conducting surfaces.

3- The ionic concentrations in the vesicle interior have uniformly value almost everywhere showing variations only in the vicinity of the electrically charged interior surface.

The theoretical study of the three systems considered gives results in accord with experimental data.

Índice de Figuras:

Figura 1: Representação esquemática dos agregados formados por anfífilicos.

Figura 2: Representação esquemática de duas esferas concêntricas de raios r_1 e r_2 .

Figura 3: Sondas de cadeias longas derivadas do ácido salicílico MHAB 2-hidroxi-5-[(2-dimetilhexadecilamônio)acetil] benzoato, MHHB 2-hidroxi-5-[(6-dimetilhexadecilamônio) hexanoil] benzoato, MHUB 2-hidroxi-5-[(11-dimetilhexadecilamônio) undecanoil] benzoato, HDBA ácido-2-hidroxi-5-dodecanoil-benzóico.

Figura 4: Sondas de cadeias curtas derivadas do ácido salicílico MAB 2-hidroxi-5-[(2-trimetilamônio) acetil] benzoato e HABA ácido-2-hidroxi-5-acetil-benzóico.

Figura 5: Efeito da concentração de MHAB na absorbância a 335 nm em NaOH 0.0087M.

Figura 6: Efeito de [MHAB] na tensão superficial em NaOH 0.0087M.

Figura 7: Efeito da [MHHB] e [MHUB] na absorbância a 330 nm, NaOH 0.0087 M.

Figura 8: Efeito do pH na absorbância a 300 nm das sondas HABA e MAB. Os pontos representam os valores experimentais as linhas representam o calculo teórico para o pK das sondas. **A-** Efeito de pH na absorbância do HABA, [HABA]= 4×10^{-5} M. As linhas representam: (□) pK = 2.2; (□) pK = 2.35 e (□) pK = 2.5 **B-** Efeito de pH na absorbância do MAB, [MAB]= 3×10^{-5} M. As linhas representam: (□) pK = 1.9; (□) pK = 2.1 e (□) pK = 2.35.

Figura 9: Efeito de pH na absorbância do MAB. [MAB]= $3,02 \times 10^{-5}$ M. Os pontos representam os resultados experimentais, as linhas são os resultados teóricos: (□) pK = 10,3; (□) pK = 10,5 e (□) pK = 10,7.

Figura 10: Efeito da [NaCl] nos pKs do MAB (•,□) e HABA (□,Δ). Os pKs do grupo carboxila foi determinado em 0.01 M HCl e para o grupo fenol em 0.01 M Na OH a concentração das sondas foi [HABA]= 4×10^{-5} M e [MAB]= 4×10^{-5} M.

Figura 11: Espectros de absorção das sondas de cadeia longa, nas seguintes soluções: [HCl] = 0.1 M (□), [Borato]= 0.02 M pH = 9.0 (□) e [NaOH]= 1M (□). **A-** [HDBA] = 3.5×10^{-5} M; **B-** [MHAB] = 4.75×10^{-5} M. **C-** [MHHB] = 2.75×10^{-5} M. **D-** [MHUB] = 3×10^{-5} M.

Figura 12: **A-** Efeito da [SDS] no pKa₁ da sonda MHHB. Os pontos são experimentais e as curvas teóricas para várias distâncias da sonda em relação a superfície da micela. **B-** Variação da distância do grupo carboxila à superfície da micela para o MHUB. Os números representam as diferentes distâncias da sonda à superfície da micela em Å: **1:** 0.3; **2:** 0.6; **3:** 0.9; **4:** 1.2; **5:** 1.5; **6:** 1.8; **7:** 2.1; **8:** 2.4; **9:** 2.7 e **10:** 3.0.

Figura 13: Efeito da variação no número de agregação da micela de SDS a um valor fixo para a distância do grupo dissociável da sonda MHAB à superfície da micela. Os pontos são experimentais e as linhas enumeradas representam os resultados teóricos para o pKa. **A:** Ausência de sal e distância de 1.5 Å, números de agregação: **1:** 60; **2:** 65; **3:** 71; **4:** 75 e **5:** 80. **B:** em NaCl 50mM a distância fixa de 1.7 Å, os números de agregação: **1:** 110; **2:** 90; **3:** 80; **4:** 60 e **5:** 55.

Figura 14: Efeito da [SDS] e [NaCl] no pKa₁ de ácido-2-hidroxi-5-dodecanoil-benzóico, (HDBA) em tampão acetato 0.01M, pH = 4.3, [HDAB]= 4.4×10^{-5} M. Os pontos são resultados experimentais e as linhas representam os resultados teóricos. Os parâmetros usados para cada cálculo teórico são: Nag, Ds (□), CMC (M) e [NaCl] (M). (□) (□) 80; 1.0; 0.008; [0.0]; (□) (□) 90; 0.8; 0.00382; [0.02]; (□) (□) 110; 3.0; 0.00123[0.05]; (□) (□) 145; 1.7; 0.00139; [0.10]

Figura 15: Efeito do SDS no pKa₁ de 2-hidroxi-5-[(2-dimetilhexadecilamônio) acetil] benzoato, (MHAB) a diferentes [NaCl]. Tampão acetato 0.01M, pH = 4.2, [HDAB]= 4.4×10^{-5} M. Os pontos são experimentais e as linhas são teóricas. Os parâmetros usados para cada

cálculo teórico são: Nag, Ds ($\square$), CMC (M) e [NaCl] (M). ($\square$) ($\square$) 71; 1.5; 0.008; [0.0]; ($\square$) ($\square$) 90; 1.9; 0.00382; [0.02]; ($\square$) ($\square$) 110; 1.7; 0.00123[0.05]; ($\square$) ($\square$) 115; 1.17; 0.00139; [0.10]

Figura 16: Efeito da [SDS] no pK_{a1} de 2-hidroxi-5-[(6-dimetilhexadecilamônio) hexanoil] benzoato, (MHBB) a diferentes [NaCl] em tampão acetato 0.01M, pH = 4.15 e [HDAB] = 4.4×10^{-5} M. Os pontos são experimentais e as linhas teóricas. Os parâmetros usados para cada cálculo teórico são: Nag, Ds ($\square$), CMC (M) e [NaCl] (M). ($\square$, $\square$, $\square$) ($\square$) 71; 1.2; 0.008; [0.0]; ($\square$) ($\square$) 90; 1.6; 0.00382; [0.02]; ($\square$) ($\square$) 110; 1.4; 0.00123[0.05]; ($\square$) ($\square$) 110; 1.15; 0.00139; [0.10]

Figura 17: Efeito da [SDS] e [NaCl] no pK_{a1} de 2 - hidroxi - 5 - [(11 - dimetilhexadecilamônio) undecanoil] benzoato (MHUB) em tampão acetato 0.01 M, pH = 4.15, [HDAB] = 4.4×10^{-5} M. Os pontos são experimentais e as linhas são teóricas. Os parâmetros usados para cada cálculo teórico são: Nag, Ds ($\square$), CMC (M) e [NaCl] (M). ($\square$) ($\square$) 78; 1.0; 0.008; [0.0]; ($\square$) ($\square$) 90; 1.2; 0.00382; [0.02]; ($\square$) ($\square$) 110; 1.3; 0.00123; [0.05]; ($\square$) ($\square$) 115; 1.1; 0.00139; [0.10].

Figura 18: Efeito do SDS no pK_{a2} de ácido-2-hidroxi-5-dodecanoil-benzóico, (HDBA) a diferentes [NaCl]. NaOH 0.0227 M, pH = 12.35, [HDAB] = 3.63×10^{-5} M. Os pontos são experimentais e as linhas são teóricas. Os parâmetros usados para cada cálculo teórico: Nag, Ds ($\square$), CMC (M) e [NaCl] (M). ($\square$) ($\square$) 75; 0.0; 0.008; [0.0]; ($\square$) ($\square$) 130; 0.0; 0.00134; [0.1]; ($\square$) ($\square$) 151; 0.0; 0.00083 [0.2]; ($\square$) ($\square$) 150; 0.0; 0.0006234; [0.3]

Figura 19: Efeito da [SDS] e [NaCl] no pK_{a2} da sonda 2 - hidroxi - 5 - [(2 - dimetilhexadecilamônio) acetil] benzoato, (MHAB) em NaOH 0.0255 M, pH = 12.40, [MHAB] = 3.44×10^{-5} M. Os pontos são experimentais e as linhas são teóricas. Os parâmetros usados para cada cálculo teórico são: Nag, Ds ($\square$), CMC (M) e [NaCl] (M). ($\square$) ($\square$) 55; 0.0; 0.008; [0.0]; ($\square$) ($\square$) 60; 0.0; 0.00134; [0.1]; ($\square$) ($\square$) 61; 0.0; 0.00083[0.2]; ($\square$) ($\square$) 75; 0.0; 0.0006234; [0.3].

Figura 20: Efeito do SDS e [NaCl] no pK_{a2} de 2 - hidroxi - 5 - [(6-dimetilhexadecilamônio) hexanoil] benzoato, (MHBB) em NaOH 0.0227 M, pH = 12.35, [MHBB] = 2.98×10^{-5} M. Os pontos são experimentais as linhas são teóricas. Os parâmetros usados para cada cálculo teórico são: Nag, Ds ($\square$), CMC (M) e [NaCl] (M). ($\square$) ($\square$) 61; 0.0; 0.008; [0.0]; ($\square$) ($\square$) 85; 0.0; 0.00134; [0.1]; ($\square$) ($\square$) 87; 0.0; 0.00083[0.2]; ($\square$) ($\square$) 92; 0.0; 0.0006234; [0.3].

Figura 21: Efeito da [SDS] e [NaCl] no pK_{a2} de 2-hidroxi-5-[(11 -dimetilhexadecilamônio) undecanoil] benzoato, (MHUB) em NaOH 0.0227 M, pH = 12.35, [MHUB] = 3.2×10^{-5} M. Os pontos são experimentais e as linhas teóricas. Os parâmetros usados para cada cálculo teórico são: Nag, Ds ($\square$), CMC (M) e [NaCl] (M). ($\square$) ($\square$) 80; 0.0; 0.008; [0.0]; ($\square$) ($\square$) 103; 0.0; 0.00134; [0.1]; ($\square$) ($\square$) 130; 0.0; 0.00083[0.2]; ($\square$) ($\square$) 140; 0.0; 0.0006234; [0.3].

Figura 22: Efeito da [SDS] no pK_{a1} de 2-hidroxi-5-[(2-dimetilhexadecilamônio) acetil] benzoato, (MHAB) a diferentes [NaCl] em tampão acetato 0.01M, pH = 4.2, [HDAB] = 4.4×10^{-5} M. Os pontos são experimentais e as linhas são teóricas, baseadas na equação de Debye-Hückel. Os parâmetros usados para cada cálculo teórico são: Nag, Ds ($\square$), CMC (M) e [NaCl] (M). ($\square$) ($\square$) 45; 3.0; 0.008; [0.0]; ($\square$) ($\square$) 55; 3.0; 0.00382; [0.10];

Figura 23: Efeito da distância no potencial reduzido, carga efetiva de 100e, pH = 4.15. O raio da esfera é 18 $\square$, raio da cela 300 $\square$, $t = 30^\circ\text{C}$ e constante dielétrica da água 76,546. PB se refere a solução por Poisson-Boltzmann, DH solução por Debye-Hückel e a concentração de sal está entre colchetes (M): ($\square$)PB ($\square$) DH [0.0]; ($\square$)PB ($\square$) DH [0.10]; ($\square$)PB ($\square$) DH [0.30].

Figura 24: Efeito da distância no potencial reduzido, a carga efetiva de 50e, o pH = 4.15, raio da esfera 18 $\square$, raio da cela 300 $\square$, $t = 30^\circ\text{C}$ e constante dielétrica da água 76,546. A [sal] (M) é variável. ($\square$)PB ($\square$) DH [0.0]; ($\square$)PB ($\square$) DH [0.10]; ($\square$)PB ($\square$) DH [0.30].

Figura 25: Efeito da distância no potencial reduzido, carga efetiva 5e, pH = 4.15, raio da esfera é 18 $\square$, raio da cela 300 $\square$, $t = 30^\circ\text{C}$ e constante dielétrica da água 76,546. A [sal] (M) é variável. ($\square$)PB ($\square$) DH [0.0]; ($\square$)PB ($\square$) DH [0.10]; ($\square$)PB ($\square$) DH [0.30].

Figura 26: representação esquemática das regiões do sistema.

Figura 27: Efeito do sal adicionado na concentração local de Cl^- ligado, $[\text{Cl}]_{\text{lig}}$, na interface de micelas de HPS. Os pontos são experimentais e as linhas teóricas. (□) CaCl_2 ; (□) MgCl_2 ; (□) LiCl ; (□) NaCl ; (□) KCl ; (□) RbCl ; (□) CsCl e (□) TMACl .

Figura 28: Efeito da concentração de sais de brometo em $[\text{Br}]_{\text{lig}}$, na interface de HPS. Os pontos são experimentais e as linhas teóricas. (□) CaCl_2 ; (□) NaCl e (□) TMACl .

Figura 29: Efeito da concentração de sais de Cl^- adicionados em $[\text{Cl}]_{\text{lig}}$, na interface HDPC. Os pontos são experimentais e as linhas teóricas. (□) CaCl_2 ; (□) MgCl_2 ; (□) LiCl ; (□) NaCl ; (□) KCl ; (□) RbCl ; (□) CsCl e (□) TMACl .

Figura 30: Efeito de sais de Br^- adicionados em $[\text{Br}]_{\text{lig}}$ em HDPC. Os pontos são experimentais e as linhas são teóricas. (□) CaCl_2 ; (□) NaCl e (□) TMACl .

Figura 31: Representação esquemática de HDPC (1) e HPS (2).

Figura 32: Interface Ar/Líquido das soluções de haletos de Na^+ . De A a D são instantâneos de simulação de dinâmica molecular das soluções de NaF , NaCl , NaBr e NaI . As esferas maiores são os íon haletos, as esferas pequenas verdes Na^+ . De E a H são as densidades médias previstas para as soluções correspondentes, $\rho(z)$, relacionado ao valor da solução, ρ_b , do átomo de oxigênio da água (□), do Na^+ (□), e os íon (F^- , (□); Cl^- , (□); Br^- , (□); I^- , (□)) como função da distância z normal ao plano da interface (Garret, 2004).

Figura 33: Representação esquemática de uma vesícula constituída de monômeros dissociáveis, em destaque os anfifílicos em preto e em vermelho o contra íon dissociado.

Figura 34: Variação do pH em função da distância, no interior de vesículas de DODAC, $t = 37^\circ\text{C}$, e R_i (Å) de: (-) 250; (--) 500; (- . -) 1000 e (...) 1500.

Figura 35: Efeito da distância na força iônica interna das vesículas de DODAC com R_i (Å) de: 250 (—); 500 (—); 1000 (—); 1500 (...).

Figura 36: Efeito da distância na força iônica interna das vesículas de DODAC com R_i (Å) de 250 (—); 500 (—); 1000 (—); 1500 (...).

Figura 37: Representação do pH externo da vesícula de raio 1500 Å, carregada positivamente.

Índice de Tabelas:

Tabela 1: Comprimentos de onda utilizados nas medidas de pK_{a1} e pK_{a2} dos compostos derivados do ácido salicílico

Tabela 2: ΔpK_{a1} das sondas em função da $[NaCl]$ (mM).

Tabela 3: ΔpK_{a2} das sondas em função da $[NaCl]$ (mM).

Tabela 4: Massa atômica dos elementos químicos utilizados.

Tabela 5: Valores referentes ao $\square\square$ do Cl^- e cátions e valores obtidos para o grau de cobertura, $\square_i$, a diferentes concentrações de sal adicionado em HDPC. As concentrações de sal são 50, 150 e 1050 mM.

Tabela 6: Valores para $\square\square$ e grau de cobertura, $\square_i$, do Br^- e cátions para HDPC. As concentrações de sal são 50, 150 e 1050 mM.

Tabela 7: Valores referentes ao $\square\square$ de Cl^- e cátions e valores obtidos para o grau de cobertura a diferentes concentrações de sal adicionado para HPS. As concentrações de sal são 50, 150 e 1050 mM.

Tabela 8: Valores referentes ao $\square\square$ de (Cl^-) e cátions e valores obtidos para o grau de cobertura, $\square_i$, a diferentes concentrações de sal adicionado para HPS. As concentrações de sal são 50, 150 e 1050 mM.

Tabela 9: Força iônica calculada em cada ponto para as vesículas de DODAC e grau de dissociação interno, $\square$, para R_i (Å): 250; 500; 1000 e 1500.

Tabela 10: Força iônica e grau de dissociação externo, $\square$, de vesícula de DODAC de raio 1500 Å.

Capítulo I

1- Introdução:

1.1-Geral

A eletroquímica tem um papel importante na ciência e tecnologia. Íons, tais como: Na^+ , K^+ , Cl^- e Ca^+ , são importantes em vários processos biológicos. Eletrólitos mais complexos, também chamados polieletrólitos, como ácidos nucleicos, proteínas, polieletrólitos sintéticos, soluções micelares, micro-emulsões e dispersões coloidais são de grande importância para a produção farmacêutica, tecnologia de alimentos, ou para a indústria têxtil. Informações a respeito das propriedades estruturais e termodinâmicas desses sistemas são necessárias para construir diagramas de fase e para estabelecer os limites de estabilidade que se refere a temperatura, concentração, e outros parâmetros. Não é exagero dizer que qualquer progresso em teoria de soluções de eletrólitos tem potencial para contribuir para um melhor entendimento de fenômenos naturais e ou encontrar aplicações em processos industriais (VLACHY, 1999).

Estudos do começo do século vinte, revelaram importantes características que separam eletrólitos de outras soluções. Graças à natureza de longo alcance das interações entre os íons, desvios do comportamento, quando se consideram solutos neutros, persistem mesmo para soluções iônicas muito diluídas. Esses desvios aumentam com o aumento na carga do íon em solução; para polieletrólitos, os quais podem ser assimétricos, a pressão osmótica não se aproxima de um valor ideal mesmo para um regime diluído. O trabalho mais singular nesta área até hoje é a Teoria de Debye-Hückel (DEBYE, 1923). A teoria é baseada nas seguintes hipóteses:

Os íons dos eletrólitos completamente dissociados são admitidos como puntiformes. O solvente não é considerado uma espécie molecular do sistema; o solvente geralmente é tratado como um dielétrico contínuo de permissividade $\varepsilon = \kappa\varepsilon_0$, onde κ é a constante dielétrica do meio e ε_0 é a permissividade do vácuo. A equação chave no desenvolvimento desta teoria é a equação de Poisson-Boltzmann, que em simetria esférica assume a forma:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) = -\frac{\rho}{\varepsilon}$$

O potencial eletrostático médio Ψ é tomado como o potencial da força média uma vez que a interação eletrostática é a interação preponderante.

A densidade de cargas em cada elemento de volume é a soma das densidades de carga das espécies iônicas presentes. Usando a distribuição de Boltzmann:

$$\rho(\vec{r}) = \sum e z_i n_{oi} \exp\left(-\frac{e z_i \Psi(\vec{r})}{kT}\right)$$

z_i é a valência do íon, n_{oi} a concentração do íon i em regiões em que o potencial eletrostático médio é tomado como nulo ($\Psi(\vec{r}) = 0$).

Na teoria de Debye-Hückel, a equação de Poisson-Boltzmann é linearizada e pode ser resolvida analiticamente em inúmeras situações, tomando as condições de contorno provenientes da lei de Gauss. Do potencial eletrostático médio as propriedades termodinâmicas podem ser calculadas (VLACHY, 1999).

Os resultados teóricos baseados na teoria de Debye-Hückel são comparados com resultados experimentais. (KURTÜM, 1965; POLITI, 1992, AGOSTINHO NETO 1997).

A equação de Poisson-Boltzmann tem sido utilizada para descrever os sistemas que apresentam simetrias. No caso de sistemas de simetria plana,

a solução analítica da equação de Poisson-Boltzmann foi escrita para um sistema constituído por um eletrólito constituído por quatro diferentes espécies iônicas, na presença de uma superfície plana carregada. (TESO, 1997). Para sistema com simetria cilíndrica a equação de Poisson-Boltzmann pode ser resolvida analiticamente no caso do polieletrólito e contra íons em solução, (KATCHALSKY, 1971), por outro lado, para descrever o comportamento iônico nas vizinhanças de uma molécula de DNA, as soluções para o potencial só são obtidas com o uso de métodos numéricos (ANDERSON, 1990; DUGUID, 1996). Para sistemas com simetria esférica, sempre é necessário o uso de métodos numéricos para obter valores para o potencial eletrostático médio, por exemplo, para a obtenção de um valor teórico para o pK do ácido galacturônico (AGOSTINHO NETO, 1999).

1.2-Lipossomos e Micelas:

As moléculas podem ser classificadas como polares e apolares de acordo com a simetria e distribuição de sua nuvem eletrônica. Moléculas polares são solúveis em água e insolúveis em solventes apolares, e vice versa. No entanto existem moléculas, chamadas anfifílicas, que apresentam regiões polares e apolares, e que podem se associar, dando origem a estruturas como as da Figura 1: micelas, lipossomos, vesículas, bicamadas, micro túbulos, micelas reversas oblatas (FENDLER, 1982 e BUNTON, 1989). A auto agregação dos anfifílicos nas formas citadas é dependente da temperatura, da forma molecular (estrutura) do anfifílico, das condições na mistura anfifílico/água (força iônica e concentração) e da composição do

solvente. Em altas concentrações essas partículas podem se organizar em fases líquido - cristalinas. (FENDLER, 1982; EVANS e NINHAM, 1986 e LASIC, 1998)

Figura 1: Representação esquemática dos agregados formados por anfífilos.

Lipossomos ou vesículas são agregados coloidais que podem ocorrer naturalmente ou preparados artificialmente (LASIC, 1993). Primeiramente os lipossomos foram usados para estudar propriedades de membranas biológicas e algumas aplicações práticas no que se refere a transporte de drogas surgiram na década de 70 (LASIC, 1993). Atualmente, os lipossomos e micelas são modelos importantes usados como reagentes e ferramenta em várias áreas da ciência. E em biofísica e em química podem ser estudadas a catálise de reações na presença de surfactantes ou lipossomos. Em bioquímica são modelos para o estudo da fusão de membranas ou interação de proteínas com membrana; na compreensão da estabilidade e termodinâmica de meios finitos em sistemas coloidais, em genética como

veículo carregador de genes, em estudos de origem da vida como modelo para sistemas pré-bióticos.

No lado tecnológico alguns produtos são fabricados com base nas propriedades de encapsulação e superficiais dos lipossomos, tais como: encapsulação de produtos com dosagem controlada como antifúngicos, agentes para tratamento de câncer, vacinas e na área de cosméticos a formulação de linhas para cuidados da pele, xampus, e vários usos na indústria alimentícia (LASIC, 1993).

1.3-Um resumo cronológico do estudo do pK e soluções micelares:

O comportamento iônico nas vizinhanças de membranas, as propriedades de membranas carregadas e as variações no pKa de sondas na presença de sistemas coloidais são objetos de constante estudo. Análises experimentais e teóricas têm sido efetuadas para diferentes sistemas.

Nas décadas de 1920 e 1930 muitos experimentos foram realizados para esclarecer o chamado “erro do indicador” e também o “erro de proteína” observados quando da titulação de grupos dissociáveis em presença de detergentes ou proteínas. Esses erros são conseqüências da micelização ou agregação e dos efeitos subseqüentes das micelas no equilíbrio entre a forma protonada e desprotonada do indicador. Em 1934 Hartley propôs uma regra de sinal, depois de testar diversas sondas em associação com diferentes surfactantes, que descreve o comportamento das micelas no equilíbrio das sondas, levando em conta somente interações eletrostáticas. Micelas aniônicas não influenciam o equilíbrio de dissociação de compostos cujas

cargas variam de $- \rightleftharpoons -$, porém podem influenciar equilíbrio de dissociação de compostos cujas cargas variam de $- \rightleftharpoons \pm$, $0 \rightleftharpoons +$ e $0 \rightleftharpoons -$. As micelas catiônicas não influenciam equilíbrio de dissociação de compostos cujas cargas variam de $+ \rightleftharpoons +$ enquanto as micelas de sinal oposto ao das sondas podem afetar o equilíbrio. Para micelas neutras esta regra não funciona (FENDLER, 1975).

Na década de 1950 Hiskley procura resolver o problema do “erro de indicador”, pois alguns cientistas da época utilizavam as mudanças do espectro de absorção de sondas com o aumento na concentração de surfactantes para determinar a CMC. Neste trabalho ele também defende que o aumento no pKa é devido a interações eletrostáticas (HISKLEY, 1954).

Em 1972 Bunton estuda o comportamento das razões das constantes de segunda ordem k_{Ψ}/C_{H^+} e k_{Ψ}/a_{H^+} para a hidrólise do p-nitrobenzaldeído dietil acetal catalisada por HCl em soluções micelares de lauril sulfato de sódio, SDS. A razão entre estas constantes aumenta até um máximo com o aumento da concentração de surfactante e então decresce. Os valores destas constantes variam se os cálculos são baseados na atividade ou concentração dos íons hidrogênio. A completa interpretação da relação entre a razão de reação e a concentração de surfactante requer a separação em reagentes livres e ligados a micelas. Esse problema complica a interpretação de, por exemplo, efeitos isotópicos ou efeitos da temperatura em catálise micelar. A redução da catálise micelar por NaCl ou Me₄NCl depende, em parte, do decréscimo na concentração de íons hidrogênio ligados a micelas negativas de SDS (BUNTON, 1972).

Em 1974 Fromherz estuda o comportamento do pH interfacial de filmes misturas de metilesterato com eicosiltrimetilamônio ou eicosilsulfato e um indicador lipofílico embebido no filme. As variações do pH interfacial são detectadas como uma função da densidade de cargas e concentração de NaCl da subfase. Uma importante hipótese utilizada aqui é que se assume que o pH interfacial do filme neutro de metilesterato coincide com o pH da solução (bulk), ou seja, que o pKa medido em filmes neutros de metilesterato é o intrínseco da sonda na interface.

Em 1977 FromHerz utiliza a mesma hipótese de que o pK intrínseco é aquele medido em moléculas neutras para estudar o potencial elétrico e a polaridade em micelas. A equação base, $pK^a - pK^a_0 = -F\Psi/2.3RT$, foi a mesma utilizada no artigo de 1974.

Em 1977 Bunton fez um estudo sobre a especificidade de ligação do íon hidrogênio e íons sódio a micelas de SDS, bem como a especificidade de ligação das hidroxilas a CTAB. Aparentemente as micelas aniônicas não fazem distinção entre Na⁺ e H⁺. Já no caso das micelas catiônicas os resultados não podem ser interpretados quantitativamente, mas sugerem que o íon OH⁻ não se liga fortemente (BUNTON, 1977).

Em 1979 Chaimovich & Quina propuseram a teoria de troca iônica onde se faz uma análise quantitativa da influência de micelas carregadas nas reações que envolvem espécies iônicas de carga oposta a das micelas. Nesta Teoria se assume que a micela tem um número de contra-íons constante e que a ligação de um íon X à micela leva necessariamente a saída do íon Y ligado à micela. Isto constitui a Teoria de Troca iônica e o equilíbrio abaixo pode descrever o processo:

onde o índice b se refere ao íon ligado à micela e f ao íon livre em solução. No caso do íon X ser OH⁻ (e a micela ser positiva) o pKa aparente, pKap, de uma sonda em presença de detergente pode ser descrito pela equação:

$$K_{ap} = [H_f^+] = \frac{K_a(1 + K_{A/Y}(Y_b/Y_f))}{1 + K_{HA}C_D}$$

$$Y_b = (1 - \alpha)C_D - [OH] - [A]$$

$$Y_f = \alpha C_D + CMC + [OH] + [A] + [BY]$$

Onde K_a e K_{ap} são as constante de dissociação da sonda na fase aquosa e na presença de micelas, respectivamente, H_f^+ é a concentração de H⁺ da fase aquosa no qual o pKap é determinado, $K_{A/Y}$ é a constante de troca entre a forma carregada da sonda (A) e o contraíon da micela (Y), K_{HA} é a constante de associação da forma protonada da sonda à micela e C_D é a concentração total de detergente (C_T) menos a concentração micelar crítica, CMC. Os valores de Y_b e Y_f são calculados a partir da constante de troca $K_{OH/Br}$, o grau de dissociação da micela e a concentração de sal adicionado na fase aquosa. Este tratamento mostrou-se adequado em vários casos.

Em 1988, Romsted, embasado na teoria de troca iônica investiga o indicador piridina-2-azo-dimetilamina (PADA) em pHs variando de 4 a 6, em tampão succinato, e em varias concentrações de surfactantes e contraíons. Neste trabalho é mostrado que o modelo de troca iônica funciona bem para soluções micelares em tampão com grande quantidade de sal adicionado.

Em todos os modelos propostos até agora as equações utilizadas, assim como o formalismo, estavam baseados em processos semi-empíricos.

O artigo de Ninham 1983 propõe um modelo para a teoria de auto-associação de surfactantes iônicos baseado em equações não lineares, Poisson-Boltzmann. Estas expressões analíticas são deduzidas da tensão superficial em sistemas micelares ou microemulsões.

Loginova, em 2001 faz um estudo sobre as variações do pKa em sistemas micelares com a adição de eletrólito e não eletrólito. Neste trabalho há a mesma hipótese de Fromherz, que o pK intrínseco é aquele medido em superfícies neutras.

A análise quantitativa de uma propriedade mensurável requer um modelo teórico que possa ser aplicado ao sistema experimental.

Em 1999 Agostinho Neto *et al* propuseram uma solução numérica da equação de Poisson-Boltzmann ao descrever o processo de dissociação de ácidos mono-protonados e determinar o valor do pK. O valor do pK foi determinado usando como dados valores do pH medidos em um intervalo de concentração da solução.

1.4-Sistema zwitteriônico:

A constituição das membranas biológicas depende do tipo de célula, da função da organela, da espécie do organismo, entre outros fatores. Porém alguns fosfolípidos estão sempre presentes: fosfatidilcolina (PC), fosfatidiletanolamina (PE), esfingomielina (SM), fosfatidilserina (PS), fosfatidilinositol (PI) e ácido fosfatídico (PA). A composição das membranas de microsomas de células do fígado de rato e humanos, é aproximadamente 60% PC, 20% PE, 10% PI, 5% PS e 5% SM (CEVEC, 1993). As membranas

formadas pelos fosfolipídios mencionados apresentam pouca permeabilidade a íons (ALBERTS, 2002), sendo a permeabilidade a prótons de uma membrana constituída por fosfatidilserina de $5 \times 10^{-12} \text{ cm s}^{-1}$ (CEVEC, 1993).

Sendo a molécula de fosfatidilcolina, componente majoritário em membranas biológicas (CEVEC, 1993), uma molécula zwitteriônica, o estudo de sistemas constituídos por moléculas de mesmo caráter promove um maior entendimento da membrana celular.

Os surfactantes zwitteriônicos formam agregados esféricos, são estáveis quanto a mudanças nas condições do meio tais como a variação da força iônica e temperatura (ERNEST, 1982). A CMC e o número de agregação, N_{ag} , praticamente não se alteram com o aumento da concentração de sal para este tipo de detergente (KAMENKA, 1995).

Formalmente as interfaces zwitteriônicas são consideradas neutras, porém elas podem adsorver íons e apresentam especificidade (BUNTON, 1989; BROCHSZTAIN, 1990; CORREIA, 1992; BAPTISTA, 1991; CUCCOVIA, 1999).

Alguns modelos teóricos foram propostos para a adsorção e especificidade iônica em micelas zwitteriônicas, baseados no uso da teoria de Debye-Hückel (OKADA, 1999 e MASUDO, 2000).

Garret trabalhando com simulação apenas da interface ar/água e diversos sais, apresenta valores para a distribuição iônica na interface, dando indícios da importância da natureza do íon, para sua distribuição em solução, e seu comportamento em relação a interfaces com diferentes constantes dielétricas (GARRETT, 2004).

2-Objetivos desta Tese

Os objetivos desta Tese são:

- 1) Descrever o comportamento do pH nas vizinhanças de interfaces de micelas constituídas por surfactantes aniônicos. A descrição teórica se baseia na aproximação por campo médio e o uso da equação de Poisson-Boltzmann com simetria esférica.
- 2) Descrever a seletividade iônica em micelas zwitteriônicas, imersas numa solução eletrolítica constituída por brometos ou cloretos de diferentes cátions. O modelo teórico de aproximação por campo médio é complementado com fundamentos de mecânica estatística, utilizados num modelo para os íons adsorvidos na membrana;
- 3) Descrever teóricamente o pH, grau de dissociação aparente e força iônica no interior de lipossomos cuja membrana se admite impermeável a íons.

Capítulo II

1- Modelo Teórico:

1-1: Desenvolvimento da Equação de Poisson-Boltzmann para Sistemas com Simetria Esférica:

O sistema aqui analisado, em equilíbrio termodinâmico, é constituído por muitas partículas fortemente interagentes numa solução electrolítica distribuídas de maneira não uniforme entre a solução e superfícies carregadas. A interação eletrostática é a interação predominante no sistema. O sistema apresenta um grande número de graus de liberdade, o que dificulta uma análise microscópica detalhada. O uso dos princípios de termodinâmica baseados em valores médios permite, como será possível constatar, uma descrição adequada para o sistema.

Para o sistema em equilíbrio termodinâmico escrevemos a função de Gibbs:

$$G = \sum \mu_i N_i \quad 1$$

onde o somatório é feito sobre todas as espécies químicas no sistema, com N_i número de partículas da i -ésima espécie química e μ representa o potencial químico de cada espécie.

A condição de equilíbrio químico requer um mínimo para a energia livre de Gibbs. Esta condição, que equivale ao segundo princípio da termodinâmica, requer que o potencial químico de cada espécie do sistema, no equilíbrio, seja constante no volume.

O potencial químico pode ser escrito:

$$\mu_i = \mu_o(\vec{r}) + kT \ln(c_i(\vec{r})) + kT \ln \gamma(\vec{r}) \quad 2$$

Na equação (2) k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta, o potencial químico para cada espécie μ_o , se refere a suas propriedades intrínsecas, em termos de valores médios (grau de liberdade vibracional, rotacional, translacional; os estados nucleares e eletrônicos via de regra são tomados no estado fundamental); o termo $kT \ln(c_i(\vec{r}))$, $c_i(\vec{r})$ que representa o número de densidade do íon na posição r , é uma contribuição entrópica; no termo $kT \ln \gamma(\vec{r})$, $\gamma(\vec{r})$ é o coeficiente de atividade, que representa o trabalho reversível que é realizado contra as forças intermoleculares para adicionar outra molécula ao sistema (HILL, 1960).

Descrevendo o sistema em termos da força média, representada pelo potencial eletrostático médio o termo $kT \ln \gamma(\vec{r})$ é substituído pelo termo $q\Psi(\vec{r})$, em outras palavras todas as contribuições devido a interação entre os componentes do sistema podem ser representadas pelo potencial eletrostático médio.

Para duas regiões distintas do sistema designadas pelos vetores de posição $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$ com $\vec{r}_1 \neq \vec{r}_2$, escrevemos;

$$\mu(\vec{r}_1) = \mu_o + kT \ln[c(\vec{r}_1)] + q\Psi(\vec{r}_1) \quad 3$$

$$\mu(\vec{r}_2) = \mu_o + kT \ln[c(\vec{r}_2)] + q\Psi(\vec{r}_2) \quad 4$$

Em equilíbrio, o potencial químico é o mesmo para qualquer região do sistema $\mu(\vec{r}_1) = \mu(\vec{r}_2)$, logo obtemos:

$$c(\vec{r}) = c(\vec{r}_0) \exp\left(-\frac{q\Psi(\vec{r})}{kT}\right) \quad 5$$

Se a referencia $\Psi(\vec{r}_0) = 0$ é usada.

A concentração de cada espécie para regiões distintas, depende então apenas da diferença de potencial eletrostático e da temperatura absoluta (kT).

A densidade de cargas em cada elemento de volume é a soma das densidades de carga das espécies iônicas presentes. Usando a distribuição de Boltzmann.

$$\rho(\vec{r}) = \sum e z_i n_{oi} \exp\left(-\frac{e z_i \Psi(\vec{r})}{kT}\right) \quad 6$$

z_i é a valência do íon, n_{oi} a concentração do íon i em regiões em que o potencial eletrostático médio é tomado como nulo ($\Psi(\vec{r})=0$).

O campo eletrostático E para meios materiais pode ser representado pelo gradiente do potencial elétrico Ψ , com sinal trocado.

$$\nabla \varepsilon \nabla \Psi = -\rho \quad 7$$

a constante dielétrica do meio $\varepsilon = \kappa \varepsilon_0$, onde ε_0 é a permissividade do vácuo e κ é a constante dielétrica do meio.

A equação (7) pode ser escrita como a equação de Poisson da eletrostática, que equivale à lei de Gauss e relaciona o potencial eletrostático com a distribuição de cargas, para ε constante:

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad 8$$

No caso do sistema ser isento de cargas, a equação 8 é escrita como a equação de Laplace:

$$\nabla^2 \Psi = 0 \quad 9$$

Substituindo a equação 6 na equação 8, obtemos:

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{e}{\varepsilon} \sum z_i n_{oi} \exp\left(-\frac{e z_i \Psi(\vec{r})}{kT}\right) \quad 10$$

Esta equação, conhecida como equação de Poisson-Boltzmann, relaciona o potencial eletrostático e a densidade de cargas em equilíbrio.

Para o caso em que $\left(\frac{e\Psi}{kT}\right) \ll 1$, isto é em condições em que a interação eletrostática é menor que a energia cinética translacional média, o termo exponencial pode ser expandido, $\exp\left(\frac{e\Psi z_i}{kT}\right) \approx 1 - \frac{e\Psi z_i}{kT}$, dando a equação acima a seguinte forma:

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{e}{\varepsilon} \sum z_i n_{io} + \frac{e^2 z_i^2 n_{io}}{\varepsilon kT} \Psi \quad 11$$

para soluções neutras o termo $\sum z_i n_{io}$ é nulo, e sendo $\kappa^2 = \frac{e^2 \sum z_i^2 n_{io}}{\varepsilon kT}$

escrevemos a equação de Debye-Hückel.

$$\nabla^2 \Psi = \kappa^2 \Psi \quad 12$$

A equação de Poisson-Boltzmann escrita em termos do potencial reduzido $\Phi = \frac{e\Psi}{kT}$ toma a forma:

$$\nabla^2 \Phi = -\frac{e^2 n_o}{\varepsilon kT} \sum z_i n_{io} \exp(-z_i \Phi) \quad 13$$

definindo o parâmetro de escala λ^2 por $\frac{\varepsilon kT}{e^2 n_o}$, n_o é a concentração de 1 mol ($6,02 \times 10^{23}$) em 1 m³, ou seja, a unidade de concentração é a concentração milimolar, n_{io} representa as concentrações milimolares em pontos em que o potencial se anula.

Em coordenadas esféricas, para um sistema que apresenta simetria esférica, a equação de Poisson-Boltzmann pode ser escrita como:

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \xi^2 \frac{d}{d\xi} \Phi = -\sum z_i n_{io} \exp(-z_i \Phi) \quad 14$$

onde $\xi = r/\lambda$.

Uma primeira integral é escrita:

$$\xi^2 \frac{d\Phi}{d\xi} - \xi^2 \frac{d\Phi}{d\xi} \Big|_{\xi=\xi_1} = - \sum z_i n_{io} \int_{\xi_1}^{\xi} \exp(-z_i \Phi) \xi'^2 d\xi' \quad 15$$

Para um eletrólito confinado no volume entre duas superfícies esféricas de raios r_1 e r_2 (Figura 2), com densidades de cargas σ_1 e σ_2 respectivamente, a relação entre o potencial reduzido e as densidades de cargas pode-se representar com:

Figura 2: Representação esquemática de duas esferas concêntricas de raios r_1 e r_2 .

$$\xi^2 \frac{d\Phi}{d\xi} \Big|_{\xi=\xi_2} - \xi^2 \frac{d\Phi}{d\xi} \Big|_{\xi=\xi_1} = - \sum z_i n_{io} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \exp(-z_i \Phi) \xi'^2 d\xi' = \xi_2^2 \gamma_2 - \xi_1^2 \gamma_1 \quad 16$$

$$\gamma_{1,2} = \frac{d\Phi}{d\xi} \Big|_{\xi=\xi_{1,2}}$$

Pela lei de Gauss uma relação entre o campo eletrostático e γ é dada por $\frac{d\Phi}{d\xi} \Big|_{\xi=\xi'} = \frac{e\lambda\sigma}{\epsilon kT} = \gamma$.

Uma segunda integração de 15, rescrita a partir de :

$$\frac{d\Phi}{d\xi} = \frac{\xi_1^2 \gamma_1}{\xi^2} - \sum z_i n_{io} \frac{1}{\xi^2} \int_{\xi_1}^{\xi} \exp(-z_i \Phi) \xi'^2 d\xi' \quad 17$$

resulta em:

$$\Phi(\xi) - \Phi(\xi_1) = -\xi_1^2 \gamma_1 \left\{ \frac{1}{\xi} - \frac{1}{\xi_1} \right\} - \sum z_i n_{io} \int_{\xi_1}^{\xi} \frac{d\xi'}{\xi'^2} \int_{\xi_1}^{\xi'} \exp(-z_i \Phi) \xi''^2 d\xi'' \quad 18$$

e após uma integração por partes, a expressão para o potencial reduzido se apresenta de acordo com:

$$\Phi(\xi) - \Phi(\xi_1) = -\gamma_1 \left\{ \frac{\xi_1^2}{\xi} - \xi_1 \right\} + \sum z_i n_{io} \frac{1}{\xi} \int_{\xi_1}^{\xi} \exp(-z_i \Phi) \xi'^2 d\xi' - \sum z_i n_{io} \int_{\xi_1}^{\xi} \exp(-z_i \Phi) \xi' d\xi' \quad 19$$

As relações (16) e (19), em três situações específicas (a, b e c) adquirem formas apresentadas a seguir:

a) Eletrólito ocupando o volume no interior de uma superfície esférica de raio r , que apresenta uma densidade de cargas σ . No caso o campo elétrico no centro da esfera é nulo devido à simetria e tomando o valor do potencial reduzido zero na superfície que envolve o sistema, as relações que se obtêm, para $\xi_1=0$ e $\xi_2=r/\lambda$ são:

$$\xi_2^2 \gamma_2 = \frac{\xi_2^2 e \lambda \sigma}{\epsilon k T} = \frac{e r^2 \sigma}{\lambda \epsilon k T} = - \sum z_i n_{io} \int_0^{\xi_2} \exp(-z_i \Phi) \xi^2 d\xi \quad 20$$

$$\Phi(0) = \xi_2 \gamma_2 + \sum z_i n_{io} \int_0^{\xi_2} \exp(-z_i \Phi) \xi^2 d\xi \quad 21$$

e

$$\Phi(\xi) = \xi_2 \gamma_2 + \sum z_i n_{io} \frac{1}{\xi} \int_0^{\xi} \exp(-z_i \Phi) \xi'^2 d\xi' + \sum z_i n_{io} \int_{\xi}^{\xi_2} \exp(-z_i \Phi) \xi' d\xi' \quad 22$$

Assim, no caso de uma distribuição esférica simétrica de cargas, a contribuição ao potencial em um ponto ξ é a contribuição das cargas internas à superfície esférica que passa pelo ponto e é equivalente ao potencial de uma carga igual à carga total situada no centro e a contribuição de camadas de espessura $d\xi'$ e raio ξ' adicionam ao valor do potencial uma contribuição $\frac{dQ}{\xi'}$ sendo $dQ = 4\pi \sum z_i n_{io} \exp(-z_i \Phi) \xi'^2 d\xi'$. O termo $\gamma_2 \xi_2$ é a contribuição das cargas na superfície esférica.

A única diferença com os problemas de eletrostática clássicos é o fator $\exp(-zi\Phi)$ que pondera a quantidade de carga.

- b)** Eletrólito entre duas superfícies esféricas de raios r_1 e r_2 , com densidades de carga σ_1 e σ_2 . Se para o sistema se adota como referência $\Phi(\xi_2) = 0$, o potencial em r_1 é descrito pelas equações:

$$\Phi(\xi_1) = \gamma_1 \left\{ \frac{\xi_1^2}{\xi_2} - \xi_1 \right\} - \sum z_i n_{io} \frac{1}{\xi} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \exp(-z_i \Phi) \xi'^2 d\xi' + \sum z_i n_{io} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \exp(-z_i \Phi) \xi' d\xi' \quad 23$$

Usando a equação (16), o potencial reduzido $\Phi(\xi_1)$ também pode ser apresentado como:

$$\Phi(\xi_1) = -\gamma_1 \xi_1 + \gamma_2 \xi_2 + \sum z_i n_{io} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \exp(-z_i \Phi) \xi' d\xi' \quad 24$$

e para o potencial reduzido vale a equação:

$$\Phi(\xi) = -\frac{\gamma_1 \xi_1^2}{\xi} + \gamma_2 \xi_2 + \sum z_i n_{io} \frac{1}{\xi} \int_{\xi_1}^{\xi} \exp(-z_i \Phi) \xi'^2 d\xi' + \sum z_i n_{io} \int_{\xi_1}^{\xi} \exp(-z_i \Phi) \xi' d\xi' \quad 25$$

A normalização, obtida da conservação do número de íons,

$$4\pi\lambda^2 n_{io} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \exp(-z_i \Phi) \xi^2 d\xi = N_{adc} - N_{ads} + N_{diss} \quad 26$$

determina os parâmetros n_{io} .

A equação (26) nos diz que o número total de íons em solução é igual ao número de íons provenientes de sais, ácidos ou bases adicionados menos os íons adsorvidos nas superfícies mais o número de íons resultante de dissociações.

- c)** Para um eletrólito que envolve uma superfície esférica de raio r_1 as concentrações iônicas são constantes em pontos afastados da superfície

esférica, e campo e potencial se anulam. Nesta situação as equações derivadas de (16) e (19) são:

$$\xi_1^2 \gamma_1 = \int_{\xi_1}^{\infty} \sum z_i n_{io} \exp(-z_i \Phi) \xi'^2 d\xi' \quad 27$$

$$\Phi(\xi_1) = -\gamma_1 \xi_1 + \int_{\xi_1}^{\infty} \sum z_i n_{io} \exp(-z_i \Phi) \xi' d\xi' \quad 28$$

A equação para o potencial reduzido de (19) com a substituição do valor do potencial $\Phi(\xi_1)$ da relação (28) se escreve:

$$\Phi(\xi) = -\frac{\gamma_1 \xi_1^2}{\xi} + \sum z_i n_{io} \frac{1}{\xi} \int_{\xi_1}^{\xi} \exp(-z_i \Phi) \xi'^2 d\xi' + \sum z_i n_{io} \int_{\xi}^{\infty} \exp(-z_i \Phi) \xi' d\xi' \quad 29$$

Os parâmetros n_{io} são conhecidos nas condições do problema, sendo os valores das concentrações em pontos afastados da superfície carregada.

Capítulo III

“pH” na Superfície: Uma Análise Experimental e uma Análise de Campo Médio por Poisson-Boltzmann dos Efeitos das Micelas de Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) nos pKas dos Derivados de Ácido Salicílico

1- Materiais e Métodos:

1.1- Materiais:

O dodecil sulfato de sódio (Merck) utilizado foi recristalizado em metanol (Merck), filtrado e seco num dessecador sob vácuo.

Os seguintes reagentes (todos de grau p.a.) foram utilizados sem purificação: ácido acético (Merck), fosfato de potássio monobásico (Carlo Erba), hidróxido de sódio e HCl (Merck) e NaCl (BHD Chemicals Ltda).

A água utilizada para preparar as soluções era bidestilada e deionizada.

As sondas utilizadas (Figura 3 e 4), derivadas do ácido salicílico foram cedidas pelo Prof. Dr. Dino Zanette, da Universidade Federal de Santa Catarina. As sondas apresentam dois grupos dissociáveis, um grupo carboxila e um grupo fenol e dois valores associados a constante de dissociação, pK_1 e pK_2 , referente aos grupos carboxila e fenol respectivamente.

Figura 3: Sondas de cadeias longas derivadas do ácido salicílico MHAB 2-hidroxi-5-[(2-dimetilhexadecilamônio)acetil] benzoato, MHHB 2-hidroxi-5-[(6-dimetilhexadecilamônio) hexanoil] benzoato, MHUB 2-hidroxi-5-[(11-dimetilhexadecilamônio) undecanoil] benzoato, HDBA ácido-2-hidroxi-5-dodecanoil-benzóico.

As sondas de cadeia longas utilizadas, MHAB 2-hidroxi-5-[(2-dimetilhexadecilamônio) acetil] benzoato, MHHB 2-hidroxi-5-[(6-dimetilhexadecilamônio) hexanoil] benzoato, MHUB 2-hidroxi-5-[(11-dimetilhexadecilamônio) undecanoil] benzoato, HDBA ácido-2-hidroxi-5-dodecanoil-benzóico, (Figura 3) foram utilizadas sem purificação (ZANETTE, 1982).

Figura 4: Sondas de cadeias curtas derivadas do ácido salicílico MAB 2-hidroxi-5-[(2-trimetilamônio) acetil] benzoato e HABA ácido-2-hidroxi-5-acetil-benzóico.

As sondas de cadeia curta (solúveis em água) utilizadas foram: ácido-2-hidroxi-5-acetilbenzóico (HABA) e 2-hidroxi-5[(2-trimetilamônio) acetil]benzoato (MAB) (Figura 4) foram utilizadas sem purificação (ZANETTE, 1982).

2- Métodos:

A menos que se especifique todos as medidas foram realizadas a 30° C.

As medidas espectrofotométricas foram realizadas num espectrofotômetro Varian Cary 3E. O pH das soluções foi medido num pHmetro pH-1400 Incibrás com eletrodo Corning (Rugged bulb combination electrode).

As medidas de tensão superficial foram realizadas num tensiômetro (Fisher Scientific) que utiliza o método do destacamento do anel de du Nouy. Para a determinação de CMC do SDS pequenos volumes de soluções de SDS 0,4 M foram adicionados, com o uso de micro-seringas, a um volume de 15 mL de água, contido em um copo termostatizado a 25 °C. A cada adição foi medido o valor da tensão superficial. Este método está baseado na medida da força necessária para o destacamento de um anel de platina/irídio da superfície da solução (MURKERJEE, 1971). O gráfico da tensão superficial absoluta (γ) em função do logaritmo da concentração molar de detergente, (C_T), corresponde à isoterma de tensão superficial. Os valores de CMC foram obtidos através da intersecção das duas retas obtidas nesta isoterma, que correspondem respectivamente à variação de γ em concentrações abaixo e acima da CMC.

Medidas de condutividade específica (λ) foram efetuadas adicionando-se alíquotas de uma solução de SDS 0,10 M em 10 mL de água. Para isso foi utilizado um condutivímetro (Orion M 160), ligado a uma cela de condutividade de platina de constante igual a 1,115. A temperatura foi mantida a 25 °C com o auxílio de um banho termostatzado.

2.1-Determinação da concentração micelar crítica de MHAB, MHHB e MHUB

A CMC foi determinada usando duas diferentes técnicas:

Espectofotometricamente: A 2,5 mL de uma solução de NaOH 8,7 mM adicionava-se volumes crescentes do composto em análise dissolvido em metanol. Registrava-se o espectro e mediam-se as absorbâncias no comprimento de onda de absorção máxima (λ_{max}) da espécie desprotonada. Era feito um gráfico de absorbância versus concentração. O ponto de inflexão da reta era tomado como sendo a concentração micelar crítica.

Tensão Superficial: A uma solução de NaOH 8,7 mM adicionavam-se volumes crescentes do composto em análise e media-se a tensão superficial para cada adição. Era feito um gráfico de tensão superficial (γ) contra o logaritmo da concentração molar. A concentração que correspondia à inflexão da reta era interpretada como a concentração micelar crítica.

O volume máximo de metanol usado foi 0.5%.

2.2- Determinação do pK dos derivados de cadeia curta do Ácido Salicílico, HABA e MAB:

Os pKs dos grupos carboxílico e fenólico dos compostos HABA e MAB (derivados de cadeia curta do ácido salicílico) foram determinados por medidas espectrofotométricas. O pK_1 , referente à ionização do grupo carboxila, foi determinado utilizando-se os tampões: fosfato 0.01 M pH=7.0; acetato 0.02 M pH de 3.5 a 5.0 e glicina 0.02 M pH de 2.0 a 2.5. Para regiões abaixo de pH=2.0 foi utilizado HCl.

O pK_2 , referente à ionização do grupo fenol, foi determinado variando o pH mantendo constante a concentração de substrato e registrando os espectros de absorção de 350 a 220 nm. Entre pH 9.00 e 10.5 foi utilizado trietilamina 0.01 M como tampão. Acima deste pH foi usado NaOH. As soluções finais de NaOH eram tituladas com solução padrão de HCl 0.1 M.

O protocolo seguido para a determinação de pK_1 e pK_2 dos compostos de cadeia curta em presença de NaCl foi o mesmo seguido para a determinação dos pKas, também em presença de NaCl, dos compostos de cadeia longa segundo descrição feita abaixo.

2.3- Determinação do pKa (pK aparente) dos Derivados do Ácido Salicílico de cadeia longa:

As medidas de pK_{a1} foram realizadas seguindo o protocolo:

A um volume de solução de tampão acetato 0.01 M pH = 4.15, contendo 2 mL de SDS e NaCl na concentração adequada, adicionava-se uma alíquota constante do composto, em análise, dissolvido em metanol (ca.

0.025 mL). A absorvância do composto era medida no comprimento de onda adequado (290 nm). Nesse mesmo comprimento de onda media-se a absorvância da mesma alíquota de sonda adicionada a uma solução de tampão borato pH 9,0, em presença de 0.025 M de SDS, para se obter a absorvância da sonda com o grupo carboxílico totalmente desprotonado, A_{∞} . A medida da absorvância da forma totalmente protonada do grupo carboxílico, A_0 , foi medida em HCl 1 M em presença de 0.025 M de SDS.

Para as medidas de pK_{a2} :

A um volume de 2 mL de solução de NaOH 0.019 M, pH = 12.3, contendo concentrações variáveis de SDS e/ou NaCl, adicionava-se uma alíquota constante do composto em análise (0.025 mL). As medidas de A_{∞} e A_0 foram, respectivamente, realizadas em NaOH 1 M e em tampão acetato 0.01 M pH = 5.2 ambas contendo 0.02 M de SDS.

O cálculo de pK_a a partir das determinações de absorvância foi feito segundo a equação abaixo:

$$pK_a = pH - \log \left(\frac{A_{\phi} - A_0}{A_{\infty} - A_{\phi}} \right) \quad 30$$

onde pH é o pH da solução em que a sonda está parcialmente dissociada, A_{ϕ} é a absorvância da sonda na forma parcialmente dissociada, A_{∞} é a absorvância da forma totalmente desprotonada e A_0 é a absorvância da forma totalmente protonada.

Para ambos os casos, ionização do grupo carboxila e ionização do grupo fenol, o pK_a foi calculado usando a equação (30).

3- Complemento Teórico:

3.1- Considerações Gerais sobre o sistema.

O sistema, aqui descrito, consiste em micelas de SDS imersas em uma solução com pH definido.

As sondas (Figura 3) apresentam uma longa cadeia carbônica, assim, devido ao efeito hidrofóbico, elas estarão com a cadeia inserida nas micelas. Dados independentes confirmam que estas sondas, na presença de micelas estão, dentro das medidas feitas, totalmente solubilizadas na micela (ZANETTE, 1982).

Os íons presentes neste sistema são originários da dissociação do SDS, do tampão da água e dos sais adicionados.

O número de agregação das micelas, Nag , é afetado pela temperatura, pH do meio, concentração de sal adicionado e comprimento da cadeia do detergente (FENDLER, 1975).

A equação de Poisson-Boltzmann está escrita em termos de n_{io} , concentração iônica milimolar do iésimo íon em regiões onde o potencial se anula. Estes valores são determinados de acordo com as condições abaixo.

A concentração de prótons adicionados, se conhecido o pH, pode ser calculada pela relação:

$$c = [H^+] \times 10^3 = 10^{3-pH} \quad 31$$

aqui $[H^+]$ representa a concentração molar de íons hidrônio, c representa a concentração milimolar de íons hidrônio.

Portanto o número total de prótons adicionado é escrito como a concentração vezes o volume da célula ($c \times V$).

A concentração de íons sódio $[Na^+]$ recebe contribuição do tampão acetato, do sal adicionado $[NaCl]$ e do SDS que se dissocia.

No caso do tampão acetato, admitindo o equilíbrio, pela lei da ação das massas calculamos a concentração de ânions acetato que é igual à concentração de íons sódio, em símbolos:

$$[A^-] = [Na^+] = K \frac{[AH]}{[H^+]} \quad 32$$

$[A^-]$ corresponde a concentração molar de acetato; $[AH]$ a concentração molar de ácido acético não dissociado, K a constante de dissociação.

A concentração de ácido acético não dissociado corresponde à concentração total do tampão menos a concentração de acetato. Fazendo esta substituição na equação (32) obtemos:

$$[A^-] = \frac{K[C_T]}{[H^+]} \left/ \left\{ 1 + \frac{K}{[H^+]} \right\} \right. \quad 33$$

$[C_T]$ é a concentração total do tampão.

A concentração analítica de íons sódio proveniente do SDS é igual à concentração de SDS adicionada. A concentração de íons sódio devido a adição de NaCl é igual à concentração de sal adicionado.

Assim, a concentração total de Na^+ no sistema é:

$$C_{Na^+} = [SDS] + [C_T] + [NaCl \text{ adicionado}] - c \quad 34$$

C_{Na^+} é a concentração total de íons Na^+ .

A concentração de íons OH^- é obtida considerando o produto iônico da água. Na aproximação de campo médio o produto iônico da água não depende do potencial eletrostático médio no local, pois

$$[H^+] \exp(-\Phi(\vec{r}_1)) [OH^-] \exp(\Phi(\vec{r}_1)) = [H^+] \exp(-\Phi(\vec{r}_2)) [OH^-] \exp(\Phi(\vec{r}_2)) \quad 35$$

as concentrações $[H^+]$ e $[OH^-]$ são as concentrações nos pontos onde o potencial reduzido se anula, $\Phi = 0$.

Quando o pH final é obtido pela adição de NaOH adicionar-se-á a concentração de NaOH. Com relação aos outros íons os cálculos continuam como descrito acima.

3.2- Condições de Contorno:

As micelas estão envolvidas por uma atmosfera iônica que blinda sua carga efetiva, permitindo que se possa considerá-las, se a concentração de SDS não for muito elevada, como não interagentes. Esta circunstância pode ser verificada pelo cálculo da distância média entre as micelas. Se a distância média for muito maior que o comprimento de Debye (distância para a qual $\Phi < kT$), as micelas são consideradas como não interagentes.

Admitida a não interação entre micelas, as propriedades médias do sistema podem ser inferidas descrevendo uma única micela. Assim, vamos considerar a micela como sendo composta de uma região interna hidrofóbica, circundada pelos grupos sulfatos do detergente que possuem uma carga negativa que, por sua vez, tem sua carga reduzida devido à interação eletrostática com os contra íons (Na^+).

O raio da micela, R_m , pode ser determinado experimentalmente ou inferido a partir da equação (36), (TANFORD, 1980) tomando R_m igual a l_{max} ,

$$l_{max} = 1,5 + 1,265n'_c \quad 36$$

onde l_{max} representa o comprimento máximo da cadeia carbônica, n'_c é o número de grupos metilênicos por cadeia. l_{max} é expresso em Å.

Na superfície da micela o campo elétrico é determinado usando o teorema de Gauss. Admitindo simetria esférica para o valor do campo eletrostático médio na superfície da micela, vale a relação:

$$\oint \vec{E} dS = \frac{Q_t}{\epsilon} = -\frac{e \times Nag}{\epsilon} \quad 37$$

Nag é o número de agregação, e o módulo da carga do elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C), ϵ a constante dielétrica do meio, $\vec{E}$ o campo eletrostático.

O resultado da integral da equação (37) é:

$$E = -\frac{e \times Nag}{4\pi Rm^2 \epsilon} \quad 38$$

Em simetria esférica o campo tem direção radial.

Usando os parâmetros adimensionais previamente definidos (Capítulo II) Φ , ξ e λ , esta primeira condição de contorno pode ser escrita na forma:

$$\left. \frac{d\Phi}{d\xi} \right|_{\xi=\xi_0} = \frac{\lambda^2 e^2 Nag}{kT 4\pi Rm^2 \epsilon} = \frac{e^2 Nag}{\lambda kT 4\pi \xi_1^2 \epsilon} \quad 39$$

Para pontos afastados da micela admitimos que o campo eletrostático médio se anula. Estes pontos afastados podem ser descritos de duas maneiras:

Seja considerando que as concentrações iônicas somadas resultam numa carga total por unidade de volume igual a zero, e nessas circunstâncias podemos descrever cada termo n_{io} como resultado das concentrações de íons adicionados. Ou seja, podemos considerar que qualquer que seja a variação na concentração de íons nas regiões próximas a micela a concentração em pontos afastados não varia.

A alternativa a esta perspectiva é utilizar o chamado método celular, que consiste em considerar que a micela está imersa em uma célula de raio

R_c . Todo o sistema de interesse está contido em uma região limitada por uma superfície esférica de raio R_c .

Para uma dada concentração de SDS em solução $C_{SDS} > C_{cmc}$ a concentração de micelas é

$$C_m = \frac{(C_{SDS} - C_{cmc})NA}{Nag} \quad 40$$

C_m é a concentração de micelas, C_{SDS} é a concentração de SDS, C_{cmc} é a concentração micelar crítica e NA é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$).

O volume por micela é dado por

$$v = \frac{1}{C_m} = \frac{Nag}{(C_{SDS} - C_{cmc})NA} \quad 41$$

e o volume de uma esfera correspondente a v tem raio R_c tal que:

$$R_c = \left\{ \frac{3Nag}{4\pi(C_{SDS} - C_{cmc})NA} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad 42$$

O campo elétrico na borda da célula, posição R_c , é nulo uma vez que o sistema como um todo possui carga total zero. O potencial reduzido, definido a menos de uma constante, é referenciado como nulo e sua derivada, isto é, o campo, é nula, na borda da cela.

Definidas as condições de contorno podemos calcular os parâmetros n_{io} pelas relações de normalização. Para os íons Na^+ , Cl^- , Acetato a concentração na borda é determinada considerando que $n_{io} \exp(z_i \Phi)$ é a concentração milimolar em cada ponto. Para encontrarmos o número total de íons na solução na região entre a superfície da micela e o raio da célula, temos:

$$4\pi n_{io} \lambda^3 NA \int_{\xi_m}^{\xi_c} \exp(z_i \Phi) \xi^2 d\xi = N_T \quad 43$$

Assim

$$n_{io} = \frac{N_T}{4\pi\lambda^3 NA \int_{\xi_m}^{\xi_c} \exp(z_i \Phi) \xi^2 d\xi} \quad 44$$

Os métodos utilizados, para descrever as regiões afastadas da vizinhança imediata das micelas, oferecem resultados bastante próximos em soluções com concentrações com valores não muito baixos de eletrólito adicionado. Porém o método celular se mostra mais estável em processos computacionais como os que aqui são empregados, ou seja, processos que requerem um grande número de iterações.

4- Resultados e Discussão:

Para estudar o comportamento do pH nas vizinhanças das micelas de SDS foram utilizadas quatro sondas de cadeia longa. Estas sondas são insolúveis em água e, por possuírem uma longa cadeia carbônica bem como grupos hidrofílicos podem, em princípio, formar micelas em baixas concentrações.

Como será discutido a seguir, a determinação do efeito de micelas iônicas no pK de sondas dissociáveis depende criticamente do conhecimento do pK do grupo dissociável da sonda na sua forma monomérica. Os pKs determinados em água para as sondas aqui relacionadas (Figura 3) poderiam corresponder, portanto, às formas monoméricas ou micelizadas destas sondas. As Figuras 5 e 6, obtidos de medidas espectrofotométricas, permitem concluir que a micelização de MHAB e MHHB ocorre em concentrações da ordem de 10^{-6} M. Agregação ou micelização de compostos

pode levar a mudanças no espectro de absorção devidas a transferência do cromóforo para outro entorno molecular (FENDLER, 1975). A sonda MHUB deve micelizar em concentrações muito baixas, inferiores a 10^{-6} M e, portanto, a mudança espectral não pode ser observada na figura 7.

Figura 5: Efeito da concentração de MHAB na absorbância a 335 nm em NaOH 0.0087 M.

A intersecção das retas representa um valor para a CMC do composto.

Figura 6: Efeito de [MHAB] na tensão superficial em NaOH 0.0087 M.

O valor encontrado para a cmc é 3.3×10^{-6} M.

Figura 7: Efeito da [MHHB] e [MHUB] na absorvância a 330 nm, NaOH 0.0087 M.

A interseção das retas, na Figura 7, mostra que a CMC do MHHB é 1.9×10^{-6} M.

HABA e MAB são análogos aos compostos de cadeia longa (Figuras 3 e 4) por possuírem os mesmos grupos dissociáveis, mas não agregam em água devido ao tamanho reduzido de suas cadeias, ou seja, estes compostos estarão na sua forma monomérica. Deste modo, os pKs dos grupos dissociáveis podem ser determinados em água e na presença de sal.

Os pK_1 s de HABA e MAB foram determinados em fase aquosa (Figuras 8 A e B) assim como o pK_2 do MAB (Figura 9). Os efeitos de [NaCl] no pK_1 e pK_2 dos dois compostos foram determinados como descrito em Métodos .

Observa-se que os pK_1 de HABA e MAB são muito parecidos, o que é esperado já que o efeito eletrônico determinante é o da carbonila. Em MAB a possível influência do amônio quaternário está blindada pela metila intermediária. Além disto, os valores de pK_1 obtidos nos experimentos mostrados na Figura 8, onde se varia o pH, e o obtido a um único pH intermediário (Figura 10) são muito parecidos, o que nos permite utilizar os

pKs destas sondas de cadeia curta como sendo iguais aos pKs dos compostos de cadeia alquímica longa.

Figura 8: Efeito do pH na absorbância a 300 nm das sondas HABA e MAB. Os pontos representam os valores experimentais as linhas representam o cálculo teórico para o pK das sondas. **A-** Efeito de pH na absorbância do HABA, [HABA]= 4×10^{-5} M. As linhas representam: (□) pK = 2.2; (□) pK = 2.35 e (□) pK = 2.5 **B-** Efeito de pH na absorbância do MAB, [MAB]= 3×10^{-5} M. As linhas representam: (□) pK = 1.9; (□) pK = 2.1 e (□) pK = 2.35.

Figura 9: Efeito de pH na absorbância do MAB. [MAB]= $3,02 \times 10^{-5}$ M. Os pontos representam os resultados experimentais, as linhas são os resultados teóricos: (□) pK = 10,3; (□) pK = 10,5 e (□) pK = 10,7.

Nas Figuras 8 e 9 as curvas teóricas são obtidas através da equação (30). As curvas teóricas obtidas são bastante sensíveis aos valores do pK,

como pode ser visto nas figuras referidas. Para HABA encontramos que o valor de pK_1 está entre 2.2 e 2.5, o melhor ajuste foi um pK de valor 2.35. Para o pK_1 do MAB o valor que melhor ajusta é 2.1 e para o pK_2 o valor de melhor ajuste é 10.5.

Figura 10: Efeito da $[NaCl]$ nos pKs do MAB (●,■) e HABA (□,△). O pK do grupo carboxila foi determinado em 0.01 M HCl e para o grupo fenol em 0.01 M NaOH. A concentração das sondas foi $[HABA] = 4 \times 10^{-5}$ M e $[MAB] = 4 \times 10^{-5}$ M.

O fato de utilizarmos os valores de pKs das sondas de cadeia curta em água como sendo os mesmos valores de pKs intrínsecos das sondas de cadeia longa está de acordo com dados que descrevem o comportamento do pK de soluções bastante diluídas, por exemplo, de ácidos graxos de cadeia longa, em soluções cujas concentrações estejam muito abaixo da CMC. Para ácidos graxos com tamanhos de cadeias variando de 6 a 12 carbonos, os valores estimados de pK são aproximadamente 5,0. Isso porque em baixas concentrações as distâncias intermoleculares são maiores e dificultam a formação de agregados pré-micelares, ou seja todas as moléculas do surfactante ficam na solução como monômeros. Assim, os monômeros de cadeia comprida apresentam os mesmos valores de pK , extrapolado para

situações de concentração por volta de 5×10^{-11} M, dos monômeros de cadeia curta, valor que está entre 4,8 e 5,0 (KANICKY and SHAH, 2003).

Os pK_1 e pK_2 do MAB e HABA foram medidos em água e em diferentes concentrações de sal. Os valores obtidos são $pK_1 = 2,35$ e $pK_2 = 10,5$. Tais valores são valores médios das medidas em diferentes concentrações salinas. O valor do pK intrínseco depende apenas da vizinhança imediata do grupo que se dissocia, como verificado através das medidas de pK em várias concentrações iônicas. Variações no valor do pK são esperadas se as transferências de carga ocorrem nos átomos vizinhos que constituem a sonda alterando os potenciais locais ou se a concentração e a organização das moléculas de água na vizinhança varia a ponto de alterar o potencial local.

Esta é uma posição conflitante com alguns dados que utilizam o pK intrínseco de sondas. Nestes artigos se considera que o pK intrínseco é aquele obtido onde o meio de referência é uma monocamada ou micela neutra (FROMHERZ, 1974; FROMHERZ, 1977 e LOGINOVA, 2001). Para micelas neutras, sem dúvidas, deve-se levar em conta a carga de polarização da micela, mas, o efeito das cargas de polarização é o de variar a concentração local de íons e não da alteração do pK intrínseco.

Os espectros de absorção das formas protonadas e desprotonadas dos grupos carboxílico e fenólico de MHAB, MHHB, MHUB, e HDBA estão nas Figuras 11 (A, B, C e D). Utilizaram-se para a determinação dos pK s os comprimentos de onda de absorção onde as formas desprotonadas de cada grupo dissociável apresenta um máximo.

Figura 11: Espectros de absorção das sondas de cadeia longa, nas seguintes soluções: [HCl] = 0.1 M (□), [Borato] = 0.02 M pH = 9.0 (□) e [NaOH] = 1M (□). **A-** [HDBA] = 3.5×10^{-5} M; **B-** [MHAB] = 4.75×10^{-5} M. **C-** [MHHB] = 2.75×10^{-5} M. **D-** [MHUB] = 3×10^{-5} M.

Os experimentos foram realizados no comprimento de onda indicado na Tabela 1, para cada pKa, obtidos da análise dos espectros de absorção apresentados na Figura 11.

Tabela 1: Comprimentos de onda utilizados nas medidas de pKa₁ e pKa₂ dos compostos derivados do ácido salicílico.

Composto	λ (nm) (pKa ₁) ^a	λ (pKa ₂) ^a
HDBA	290	330
MHAB	300	340
MHHB	290	330
MHUB	290	330
MAB	300	340
HABA	300	330

Nosso modelo teórico é baseado na aproximação de campo médio via equação de Poisson-Boltzmann com simetria esférica. Com o uso das

condições descritas na secção 3 adotando como nulo o potencial na borda da cela, escrevemos a equação para o potencial reduzido como:

$$\Phi(\xi) = -\frac{\gamma}{\xi} + \sum z_i n_{io} \frac{1}{\xi} \int_{\xi_0}^{\xi} \exp(-z_i \Phi) \xi'^2 d\xi' + \sum z_i n_{io} \int_{\xi}^{\xi_c} \exp(-z_i \Phi) \xi' d\xi' \quad 45$$

onde $\gamma = \sum z_i n_{io} \frac{1}{\xi_c} \int_{\xi_0}^{\xi_c} \exp(-z_i \Phi) \xi'^2 d\xi'$, o parâmetro $\xi = r/\lambda$ é o termo relativo a distância que varre desde a superfície da micela (ξ_0) até a borda da cela (ξ_c).

Determinado o potencial reduzido em cada ponto e através da equação (46)

$$pKa = pK - \{\log_{10}[e] \times \Phi(\vec{r}_0)\} \quad 46$$

determinamos o pKa das sondas nas diferentes condições de sal, sendo e a base dos logaritmos neperianos, $\Phi(\vec{r}_0)$ o potencial reduzido na posição da sonda e pK o valor do pK intrínseco da sonda.

As curvas teóricas foram ajustadas a partir dos dados experimentais. Trabalhamos com apenas dois parâmetros ajustáveis, o número de agregação das micelas e a distância do grupo dissociável da sonda à superfície da micela, os demais dados são fixos ou determinados pelas condições experimentais.

Os resultados apresentados na Figura 12 referem-se a análise do efeito da variação da posição do grupo dissociável da sonda em relação a superfície, aqui chamada de distância da sonda a superfície. Na figura apresentamos os valores experimentais e teóricos obtidos em 20 mM de NaCl, com número de agregação fixo de 90 monômeros por micela. Este procedimento foi realizado para todas as sondas e para as diversas concentrações de NaCl, na presença de tampão acetato ou NaOH, porém os resultados não serão mostrados por apresentarem o mesmo caráter aqui

exemplificados na Figura 12 A e B. A finalidade foi determinar a sensibilidade do modelo teórico a esses parâmetros.

Figura 12: **A-** Efeito da [SDS] no pK_{a1} da sonda MHHB. Os pontos são experimentais e as curvas teóricas para várias distâncias da sonda em relação a superfície da micela. **B-** Variação da distância do grupo carboxila à superfície da micela para o MHUB. Os números representam as diferentes distâncias da sonda à superfície da micela em $\square$: **1:** 0.3; **2:** 0.6; **3:** 0.9; **4:** 1.2; **5:** 1.5; **6:** 1.8; **7:** 2.1; **8:** 2.4; **9:** 2.7 e **10:** 3.0.

Na Figura 12 observamos que, dentro das distâncias utilizadas, apenas um valor permite ajuste entre a curva teórica e os dados experimentais. Na Figura 12**A**, micelas de SDS com 90 monômeros por micela, em média, o MHHB aloja seu grupo carboxila a uma distância de 1.2 $\square$ da superfície da micela. Na Figura 12**B**, as micelas de SDS com o mesmo número de agregação, MHUB aloja seu grupo carboxila a uma distância por volta de 1.5 $\square$.

A Figura 13 representa o cálculo variando o número de agregação , mantendo agora fixa uma distância da sonda MHAB à superfície da micela. Este procedimento foi realizado para todas as sondas de cadeia longa sob as diversas condições de sal. Não apresentamos todos os cálculos pois os resultados são similares aos apresentados na Figura 13.

Na Figura 13A os dados experimentais foram obtidos sem adição de sal, a distância da sonda a superfície é 1.5 Å e observamos que o número de agregação que melhor descreve os pontos experimentais é 71 monômeros por micela, em média. Na Figura 13B os dados experimentais correspondem a situação de 50 mM de NaCl, à distância do grupo carboxila a superfície aqui foi 1.7 Å e o número de agregação fica por volta de 110 monômeros por micela, não havendo um ajuste perfeito, devido a grande dispersão dos dados experimentais.

Utilizando o tampão acetato pH por volta de 4.15 (pH e concentrações estão descritos nas legendas das Figuras) pode-se afirmar que apenas o grupo carboxila terá graus distintos de dissociação com as variações de pH provocadas pela adição de diferentes concentrações de sal e diferentes concentrações de surfatantes, uma vez que, em soluções com tais valores de pH, o grupo fenólico deve permanecer protonado (vide supra).

Os valores de pK apresentados em todas as Figuras no ponto correspondente a ausência de SDS, são os das sondas de cadeia curta em água.

Figura 13: Efeito da variação no número de agregação da micela de SDS a um valor fixo para a distância do grupo dissociável da sonda MHAB à superfície da micela. Os pontos são experimentais e as linhas enumeradas representam os resultados teóricos para o pKa. **A:** Ausência de sal e distância de 1.5 Å, números de agregação: **1:** 60; **2:** 65; **3:** 71; **4:** 75 e **5:** 80. **B:** em NaCl 50mM a distância fixa de 1.7 Å, os números de agregação: **1:** 110; **2:** 90; **3:** 80; **4:** 60 e **5:** 55.

Nas Figuras 14 a 17 são apresentados os pK_{a1} s determinados, para as quatro sondas, a várias concentrações de SDS. Observa-se que a presença de SDS leva a um aumento de pK_{a1} a baixas concentrações de SDS e, com o aumento da [SDS] ocorre uma diminuição do pK_{a1} .

Apresentamos também o efeito da variação de NaCl no pK_{a1} das sondas, em presença de diferentes [SDS]. A presença de sal no meio contendo SDS leva a uma diminuição dos pK_{a1} s de todas as sondas.

Para a sonda HDBA, como podemos verificar na Figura 14, não há uma grande variação no pK_{a1} em relação à variação da concentração de sal ou SDS.

Figura 14: Efeito da [SDS] e [NaCl] no pK_{a1} de ácido-2-hidroxi-5-dodecanoil-benzóico, (HDBA) em tampão acetato 0.01M, pH = 4.3, [HDBA] = 4.4×10^{-5} M. Os pontos são resultados experimentais e as linhas representam os resultados teóricos. Os parâmetros usados para cada cálculo teórico são: N_{ag} , D_s ($\square$), CMC (M) e [NaCl] (M). ($\square$) ($\square$) 80; 1.0; 0.008; [0.0]; ($\square$) ($\square$) 90; 0.8; 0.00382; [0.02]; ($\square$) ($\square$) 110; 3.0; 0.00123[0.05]; ($\square$) ($\square$) 145; 1.7; 0.00139; [0.10]

O efeito da concentração de SDS no pK_{a1} da sonda MHAB é apresentada na Figura 15. Podemos notar a diferença de pK_a , que chamaremos ΔpK_a , tomando como valor inicial 20 mM e valor final em 150 mM de SDS a cada concentração de sal. Em [NaCl]=0 M o ΔpK_a observado é de 0.6 unidades, para as demais concentrações de NaCl o ΔpK_a fica em torno de 0.3 unidades.

Figura 15: Efeito do SDS no pK_{a1} de 2-hidroxi-5-[(2-dimetilhexadecilamônio) acetil] benzoato, (MHAB) a diferentes [NaCl]. Tampão acetato 0.01M, pH = 4.2, [MHAB] = 4.4×10^{-5} M. Os pontos são experimentais e as linhas são teóricas. Os parâmetros usados para cada cálculo teórico são: N_{ag} , D_s ($\square$), CMC (M) e [NaCl] (M). ($\square$) ($\square$) 71; 1.5; 0.008; [0.0]; ($\square$) ($\square$) 90; 1.9; 0.00382; [0.02]; ($\square$) ($\square$) 110; 1.7; 0.00123[0.05]; ($\square$) ($\square$) 115; 1.17; 0.00139; [0.10]

Na Figura 16 foram realizadas três medidas para a condição sem NaCl e a curva teórica foi calculada de forma a descrever o comportamento da curva experimental representada pelos pontos pretos cheios (curva $\square$). Pela análise do ΔpK_a em ausência de sal, obtemos uma variação de 0.4 unidades e para 100 mM de NaCl obtemos um ΔpK_a de 0.15 unidades.

O ΔpK_a da sonda MHUB (Figura 17) fica em torno de 0.57 unidades em ausência de sal, em 20 mM de NaCl obtemos um ΔpK_a é de 0.35 unidades, em 50 mM o ΔpK_a fica por volta de 0.25 unidades e em 100 mM de NaCl temos um ΔpK_a de 0.25 unidades.

Figura 16: Efeito da [SDS] no pK_{a1} de 2-hidroxi-5-[(6-dimetilhexadecilamônio) hexanoil] benzoato, (MHHB) a diferentes [NaCl] em tampão acetato 0.01M, pH = 4.15 e [MHHB] = 4.4×10^{-5} M. Os pontos são experimentais e as linhas teóricas. Os parâmetros usados para cada cálculo teórico são: N_{ag} , D_s ($\square$), CMC (M) e [NaCl] (M). ($\square, \square, \square$) ($\square$) 71; 1.2; 0.008; [0.0]; ($\square$) 90; 1.6; 0.00382; [0.02]; ($\square$) 110; 1.4; 0.00123[0.05]; ($\square$) 110; 1.15; 0.00139; [0.10]

Figura 17: Efeito da [SDS] e [NaCl] no pK_{a1} de 2 - hidroxi - 5 - [(11 - dimetilhexadecilamônio) undecanoil] benzoato (MHUB) em tampão acetato 0.01 M, pH = 4.15, [MHUB] = 4.4×10^{-5} M. Os pontos são experimentais e as linhas são teóricas. Os parâmetros usados para cada cálculo teórico são: N_{ag} , D_s ($\square$), CMC (M) e [NaCl] (M). ($\square$) 78; 1.0; 0.008; [0.0]; ($\square$) 90; 1.2; 0.00382; [0.02]; ($\square$) 110; 1.3; 0.00123; [0.05]; ($\square$) 115; 1.1; 0.00139; [0.10].

A partir dos dados mostrados nas Figuras 14 a 17 montamos a Tabela 2 que lista os valores máximos do pK_{a1} (ΔpK_{a1}) nas condições 0 e 100 mM de NaCl, bem como a diferença entre esses valores, o $\Delta pK_{a1}(\text{sal})$. Os valores foram obtidos a 0.02M de SDS.

Tabela 2: ΔpK_{a1} das sondas em função da [NaCl](mM).

Composto	pK_{a1} em [NaCl]= 0	pK_{a1} em [NaCl]= 100	ΔpK_{a1}
HDBA	5,1	4,75	0,3
MHAB	5,1	4,2	0,9
MHHB	5,2	4,25	0,85
MHUB	5,2	4,4	0,8

Como podemos verificar nas Figuras 15 a 17, e dos valores da Tabela 2 a variação do pK_{a1} em função da força iônica é considerável.

Todos os gráficos teóricos, baseados na equação de Poisson-Boltzmann com simetria esférica, descrevem curvas que acompanham o comportamento experimental. Deste modo vemos que esta situação se descreve muito bem pela aproximação de campo médio.

Com a adição de NaOH, pH por volta de 12.35 (o pH e a concentração estão descritos nas legendas das Figuras), o grupo carboxila está totalmente dissociado e o grupo fenol passa a ter graus de dissociação distintos variando a concentração de surfactante e sal.

Nas Figuras 18 a 21 estão mostrados os efeitos da [SDS] no pK_{a2} das quatro sondas. A presença de SDS leva a um aumento de pK_{a2} a baixas concentrações de SDS e, com o aumento da [SDS] ocorre uma diminuição do pK_{a2} . A presença de NaCl no meio contendo SDS leva a uma diminuição dos pK_{a2} s de todas as sondas. Ainda na Figura 18 são apresentados os valores do pK_{a2} em baixas concentrações de SDS.

O pK_{a2} apresenta um comportamento semelhante ao pK_{a1} em relação à adição de SDS e variação da força iônica. As curvas das figuras 19 a 21 mostram o decréscimo do valor do pK_a com o aumento de SDS, e também em relação à variação de NaCl.

O pK_{a2} sem sal adicionado nas Figuras 19-21 (11.3) corresponde ao valor do pK das sondas de cadeia curta medido em água.

Figura 18: Efeito do SDS no pK_{a2} de ácido-2-hidroxi-5-dodecanoil-benzóico, (HDBA) a diferentes [NaCl]. NaOH 0.0227 M, pH = 12.35, [HDAB] = 3.63×10^{-5} M. Os pontos são experimentais e as linhas são teóricas. Os parâmetros usados para cada cálculo teórico: N_{ag} , D_s ($\square$), CMC (M) e [NaCl] (M). ($\square$) ($\square$) 75; 0.0; 0.008; [0.0]; ($\square$) ($\square$) 130; 0.0; 0.00134; [0.1]; ($\square$) ($\square$) 151; 0.0; 0.00083 [0.2]; ($\square$) ($\square$) 150; 0.0; 0.0006234; [0.3]

A variação do pK_{a2} dentro da mesma curva de concentração salina, é dado pela subtração do valor do pK_{a2} em 150 mM de SDS do valor de pK_{a2} em 20 mM de SDS, aqui chamamos ΔpK_{a2} .

Na Figura 19 as variações no pK_{a2} da sonda MHAB são apresentadas. O ΔpK_{a2} em ausência de sal é cerca de 0.25 unidades, com o aumento da concentração salina a variação diminui para 0.15 unidades. Na Figura 20 o

ΔpK_{a2} para a sonda MHAB na ausência de sal é cerca de 0.3 unidades, para os demais concentrações de sal fica por volta de 0.1 unidades.

Figura 19: Efeito da [SDS] e [NaCl] no pK_{a2} da sonda 2 - hidroxí - 5 - [(2 - dimetilhexadecilamônio) acetil] benzoato, (MHAB) em NaOH 0.0255 M, pH = 12.40, [MHAB] = 3.44×10^{-5} M. Os pontos são experimentais e as linhas são teóricas. Os parâmetros usados para cada cálculo teórico são: N_{ag} , D_s ($\square$), CMC (M) e [NaCl] (M). ($\square$) ($\square$) 55; 0.0; 0.008; [0.0]; ($\square$) ($\square$) 60; 0.0; 0.00134; [0.1]; ($\square$) ($\square$) 61; 0.0; 0.00083[0.2]; ($\square$) ($\square$) 75; 0.0; 0.0006234; [0.3].

Figura 20: Efeito do SDS e [NaCl] no pK_{a2} de 2 - hidroxí - 5 - [(6 - dimetilhexadecilamônio) hexanoil] benzoato, (MHAB) em NaOH 0.0227 M, pH = 12.35, [MHAB] = 2.98×10^{-5} M. Os pontos são experimentais as linhas são teóricas. Os parâmetros usados para cada cálculo teórico são: N_{ag} , D_s ($\square$), CMC (M) e [NaCl] (M). ($\square$) ($\square$) 61; 0.0; 0.008; [0.0]; ($\square$) ($\square$) 85; 0.0; 0.00134; [0.1]; ($\square$) ($\square$) 87; 0.0; 0.00083[0.2]; ($\square$) ($\square$) 92; 0.0; 0.0006234; [0.3].

A figura 21 representa o efeito da [SDS] e [NaCl] no pK_{a2} da sonda MHUB, observando-se um ΔpK_{a2} por volta de 0.1 unidades.

Figura 21: Efeito da [SDS] e [NaCl] no pK_{a2} de 2-hidroxi-5-[(11 - dimetilhexadecilamônio) undecanoil] benzoato, (MHUB) em NaOH 0.0227 M, pH = 12.35, [MHUB] = 3.2×10^{-5} M. Os pontos são experimentais e as linhas teóricas. Os parâmetros usados para cada cálculo teórico são: N_{ag} , D_s ($\square$), CMC (M) e [NaCl] (M). ($\square$) ($\square$) 80; 0.0; 0.008; [0.0]; ($\square$) ($\square$) 103; 0.0; 0.00134; [0.1]; ($\square$) ($\square$) 130; 0.0; 0.00083[0.2]; ($\square$) ($\square$) 140; 0.0; 0.0006234; [0.3].

Usando os dados das Figuras 18 a 21 montamos a Tabela 3, que lista os valores máximos do pK_{a2} nas condições 0 e 300 mM de NaCl, bem como a diferença entre esses valores, o $\Delta pK_{a2}(\text{sal})$. Os valores foram obtidos a 0.02M SDS.

Tabela 3: ΔpK_{a2} das sondas em função da [NaCl] (mM).

Composto	pK_{a2} em [NaCl]= 0	pK_{a2} em [NaCl]= 300	ΔpK_{a2}
HDBA	12,6	12,9	0,3
MHAB	12,9	12,3	0,6
MHHB	13,2	12,5	0,7
MHUB	13,5	12,8	0,7

Das Figuras apresentadas, 15 - 17 e 19- 21, notamos que a adição de SDS provoca um aumento brusco no pK_{a1} e pK_{a2} para um valor de máximo.

Esse aumento máximo no pKa chamamos de ΔpK_{max} , definido pela subtração do valor de pK do valor máximo de pKa com adição de SDS.

$$\Delta pK_{max} = pK_a - pK$$

Para as sondas MHUB e MHAB o ΔpK_{max} é cerca de 3 unidades de pH, no que se refere a dissociação do grupo carboxila, e cerca de 2 unidades no que se refere a dissociação do grupo fenol. Para a sonda MHAB esses valores são respectivamente: cerca de 3 e 1.5 unidades de pH.

Dos resultados apresentados nas Figuras 14 - 21 observamos que o número de agregação variou de 55 a 140, e a distância da sonda a superfície da micela variou, no caso do pK_{a1} , de 1.0 a 1.9 nm; no caso do pK_{a2} o grupo dissociável foi considerado na superfície da micela. Não consideramos os valores obtidos para a sonda HDBA.

Essa foi uma descoberta interessante, pois as sondas foram projetadas para varrer diferentes regiões nas vizinhanças das micelas, e se esperava que as sondas ficassem, de um certo modo, estendidas (ZANETTE, 1982 e 1992). Assim a sonda MHUB que possui uma maior distância entre o grupo dissociável e o nitrogênio quaternário (que atua como ancora na superfície negativa das micelas de SDS) deveria descrever a distribuição de íons numa região distante da superfície micelar, mas as medidas de pK_{a2} , teórica e experimental, descrevem um comportamento semelhante ao das demais sondas.

As Figuras 14 e 18 merecem atenção especial, pois correspondem ao comportamento pK_{a1} e pK_{a2} da sonda HDBA. Esta sonda, como mostra a Figura 3, difere das demais por não possuir o grupo nitrogênio quaternário.

O comportamento apresentado por HDBA (Figura 14) é de um aumento brusco do pK_{a1} com a adição de SDS, chegando a um valor

máximo, porém, com o aumento da concentração de SDS, o pK_{a1} não varia consideravelmente. A adição de NaCl não afeta o pK_{a1} .

Na Figura 18 notamos que há um aumento no pK_{a2} da sonda HDBA com a adição de SDS até uma concentração em torno de 18 mM. Os resultados teóricos não estão em acordo com este comportamento, pois nestas regiões existem alguns agregados pré-micelares onde as sondas podem estar incorporadas, o que proporciona esse aumento no pK_a . O modelo usado neste trabalho não contempla a formação de agregados premicelares e portanto não permite analisar esta região.

Para a curva com condição de 0 mM de NaCl pelo menos duas hipóteses podem ser levantadas a respeito do comportamento para a sonda, HDBA.

A primeira hipótese é que há um equilíbrio entre sonda incorporada em micelas e sonda livres. Mas descartamos logo de início esta hipótese, pois a energia livre para a manutenção desta sonda em solução é muito alta e contrariaria a tendência dos surfactantes se agregarem para permanecerem num estado de mínima energia.

A segunda é que a posição da sonda varie na micela, em concentrações de SDS acima de 18 mM. Então a leitura do pK_a descreveria uma região mais próxima do meio externo à micela.

Para concentrações de sal mais elevadas, acima de 100 mM, o comportamento da sonda a concentrações abaixo de 18 mM de SDS continua o mesmo, porém para concentrações acima de 18 mM a curva permanece constante. A hipótese neste caso é que embora as sondas não tenham um grupo nitrogênio quaternário, que a mantenha fixa a superfície, como a concentração de contra-íons (Na^+) é bastante grande nos arredores

da micela, tornando bastante baixa a probabilidade de se encontrar um íon H^+ nesta região, a sonda estaria descrevendo um pH maior que o da solução e isso explicaria a aplicabilidade do modelo teórico.

Em relação ao número de agregação observamos que com o aumento da concentração salina houve também um aumento no número de agregação (HUNTER, 1992). É necessário lembrar que trabalhamos com um número de agregação médio. Os valores do número de agregação das micelas adotado para as sondas MHAB, MHHB e MHUB, estão dentro do encontrado na literatura.

No caso do HDBA os valores utilizados para uma concordância entre as curvas experimentais e teóricas mostram-se muito insatisfatórios. Acima levantamos uma hipótese em relação à distância da sonda a superfície, se considerarmos que a distância da sonda não varia então uma outra hipótese seria dizer que o número médio de agregação varia de modo significativo com o aumento na concentração de SDS.

5- Conclusões:

Em relação as sondas concluímos que MHAB, MHHB e MHUB descrevem a mesma região nas vizinhanças da micela. Para condições de pH baixo, em que apenas o grupo carboxila sofre variações no seu grau de dissociação, os grupos dissociáveis destas sondas se encontram numa distância entre 1.0 e 1.9 Å da superfície da micela. Para condições de pH alcalino, onde o grupo fenólico está parcialmente dissociado, as sondas permanecem na superfície da micela.

Estes valores para a distância da sonda a superfície foram encontrados pelo programa computacional e, aliado ao número de agregação, definiram o melhor ajuste da curva teórica aos pontos experimentais.

Para a sonda HDBA houve necessidade de se usar números de agregação para o SDS acima do aceito como normal. Para o pK_{a2} na curva em 300mM de NaCl chegou-se a 151 monômeros por micelas, um número que difere dos demais valores encontrados para as outras sondas na mesma condição de NaCl (75 para o MHAB, 92 para o MHHB e 140 para o MHUB).

Deste modo a sonda HDBA não será uma boa sonda para descrever o pH nas vizinhanças mais imediatas da micela ou mesmo na superfície.

Em relação ao efeito da adição de SDS no pK_a das diferentes sondas, observamos para todos os casos que a baixa concentração de SDS aparece um máximo local e depois com o aumento da concentração ocorre um decréscimo no valor do pK_a . Os valores do pK_a caem mas não chegam ao valor do pK intrínseco.

O efeito de NaCl sobre o pK_a é nitidamente o de proporcionar um decréscimo nos valores, em qualquer concentração de SDS. Certamente devido ao fato de com o aumento da concentração de NaCl na solução diminua a probabilidade de se encontrar um próton nas vizinhanças das sondas.

O modelo apresentou o desempenho esperado, descrevendo o comportamento do pK_a das sondas em soluções micelares e também nos fornecendo mais dados para descrever a provável localização das sondas na micelas.

Com a Figura 18 podemos perceber algumas limitações do modelo utilizado, pois este descreve o comportamento devido a interações eletrostáticas em micelas já existentes. E não descreve o comportamento de agregados pré-micelares.

Capítulo IV

1- Modelo Teórico:

A equação de Debye-Hückel é o resultado da linearização da equação de Poisson-Boltzmann (HILL, 1960).

A equação de Poisson-Boltzmann em simetria esférica é escrita:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} \Psi = -\frac{1}{\varepsilon} \sum n_i \exp\left(\frac{-z_i e \Psi}{kT}\right) \quad 47$$

onde $n_i = n_{io} z_i e NA$, n_{io} é a concentração iônica milimolar, NA é o número de Avogrado, z_i é a valência do íon, Ψ é o potencial eletrostático, a permissividade do meio $\varepsilon = \kappa \varepsilon_0$, ε_0 é a permissividade do vácuo e κ é a constante dielétrica do meio, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin (DEBYE, 1923, AGOSTINHO NETO, 1999, 1997 e TESO, 1997).

Se a energia de interação, potencial eletrostático, é muito menor que a energia térmica, em símbolos.

$$|z_i e \Psi| \ll kT \quad 48$$

podemos efetuar a expansão da função potencial e mantendo apenas os dois primeiros termos:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} \Psi = -\frac{1}{\varepsilon} \left\{ eNA \sum n_{io} z_i - \frac{(z_i e)^2}{kT} \left[NA \sum n_{io} z_i^2 \Psi \right] \right\} \quad 49$$

Admitindo a neutralidade em pontos afastados das micelas $\sum n_{io} z_i = 0$, a equação acima se reduz à:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} \Psi = \frac{e^2 NA}{\varepsilon kT} \sum n_{io} z_i^2 \Psi \quad 50$$

O comprimento de Debye é definido como:

$$\frac{\varepsilon kT}{e^2 NA \sum n_{io} z_i^2} = \lambda^2 \quad 51$$

Assim podemos reescrever a equação 50 em termos do comprimento de Debye.

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} \Psi = \frac{\Psi}{\lambda^2} \quad 52$$

A equação 52 pode ser escrita em termos de parâmetros adimensionais, tomando o potencial reduzido $\Phi = \frac{e\Psi}{kT}$ e $\xi = \frac{r}{\lambda}$, dando a equação de Debye-Hückel a seguinte forma:

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \xi^2 \frac{d}{d\xi} \Phi = \Phi \quad 53$$

A equação 53 tem como solução funções de Bessel esféricas modificadas, que podem ser representadas em termo de funções elementares. Uma transformação simples da forma $\Phi = \frac{u}{\xi}$ resulta em:

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} - u = 0 \quad 54$$

E a solução geral da equação 54 é:

$$u(\xi) = A \exp(\xi) + B \exp(-\xi) \quad 55$$

Uma solução geral para o potencial reduzido:

$$\Phi = \frac{A \exp(\xi)}{\xi} + \frac{B \exp(-\xi)}{\xi} \quad 56$$

O sistema de interesse é constituído por micelas de SDS, admitindo totalmente dissociado, imerso em solução tampão contendo sal adicionado. As micelas são admitidas não interagentes e o modelo celular é adotado.

A condição de neutralidade do sistema, requer que a derivada do potencial reduzido posição $\xi_c = \frac{R_c}{\lambda}$, se anule. Em símbolos:

$$\left. \frac{d\Phi}{d\xi} \right|_{\xi=\xi_c} = 0 \quad 57$$

A dissociação completa das moléculas dos surfactantes que compõe a micela resulta em uma carga igual ao número de agregação, Nag , vezes a carga do elétron. Usando a lei de Gauss, obtemos a segunda condição de contorno:

$$\left. \frac{d\Phi}{d\xi} \right|_{\xi=\xi_m} = \frac{Nag e^2}{4\pi\epsilon kT\lambda} \frac{1}{\xi_m^2} = \frac{\alpha}{\xi_m^2} \quad 58$$

tomando $\alpha = \frac{Nag e^2}{4\pi\epsilon kT\lambda}$ e $\xi_m = \frac{R_m}{\lambda}$.

Na equação 55 precisamos determinar as duas constantes A e B, usando as duas condições de contorno acima descritas.

Para encontrar B derivamos a equação 56 em $\xi = \xi_c$ e igualamos a equação 57.

$$\frac{A \exp(\xi_c)}{\xi_c} - \frac{A \exp(\xi_c)}{\xi_c^2} - \frac{B \exp(-\xi_c)}{\xi_c} - \frac{B \exp(-\xi_c)}{\xi_c^2} = 0 \quad 59$$

Daí:

$$B = \frac{A \exp(\xi_c) (\xi_c - 1)}{\exp(-\xi_c) (\xi_c + 1)} \quad 60$$

Para determinar A, derivamos a equação 55 em $\xi = \xi_m$, igualamos a segunda condição de contorno, equação 58, e substituímos o valor de B encontrado:

$$A = \frac{\alpha \exp(-\xi_c) (\xi_c + 1)}{\exp(\xi_m - \xi_c) (\xi_c + 1) (\xi_m - 1) - \exp(\xi_c - \xi_m) (\xi_m + 1) (\xi_c - 1)}$$

Substituindo os valores de A e B na equação 55, obtemos o valor para o potencial reduzido:

$$\Phi(\xi) = \frac{\alpha}{\xi} \left\{ \frac{\exp(\xi - \xi_c)(\xi_c + 1) + \exp(\xi_c - \xi)(\xi_c - 1) - 2\xi}{\exp(\xi_m - \xi_c)(\xi_c + 1)(\xi_m - 1) - \exp(\xi_c - \xi_m)(1 + \xi_m)(\xi_c - 1)} \right\} \quad 61$$

Para a cálculo dos valores do potencial reduzidos alguns parâmetros devem ser determinados.

2-Resultados e Discussão:

2.1 Análise do pKa das sondas derivadas de ácido salicílico em micelas de SDS através da equação de Debye-Hückel:

A investigação teórica do comportamento das sondas derivadas do ácido salicílico, cujos métodos experimentais bem como as condições de contorno estão descritos no capítulo II, através do campo médio pela equação de Debye-Hückel não apresentou bons resultados para o ajuste com as curvas experimentais.

Na figura 22 apresentamos o comportamento teórico de Debye-Hückel para o ajuste com os dados experimentais. Esse resultado mostra-se recorrente para todas as situações de sal e tipos de sonda.

Figura 22: Efeito da [SDS] no pK_{a1} de 2-hidroxi-5-[(2-dimetilhexadecilamônio) acetil] benzoato, (MHAB) a diferentes [NaCl] em tampão acetato 0.01M, pH = 4.2, [MHAB] = 4.4×10^{-5} M. Os pontos são experimentais e as linhas são teóricas, baseadas na equação de Debye-Hückel. Os parâmetros usados para cada cálculo teórico são: N_{ag} , D_s (□), CMC (M) e [NaCl] (M). (□) (□) 45; 3.0; 0.008; [0.0]; (□) (□) 55; 3.0; 0.00382; [0.10];

Para 0 mM de NaCl a curva teórica para o pK_a apresenta um valor muito elevado, que decai com o aumento da concentração de SDS e passa por apenas um ponto coincidente com os dados experimentais. Para concentrações elevadas de SDS, a curva teórica apresenta um valor abaixo do valor experimental. Para 100 mM de sal a equação de Debye-Hückel é capaz de concordar com os dados experimentais.

Em todas as condições de sal, para as quatro sondas, os valores utilizados para posição do grupo dissociável da sonda a superfícies são muito elevados e os valores para o número médio de agregação não coincidem com os valores encontrados na literatura (HUNTER, 2001). Para as curvas teóricas apresentadas na Figura 22 temos em zero sal um número médio de agregação, N_{ag} , de 45 monômeros por micela e a distância do grupo dissociável da sonda a superfície de 3 Å; em 100 mM de sal o N_{ag} é de 55 e a distância é também de 3 Å.

Deste modo, descartamos o uso da equação de Debye-Hückel para análise deste sistema. Porém, uma comparação entre Poisson-Boltzmann e Debye-Hückel no que se refere ao valor do potencial reduzido em função da distância se faz necessário.

2.2- Comparação entre os valores de potencial reduzido de esferas carregadas, determinados pelas Equações de Debye-Hückel e Poisson-Boltzmann:

O sistema analisado consiste em uma micela de densidade carga fixa (5, 50 ou 100 e) proporcional a carga do elétron ($e = 1,6 \times 10^{-19}$ C), imersa em uma solução de eletrólito constituído pelo sal adicionado (0, 100 e 300 mM) e o tampão. O raio da célula é dado e o potencial reduzido é calculado em relação a distância. Os resultados são apresentados na forma de gráfico de potencial reduzido versus distância da superfície da micela.

A Figura 23 mostra o comportamento do potencial reduzido de uma micela com densidade de carga correspondente a carga 100 elétrons em três condições de sal (0, 100 e 300 mM).

Para distâncias próximas a superfície micelar, em todas as condições de sal, o potencial reduzido calculado por Debye-Hückel é sempre maior que o potencial reduzido medido por Poisson-Boltzmann. Para 0 mM de sal o potencial reduzido medido por DH é cerca de 8 unidades, $\Phi = \left(\frac{e\Psi}{kT} \right)$ energia eletrostática dividida por energia térmica, maior que o potencial medido por PB. Com a adição de sal essa diferença cai para, no caso de 300 mM de sal, cerca de 4 unidades. A partir de 40 Å as duas curvas coincidem.

A adição de sal promove uma diminuição no valor do potencial reduzido, comparando-se as curvas de Debye-Hückel em 0mM de sal com 300 mM, notamos a diminuição de quase 5.5 unidades no potencial reduzido, ocorrendo uma variação da mesma ordem para a Poisson-Boltzmann sob as mesmas circunstâncias.

A Figura 24 mostra o comportamento do potencial reduzido de uma micela com densidade de carga correspondente a de 50 elétrons em três condições de sal (0, 100 e 300 mM).

Para pequenas distâncias da superfície micelar, em todas as condições de sal, o potencial reduzido calculado por DH é sempre maior em módulo que o potencial reduzido medido por PB. Em 0 mM de sal PB é ~3 unidades de potencial menor que DH, em 300 mM de sal a diferença é de ~1 unidade. A partir de 45 Å as curvas coincidem.

Neste caso a adição de sal, também, promove uma diminuição no valor do potencial reduzido.

Figura 23: Efeito da distância no potencial reduzido, carga efetiva de 100e, pH = 4.15. O raio da esfera é 18 Å, raio da cela 300 Å, $t = 30^{\circ}\text{C}$ e constante dielétrica da água 76,546. PB se refere a solução por Poisson-Boltzmann, DH solução por Debye-

Hückel e a concentração de sal está entre colchetes (M): (□)PB (□) DH [0.0]; (□)PB (□) DH [0.10]; (□)PB (□) DH [0.30].

Figura 24: Efeito da distância no potencial reduzido, a carga efetiva de $50e$, o $\text{pH} = 4.15$, raio da esfera $18 \text{ \AA}$, raio da cela $300 \text{ \AA}$, $t = 30^\circ\text{C}$ e constante dielétrica da água $76,546$. A $[\text{sal}] \text{ (M)}$ é variável. (□)PB (□) DH [0.0]; (□)PB (□) DH [0.10]; (□)PB (□) DH [0.30].

A Figura 25 apresenta o comportamento das curvas de PB e DH em 0, 100 e 300 mM de sal, para um micela com densidade de carga proporcional a carga de 5 elétrons. As descrições de PB e DH são coincidentes a qualquer distância da superfície micelar e a adição de sal promove uma diminuição no valor do potencial de aproximadamente 0.3 unidades de potencial reduzido.

Figura 25: Efeito da distância no potencial reduzido, carga efetiva $5e$, $\text{pH} = 4.15$, raio da esfera é $18 \text{ \AA}$, raio da cela $300 \text{ \AA}$, $t = 30^\circ\text{C}$ e constante dielétrica da água $76,546$. $A [\text{sal}] \text{ (M)}$ é variável. (□)PB (□) DH [0.0]; (□)PB (□) DH [0.10]; (□)PB (□) DH [0.30].

Os resultados indicam que o potencial reduzido calculado através de Poisson-Boltzmann e Debye-Hückel são coincidentes para sistemas com baixa densidade de carga ($\Phi \leq 26.3 \text{ mV}$), ou a longas distâncias (AGOSTINHO NETO, 1999).

Essa é uma situação esperada, pois a equação de Debye-Hückel é uma linearização da equação de Poisson-Boltzmann e leva em conta apenas os termos de primeira ordem. A longas distâncias as interações eletrostáticas perdem a força e então tanto PB quanto DH terão a mesma resposta.

Capítulo V:**Análise teórica da Ligação iônica em Micelas Zwitteriônicas.****1- Comentários:**

Os resultados experimentais apresentados neste capítulo foram publicados por Cuccovia (CUCCOVIA, 1999). Neste trabalho foram usadas micelas de hexadecilfosforil colina, HDPC, e (N-hexadecil-N, N-dimetil amônio) propano sulfonato, HPS. As micelas constituídas de HDPC apresentam o a carga positiva na região externa, enquanto as micelas de HPS apresentam a carga positiva na parte mais interna.

Os valores obtidos e apresentados na forma de tabelas e gráficos de concentração de íons ligados por concentração de íons adicionado, são baseados em experimentos com sondas de captura química, inseridas nas micelas sob diversas condições de sais, mais precisamente, cloreto dos seguintes cátions: lítio, potássio, sódio, cálcio, magnésio, rubídio, césio e trimetilamônio; e brometo dos seguintes cátions: sódio, cálcio e tetrametilamônio. Baseado nestes experimentos foi possível concluir a seletividade destas micelas pelos ânions (brometo ou cloreto) e a influência do cátion na especificidade.

O modelo teórico utilizado para a investigação destes resultados experimentais baseia-se na aproximação de campo médio com o auxílio de fundamentos de Mecânica Estatística, que levam em conta as propriedades individuais dos componentes do sistema, nos permite descrever a superfície das micelas zwitteriônica como sítios de adsorção para íons. As propriedades intrínsecas dos íons como carga, e massa do íon seco, nos permitem propor um modelo para o eventual comportamento destes na superfície micelar.

2- Modelo Teórico:

2.1- Considerações Gerais:

Os resultados experimentais mostrados nas tabelas estabelecem claramente uma especificidade iônica. As concentrações determinadas através do método de captura química dependem principalmente da carga elétrica, mas existem outras propriedades iônicas em questão.

Tendo em vista um modelo teórico para a descrição da especificidade iônica, usamos o segundo principio da Termodinâmica como base.

Para um sistema em equilíbrio termodinâmico a função para Energia livre de Gibbs é escrita:

$$G = \sum N_i \mu_i \quad 62$$

A soma é realizada sobre todas as espécies químicas do sistema, sendo N_i o numero de partículas para o iésimo espécie química e μ o potencial químico.

O potencial químico pode ser escrito como:

$$\mu_i(\vec{r}) = \mu_{oi}(\vec{r}) + kT \ln(c_i(\vec{r})) + kT \ln \gamma(\vec{r}) \quad 63$$

sendo k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta do sistema. A contribuição no potencial químico por propriedades intrínsecas das espécies químicas presentes é representada por μ_{oi} em termos de valores médios (grau de liberdade vibracional, rotacional, translacional; os estados nucleares e eletrônicos via de regra são tomados no estado fundamental); no termo $kT \ln(c_i(\vec{r}))$, o número de partículas por unidade de volume de um íon na posição r é representado por $c_i(\vec{r})$, relacionado um termo de contribuição

entrópica e o termo $kT \ln \gamma(\vec{r})$ sendo $\gamma(\vec{r})$ o coeficiente de atividade que representa o trabalho isotérmico reversível feito pelo sistema contra as forças intermoleculares para adicionar outra molécula no sistema (HILL, 1960).

No sistema de interesse, uma solução eletrolítica, a interação predominante é Coulombiana de longo alcance. Adotando o campo eletrostático médio como a força potencial médio, o trabalho é dado por:

$$W_{el} = \int_v \rho(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad 64$$

a integral de volume é calculada no volume v atribuído a um íon.

Uma expansão da equação 64 em série de Taylor centrada em $\vec{r}_o$, o centro do íon, e tomando os dois primeiros termos da expansão:

$$W_{el} = \Psi(\vec{r}_o) \int_v \rho(\vec{r}') d\vec{r}' + \nabla \Psi(\vec{r})|_{\vec{r}=\vec{r}_o} \cdot \int_v \vec{r}' \rho(\vec{r}') d\vec{r}' + \dots = z_i e \Psi(\vec{r}_o) - \vec{E} \cdot \vec{p} + \dots \quad 65$$

a primeira integral na equação 65 esta relacionada com a carga elétrica do íon $z_i e$ para um íon com valência z_i , a carga do elétron é representada por e . A segunda integral representa o momento de dipolo da distribuição de carga elétrica no íon, denotada por $\vec{p}$, e o campo elétrico é $\vec{E} = -\nabla \Psi$.

Se o primeiro termo da relação 65 é muito maior que o segundo, ele é usado para descrever o comportamento iônico na solução, o íon é considerado um ponto carregado com carga elétrica $z_i e$. Os efeitos devido a momento de dipolo induzidos ou permanentes não são considerados no modelo, nem os momentos subseqüentes ou multipólos.

O fato de considerar o íon como um ponto carregado é apropriado no que se refere a interação eletrostática, se a distribuição de carga elétrica na vizinhança do íon é esférico simétrica.

O primeiro termo na equação 63 $\mu_{oi}(\vec{r})$, pode ser considerado independente da posição se os valores do campo elétrico microscópico ao redor do íon é ordens de grandeza maior que o campo elétrico médio derivado do potencial eletrostático médio.

No presente trabalho o termo μ_{oi} é considerado independente da posição na solução, ou seja não varia com a distância.

Em equilíbrio termodinâmico o valor do potencial químico é uma constante e o número de partículas por unidade de volume da iésima espécie iônica pode ser relacionada com o campo médio:

$$c_i(\vec{r}) = c_{oi} \exp\left(-\frac{z_i e \Psi(\vec{r})}{kT}\right) \quad 66$$

na equação 66, derivada da equação 63, c_{oi} é o número de partículas por unidade de volume na região onde o potencial eletrostático médio se anula.

A equação de Poisson relaciona a distribuição de cargas com o potencial eletrostático.

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r})}{\kappa \epsilon_0} = -\frac{\sum z_i e n_o \exp(-z_i e \Psi(\vec{r})/kT)}{\kappa \epsilon_0} \quad 67$$

Na equação 65, uma equação diferencial parcial, não linear, elíptica, o solvente água é caracterizado somente pelo valor da constante dielétrica κ , em outras palavras, o solvente é um dielétrico contínuo. A propriedade iônica considerada na equação 67 é sua carga elétrica. A equação 67 com a densidade de carga elétrica expressa como uma função do potencial eletrostático médio é conhecida como a equação de Poisson-Boltzmann.

A solução da equação 67, com as condições de contorno, dependerá apenas das cargas iônicas. Para os outros parâmetros que tem um papel na descrição do sistema recorreremos a mecânica estatística.

Uma simples extensão pode ser feita assumindo que os íons e o solvente são entidades ou sub-sistemas independentes, essa consideração é consistente com a aproximação de campo médio.

A função de partição depende do número de espécies iônicas N_i e do número de moléculas de solvente e pode ser formalmente escrita considerando um volume infinitesimal mas macroscópico Δv e a temperatura absoluta T :

$$Q(N_i, T, \Delta v) = \frac{q_1^{N_1}}{N_1!} \frac{q_2^{N_2}}{N_2!} \dots \frac{q_n^{N_n}}{N_n!} \quad 68$$

A função de partição q_i para uma espécie química em particular é obtida considerando a função Hamiltoniana.

$$H = \frac{p^2}{2m_i} + z_i e \Psi(\vec{r}) + H_i \quad 69$$

na Hamiltoniana acima somente os graus de liberdade translacional são considerados explicitamente. O primeiro termo corresponde a energia cinética clássica, o segundo para a interação do íon com o potencial eletrostático médio. H_i representa todos os outros possíveis graus de liberdade e a interação dependente dos parâmetros a nível molecular, por exemplo energia de hidratação iônica, e os graus de liberdade rotacional e vibracional.

Esses graus de liberdade e a energia de interação possuem parâmetros que são supostos independentes da posição particular ocupada pelo íon na solução. Neste trabalho os graus de liberdade representados por H_i são considerados independentes do grau de liberdade translacional.

A energia livre de hidratação pode ser considerada independente dos graus de liberdade translacional sempre que o campo eletrostático

microscópico, local, atômico tenha valor ordens de grandeza maior que o potencial eletrostático médio, que é para o sistema em consideração verdadeiro em quase todo o volume da solução.

A função de partição canônica para uma espécie iônica de valência z_i , ocupando um volume Δv infinitesimal, mas macroscópico, pode ser calculada de:

$$q_i = \left(\sum \exp\left(-\frac{H_i}{kT}\right) \right) \left(\frac{\Delta v}{h^3} \right) \exp\left(-\frac{z_i e \Psi(\vec{r})}{kT}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_i kT}\right) dp_x dp_y dp_z \quad 70$$

o primeiro fator na equação 70 corresponde a contribuição de outros graus de liberdade que não os graus de liberdade translacionais, e será denotado por $\tilde{q}_i$.

A forma resultante da função de partição é:

$$q_i = \tilde{q}_i \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{z_i e \Psi}{kT}\right) \Delta v \quad 71$$

Usando a relação:

$$\frac{\mu_i}{kT} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_i} \right)_{N_{j \neq i}, \Delta v, T} \quad 72$$

e a forma 68 para a função de partição canônica do sistema o potencial químico para a i -ésima espécie, se escreve:

$$\frac{\mu_i}{kT} = - \ln\left(\frac{q_i}{N_i}\right) = \frac{\tilde{\mu}_i}{kT} - \ln\left[\left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right] + \ln(c_i) + \frac{z_i e \Psi}{kT} \quad 73$$

o termo $\tilde{\mu}_i/kT$ em (73) é o termo para $-\ln \tilde{q}_i$, e c_i , o número de partículas por unidades de volume $N_i/\Delta v$ expresso na forma dada pela equação (66) leva o potencial químico μ_i/kT a forma:

$$\frac{\mu_i}{kT} = \frac{\tilde{\mu}_i}{kT} - \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \ln(c_{io}) \quad 74$$

O problema de distribuições iônicas como descrito pela equação 67, a equação de Poisson-Boltzmann, dadas as condições de contorno, é um problema matemático bem definido. As condições de contorno para a equação 67 consiste em conhecer o valor para o potencial eletrostático ou a densidade superficial de cargas nas bordas da solução confinada.

As superfícies limitantes no volume da solução são em parte constituídas por superfícies que tem sua própria carga elétrica e podem adsorver íons da solução resultando numa densidade superficial de cargas efetivas. Para encontrar as condições de contorno apropriadas é necessário um modelo para íons adsorvidos.

2.2- Modelo para íons adsorvidos na membrana:

No que se refere aos íons adsorvidos a membrana é considerada como tendo uma área superficial total A , ou tendo M sítios de adsorção cada um com uma área a . O íon adsorvido pode permanecer ligado em um específico sítio de adsorção ou transladar, fixo ou livremente, através da superfície.

Neste trabalho apenas duas situações limites são analisadas, que são o movimento livre dos íons ou os íons localizados, com os resultados testados pela comparação com os resultados experimentais.

Para um íon movendo livremente na superfície o potencial químico é:

$$\frac{\mu^a}{kT} = \frac{\tilde{\mu}_i^a}{kT} - \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) \right] + \ln(c_i^a) + \frac{z_i e \Psi(m)}{kT} \quad 75$$

a relação 77 é obtida como a mesma hipótese feita como na derivação do potencial químico do íon em solução.

O termo $\tilde{\mu}_i^a/kT$ representa a interação local específica, outra diferente da interação eletrostática média, por exemplo: a energia de hidratação na membrana e a contribuição dos graus de liberdade rotacional e vibracional.

O íon adsorvido livre tem somente dois graus de liberdade translacional na superfície e a contribuição ao potencial químico é expresso na equação 73 pelo segundo termo, a contribuição entrópica é dada pelo terceiro termo com c_i^a representando o número de íons por volume na membrana, em símbolos:

$$c_i^a = \frac{N_i^a}{A} = \frac{N_i^a}{Ma} = \frac{\theta_i}{a}$$

com $\theta_i = \frac{N_i^a}{M}$

o grau de cobertura é representado por θ_i .

O potencial químico de um íon adsorvido ou fixo num sítio específico é dado por (HILL, 1960):

$$\frac{\mu_i^a}{kT} = \frac{\tilde{\mu}_i^a}{kT} + \ln\left(\frac{\theta_i}{(1-\theta_i)}\right) + \frac{z_i e \Psi(m)}{kT} \quad 76$$

A equação 76 é a relação derivada com o uso da teoria de Adsorção de Langmuir (HILL, 1960) com a adição do último termo da interação Coulombiana como descrito pelo potencial eletrostático médio.

O valor do potencial para ser usado na equação 76 é o valor na superfície.

Combinando a equação (74) e (76) e definindo.

$$\Delta\mu = \tilde{\mu}_i^s - \tilde{\mu}_i^a$$

e

$$\chi = \exp\left(\frac{\Delta\mu}{kT}\right) c_{io} \exp\left(\frac{z_i e \Psi(m)}{kT}\right)$$

O parâmetro θ_i é dado por:

$$\frac{\theta_i}{a} = c_i^a = \chi \left(\frac{h^2}{2mkT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 77$$

quando o íon é considerado livre na superfície.

As equações 75 e 76 dão o resultado para o grau de cobertura, se os íons são considerados fixos.

$$\theta_i = \frac{\chi(h^2/2mkT)}{1 + \chi(h^2/2mkT)} \quad 78$$

O valor da densidade superficial de carga na borda do volume da solução é estimado com o conhecimento dos parâmetros de grau de cobertura θ_i .

3- Aplicação do modelo teórico:

As análises teórica e experimental estão voltadas para a especificidade iônica a este sistema e a diferenciação entre íons Cl^- e Br^- neste processo, bem como em estabelecer uma seqüência de especificidade para os íons de diferentes valências e cargas.

O modelo adotado para descrever o sistema é o chamado método celular, que consiste em considerar que a micela, os íons e o solvente estão imersos em uma célula de raio R_c , ou seja, o sistema de interesse está contido em uma região limitada por uma superfície esférica de raio R_c .

As micelas são consideradas esféricas, não interagentes entre si e possuem uma carga própria resultante nula. Admitida a não interação entre as micelas, as propriedades médias do sistema podem ser inferidas descrevendo uma única micela.

O modelo para a micela consiste em uma região interna hidrofóbica de raio R_i , onde se alojam as cadeias carbônicas do surfactante, circundada pela carga negativa do grupo fosfato e positiva do grupo nitrogênio (para micelas de HDPC) ou carga positiva do nitrogênio seguida da carga negativa do grupo sulfato (para micelas de HPS). O raio da superfície externa é R_e .

Os raios das duas regiões da micela podem ser estimados experimentalmente ou usando a relação abaixo, que confere aos raios (R_e e R_i) o valor do comprimento máximo da cadeia carbônica.

$$l_{\max} = 1,5 + 1,265n'_c$$

onde $l_{\max}$ representa o comprimento máximo da cadeia carbônica, n'_c é o número de grupos metilênicos por cadeia. $l_{\max}$ é expresso em Å (TANFORD, 1980).

A distribuição iônica em cada região é determinada pelo potencial eletrostático médio que por sua vez é determinado pela distribuição de cargas, superficiais e volumétricas.

No modelo as densidades superficiais de carga, nas duas superfícies da micela, são atribuídas as cargas da micela e aos íons adsorvidos. Enquanto a densidade volumétrica tem a contribuição do sal adicionado e dos íons H^+ e OH^- .

3.1- Parâmetros Geométricos e aplicação de Poisson-Boltzmann

Nosso sistema é constituído de três regiões apresentando distinta distribuição iônica. A figura abaixo é uma representação pictórica do proposto modelo de superfícies matemáticas que trataremos de agora em diante.

Figura 26: representação esquemática das regiões do sistema.

A primeira região compreendida pela superfície R_i corresponde ao emaranhado de cadeia alifáticas componentes do núcleo hidrofóbico da micela. A densidade volumétrica média de cargas é nula, pois embora a densidade de carga enxergada por cada átomo seja grande, não há presença de cargas livres ou íons que possam conduzir a uma densidade média diferente de zero. Nestas circunstâncias a análise matemática baseada em parâmetros geométricos e utilizando a equação de Poisson:

$$\int_0^r \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) dr = - \int_0^r \frac{\rho(r)}{\varepsilon} r^2 dr$$

Nos mostra que o campo eletrostático médio na região $0 \leq r \leq R_i$ é nulo. E o potencial eletrostático constante, pois a densidade de cargas é nula na região.

É importante ressaltar que as densidades de cargas nas superfícies são determinadas admitindo equilíbrio entre íons adsorvidos e os íons na região circundante.

A densidade de cargas para as demais regiões obedece à distribuição de Boltzmann, ou seja, é uma soma de exponenciais.

$$\rho(r) = \sum_i e n_i z_i \exp(-z_i \phi) \quad 79$$

n_i representa o número de íons por unidade de volume, z_i a valência dos íons e é conveniente descrever as propriedades usando o potencial reduzido

$$\phi = \frac{e\Psi}{kT}.$$

A substituição da equação 79 na equação de Poisson nos dá a equação de Poisson-Boltzmann, que pode ser escrita quando adotada simetria esférica da forma seguinte:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \Phi \right) = - \frac{n_0 e^2}{\epsilon k T} \left\{ \sum_i \frac{n_i}{n_0} z_i \exp(-z_i \phi) \right\} \quad 80$$

A equação 80 é reescrita em termos de parâmetros adimensionais, substituindo $\frac{n_i}{n_0} = c_i$, c_i é um número correspondente a concentração

milimolar da i -ésima espécie iônica, $\kappa^2 = \frac{n_0 e^2}{\epsilon k T}$ n_0 tem o valor de um mol por m^3 e $\xi = \kappa r$.

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{d\phi}{d\xi} \right) = - \sum_i c_i z_i \exp(-z_i \phi) \quad 81$$

Integrando a equação 81, na região compreendida entre os raios R_i e R_e :

$$\xi^2 \frac{d}{d\xi} \phi - \left[\xi^2 \frac{d}{d\xi} \phi \right]_{\xi=\xi_i} = - \sum_i c_i z_i \int_{\xi_i}^{\xi} \xi'^2 \exp(-z_i \phi) d\xi' \quad 82$$

A integral acima requer a primeira condição de contorno do problema, que consiste em analisar o valor ou comportamento do campo na superfície interna da micela ($\xi = \xi_1 = R_i$). Que nos permite escrever:

$$\left(\xi_1^2 \frac{d\phi}{d\xi} \right)_{\xi=\xi_1} = \frac{\kappa N_t e^2}{4\pi\epsilon kT} = \frac{\kappa N_t n_0 e^2}{4\pi n_0 \epsilon kT} = \frac{\kappa^3 N_t}{4\pi n_0} = \gamma_1 \quad 83$$

N_t representa o número líquido de partículas carregadas na superfície em questão, ou seja, número de partículas carregadas da micela menos o número de íons adsorvidos, que se admite de sinal contrário ao sinal das cargas das partículas que constituem a superfície da micela.

Substituindo a equação 83 em 84 escrevemos a equação de Poisson-Boltzmann:

$$\xi^2 \frac{d\phi}{d\xi} = \gamma_1 - \sum_i c_i z_i \int_{\xi_1}^{\xi} \xi'^2 \exp(-z_i \phi) d\xi' \quad 84$$

Dividindo por ξ^2 a equação 84 integrando, e integrando mais uma vez por partes obtêm-se:

$$\phi(\xi) - \phi(\xi_1) = -\frac{\gamma_1}{\xi} + \frac{\gamma_1}{\xi_1} + \sum_i c_i z_i \frac{1}{\xi} \int_{\xi_1}^{\xi} \xi'^2 \exp(-z_i \phi) d\xi' - \sum_i c_i z_i \int_{\xi_1}^{\xi} \exp(-z_i \phi) \xi' d\xi' \quad 85$$

Integrando a equação 84 nas regiões entre R_e e R_c , limite da célula, uma segunda condição de contorno é proposta para a região. E o comportamento do campo eletrostático médio é analisado, na superfície R_e .

$$\left(\xi_2^2 \frac{d\phi}{d\xi} \right)_{\xi=\xi_2} = -\frac{\kappa^3 N_t}{4\pi n_0} - \frac{\kappa^3 N_t}{4\pi n_0} - \int_{\xi_1}^{\xi_2} \xi^2 \sum_i c_i z_i \exp(-z_i \phi) d\xi = \gamma_2 \quad 86$$

A equação 86 mostra que o campo eletrostático médio em ($\xi = \xi_2 = R_e$) depende da somatória de toda a densidade de carga presente na região entre ξ_1 , ξ_2 , por isso fazemos a normalização descrita pela integral.

Com o resultado da equação 86 podemos escrever a expressão para o potencial eletrostático médio da região entre R_e , R_c .

$$\phi(\xi) = \frac{\gamma_1}{\xi} + \frac{\gamma_2}{\xi} + \frac{1}{\xi} \int_{\xi_1}^{\xi} \left(\sum_i c_i z_i \exp(-z_i \phi) \right) \xi'^2 d\xi' + \int_{\xi}^{\xi_c} \left(\sum_i c_i z_i \exp(-z_i \phi) \right) \xi' d\xi' \quad 87$$

Podemos atribuir, arbitrariamente, ao potencial reduzido o valor zero em $\xi = \xi_c = R_c$. Essa última informação nos permite calcular o valor do potencial na superfície mais interna da micela, a região das cadeias alifáticas:

O valor do potencial na região vem dado por:

$$\phi(\xi_1) = \frac{\gamma_1}{\xi_1} + \frac{\gamma_2}{\xi_2} + \int_{\xi_1}^{\xi_2} \left(\sum_i c_i z_i \exp(-z_i \phi) \right) \xi d\xi \quad 88$$

4-Resultados e Discussão:

Os resultados são apresentados na forma de gráficos de concentração de íons localizados entre as duas “superfícies” da micela versus concentração de íons adicionados; esta última concentração correspondendo praticamente a concentração no meio aquoso. As linhas representam os valores obtidos através dos cálculos teóricos e os pontos representam os valores experimentais.

A Figura 27 apresenta os resultados teóricos e experimentais, para a ligação de íons cloreto a sonda em micelas zwitteriônicas de (N-hexadecil-N, N-dimetil amônio) propano sulfonato, HPS, a 30° C

Figura 27:. Efeito do sal adicionado na concentração local de Cl^- ligado, $[\text{Cl}]_{\text{lig}}$, na interface de micelas de HPS. Os pontos são experimentais e as linhas teóricas. (□) CaCl_2 ; (□) MgCl_2 ; (□) LiCl ; (□) NaCl ; (□) KCl ; (□) RbCl ; (□) CsCl e (□) TMACl .

A Figura 28 apresenta as curvas teórico experimentais para a ligação de íons brometos provenientes da dissociação dos sais de Br^- adicionados ao HPS.

Figura 28: Efeito da concentração de sais de brometo em $[\text{Br}]_{\text{lig}}$, na interface de HPS. Os pontos são experimentais e as linhas teóricas. (□) CaBr_2 ; (□) NaBr e (□) TMABr .

As Figuras 27 e 28 mostram que nas micelas de HPS os valores das concentrações de cloreto e brometo ligados são maiores que no interior da solução a baixa concentração de sal adicionado. Em qualquer concentração de sal simples $[Cl]_{lig}$ é menor que $[Br]_{lig}$ indicando, como encontrado previamente por medidas indiretas, que a ligação de micelas de HPS mostra seletividade, com Br^- ligando mais fortemente que Cl^- . Dependendo do contraíon, a $[Cl]_{lig}$ e $[Br]_{lig}$ na superfície de HPS é duas vezes sua concentração no meio. A concentração iônica interfacial depende do cátion e o sal de TMA mostra os menores valores para $[Cl]_{lig}$ e $[Br]_{lig}$.

A Figura 29 apresenta os resultados obtidos para micelas de HDPC com adição de sais Cl^- com diferentes cátions. As curvas teóricas apresentam uma boa concordância com os resultados experimentais.

Figura 29: Efeito da concentração de sais de Cl^- adicionados em $[Cl]_{lig}$, na interface HDPC. Os pontos são experimentais e as linhas teóricas. (□) $CaCl_2$; (□) $MgCl_2$; (□) $LiCl$; (□) $NaCl$; (□) KCl ; (□) $RbCl$; (□) $CsCl$ e (□) TMACl.

Na Figura 30 são apresentados os resultados teórico e experimental para a ligação de Br^- a micelas zwitteriônicas de HDPC. A aproximação teórica apresenta perfeita concordância com os resultados

experimentais. Nas Figuras 29 e 30 estão os resultados obtidos com HDPC que diferem daqueles obtidos com HPS em vários aspectos. A $[Cl]_{lig}$ é mais sensível ao cátion e apresenta valor menor que na solução para todos cátions monovalentes com exceção do Li^+ . Os valores para $[Cl]_{lig}$ são maiores que a encontrada na solução para o Li^+ e bem mais elevada para os íons bivalentes Mg^{2+} e Ca^{2+} .

Figura 30: Efeito de sais de Br^- adicionados em $[Br]_{lig}$ em HDPC. Os pontos são experimentais e as linhas são teóricas. (□) $CaBr_2$; (□) $NaBr$ e (□) $TMABr$.

A Figura 30 mostra que os valores de $[Br]_{lig}$ para HDPC depende bastante do cátion. Para os sais de Ca^{2+} a concentração de $[Br]_{lig}$ é maior que a concentração em solução. Para o sal de Na^+ a concentração de Br^- em solução e $[Br]_{lig}$ são similares enquanto que, para os sais de TMA a $[Br]_{lig}$ é menor que em solução para qualquer $[Br]$ adicionada. A seletividade Br/Cl , entretanto, é comparável com a dos ânions ligados em HPS.

Comparando os resultados para as micelas de HPS e HDPC, verifica-se que a concentração de ânions detectada entre as camadas com carga é

maior nas micelas de HPS independentemente da espécie catiônica presente na solução. É natural a conclusão que a interação eletrostática, atrativa para os ânions, em distâncias maiores que R_i e menores que R_e na micela de HPS, é o fator determinante (verificar a representação esquemática para os monômeros na Figura 31). As mesmas observações foram apresentadas por Okada (OKADA, 2000).

Figura 31: Representação esquemática de HDPC (1) e HPS (2).

Para as micelas de HDPC os cátions são atraídos para a região próxima de R_i e os ânions para a região R_e , no caso do HPS ocorre o inverso. Para investigação teórica das concentrações de ânions e cátions nas camadas, calculamos a distância correspondente ao ponto médio, d , entre R_i e R_e , admitimos que a região de integração para o HFC, em termos de valores médios, seria numa distância entre d e R_e ; e para micelas de HPS seria uma região entre R_i e d .

A tabela 4 apresenta a massa atômica dos elementos ou molécula utilizados nos experimentos. Estes valores serão utilizados posteriormente.

A tabela 5 apresenta os valores de χ_i utilizados para obtenção dos valores teóricos, no que se refere as micelas de HDPC em adição de cloreto dos sais como apresentados na Figura 29. Os valores referentes ao grau de cobertura, foram obtidos dos cálculos teóricos como consta do modelo.

A tabela 6 apresenta os valores para o χ_i de Ca Br_2 , NaBr e TMABr , utilizados nos cálculos teóricos da Figura 30. O grau de cobertura para os íons na vizinhança da micela de HDPC são obtidos para as condições de 50, 150 e 1050 mM de sal adicionado.

Tabela 4: Massa atômica dos elementos químicos utilizados.

Símbolo	Valência do íon	
	Massa Atômica	
Li	6,941 (2)	+1
Na	22,990	+1
K	39,098	+1
Rb	85,468	+1
Cs	132,91	+1
Mg	24,305	+2
Ca	40,078 (4)	+2
TMA	75,147	+1
Cl	35,453	-1
Br	79,904	-1

Tabela 5: Valores referentes ao χ_i do Cl^- e cátions e valores obtidos para o grau de cobertura, χ_i , a diferentes concentrações de sal adicionado em HDPC. As concentrações de sal são 50, 150 e 1050 mM.

Cátion	χ_i cátion	χ_i ânion	χ_i Cátion			χ_i Ânion		
			50	150	1050	50	150	1050
Li^+	4.0	0.0	0.34	0.49	0.80	0.0078	0.016	0.038
Na^+	4.0	0.0	0.30	0.44	0.72	0.0067	0.014	0.037
K^+	3.7	0.0	0.27	0.39	0.64	0.0058	0.013	0.036
Rb^+	3.9	0.0	0.26	0.37	0.61	0.0055	0.013	0.035
Cs^+	4.1	0.0	0.26	0.37	0.61	0.0055	0.013	0.035
TMA^+	2.9	0.0	0.20	0.29	0.47	0.0044	0.010	0.033
Mg^{2+}	5.7	0.0	0.40	0.54	0.89	0.0090	0.018	0.040
Ca^{2+}	6.0	0.0	0.39	0.55	0.91	0.0094	0.018	0.040

A tabela 7 apresenta os valores de μ utilizados para obtenção dos valores teóricos, no que se refere as micelas de HPS em adição de cloreto dos sais como apresentados na figura 27. Os valores referentes ao grau de cobertura, foram obtidos dos cálculos teóricos como consta do modelo.

Tabela 6: Valores para μ e grau de cobertura, μ_i , do Br⁻ e cátions para HDPC. As concentrações de sal são 50, 150 e 1050 mM.

Cátion	μ	μ	μ_i do Cátion			μ_i Ânion		
	Cátion	Ânion	50	150	1050	50	150	1050
Na ⁺	5.0	0.0	0.37	0.52	0.86	0.0058	0.012	0.027
Ca ²⁺	7.1	0.0	0.44	0.62	1.05	0.0077	0.014	0.029
TMA ⁺	3.7	0.0	0.25	0.36	0.59	0.0040	0.008	0.024

Tabela 7: Valores referentes ao μ de Cl⁻ e cátions e valores obtidos para o grau de cobertura a diferentes concentrações de sal adicionado para HPS. As concentrações de sal são 50, 150 e 1050 mM.

Cátion	μ	μ	μ_i Ânion			μ_i Cátion		
	Ânion	Cátion	50	150	1050	50	150	1050
Li	0.0	0.0	0.042	0.063	0.11	0.0052	0.015	0.062
Na	0.0	0.0	0.041	0.062	0.11	0.0029	0.0085	0.036
K	0.8	0.0	0.076	0.112	0.19	0.0024	0.0069	0.028
Rb	1.0	0.0	0.086	0.127	0.21	0.0017	0.0048	0.019
Cs	0.8	0.0	0.075	0.112	0.19	0.0013	0.0038	0.015
TMA	1.8	0.0	0.135	0.20	0.33	0.0020	0.0056	0.021
Mg ²⁺	0.0	0.0	0.041	0.062	1.06	4.5x10 ⁻⁷	1.3x10 ⁻⁶	5.7x10 ⁻⁶
Ca ²⁺	0.0	0.0	0.042	0.062	1.06	0.0016	0.0047	0.020

A tabela 8 apresenta os valores de μ utilizados para obtenção dos valores teóricos, no que se refere as micelas de HPS em adição de brometo dos sais como apresentados na Figura 28. Os valores referentes ao grau de cobertura, foram obtidos dos cálculos teóricos como consta do modelo.

Tabela 8: Valores referentes ao $\Delta\mu$ de (Cl⁻) e cátions e valores obtidos para o grau de cobertura, $\Delta\mu_i$, a diferentes concentrações de sal adicionado para HPS. As concentrações de sal são 50, 150 e 1050 mM.

Cátion	$\Delta\mu$ ânion	$\Delta\mu$ cátion	$\Delta\mu_i$ ânion			$\Delta\mu_i$ cátion		
			50	150	1050	50	150	1050
Na ⁺	0.0	2.7	0.031	0.047	0.08	0.035	0.092	0.321
Ca ²⁺	0.0	4.5	0.033	0.051	0.083	0.0746	0.117	0.553
TMA ⁺	0.0	2.5	0.030	0.046	0.078	0.0117	0.049	0.185

Um parâmetro usado no trabalho, e que se refere a especificidade iônica, é o valor $\Delta\mu$, que consiste na diferença entre o potencial químico entre o íon em solução e o íon adsorvido (Tabelas 5 a 8). Juntamente com os valores das cargas e massas do íon seco (Tabela 4) é possível distinguir as espécies iônicas numa dada estrutura micelar. O valor do parâmetro $\Delta\mu$, como indicado nas tabelas, está relacionado com a variação da energia livre que se atribui a um eventual rearranjo de moléculas de hidratação, que pode ocorrer quando o íon passa da solução para se localizar nas “superfícies” em que se situam as cargas da micela.

Podemos observar que na estrutura das micelas de HDPC os cátions simples adsorvidos perdem por volta de 2 moléculas de água. Apenas a liberdade translacional de duas moléculas de água, admitindo a equipartição da energia, contribui com 3k para o aumento da entropia quando o íon é adsorvido, possivelmente há um grau de liberdade rotacional por molécula envolvido. Está sendo admitido que não há praticamente variação na entalpia.

Na estrutura do HPS o ânion adsorvido não tem sua vizinhança mais próxima alterada de maneira pronunciada, devido a “ligação mais fraca” das moléculas de água ao ânion tanto em solução quanto na superfície da micela.

Quando se trata do Cl^- , tanto na micela de HDPC quanto na de HPS, não há variação no potencial químico para os íons adsorvidos, sempre em pequenas quantidades como pode ser observado nos valores do grau de cobertura (Tabelas 5 e 7).

Os resultados referentes aos sais de brometo mostram um comportamento análogo. Há que notar dos resultados em HPS que o Br^- adsorvido apresenta uma maior variação para o potencial químico.

O modelo teórico usado neste trabalho é uma combinação da equação de Poisson-Boltzmann com simetria esférica, que descreve a relação entre o potencial eletrostático e a densidade de cargas do sistema, e um modelo para as superfícies constituídas pelas cargas na micela. O modelo para as superfícies é a de sítios passíveis de adsorver íons. Os íons adsorvidos são tratados adotando duas hipóteses limites: o íon permanece fixo no sítio de adsorção ou tem liberdade para movimento de translação na superfície da micela. A hipótese que os íons adsorvidos tem liberdade translacional na superfície da micela é a que mostrou consistência com os resultados experimentais. Portanto, podemos admitir que uma membrana tem uma condutividade elétrica e pode ser tratada como uma superfície condutora.

Para os íons Mg^{2+} e Ca^{2+} admitimos a formação de pares iônicos, gerando uma pequena molécula de carga simples e massa equivalente a soma das massas dos íons envolvidos, (MgCl^+ , MgBr^+ , CaCl^+ e CaBr^+).

Em 1999 Okada e Masudo propuseram um modelo derivado da equação de Debye-Hückel (que é a forma linearizada da equação de Poisson-Boltzmann) para descrever a ligação específica de íons em micelas zwitteriônicas de N-dodecil, N,N-dimetilamôniopropanosulfonato (DDAPS). Propuseram um mecanismo de partição, composto pela diferença entre o

potencial químico padrão do íon em solução, e um mecanismo de par iônico, consistindo na formação de par iônico entre os íons e a superfície carregada da micela. Neste trabalho ambas os mecanismos explicam a ligação iônica as micelas zwitteriônicas. A hibridização dos mecanismos seria capaz de explicar a seletividade iônica. O valor atribuído ao raio das micelas bem como a natureza dos ânions são parâmetros importantes nos cálculos.

Verificou-se que, em tanto HPS como em HFC, a concentração de Br^- entre as superfícies é maior que a de Cl^- . Uma explicação seria a diferença de massa do íon, o Br^- possui uma massa 2.25 vezes maior que Cl^- e maior raio iônico, portanto o Cl^- tem uma camada de hidratação maior, o que atenua sua interação com as cargas de sinal contrário e, portanto, a probabilidade de se encontrar o íon entre as superfícies da micela é menor.

Essa hipótese pode ser confirmada pelos dados Garrat (GARRAT, 2004) que realizou experimentos de simulação para utilizando NaF, NaCl, NaBr e NaI para verificar seu comportamento na interface ar/água. Os resultados podem ser observados na Figura 32, onde podemos notar que Cl^- , Br^- , I^- estão presentes na região da superfície. Ao lado do “cartoon” são apresentados os valores das concentrações dos íons em função das distâncias a interface. Percebe-se que, quanto menor o íon, notadamente o cátion, maior a tendência em permanecer no interior da solução, onde a interação com moléculas de água e o íon devem apresentar uma configuração de menor energia.

Figura 32: Interface Ar/Líquido das soluções de haletos de Na^+ . De A a D são instantâneos de simulação de dinâmica molecular das soluções de NaF, NaCl, NaBr e NaI. As esferas maiores são os íon haletos, as esferas pequenas verdes Na^+ . De E a H são as densidades médias previstas para as soluções correspondentes, $\rho(z)$, relacionado ao valor da solução, ρ_b , do átomo de oxigênio da água ($\square$), do Na^+ ($\square$), e os íon (F^- , ($\square$); Cl^- , ($\square$); Br^- , ($\square$); I^- , ($\square$)) como função da distância z normal ao plano da interface (Garret, 2004).

5- Conclusão:

A boa concordância dos valores teóricos com os valores experimentais mostra que o uso de uma teoria de campo médio para descrever a interação em sistema de muitas partículas, em equilíbrio, é pertinente. O modelo usado para obter os resultados apresentados faz uso da equação de Poisson-Boltzmann para descrever as distribuições iônicas em solução.

O modelo para as “superfícies carregadas” da micela zwitteriônica é a de uma superfície com sítios de adsorção. Para o íon adsorvido duas situações limites foram testadas: íons livres ou íons fixos no sítio. Na maioria das situações analisadas a hipótese de liberdade translacional na superfície, íons livres, conduziu a resultados mais próximos dos valores observados experimentalmente.

As hipóteses, formuladas para descrever o comportamento dos íons nas vizinhanças da micela, que conduziram a um acordo com os valores experimentais conferem, ao menos qualitativamente aos detalhes do suposto comportamento do íon nas vizinhanças de micelas zwitteriônicas, um caráter de verossimilhança.

Capítulo VI

“Análise do Comportamento Iônico em Sistemas Constituídos por Vesículas Catiônicas”

1- Comentários:

O estudo que segue é a análise teórica baseada na solução numérica da equação de Poisson-Boltzmann para sistemas com simetria esférica. Nosso sistema de interesse é constituído por uma vesícula, cuja membrana é impermeável a íons, e com a dissociação dos monômeros obtém uma carga positiva na interface e a liberação do íon negativo para a solução aquosa. O meio aquoso é constituído por íons monovalentes positivos e negativos. Ambas as interfaces, interna e externa, podem ter íons dissociados (Figura 33).

Figura 33: Representação esquemática de uma vesícula constituída de monômeros dissociáveis, em destaque os anfifílicos em preto e em vermelho o contra íon dissociado.

Considerando os vesículas constituídos por DODAC, cloreto de dimetil dioctadecilamônio, e a solução eletrolítica constituída por 1 mM de HCl e 5 mM de NaCl, buscamos caracterizar o comportamento do pH no interior da vesícula, bem como a força iônica nas vizinhanças da membrana e o grau de dissociação aparente. No que se refere ao interior da vesícula analisamos

diferentes raios 1500, 1000, 500 e 250 Å, para a parte externa analisamos apenas as vesículas de raio 1500 Å.

2-Desenvolvimento Teórico:

O potencial reduzido para a região interna da vesícula é calculado através da equação de Poisson-Boltzmann com simetria esférica como descrito no capítulo I. Algumas considerações devem ser apresentadas antes da expressão para o potencial reduzido.

Como o sistema apresenta simetria esférica e o centro da vesícula é em $\xi = 0$, temos que o campo neste ponto é nulo, devido a simetria radial do campo. Assim, a primeira condição de contorno é:

$$\xi^2 \frac{d\Phi}{d\xi} \Big|_{\xi=0} = 0 \quad 89$$

Considerando uma vesícula inteira, para a membrana impermeável, vesícula neutra, o valor do potencial em ξ_1 (na borda) é nulo, pois para distribuições de carga com simetria esférica o valor do potencial para pontos externos é igual ao valor de uma única carga igual a carga total localizada no centro. Como a carga total resultante é nula também é nulo o valor da contribuição, $\Phi(\xi_1)$ só depende da distribuição de cargas externas (esférico-simétricas). Para o interior da vesícula, consiste em um valor constante $\Phi(\xi_1)$. Atribuindo valor zero a $\Phi(\xi_1)$, escrevemos:

$$\begin{aligned} \Phi(\xi) = & \frac{1}{\xi} \int_0^\xi \sum z_i n_{oi} \exp(-z_i \Phi) \xi'^2 d\xi' + \int_\xi^{\xi_1} \sum z_i n_{oi} \exp(-z_i \Phi) \xi' d\xi' \\ & - \frac{1}{\xi_1} \int_0^{\xi_1} \sum z_i n_{oi} \exp(-z_i \Phi) \xi'^2 d\xi' \end{aligned} \quad 90$$

sendo n_{io} representa as concentrações milimolares em pontos em que o potencial se anula, z_i é a valência do íon, Ψ é o potencial eletrostático, a permissividade do meio $\varepsilon = \kappa \varepsilon_0$, ε_0 é a permissividade do vácuo e κ é a constante dielétrica do meio, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin, potencial reduzido: $\Phi = \frac{e\Psi}{kT}$, n_o é a concentração de 1

mol ($6,02 \times 10^{23}$) em 1 m³, ou seja, a unidade de concentração é a

concentração milimolar, o comprimento $\lambda = \left\{ \frac{\varepsilon kT}{e^2 n_o} \right\}^{\frac{1}{2}}$ como fator de escala e

$$\xi = \frac{r}{\lambda}.$$

O sistema como um todo é neutro, ou seja, a carga total no interior da vesícula e superfície é nula, sendo σ a distribuição superficial de cargas, admitimos que essa distribuição seja uma distribuição média uniforme de cargas:

$$\int_0^{\xi_1} \sum n_{io} z_i \exp(-z_i \Phi) \xi^2 d\xi = -\frac{\xi_1^2 \sigma}{n_o e \lambda} \quad 91$$

Para a determinação de σ , a hipótese é que se há Nd monômeros na membrana com a carga igual em módulo a carga do elétron ($e = 1,6 \times 10^{-19}$ C), a densidade média será dada, pelo número de moléculas dissociadas vezes a carga do elétron dividido pela área da camada interna da vesícula, em símbolos:

$$\sigma = \frac{Nd e}{\lambda^2 4\pi \xi_1^2} \quad 92$$

O número de monômeros na camada interna, Nd , é calculado dividindo-se a área total da superfície pela área média da cabeça do monômero, AM , em símbolos:

$$Nd = \frac{4\pi R^2}{AM} \quad 94$$

Assim reescrevemos a equação 91:

$$\int_0^{\xi_1} \sum n_{io} z_i \exp(-z_i \Phi) \xi^2 d\xi = \frac{Nd}{n_o 4\pi\lambda^3} = \chi \quad 95$$

Substituindo a equação 95 na equação 91 obtemos a expressão para o potencial reduzido na parte interna do lipossomo:

$$\Phi(\xi) = -\chi \frac{1}{\xi_1} + \frac{1}{\xi} \int_0^{\xi} \sum z_i n_{oi} \exp(-z_i \Phi) \xi'^2 d\xi' + \int_{\xi}^{\xi_1} \sum z_i n_{io} \exp(-z_i \Phi) \xi' d\xi' \quad 96$$

A equação 96 requer o conhecimento dos parâmetros χ e n_{io} para determinação do potencial reduzido em cada ponto:

A composição iônica da solução aquosa do interior do lipossomo é composta por oxidrilas provenientes da dissociação da água, íons hidrônios decorrentes tanto da solução de HCl 1mM adicionada, quanto da dissociação da água, e cátions e ânions provenientes do sal adicionado.

A concentração milimolar das oxidrilas pode ser inferida pelo produto iônico da água, K_w , e pela concentração de prótons:

$$[OH^-][H^+] = K_w \quad 97$$

A concentração de cátions e ânions provenientes do sal adicionado é descrita por parâmetros n_{io} que são determinadas pela relação abaixo. Fica implícita a hipótese que os íons adicionados não reagem e não são adsorvidos e, portanto seu número na solução é constante:

$$s_i = \frac{4}{3} \pi R_l^3 C_{sad} N_A = d \quad 98$$

ou

$$\int_V n_{io} \exp\left(-\frac{z_i e \Psi}{kT}\right) dV = s_i \quad 99$$

C_{sad} é a concentração de sal adicionado, d é constante.

Multiplicando e dividindo o lado esquerdo da igualdade na equação 99 pelo número de Avogadro e rearranjando os termos, obtemos:

$$n_{io} = \frac{s_i}{n_o 4\pi\lambda^3 \int_0^{\xi_1} \exp(-z_i \Phi) \xi^2 d\xi} \quad 100$$

pois $n_{io} = \frac{n_i}{n_o}$, $\chi = \frac{Nd}{4\pi n_o \lambda^3}$ e $\xi_1 = \frac{R_1}{\lambda}$.

Substituindo s_i na equação 100, escrevemos:

$$n_{io} = \frac{C_{sad} \xi_1^3}{3 \int_0^{\xi_1} \exp(-z_i \Phi) \xi^2 d\xi} \quad 101$$

Para calcular o grau de dissociação da camada externa do lipossomo, como admitimos a membrana impermeável a íons, as condições de contorno para calcular o potencial reduzido são: O campo elétrico em $\square_2$, ou seja, na camada externa do lipossomo é devido a dissociação da mesma, assim:

$$\frac{d\Psi}{dr} = E = \frac{Nde}{4\pi R^2 \epsilon}. \text{ A segunda hipótese é que o potencial na borda da cela é}$$

nulo.

Assim o potencial reduzido pode ser escrito como:

$$\Phi(\xi) = -\chi \frac{1}{\xi} + \frac{1}{\xi} \int_{\xi_2}^{\xi} \sum z_i n_{io} \exp(-z_i \Phi) \xi'^2 d\xi' + \int_{\xi}^{\xi_c} \sum z_i n_{io} \exp(-z_i \Phi) \xi' d\xi' \quad 102$$

O cálculo das concentrações iônicas permanece o mesmo.

Os valores de pH nas regiões, interna e externa, da vesícula podem ser determinados usando a relação:

$$pH = 3 - \log(n_{0p}) + \Phi \log(e) \quad 103$$

e é a base dos logaritmos naturais e $\log$ corresponde ao logaritmo na base decimal. O termo 3 se deve ao uso de valores para a concentração em milimoles, ou a unidade é um mol por m^3 .

O valor da força iônica é inferido por:

$$I = \left(\sum z_i^2 n_{io} \right) / 2 \quad 104$$

3- Desenvolvimento:

O comportamento do pH no interior de vesículas de DODAC foi analisado para diferentes raios internos, R_i : 250, 500, 1000 e 1500 Å. A solução eletrolítica é constituída por 1 mM de HCl e 5 mM de NaCl, a 37° C. Nestas condições o pH da solução é por volta de 3.

O pH foi calculado para as vesículas com diferentes raios e obteve-se, para a fase aquosa interna das vesículas, um valor da ordem pH=3. O pH aumenta nas vizinhanças da bicamada chegando a valores por volta de 6, Figura 34. Esses cálculos apontam a não uniformidade na concentração de íons hidrônio e a sua concentração na região onde o potencial eletrostático médio é maior. A coerência dos valores teóricos para o pH incentivou o cálculo da força iônica e do grau de dissociação aparente.

Figura 34: Variação do pH em função da distância, no interior de vesículas de DODAC, $t = 37^\circ\text{C}$, e R_i (Å) de: (-) 250; (--) 500; (- . -) 1000 e (...) 1500.

A concentração de sal em função da distância, em vesículas de diferentes $R_i(s)$, também foi calculada e os resultados são mostrados nas Figuras 35 e 36. Observa-se que a força iônica é baixa no centro das vesículas e aumenta quanto mais se aproxima da bicamada. O valor da força iônica no centro da membrana é dependente do raio da vesícula (Tabela 9) sendo maior quanto menor o raio. A força iônica na bicamada, entretanto, chega a aproximadamente os mesmos valores, independente do raio da vesícula (Tabela 9).

Figura 35: Efeito da distância na força iônica interna das vesículas de DODAC com Ri (Å) de: 250 (—); 500 (- -); 1000 (-.); 1500 (...).

Figura 36: Efeito da distância na força iônica interna das vesículas de DODAC com Ri (Å) de 250 (—); 500 (- -); 1000 (-.); 1500 (...).

Na tabela 9 são apresentados alguns valores de força iônica nas vizinhanças da bicamada e no centro das vesículas de diferentes Ri .

Os valores apresentados na tabela 9 mostram que a força iônica na vizinhança imediata da bicamada, numa distância de 2 a 1 Å da superfície, assume valores entre 1,4 a 2,4 M. Isso é coerente, uma vez que o potencial

eletrostático nas vizinhanças da bicamada é maior e promove um rearranjo na distribuição dos íons, provocando um acúmulo de íons nesta região

O grau de dissociação interna da vesícula pode ser inferido tanto da força iônica no centro da vesícula, como da diferença de carga nas vizinhanças imediatas da membrana onde observamos um grau de dissociação por volta de 0,08. Na modelo teórico não consideramos o valor para o volume excluído e os íons são considerados puntiformes. Por essa razão a variação do número de íons é tão grande num espaço muito pequeno.

Tabela 9: Força iônica calculada em cada ponto para as vesículas de DODAC e grau de dissociação interno, α , para R_i (Å): 250; 500; 1000 e 1500.

Raio (Å)	α	Distância (Å)	Força Iônica (M)	Distância (Å)	Força Iônica (M)
250	0,084	0,000	0,0121	245,00	0,398
		0,417	0,0121	245,42	0,449
		2,917	0,0121	247,92	0,115
		3,333	0,0121	248,33	1,427
		4,167	0,0121	249,17	2,391
		4,583	0,0121	249,58	3,295
		5,000	0,0121	250,00	4,833
500	0,079	0,000	0,00891	495,00	0,387
		0,833	0,00891	495,83	0,498
		1,667	0,00891	496,67	0,664
		2,500	0,00891	497,50	0,931
		3,333	0,00891	498,33	1,403
		4,167	0,00891	499,17	2,355
		5,000	0,00891	500,00	4,764
1000	0,073	0,000	0,00741	995,00	0,382
		1,667	0,00741	996,67	0,657
		3,333	0,00741	998,33	1,392
		5,000	0,00741	1000,00	4,736
1500	0,102	0,000	0,00693	1495,00	0,381
		2,500	0,00693	1497,00	0,922
		5,000	0,00693	1500,00	4,737

A Tabela 10 apresenta os valores referentes a força iônica da monocamada externa de uma vesícula cujo raio é 1500 Å.

Tabela 10: Força iônica e grau de dissociação externo, α , de vesículas de DODAC de raio 1500 Å.

Raio (Å)	α	Distância (Å)	Força Iônica (M)	Distância (Å)	Força Iônica (M)
1500	0,089	1985,7	0,00674	1500,0	4,684
		1988,5	0,00674	1502,2	1,065
		1991,4	0,00674	1504,3	0,459
		1994,3	0,00674	1506,5	0,254
		1997,1	0,00674	1508,7	0,162
		2000,0	0,00674	1510,8	0,112

A força iônica calculada para a vizinhança da monocamada externa, numa distância de 2 Å esse valor é aproximadamente 1 M. O grau de dissociação calculado é por volta de 0,09.

A Figura 37 representa o pH na monocamada externa das vesículas. Nas vizinhanças da monocamada há um aumento significativo no valor do pH e, por volta de 150 Å de distância da superfície externa, o valor do pH torna-se constante e igual a 3,00. O resultado permite concluir que a distribuição dos íons em solução é praticamente uniforme a partir da distância mencionada.

Figura 37: Representação do pH externo da vesícula de raio 1500 Å, carregada positivamente.

As figuras 34 e 37 representam o comportamento do pH nas vizinhanças da membrana, admitida impermeável a íons, e também desprezamos os 40 Å de espessura para as cadeias alifáticas dos anfífilos constituintes da bicamada. Desta forma o comportamento do pH foi utilizado como um fator para avaliar a coerência dos demais resultados.

Os valores da força iônica na superfície das monocamadas interna e externa, podem ser calculados teóricamente, porém admitimos que os valores calculados numa distância entre 1 e 2 Å da membrana sejam valores coerentes. Das Tabelas 9 e 10, observamos que os valores para a força iônica são de aproximadamente 1 ou 2 M para a monocamada externa da vesícula, e entre 1,4 e 2,4 M para a monocamada interna.

Os valores calculados para a força iônica e para o pH no interior de vesículas de diferentes raios apresentam um comportamento muito semelhante nas vizinhanças da superfície; o mesmo pode ser notado no comportamento destas grandezas na região externa e próximas a superfície. É imediato relacionar estes resultados com o comprimento de Debye. O valor do parâmetro comprimento de Debye é de aproximadamente 4 nm para os sistemas e condições em estudo.

Se os raios das superfícies esféricas são muito maiores que 4 nm se espera que o comportamento das distribuições iônicas nas vizinhanças da superfície seja muito semelhante ao comportamento nas vizinhanças de uma superfície plana. Disto decorre a quase independência dos resultados apresentados com relação ao raio da vesícula.

Conclusões:

O trabalho que se realizou, consistiu no estudo teórico e experimental da distribuição iônica nas vizinhanças de agregados supramoleculares, como micelas e vesículas. Considerando a importância de se conhecer o comportamento de íons junto a membranas biológicas o estudo é dirigido para a descrição e análise de aglomerados supramoleculares que mimetizam sistemas biológicos e são acessíveis ao trabalho experimental. O tratamento teórico requer idealizações: superfícies não interfaces com a solução foram tratadas como superfícies matemáticas e com simetria bem definida, no trabalho a simetria é esférica, íons como cargas puntiformes ao se considerar a interação eletrostática (o momento de dipolo não foi levado em consideração), ao solvente foi atribuído o papel de um meio dielétrico contínuo de constante dielétrica definida.

A aproximação de campo médio com a vantagem de permitir o tratamento dos íons como subsistemas independentes, simplifica sobre maneira a abordagem teórica e a hipótese de se considerar o potencial eletrostático como o potencial da força média molda a equação de Poisson-Boltzmann, equação que relaciona a distribuição de cargas com o potencial eletrostático na forma conhecida como equação de Poisson-Boltzmann.

O fator de Boltzmann aparece na equação já que se admite que a distribuição iônica, o sistema, está em equilíbrio termodinâmico.

As constantes de equilíbrio que compareceram para tratar grupos dissociáveis, componentes de tampões, na aproximação que se usa: potencial da força média equivalente ao potencial eletrostático, tem o mesmo valor em qualquer ponto da solução. Além da termodinâmica e da

aproximação do campo médio modelos simples para as membranas e para os íons adsorvidos deu lugar para verificar o papel na massa iônica ao se considerar a especificidade dos mesmos.

O bom acordo entre valores experimentais e os previstos teoricamente e a determinação de parâmetros interessantes para o conhecimento do sistema recomendam a utilização da metodologia e do modelo para a abordagem de sistemas que envolvem o conhecimento da distribuição iônica.

Referências Bibliográficas:

AGOSTINHO NETO, A. **Teoria do Campo Médio na Análise de Distribuições Iônicas**. 2002. 110 f. Tese de Livre Docência - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto.

AGOSTINHO NETO, A.; DRIGO FILHO, E.; FOSSEY, M.A.; RUGGIERO NETO, J. Polyacids Self-Dissociation Model. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, n. 47, p. 9833-9837, 1997.

AGOSTINHO NETO, A. DRIGO FILHO, E.; FOSSEY, M.A.; RUGGIERO NETO, J. pK Determination. A Mean Field, Poisson-Boltzmann Approach. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, n. 32, p. 6809-6814, 1999.

ANDERSON CF, RECORD MT. Ion distributions around DNA and other cylindrical polyions: theoretical descriptions and physical implications. *Annual Review of Biophysics and Biophysical Chemistry*, v. 19, p.423-465, 1990.

ALBERTS, B.; JOHNSON, A.; LEWIS, J.; RAFF, M.; ROBERTS, K.; WALTER, P. **Molecular Biology of the Cell**. 4. ed. New York: Garland Science, 2002. p. 616-617.

BAPTISTA MS, POLITI MJ, Dipole oriented anion binding and exchange in zwitterionic micelles. *Journal of Physical Chemistry*, v. 95, n. 15, p. 5936-5942, 1991.

BROCHSZTAIN, S; BERCI FILHO, P.; TOSCANO, V.G.; CHAIMOVICH, H.; POLITI, M.J. Ion Binding and Selectivity in Zwitterionic Micelles. *Journal of Physical Chemistry*, v. 94, n. 17, p.6781-6785, 1990.

BUNTON, C.A.; Ohmenzetter, K.; Sepulveda, L. Binding of Hydrogen Ions to Anionic Micelles. *Journal of Physical Chemistry*, v. 81, n. 21, p. 2000-2004, 1977.

BUNTON, C.A.; WOLFE, B. The Problem of pH in Micellar Catalyzed Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 95, n. 11, p. 3742-3749, 1973.

BUNTON, C.A.; MHALA, M.M.; MOFFATT, J.R. Nucleophilic Reactions In Zwitterionic Micelles of Amine Oxide or Betaine Sulfonate Surfactants *Journal of Physical Chemistry*, v. 40, n. 2, p. 854-858, 1989.

CEVEC, G. ed. **Phospholipids Handbook**, New York: Marcel Dekker. 1993, 988p.

CORREIA, V; CUCCOVIA, I.M.; STELMO, M.; CHAIMOVICH, H. Electrostatic Micellar Effects on the Rate of Spontaneous Decomposition of m-Nitrophenyl 9-Fluorenicarboxylate. *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, n. 6, p. 2144-2146, 1992.

CUCCOVIA, I.M.; ROMSTED, L.S.; CHAIMOVICH, H. Determination of Halide Concentrations at the Interface of Zwitterionic Micelles by Chemical Trapping: Influence of the Orientation of the Dipole and the Nature of the Cation. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 220, n. 1, p. 96-102, 1999.

DEBYE, P.; HÜCKEL, E. Zur Theorie der Elektrolyte, *Physikalische Zeitschrift.*, v. 24, n. 9, p. 185-206, 1923.

DUGUID, J.G.; BLOOMFIELD, V.A. Electrostatic effects on the stability of condensed DNA in the presence of divalent cations. *Biophysical Journal*, v. 70, n. 6, p. 2838-2846, 1996.

ERNEST, R; MILLER, E.J. Surface active betaines In: BLUESTEIN, B.R, HILTON, CL. eds. **Amphoteric Surfactants**; *Surfactant Science Series*. v. 12, New York: Marcel Dekker, 1982. p 39-42.

EVANS, D.F.; NINHAM, B.W. Molecular forces in the self-organization of amphiphiles. *Journal of Physical Chemistry*, v. 90, n. 2, 226-234, 1986.

FENDLER, J.H.; FENDLER, E.J. **Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems**. London: Academic Press, 1975. 545p.

FENDLER, J.H. **Membrane Mimetic Chemistry**. New York: Wiley-Interscience, 1982. 522p.

FROMHERZ, P.; FERNANDEZ, M.S. Lipoid pH Indicators as Probes of Eletrical Potential and Polarity in Micelles. *Journal of Physical Chemistry*, v. 81, n. 18, p. 1755-1761, 1977.

FROMHERZ, P.; MASTERS, B. Interfacial pH at Eletrically Charged Lipid Monolayers Investigated by the Lipoid pH-Indicator Method. *Biochimica et Biophysica Acta*, v. 356, n. 1, p. 270-275, 1974.

GARRETT, B.C. Ions at the Air/Water Interface. *Science*, v. 303, n. 5661, p. 1146-11467, 2004.

HILL, T.L. **An Introduction to Statistical Thermodynamics**. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1960. 508p.

HISKEY, C.F.; DOWNEY, T.A. The Colloid Error of Indicators. *Journal of Physical Chemistry*, v. 58, n. 10, p. 835-840, 1954

HUNTER, R.J. **Foundations of Colloid Science**. 2 ed. New York: Oxford University Press, 2001. 816p.

KAMENKA, N.; CHORRO, M.; CHEVALIER, Y.; LEVY, H.; ZANA, R. Aqueous Solutions of Zwitterionic Surfactants with Varying Carbon Number of the Interchange Groups Ion Binding by the Micelles. *Langmuir*, v. 11, n. 11, p. 4234-4240, 1995.

KANICKY, J.R; Shah, D.O. Effect of Premicellar Aggregation on the pKa of Fatty Acid Soap Solutions. *Langmuir*, v. 19, n. 6, p. 2034-2038, 2003.

KATCHAUSKY, A. Polyelectrolytes. *Pure Applied Chemistry*, v. 26, n. 1, p. 327-371, 1971.

KORTÜM, G. **Treatise on Electrochemistry**. London/New York: Elsevier. 1965. p. 389-394.

LASIC, DD. Novel applications of liposomes. *Trends in Biotechnology* , v. 16, n. 7, p. 307-321, 1998.

LOGINOVA, P.L.; SAMOKHINA, L.V.; MCHEDLOY-PETROSSYAN, N.O.; ALEKSEEVA, V.I.; SAVVINA, L.P. Modification of Properties of NaDS Micellar Solutions by Adding Electrolytes and Non-Electrolytes: Investigations with decy eosin as a pK_a-Probe. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 193, n. 1-3, p. 207-219, 2001.

NINHAM, B.W.; MITCHELL, D.J. Electrostatics Curvature Contributions to Interfacial Tension of Micellar and Microemulsion Phases. *Journal of Physical Chemistry*, v. 87, n. 16, p. 2996-2998, 1983.

MAXIMIANO, F.A. **Micelas mistas de Surfactantes Zwitterionicos e catiônicos: Propriedades Físico-Químicas e efeito nas cinética de reação unimolecular**. 2003, 185p. Tese de Doutorado - Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

MURKERJEE, P. and MYSELS, K. L. **Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactant Systems**. Washington, D.C: National Bureau of Standards, 1971. 450p.

OKADA, T; ISO, K. .Evaluation of Electrostatic Potential Induced by Anion-Dominated Partition into Zwitterionic Micelles and Origin of Selectivity in Anion Uptake. *Langmuir*, v. 16, n. 24, p. 9199-9204, 2000.

OKADA, T, TAKASHI, M. Potentiometric and Chromatographic Evaluation of ion Uptake by Zwitterionic Micelles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 1, p. 3577-3582, 1999.

POLITI, M.J.; BAPTISTA, M.S.; CUCCOVIA, I.M.; CHAIMOVICH, H.; WAYNE, F. Reed Electrostatic Properties of Zwitterionic Micelles. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 96, n. 15, p. 6442-6449, 1992.

QUINA, F.H.; CHAIMOVICH, H. "Ion Exchange in Micellar Solutions. 1. Conceptual Framework for Ion Exchange in Micellar Solutions" *Journal of Physical Chemistry*, v. 83, n. 14, p. 1844-1850, 1979.

ROMSTED, L.S.; ZANETTE, D. Quantitative Treatment of Indicator Equilibria in Micellar Solutions of Sodium Decyl Phosphate and Sodium Lauryl Sulfate *The Journal of Physical Chemistry*, v. 92, n. 16, p. 4690-4698, 1988

TANFORD, C. **The Hydrofobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes**. New York: Wiley-Interscience Publication, 1980. p. 52.

TESO, A; Drigo, E; Agostinho Neto, A. Solution of the Poisson-Boltzmann equation for a system with four ionic species. *Journal of Mathematical Biology*, v. 35, n. 7, p. 814-824, 1997.

VLACHY, V. Ionic effects beyond Poisson-Boltzmann Theory. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 50, n.1, p. 145-165, 1999.

ZANETTE, D.; CHAIMOVICH, H. Effects of Hexadecyltrimethylammonium Bromide Micelles on the Oxymolysis of Esters. *Journal of Physical Organic Chemistry*. , v.5, n. 6, p.341-348, 1992

ZANETTE, D. **Preparação de Anfifílicos Funcionais e Estudo de suas Propriedades em Micelas Iônicas**. 1981. 167p. Tese de Doutorado Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

Apêndice:**Materiais e Métodos:**

Todos os surfatantes: brometo de N-hexadecil-N,N-dimetilamônio-propanosulfonato, HPS, (Aldrich e Sigma) e N-hexadecilfosforil colina, HDPC, (Sigma), foram recristalizados por três vezes em acetona/ metanol (9:1 v/v). Após a recristalização, a CMC de cada detergente foi determinada pela medida de tensão superficial, e seus valores estão de acordo com os da literatura (MUKERJEE, 1971).

Cloreto de sódio (Merck), brometo de sódio (Labsynth) e tris(hidroximetil)aminometano, TRIZMA® Base (Sigma), foram utilizados sem purificação prévia. O 6-nitrobenzisoxazol-3-carboxilato de sódio (NBOC) foi cedido pelo Dr. C. Bunton da Universidade de Sta Barbara, Califórnia.

Todas as soluções foram preparadas em água bidestilada e deionizada (deionizador Milli-Q).

Métodos

Todos os experimentos relatados nesta tese foram efetuados à temperatura de 30° C. Como o DHPC é higroscópico, a concentração de DHPC foi estimada medindo fosfato após a digestão com ácido perclórico.

Medidas da Concentração de Contra-íons na Interface Micelar por Captura Química

A concentração de íons ligados a interface micelar foi determinada através da quantificação dos produtos da reação do tetrafluorborato de 4-hexadecil-2,6-dimetilfenildiazônio, HDD, com Cl⁻, Br⁻ e H₂O (CUCCOVIA,

1997). Como o HDD possui uma cadeia alquílica longa, este íon é incorporado à micela e, em meio ácido, sofre uma reação de decomposição, gerando um cátion aril intermediário que rapidamente reage com as moléculas de H₂O ou ânions (Cl⁻ ou Br⁻ no caso) presentes na superfície micelar, formando respectivamente o fenol, HDOH, e o cloro, HDCl ou bromo, HDBr, derivado (figura 10).

Tomou-se 0,5 ml de cada amostra contendo a mistura de surfatantes e sal a ser estudada, em HCl 2×10^{-4} mol/L, e adicionou-se 10 μ L de uma solução 1×10^{-3} mol/L de HDD em metanol. As amostras foram mantidas a 30°C por 24 horas e, após este período, foram adicionados 0,5 mL de n-propanol. Para a determinação da relação de produtos formados foi utilizado um HPLC Shimadzu equipado com um detector UV/Vis SPD-10A, um integrador C-R6A, uma bomba LC-6 AD, loop de 20 μ L e uma coluna de fase reversa Microsorb C 18 (Rainin) (4,6 mm de diâmetro interno x 25 cm de comprimento e partículas de 5 μ m). As amostras foram eluídas com metanol/ isopropanol (82/18 v/v), a um fluxo de 1 mL por minuto e a uma pressão de 70 kgf/ cm². A detecção dos produtos foi feita a 225 nm. O tempo de retenção do HDF foi de 7 min, do HDCl 14,5 min e do HDBr 15,7 min.

Para determinar a concentração de HDF e HDX (onde X pode ser Cl⁻ ou Br⁻), a partir das áreas dos picos obtidos no cromatograma, foram utilizadas equações obtidas a partir de curvas padrões feitas com os derivados de diazônio puros:

$$\text{Área HDF } (\mu\text{V}) = 1,77 \times 10^{10} (\mu\text{V mol}^{-1} \text{ L}) \times [\text{HDF}]$$

$$\text{Área HDCl } (\mu\text{V}) = 2,19 \times 10^{10} (\mu\text{V mol}^{-1} \text{ L}) \times [\text{HDCl}]$$

$$\text{Área HDBr } (\mu\text{V}) = 2,53 \times 10^{10} (\mu\text{V mol}^{-1} \text{ L}) \times [\text{HDBr}]$$

onde [HDF], [HDCl] e [HDBr] são as concentrações (mol/L) do fenol, do cloro e do bromo derivados de diazônio.

Quando a reação de dediazonização do HDD foi realizada em presença de micelas de HPS ou HDPC puros notou-se que o rendimento de HDD obtido era de 85 a 95% do esperado (MAXIMIANO, 2003). Os produtos da reação de HPS e HDPC com HDD foram caracterizados por espectroscopia de massa a partir da mistura de reação. Os produtos correspondem a reação do HDD com o grupo fosfato do HDPC formando um triéster (HD-DPC), e ao produto de reação com o HPS formando o éster do ácido sulfônico (HD-DPS). Estes produtos são catiônicos e eluem no volume morto da coluna do HPLC (MAXIMIANO, 2003).

Figura 10: Reação de diazonização

A porcentagem de cloro ou bromo derivado foi calculada em relação ao total do fenol, do haloderivado e do produto da reação do surfatante zwitteriônico com o HDD obtido em cada experimento. Para o cálculo da porcentagem de Cl e Br formados nas misturas levou-se em conta a

porcentagem de produto formado com os detergentes zwitteriônico calculando-se esta fração a cada proporção usada, da seguinte maneira:

$$\%HDX = \frac{[HDX]}{([HDX] + [HDF] + [HD-DPZ])} \times 100$$

Onde [HD-DPZ] é a concentração de produto obtido da reação do HDD com o surfatante zwitteriônico puro que é da ordem de 5 e 15% para HDPC e HPS, respectivamente.

A partir das %HDX obtidas é possível calcular a concentração de íons presente na superfície micelar. Para isto deveria ser feita uma curva padrão que relacionasse a %HDX formada em uma concentração conhecida de NaCl ou NaBr. Isto não é possível porque o HDD é insolúvel em água. Dessa forma, a curva padrão foi feita utilizando-se um outro sal de diazônio solúvel, o tetrafluorborato de 2,4,6 trimetilfenildiazônio (TMD):

O experimento foi feito para soluções de NaBr e NaCl em várias concentrações. Usou-se como solvente para o HPLC uma mistura de metanol/água, 80/20 v/v. Os dados podem ser ajustados pela equação:

$$\%TMX = \frac{100[NaX]^n}{K_{eq} + [NaX]^n}$$

onde:

para TMBBr	quando %TMBBr
$K_{eq} = 3,82$ e $n = 0,84$	0 a 31,8%
$K_{eq} = 4,72$ e $n = 1,98$	acima de 31,8
para TMCl	quando %TMCl
$K_{eq} = 7,3$ e $n = 0,80$	0 a 11,5%
$K_{eq} = 7,3$ e $n = 0,95$	11,5 a 15,9%

Estas equações são utilizadas para calcular a concentração de cloreto na superfície micelar supondo-se que o HDD tem a mesma reatividade na micela que o TMD em água.