UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

“APLICAÇÃO DE MODELOS SIMPLES EM FENÔMENOS
ENVOLVENDO MONOCAMADAS E MICELAS”

Luís Gustavo Dias

TESE DE DOUTORADO

ORIENTADOR:

Prof. Dr. Mario José Politi

SÃO PAULO

1999

Dedico este singelo trabalho a minha
filhota, Pollyana Hammoud Dias, e a
memória de meu pai, Gilberto Luiz Dias.

Agradecimentos

Aproveito a oportunidade para agradecer às pessoas que de alguma forma contribuíram para este trabalho:

Ao meu orientador de iniciação científica, Prof. Carlos H. Barroqueiro, cuja influência e estímulo me fizeram chegar até aqui.

Ao meu orientador, Prof. Mario J. Politi, pela amizade e pela oportunidade de trabalho.

Aos Profs. Pedro S. de Araujo, Iolanda M. Cuccovia, Hernan C. Guralnik, Joseph W. Baader, Luiz H. Catalani e Vicente G. Toscano, pela convivência agradável que sempre me fez sentir muito à vontade nos laboratórios dos blocos 10T e 12S.

Ao Prof. João P.S. Farah, pelas críticas e pela ajuda com o AMSOL.

Ao Prof. Frank H. Quina, pelas críticas relevantes.

Aos meus amigos de laboratório: Cris, Fábio, Flávio, Márcia, Silvinha, Neusa, Ivone, Tatiana, Idélcio, Cleo, Paula, Palmira, Ana Paula e Fabinho, Cláudia, Marcos, Virgínia, Guilherme, Maurício, Hioka, Luis Geraldo, Carmen, Sílvia, Carminha, Jaime, Carlos, Cassius, Ana Luiza, Patrícia, Sílvia Helena, Ivan e Daisy, que de forma direta ou indireta sempre me ajudaram muito.

À minha tia, Maria da Silva Cravo, minha mãe, Maximina Cravo Dias, e minha irmã, Viviane Dias. Obrigado por tudo que fizeram e continuam fazendo por mim.

À minha esposa, Nabiha Mohamad Hammoud Dias, pela sua compreensão e pela dedicação com que trata a nossa família.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Índice

Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas.....	xi
Resumo.....	xii
Abreviaturas.....	vii
Abstract.....	xiv

Introdução às micelas e monocamadas: conceitos básicos e modelos simples.....	17
--	-----------

Capítulo 1. Efeito de sal na concentração micelar crítica e número médio de agregação de micelas zwitteriônicas

1.1 Introdução.....	24
1.2 Teoria.....	28
1.2.1 Formalismo termo-molecular para a estimativa da concentração micelar crítica e número médio de agregação.....	28
1.2.2 Expressões para o cálculo da concentração micelar crítica e número médio de agregação.....	36
1.2.3 Distribuição de íons e potencial médio (na aproximação de Debye-Hueckel) calculados para o modelo do capacitor permeável.....	38
1.2.4 Termo de interação entre dipolos no modelo do capacitor permeável.....	44
1.3 Resultados e Discussão.....	46
1.4 Conclusões.....	54

Capítulo 2. Sobre uma equação de estado para monocamadas iônicas baseada na expansão y

2.1 Introdução.....	55
2.2 Teoria.....	57
2.2.1 Equação de estado baseada na formação de domínios.....	57
2.2.2 Potencial médio assintótico (na aproximação de Debye-Hueckel) para interação de partículas fixadas em uma interface.....	60
2.2.3 Expansão y_2 para domínios circulares carregados.....	64
2.2.4 Generalização da expansão y_2 para domínios circulares carregados e polidispersos.....	68
2.3 Resultados e Discussão.....	74
2.4 Conclusões.....	98

Capítulo 3. Modelo simples para reprotonação de sonda fotoácida em micelas reversas

3.1 Introdução.....	99
3.2 Teoria.....	102
3.2.1 Taxa de encontros bimoleculares em espaço confinado.....	102
3.2.2 Potencial médio em uma microcavidade via equação de Poisson-Boltzmann (forma integral).....	106
3.2.3 Estimativa do grau de dissociação da micela reversa.....	108
3.3 Resultados e Discussão.....	109
3.4 Conclusões.....	128

Apêndice 1. Programa em Fortran77 para distribuição de domínios e equação de estado de uma monocamada iônica.....

129

Apêndice 2. Programa em Mathematica2.2 para equação de estado de sistema polidisperso.....	132
---	-----

Apêndice 3. Programa em Fortran77 para potencial médio de interação sonda-próton em micela reversa.....	134
--	-----

Referências

Bibliográficas	138
-----------------------------	-----

Abreviaturas

W_0 = razão molar água/detergente.

CMC = concentração micelar crítica.

LC = fase líquido-condensada.

LE = fase líquido-expandida.

DDPS = dodecil-dimetilamônio-propano-sulfonato (figura 2).

OXC18 = molécula anfifílica zwitteriônica (figura 2).

DODA = dioctadecil-dimetil-amônio (figura 4).

POH = piranina (figura 21).

AOT = aerossol-OT (figura 22).

Lista de Figuras

Figura 1.	Representação esquemática de agregados anfifílicos.....	18
Figura 2.	Estruturas planares de anfifílicos zwitteriônicos.....	25
Figura 3.	Modelo do capacitor esférico permeável para micela zwitteriônica. O agregado pode ser subdividido em três partes: a-) interior da micela ($r < R_A$), b-) região dos dipolos ($R_A < r < R_B$), c-) região externa ($r > R_B$) (de <i>Baptista et al.</i> , 1992).....	26
Figura 4.	Estrutura planar do DODA.	75
Figura 5.	Curvas de compressão experimentais para o DODA com subfases de Cl^- e Ac^- ($NaCl=1mM$, $NaAc=2mM$, $t=25\text{ }^{\circ}C$).	75
Figura 6.	Comparação entre a equação de estado baseada na expansão y (λ) e na expansão virial (Υ) ($\alpha = 20\%$, $g = 180$). Curva experimental para DODA com subfase de $NaCl$ 1mM (linha contínua).	80
Figura 7.	Comparação entre a equação de estado baseada na expansão y (λ) e na expansão virial (Υ) ($\alpha = 25\%$, $g = 50$). Curva experimental para DODA com subfase de $NaAc$ 2mM (linha contínua).	81
Figura 8.	Comparação entre a equação de estado baseada na expansão y (λ) e na expansão virial (Υ) ($\alpha = 25\%$, $g = 4$). Curva experimental para DODA com subfase de $NaAc$ 4mM (linha contínua).	82
Figura 9.	Comparação entre a equação de estado baseada na expansão y (λ) e na expansão virial (Υ) ($\alpha = 25\%$, $g = 4$). Curva experimental para DODA com subfase de $NaAc$ 6mM (linha contínua).	83
Figura 10.	Comparação entre a equação de estado baseada na expansão y (λ) e na expansão virial (Υ) ($\alpha = 25\%$, $g = 10$). Curva experimental para DODA com subfase de $NaAc$ 8mM (linha contínua).	84
Figura 11.	Interpolação ($\otimes$) entre pontos teóricos obtidos da equação de estado baseada na expansão y com números de agregação de 180 (λ) e 750 (Υ), usando um mesmo grau de dissociação ($\alpha = 20\%$). Curva experimental para DODA com subfase de $NaCl$ 1mM (linha contínua).	85

Figura 12. Interpolação ($\otimes$) entre pontos teóricos obtidos da equação de estado baseada na expansão y com números de agregação de 50 (λ) e 550 (Υ), usando um mesmo grau de dissociação ($\alpha = 25\%$). Curva experimental para DODA com subfase de NaAc 2mM (linha contínua).	86
Figura 13. Interpolação ($\otimes$) entre pontos teóricos obtidos da equação de estado baseada na expansão y com números de agregação de 4 (λ) e 55 (Υ), usando um mesmo grau de dissociação ($\alpha = 25\%$). Curva experimental para DODA com subfase de NaAc 4mM (linha contínua).	89
Figura 14. Interpolação ($\otimes$) entre pontos teóricos obtidos da equação de estado baseada na expansão y com números de agregação de 4 (λ) e 100 (Υ), usando um mesmo grau de dissociação ($\alpha = 25\%$). Curva experimental para DODA com subfase de NaAc 6mM (linha contínua).	90
Figura 15. Interpolação ($\otimes$) entre pontos teóricos obtidos da equação de estado baseada na expansão y com números de agregação de 10 (λ) e 200 (Υ), usando um mesmo grau de dissociação ($\alpha = 25\%$). Curva experimental para DODA com subfase de NaAc 8mM (linha contínua).	91
Figura 16. Comparação entre procedimento de interpolação (λ) e curva de compressão experimental para DODA com subfase de NaCl 1mM (linha contínua).	92
Figure 17. Comparação entre procedimento de interpolação (λ) e curva de compressão experimental para DODA com subfase de NaAc 2mM (linha contínua).	93
Figura 18. Comparação entre procedimento de interpolação (λ) e curva de compressão experimental para DODA com subfase de NaAc 4mM (linha contínua).	94
Figura 19. Comparação entre procedimento de interpolação (λ) e curva de compressão experimental para DODA com subfase de NaAc 6mM (linha contínua).	95
Figura 20. Comparação entre procedimento de interpolação (λ) e curva de compressão experimental para DODA com subfase de NaAc 8mM (linha contínua).	96

Figura 21. Estrutura planar da piranina.	110
Figura 22. Estrutura planar do AOT.	110
Figura 23. Dados experimentais (Υ) e ajuste (linha contínua) à cinética de reprotonação da piranina em $W_0 = 7.4$ (excitação em 355 nm, monitoramento em 455 nm, $t \sim 25^\circ\text{C}$).	111
Figura 24. Dados experimentais (Υ) e ajuste (linha contínua) à cinética de reprotonação da piranina em $W_0 = 14.8$ (excitação em 355 nm, monitoramento em 455 nm, $t \sim 25^\circ\text{C}$).	112
Figura 25. Dados experimentais (Υ) e ajuste (linha contínua) à cinética de reprotonação da piranina em $W_0 = 29.6$ (excitação em 355 nm, monitoramento em 455 nm, $t \sim 25^\circ\text{C}$).	113
Figura 26. Potencial médio em função de W_0 ($W_0 = 7, 11, 15, 19, 23, 27, 31$) na ausência da sonda. Nos cálculos, $\epsilon = 78.5$ e $T = 298\text{ K}$	117
Figura 27. Potencial médio em função de W_0 ($W_0 = 7, 11, 19, 23, 27, 31$) na presença da sonda. Nos cálculos, $\epsilon = 78.5$ e $T = 298\text{ K}$	118
Figura 28. Grau de dissociação em função de W_0 ($\epsilon = 78.5$ e $T = 298\text{ K}$).	119
Figura 29. Valência da micela reversa em função de W_0 ($\epsilon = 78.5$ e $T = 298\text{ K}$).	120
Figura 30. Potencial médio em função de ϵ ($\epsilon = 20, 40$ e 78.5) sem a presença da sonda (linha tracejada) e com a sonda (linha contínua) situada no centro do <i>pool</i> aquoso ($W_0 = 7.4$).	121
Figura 31. Potencial efetivo em função de W_0 ($W_0 = 7, 11, 15, 19, 23, 27, 31$). Nos cálculos, $\epsilon = 78.5$ e $T = 298\text{ K}$	124

Lista de Tabelas

Tabela 1. Constantes moleculares dos grupos cabeça usadas nos agregados do DDPS e OXC18.....	47
Tabela 2. Contribuições individuais à energia livre de micelização do DDPS e OXC18 em função do número de agregação (g) e concentração molar de sal (C_{sal}).	48
Tabela 3. Influência da concentração de sal na CMC do DDPS e OXC18.....	50
Tabela 4. Influência da concentração de sal no número médio de agregação (na CMC) do DDPS e OXC18.	50
Tabela 5. Efeito do grau de dissociação (α) na distribuição de domínios. A distribuição é dada em termos de fração molar (X_n) com o índice dando o número de agregação ($\rho_s = 6 \times 10^{13}$ partículas/cm ² , concentração de sal na subfase = 1mM, número máximo de agregação = 10).....	76
Tabela 6. Efeito da densidade superficial na distribuição de domínios ($\alpha = 20\%$, concentração de sal na subfase = 1mM, número máximo de agregação = 10).	77
Tabela 7. Aumento do número médio de agregação dos domínios em função da densidade superficial ($\alpha = 20\%$).	78
Tabela 8. Parâmetros utilizados na interpolação.	97
Tabela 9. Constantes de reprotonação bimolecular (k_{SS}), de pseudo-primeira ordem (k_{pseudo}) e ajustada do experimento (k_{obs}) nos valores selecionados de W_0 ($D \cong D_{\text{H}^+} = 9.3 \times 10^{-5}$ cm ² s ⁻¹).	122
Tabela 10. Comparação entre os valores de k_{SS} calculados de duas formas: integrando numericamente a equação 107(*) e usando a equação 110 (#). Em todos os cálculos, $D \cong D_{\text{H}^+} = 9.3 \times 10^{-5}$ cm ² s ⁻¹	123
Tabela 11. Razão entre coeficientes de auto-difusão de um contra-íon genérico “i” nos valores dados de W_0	126

Resumo

O presente estudo versa sobre a proposição ou extensão de modelos simples para descrever os seguintes fenômenos envolvendo agregados anfifílicos:

i-) Influência de sal na concentração micelar crítica (CMC) e número médio de agregação ($\langle g \rangle$) de micelas zwitteriônicas.

ii-) Influência da interação eletrostática (neste caso, repulsiva) e tamanho de domínios nas isotermas de monocamadas iônicas insolúveis.

iii-) Influência do tamanho e polaridade do *pool* aquoso de micelas reversas de AOT na reprotonação de sondas fotoácidas aniônicas.

Em i-), foi assumido o formalismo termo-molecular para a energia livre de micelização, necessária nas estimativas da CMC e $\langle g \rangle$. A energia livre de micelização foi descrita como aditiva, com termos descrevendo a interação interfacial do agregado com o solvente (no caso, água), a repulsão estérica entre as cabeças do detergente, empacotamento das caudas e interação dipolar entre os *zwitterions*. Embora nos formalismos termo-moleculares convencionais, micelas zwitteriônicas não sejam afetadas por eletrólitos, dados experimentais de supressão de fluorescência, salto de pH com sondas fotoácidas, espalhamento de luz dinâmico e estático e condutividade indicam que micelas zwitteriônicas ligam íons e ligam seletivamente. A ligação iônica pode ser tratada como um processo de absorção ou adsorção e muda a interação eletrostática das cabeças. Assim, o formalismo termo-molecular foi estendido para incluir as propriedades elétricas de um capacitor com a casca externa permeável aos íons como modelo de micela zwitteriônica.

Em ii-), uma nova expansão para potenciais repulsivos (chamada de expansão y) foi aplicada ao problema da interação entre detergentes iônicos em

monocamadas insolúveis e comparada com a expansão virial. A interfase foi modelada como uma mistura de pseudo-fluidos bidimensionais, no nível de descrição de McMillan-Mayer (onde o solvente não aparece explicitamente, ou seja, a pressão calculada é uma pressão osmótica). A interação intermolecular na interfase foi considerada como a soma de um potencial de curto alcance (disco rígido) e um termo de longo alcance (potencial de campo médio). Na transição entre as fases líquido-condensada e líquido-expandida, a pressão do sistema é descrita por uma interpolação entre dois subsistemas na mesma densidade superficial.

Finalmente em iii-), um modelo para reprotonação de uma sonda fotoácida residindo no *pool* aquoso de micelas reversas de AOT foi desenvolvido. A sonda (8-hidroxi-1,3,6-pirenotrisulfonato) foi tratada como uma partícula esférica posicionada no centro de um poro esférico (*pool* da micela reversa). A constante de reprotonação no poro foi calculada via equação de Debye-Smoluchowski junto com o potencial de força média calculado segundo a equação de Poisson-Boltzmann. O efeito da constante dielétrica aparente na reprotonação foi explorado.

Abstract

The present work focus on the proposition or extension of simple models to describe the following phenomena involving amphiphile self-association aggregates:

- i-) Salt influence on the critical micelle concentration (CMC) and on the averaged association number ($\langle g \rangle$) of zwitterionic micelles.
- ii-) Influence of the electrostatic interaction (repulsive, in this case) and of the domain size in the isotherms for ionic insoluble monolayers.
- iii-) Effect of size and polarity of the aqueous pool of AOT reverse micelles in the reprotonation of anionic photoacid probes.

For i-), the thermo-molecular formalism for the micellization free energy, necessary for the estimate of the CMC and $\langle g \rangle$ was assumed. The micellization free energy was described by the addition of the following terms: the interfacial interaction of the aggregate with the solvent (water, in this situation), the steric repulsion among the surfactant headgroups, the packing of the hydrocarbon tails, and the dipolar interaction among the headgroup dipoles. Although in the conventional thermo-molecular formalism zwitterionic micelles are not affected by electrolytes, experimental data including fluorescence quenching, próton jump of photoacid probes, static and dynamic light scattering, and conductivity demonstrate that these aggregates bind ions and bind selectively. The ionic binding can be treated as an absorption or adsorption process and change the electrostatic interaction among the headgroup. Thus, the thermo-molecular formalism was extended to include the electrical properties of a capacitor having the external shell permeable to ions as model of zwitterionic micelles.

For ii-), a new expansion for the repulsive potentials (called y expansion) was applied to the problem of the interaction between surfactants in an insoluble

monolayer and compared with the virial expression. The interface was modeled as a mixture of two-dimensional pseudo-fluids in McMillan-Mayer description level where the solvent does not appear explicitly, that is the calculated pressure is an osmotic pressure. The interfacial intermolecular interaction was considered as the sum of a short-range potential (hard disc) and a long-range term (mean field potential). In the condensed liquid and expanded liquid transition, the surface pressure can be described by an interpolation between two subsystems at the same surface density.

Finally in iii-), a recombination model for a photoacid probe residing in the aqueous core of AOT reverse micelles was developed. The probe (8-hydroxy-1,3,6-pyrenetrisulfonate) treated as a spherical particle was positioned in the center of a spherical pore (micelle aqueous pool). The reprotonation was calculated by the Debye-Smoluchowski equation added to the potential of mean force derived from the Poisson-Boltzmann equation. The effect of the apparent dielectric constant in the reprotonation was explored.

“Nenhum destino mais justo poderia ser concedido a qualquer teoria física do que o de ela indicar o caminho para se introduzir uma teoria mais compreensiva em que aquela vivesse como um caso limite.”

A. Einstein

“Afirmando que não existe método científico. Pondo isto em termos mais claros: não há um método para descobrir uma teoria científica, como também não há um método para averiguar a verdade de uma hipótese científica.”

K. R. Popper

Introdução às micelas e monocamadas: conceitos básicos e modelos simples

De forma geral, uma molécula anfifílica deve conter no mínimo uma parte polar solvofílica e uma parte apolar solvofóbica. Com o solvente universal (água), usamos os termos hidrofílico e hidrofóbico, e temos como exemplos típicos de moléculas anfifílicas: sabão (alcanoatos de sódio) e fosfolipídios que formam membranas. Anfifílicos também são chamados de tensoativos.

O interessante destas moléculas é a coexistência, numa única estrutura, de dois comportamentos opostos (hidrofílico e hidrofóbico). Essa coexistência é a origem das múltiplas estruturas agregadas em água e óleo formadas pelas moléculas anfifílicas.

Estes agregados moleculares conferem surpreendentes propriedades à solução. Propostas em termos de estruturas microscópicas que pudessem explicar essas propriedades apareceram com McBain (*McBain, 1913*) e Hartley (*Hartley, 1936*).

O agregado mais simples possível é a micela (algumas vezes chamada de micela direta), que é um *cluster* de moléculas de detergente em água (figura 1). Uma solução micelar é uma dispersão de moléculas de detergente em solvente aquoso ou apolar com um tamanho característico. Em solventes apolares, micelas são denominadas de reversas ou inversas. As verdadeiras micelas reversas são soluções binárias compostas de detergente e solvente apolar, sem a presença de água (*Sudholter & Engberts, 1982; Ravey et al., 1984; Guveli, 1984*). Existem controvérsias sobre essa possibilidade de agregação sem água ou qualquer impureza polar (*Eicke & Christen, 1978*), mas o que no momento importa é que o termo micela reversa também é usado para sistemas ternários (detergente-água-óleo). Estas soluções micelares formam fases isotrópicas. Se a concentração de detergente aumenta, agregados cilíndricos (figura 1) ou

Figura 1. Representação esquemática de agregados anfifílicos (da esquerda para a direita, de cima para baixo: micela esférica, micela globular, micela esferocilíndrica e vesícula).

discóides aparecem (*Missel et al., 1980*). Aumentando ainda mais a concentração, agregados com grande número de moléculas são formados resultando em mesofases. Estes agregados estão ordenados em escalas macroscópicas em pelo menos uma dimensão espacial (*Charvolin, 1983*). Se uma quantidade de solvente apolar é adicionada a uma solução aquosa micelar ou uma quantidade de água é adicionada a uma solução hidrofóbica micelar, microemulsões o/w e w/o são formadas, respectivamente (*Bourrel & Schechter, 1988*). Quando moléculas de detergente são insolúveis em água devido a sua parte hidrofóbica, estas moléculas ainda podem ser espalhadas pela interfase ar/água resultando em uma monocamada (*Mohwald, 1990*). Monocamadas de fosfolípidios têm sido estudadas como modelos simples de membranas biológicas (*Singer & Nicholson, 1972*).

Agregação micelar pode ser demonstrada acompanhando alguma propriedade física da solução em função da concentração de detergente. Como exemplo, suponha que a tensão superficial de uma solução fosse medida durante a adição (lenta) de detergente. Com o aumento da concentração, a tensão superficial abaixaria devido a adsorção de moléculas de detergente na superfície. A tensão superficial continuaria diminuindo com a adição de detergente até alcançar um valor crítico onde, a partir daí, permaneceria praticamente constante. Este valor é chamado de concentração micelar crítica, e nesse ponto, micelas estão em equilíbrio com monômeros em solução e na superfície (*Tanford, 1980; Hartley, 1936*).

Em média, as cabeças do detergente tentam permanecer em contato com o solvente polar, enquanto as caudas tentam evitar esse contato. Assim, procurando agradar estes dois aspectos, em solução aquosa, micelas devem tentar assumir a forma esférica (quando não houver impedimento estérico) e em uma monocamada ar/água, as cabeças devem ficar na interface (procurando moléculas de água), enquanto as caudas tentam fugir da superfície (procurando assumir uma conformação que seja normal à superfície).

Para micelas, a quantificação destes aspectos começou com Mukerjee que demonstrou como obter a transição entre micelas esféricas (ou elipsoidais)

e esferocilíndricas, usando expressões empíricas para a energia livre de micelização (*Mukerjee, 1977*). Em seguida, foi Tanford que demonstrou que o *efeito hidrofóbico* é o responsável pelo crescimento dos agregados, enquanto as cabeças do detergente agem tentando impedir esse processo (*Tanford, 1980*). Seu trabalho tem influenciado vários formalismos extra-termodinâmicos (também chamados de termo-moleculares) para agregados anfifílicos (*Nagarajan & Ruckenstein, 1991; Puvvada & Blankschtein, 1990*). Da sugestão de Tartar e Tanford de como as formas e tamanhos dos agregados poderiam estar conectados, Israelachvili e colaboradores (*Israelachvili et. al., 1977*) mostraram como o tipo de agregado formado e seu tamanho dependem do comprimento e volume da cauda do detergente, tanto quanto da área superficial média ocupada pela cabeça. Nagarajan e Ruckenstein usaram várias receitas termo-moleculares para estimar a concentração micelar crítica (CMC), o número médio de agregação, a concentração onde transição entre micelas esféricas e não-esféricas ocorre, o poder solubilizante dos agregados, entre outras propriedades, para detergentes iônicos, zwitteriônicos e não-iônicos (*Nagarajan & Ruckenstein, 1991*). Nesses formalismos, a energia livre de micelização é aditiva e composta basicamente dos seguintes termos: a-) termo hidrofóbico das caudas; b-) termo de empacotamento das caudas; c-) termo que leva em conta a interação interfacial água-cauda; d-) termo de impedimento estérico das cabeças (já que estas têm um tamanho finito), e-) termos de repulsão específicos das cabeças (no caso, termos eletrostáticos para agregados iônicos e zwitteriônicos). Com exceção do termo a-), todos os outros termos tentam impedir a formação do agregado.

Estes formalismos tratam a solução micelar como se fosse uma solução ideal. Existe grande interesse em entender como as interações inter-agregados afetam as propriedades da solução e como podem influenciar as interações intra-agregados. Nesse caso, formalismos baseados em teoria de líquidos têm sido usados, mas poucos pesquisadores têm tentado tratar agregação e interação no mesmo nível. Para detergentes não-iônicos, Puvvada e Blankschtein desenvolveram uma expressão para a energia livre da solução que

leva em conta o efeito da concentração de detergente e puderam estimar a concentração crítica para separação de fase e compressibilidade osmótica (*Puvvada & Blankschtein, 1990*). Gelbart e colaboradores desenvolveram uma nova expansão na densidade (chamada por eles de expansão y) e puderam fazer correções além do nível do segundo coeficiente virial nas propriedades da solução micelar (*Gelbart et al., 1984*). Eles encontraram que interações repulsivas entre os agregados fazem com que as moléculas de detergente reunam-se em um número menor de agregados maiores no intuito de minimizar a energia livre da solução.

Soluções de micelas iônicas também têm sido estudadas via teoria de líquidos. Nesses casos, detalhes estruturais das micelas são perdidos (exemplo: uma micela iônica é geralmente uma esfera carregada uniformemente). Modelos em cela (*Guldbrand et al., 1984*), modelos de um componente efetivo (micelas interagindo com potencial médio) (*Woodward & Jonsson, 1988*) e modelos baseados em equações integrais para as funções de correlação (*Linse, 1990*; *Rescic et al., 1990*; *Belloni, 1988*) tentam calcular a distribuição de contra-íons em torno das micelas (no caso, micelas iônicas) e quanto destes íons condensam na camada de Stern, bem como a força média entre os agregados. Para agregados carregados, pode ser demonstrado que assintoticamente as correlações entre as espécies seguem uma expressão tipo Debye-Hueckel com parâmetros efetivos de carga e constante de blindagem (*Attard, 1996*).

Para monocamadas (principalmente as compostas de detergente não-iônico), os tratamentos enfocaram nas curvas de pressão superficial/área, tentando explicar as fases encontradas durante a compressão do filme (*Albrecht et al., 1981*; *Bell et al., 1981*). Pesquisadores sugerem que durante a compressão do filme, as moléculas de detergente podem estar em fases tipo gás, líquido e sólido, em analogia com um fluido *bulk*. Daí, as primeiras tentativas em modelar as fases de um monocamada foram usar equações bidimensionais baseadas em suas primas tridimensionais: tipo Van der Waals, expansão virial, teoria de solução regular, etc (*Bell et al., 1981*).

Além das fases análogas, monocamadas têm duas fases tipo líquido, que costumam ser chamadas de líquido-condensada (LC) e líquido-expandida (LE) (*Mohwald, 1990*). Teoricamente, essa transição pode ser explicada se a monocamada tem pelo menos dois parâmetros de ordem (sendo que um dos parâmetros deve ser a área efetiva por molécula). O outro parâmetro que gera a transição costuma estar relacionado com as configurações da cauda do detergente (*Shin et al., 1990; Bell et al., 1981*).

Experimentalmente, linhas não horizontais são obtidas nas regiões das transições de fase, sugerindo que essas transições são de segunda ordem ou de ordem maior (*Chi et al., 1993; Sankaram et al., 1992; Mohwald, 1990*). Sendo isso fato, alguns pesquisadores derivaram novas equações de estado para monocamadas basendo-se em uma antiga idéia de Langmuir: de que pequenas micelas superficiais existem em uma monocamada. As novas equações geram linhas não horizontais em concordância qualitativa ou semiquantitativa com os experimentos (*Ruckenstein & Li, 1998; Fainerman et al., 1996; Israelachvili, 1994*). A existência dessas micelas de superfície também parece estar comprovada (*Chi et al., 1993; Mohwald, 1990*).

Atualmente, investigações sobre a natureza microscópica de micelas diretas (*Bocker et al., 1994; Shelley et al., 1990*), reversas (*Tobias & Klein, 1996*) e monocamadas (*Bocker et al., 1992*) podem ser feitas por simulações computacionais usando modelos civilizados de agregados (tanto o solvente como o detergente são tratados com grande detalhe molecular).

Assim, uma monocamada de cloreto de n-hexadeciltrimetilamônio foi simulada em interface ar/água (*Bocker et al., 1992*). Íons cloreto foram descritos por um potencial tipo Lennard-Jones mais termo iônico, com um potencial de Morse adicional para as interações de ponte de hidrogênio. Água foi modelada com o potencial TIP4P (*Jorgensen et al., 1983*). As unidades CH₂ e CH₃ do detergente são descritas por esferas de Lennard-Jones mais termo Coulômbico. O potencial intramolecular do detergente consistiu de termos para deformações (harmônicas) de ligação e ângulo, torsões e termos diedrais. As conclusões dos autores foram: i-) a interface é rugosa a nível molecular, com uma rugosidade

média de 4.7 Angstroms (estimativa baseada no grupo amônio); ii-) cada grupo cabeça tem 18 moléculas de água fortemente ligadas; iii-) o grau de neutralização da superfície é de 70% (um outro modelo onde a interface é feita planar resultou um grau de neutralização de 38% (*Nicklas et al., 1991*)); iv-) as funções de distribuição indicaram uma tendência de formação de partes hemisféricas de micelas na interface; v-) uma relação de 81% trans-gauche para as caudas foi encontrada.

Micelas iônicas de dodecilsulfato de sódio (*Shelley et al., 1990*) e cloreto de n-hexadeciltrimetilamônio (*Bocker et al., 1994*) foram simuladas em caixas cúbicas com, na média, 2000 moléculas de água. Os níveis de detalhe são equivalentes ao descrito para a simulação de monocamada (potenciais de Lennard-Jones, cargas por átomo, termos diedrais, torsionais, potenciais harmônicos para ligação e ângulo, etc). Podemos resumir as conclusões a seguir: i-) as superfícies são pouco rugosas e as micelas são praticamente esféricas; ii-) a região das caudas mostra uma estrutura tipo alceno líquido; iii-) um grau de neutralização de 45% foi encontrado para a micela aniônica e de 27% para a micela catiônica; iv-) uma relação de 70% trans-gauche foi encontrada. É importante ter em mente que essas simulações foram feitas com um número pequeno de moléculas e em curtas escalas de tempo, ainda bem longe do tempo médio de troca de moléculas de detergente entre o agregado e a solução ou interface (*Aniansson et al., 1976*). Daí, novas simulações com tempos mais longos e com um número muito maior de moléculas devem surgir em alguns anos.

1. Efeito de sal na concentração micelar crítica e número médio de agregação de micelas zwitteriônicas

1.1 Introdução

Micelas zwitteriônicas são eletricamente neutras. As moléculas de anfifílicas que as compõem têm grande momento de dipolo na cabeça polar (figura 2) e têm a capacidade de ligar e trocar íons (*Chevalier et al., 1996; Baptista et al., 1992; Baptista & Politi, 1991; Brochsztain et al., 1990; Bunton et al., 1989*). Foi demonstrado também que ânions ligam mais fortemente do que cátions e esta ligação pode ser quantificada via lei de ação das massas (*Kamenka et al., 1995; Baptista & Politi, 1991*).

Micelas zwitteriônicas interagem com termo eletrostático na presença de sal (*Chevalier et al., 1996; Baptista et al., 1992*). Também afetam a condutividade de íons na solução e experimentos de salto de pH induzidos por laser com sondas fotoácidas (*Baptista et al., 1992; Baptista & Politi, 1991*). Para tentar explicar tais efeitos, um modelo simples para a micela zwitteriônica foi proposto (*Baptista et al., 1992*). Resumidamente, considera a micela como um capacitor esférico permeável a íons, sendo que estes poderiam ocupar o volume disponível na região dos dipolos (figura 3). Esse modelo trata a ligação de íons com a micela zwitteriônica como um processo de absorção. Suas previsões teóricas concordam quali ou semiquantitativamente com os experimentos.

Uma pequena alteração na CMC e no número de agregação deve ser esperada, já que a presença de íons deve alterar a interação eletrostática entre as cabeças do detergente. Na literatura, existem evidências dessa possibilidade (*Essadam et al., 1988; Herman, 1966*).

Figura 2. Estruturas planares de anfifílicos zwitteriônicos.

Figura 3. Modelo do capacitor esférico permeável para micela zwitteriônica. O agregado pode ser subdividido em três partes: a-) interior da micela ($r < R_A$), b-) região dos dipolos ($R_A < r < R_B$), c-) região externa ($r > R_B$) (de *Baptista et al.*, 1992).

Estimativas de CMC e número médio de agregação usando parâmetros moleculares têm sido feitas, via formalismo termo-molecular, para agregados iônicos, zwitteriônicos e não-iônicos (*Nagarajan & Ruckenstein, 1991; Puvvada & Blankschtein, 1990; Nagarajan & Ruckenstein, 1979*). Entretanto, a influência de eletrólitos na CMC e número médio de agregação tem sido calculada somente para agregados iônicos (*Nagarajan & Ruckenstein, 1991; Nagarajan & Ruckenstein, 1979*).

Nos formalismos termo-moleculares para agregados zwitteriônicos, a interação entre os dipolos é calculada do trabalho elétrico de carregar um capacitor esférico ou cilíndrico (*Nagarajan & Ruckenstein, 1991; Nagarajan & Ruckenstein, 1979*). Assumindo agora que o agregado pode ser tratado como um capacitor permeável a íons, só precisamos conhecer como o potencial médio varia na região dipolar para calcular a nova contribuição elétrica. Daí, é direto estender o formalismo termo-molecular para incluir estimativas do efeito de sal na CMC e número médio de agregação.

1.2 Teoria

1.2.1 Formalismo termo-molecular para estimativa de CMC e número médio de agregação

A pedra fundamental do formalismo termo-molecular é a energia livre de micelização ($\Delta\bar{\mu}_g^o$), dada por:

$$(1) \quad \Delta\bar{\mu}_g^o = \bar{\mu}_g^o - \mu_1^o = \frac{\mu_g^o}{g} - \mu_1^o$$

onde: $\bar{\mu}_g^o$ = potencial químico de estado padrão de uma molécula anfifílica em um agregado de “g” moléculas diluído no solvente puro; μ_1^o = potencial químico de estado padrão de uma molécula anfifílica no solvente puro.

O que a energia livre de micelização representa é o interesse que a molécula de detergente tem em ser ou não transferida para um agregado caracterizado por uma determinada forma e tamanho. Inspirados nos trabalhos pioneiros de Mukerjee (*Mukerjee, 1977*) e Tanford (*Tanford, 1980*), expressões para os diversos termos que podem compor a energia livre de micelização foram obtidas. No presente estudo, as expressões de Nagarajan e Ruckenstein foram usadas (*Nagarajan & Ruckenstein, 1991; Nagarajan & Ruckenstein, 1979*):

$$(2) \quad \Delta\bar{\mu}_g^o = \Delta\bar{\mu}_{g,tr}^o + \Delta\bar{\mu}_{g,def}^o + \Delta\bar{\mu}_{g,int}^o + \Delta\bar{\mu}_{g,st}^o + \Delta\bar{\mu}_{g,dip}^o$$

onde: $\Delta\bar{\mu}_{g,tr}^o$ = termo de energia livre de transferência água->óleo da cauda do detergente; $\Delta\bar{\mu}_{g,def}^o$ = termo de energia livre de deformação da cauda do detergente; $\Delta\bar{\mu}_{g,int}^o$ = termo de energia livre interfacial agregado-água; $\Delta\bar{\mu}_{g,st}^o$ =

termo de energia livre da interação estérica das cabeças; $\Delta\bar{\mu}_{g,dip}^0$ = termo de energia livre da interação entre os dipolos das cabeças (já especializando para agregados zwitteriônicos).

Para os agregados esferocilíndricos (compostos de um corpo cilíndrico e calotas esféricas), a energia livre de micelização é calculada via uma interpolação linear entre as suas porções geométricas (*Tanford, 1980; Missel et al., 1980*):

$$(3) \quad g\Delta\bar{\mu}_g^0 = g_s\Delta\bar{\mu}_g^0(\text{esfera}) + (g - g_s)\Delta\bar{\mu}_g^0(\text{cilindro})$$

onde: g_s = número máximo de agregação permitido para uma micela esférica = $4\pi l_s^3/3v_s$; l_s = comprimento de uma cauda alifática totalmente estendida = $1.50 \times 10^{-8} + 1.269 \times 10^{-8} n_c$ (cm); v_s = volume de uma cauda alifática = $27.4 \times 10^{-24} + 26.9 \times 10^{-24} n_c$ (cm³); n_c = número de carbonos presentes na cauda alifática.

Deve-se notar que a equação 3 supõe que o potencial químico por molécula de detergente depende apenas da área média ocupada por ele na superfície do agregado (*Tanford, 1980*).

A contribuição de transferência água->óleo da cauda (alifática) do detergente é estimada considerando o interior do agregado em um estado tipo hidrocarboneto líquido. Daí, combinando os dados de solubilidade para hidrocarbonetos gasosos (do metano ao octano) em água com os de pressão de vapor de hidrocarbonetos em estado líquido e assumindo que a contribuição é aditiva (isto é, pode ser decomposta em contribuições dos grupos metil e metileno), as seguintes expressões são obtidas (em função da temperatura):

$$(4) \quad \beta\Delta\bar{\mu}_{g,tr}^0(\text{metileno}) = 5.85 \ln T + 896 / T - 36.15 - 0.0056T$$

$$(5) \quad \beta \Delta \bar{\mu}_{g,tr}^0(\text{metil}) = 3.38 \ln T + 4064 / T - 44.13 + 0.02595T$$

e:

$$(6) \quad \Delta \bar{\mu}_{g,tr}^0 = \Delta \bar{\mu}_{g,tr}^0(\text{metil}) + (n_c - 1) \Delta \bar{\mu}_{g,tr}^0(\text{metileno})$$

onde: $\beta = 1/k_B T$; k_B = constante de Boltzmann; T = temperatura absoluta.

Como as caudas no interior do agregado não estão verdadeiramente em estado líquido, correções que levem em conta as conformações assumidas foram propostas (*Nagarajan & Ruckenstein, 1991; Ben-Schaul & Gelbart, 1985; Gruen, 1985; Dill et al., 1984; Nagarajan & Ruckenstein, 1979*). Estes estudos indicam que a energia livre de empacotamento das caudas tem que depender do tamanho e forma do agregado. Baseados no trabalho de Semenov (*Semenov, 1985*), Nagarajan e Ruckenstein desenvolveram simples expressões analíticas para a deformação de caudas alifáticas em agregados esféricos, cilíndricos e lamelares. O tratamento assume uma representação em rede para modelar as conformações da cauda no interior do agregado. Para tanto, requiere a especificação do tamanho do segmento molecular (L) que pode ser colocado na rede. Como sugerido por Dill e Flory (*Dill & Flory, 1980*), o volume do segmento (L^3) equivale ao volume de 3.6 grupos CH_2 . Desde que o volume do grupo terminal CH_3 é aproximadamente duas vezes maior do que o do grupo CH_2 , uma cauda que contém $(n_c - 1)$ grupos CH_2 é transformada em $N = [(n_c - 1) + 2]$ segmentos. As cadeias deformam-se presas ao vínculo de uma densidade de segmento uniforme no interior dos agregados. A energia livre conformacional por molécula anfifílica é então calculada da integral da energia de deformações locais assumidas pelas caudas sobre o volume do agregado. A energia livre de deformação local isotrópica é dada pela equação 7 (*Flory, 1962*):

$$(7) \quad \beta dF = \frac{3}{2} \frac{(dr)^2 dr_n G(r_n)}{(dn)L^2} = \frac{3}{2} \frac{E(r, r_n) G(r_n)}{L^2} dr dr_n$$

onde: r = distância do n -ésimo segmento da interface água-agregado; r_n = distância do segmento que contém o grupo CH_3 ; $E(r, r_n) = dr/dn$ = extensão local da cadeia em r ; $G(r_n)dr_n$ = número de segmentos com grupos CH_3 localizados entre r_n e r_n+dr_n ; $L = 4.6 \times 10^{-8}$ cm.

Então, a energia livre de deformação do *core* do agregado pode ser escrita como:

$$(8) \quad \beta F = \frac{3}{2L^2} \int_0^{R_i} \int_0^{r_n} dr_n dr E(r, r_n) G(r_n)$$

satisfazendo os vínculos:

$$(9) \quad \int_0^{r_n} dr 1/E(r, r_n) = N \quad \text{e} \quad \int_r^{R_i} dr_n L^3 [G(r_n) / E(r, r_n)] = 4\pi(R_s - r)^2, 2\pi(R_c - r), 2$$

onde: R_i = raio do *core* hidrofóbico do agregado na forma geométrica “i” ($i = s$ (esfera), c (cilindro) ou l (lamela)).

Minimizando a equação 8 sujeita aos vínculos da equação 9, Semenov obteve:

$$(10) \quad E(r, r_n) = \pi (r_n^2 - r^2)^{1/2} / 2N$$

e:

$$(11) \quad G(r) \text{ (esfera)} = \left(\frac{8\pi R^2}{NL^3} \right) u \left[\tanh^{-1}(1-u)^{1/2} - (1-u^2)^{1/2} \right]$$

$$(12) \quad G(r) \text{ (cilindro)} = \left(\frac{2\pi R}{NL^3} \right) u \left[\tanh^{-1}(1-u^2)^{1/2} \right]$$

$$(13) \quad G(r) \text{ (lamela)} = \left(\frac{2}{NL^3} \right) \frac{u}{(1-u^2)^{1/2}}$$

onde: $u = r/R_i$.

Introduzindo as expressões 10, 11, 12 e 13 na equação 8, Nagarajan e Ruckenstein obtiveram (*Nagarajan & Ruckenstein, 1991*):

$$(14) \quad \beta \Delta \bar{\mu}_{g,def}^0 \text{ (esfera)} = \frac{3\pi^2}{80} \frac{R_s^2}{NL^2}$$

$$(15) \quad \beta \Delta \bar{\mu}_{g,def}^0 \text{ (cilindro)} = \frac{5\pi^2}{80} \frac{R_c^2}{NL^2}$$

$$(16) \quad \beta \Delta \bar{\mu}_{g,def}^0 \text{ (lamela)} = \frac{10\pi^2}{80} \frac{R_l^2}{NL^2}$$

A próxima contribuição está relacionada com a interação interfacial entre o solvente e o interior do agregado. É dada pela expressão abaixo:

$$(17) \quad \Delta \bar{\mu}_{g,int}^0 = \sigma_{ag}(a - a_0) = \sigma_{ag} \left(\frac{4\pi R_s^2}{g} - a_0 \right)$$

onde: σ_{ag} = tensão interfacial água-agregado (região das caudas), a = área da superfície do agregado ocupada por uma molécula de detergente; a_0 = área por molécula anfifílica que impossibilita a cauda de ver o solvente (relacionada com o tamanho do grupo cabeça).

Em princípio, a tensão interfacial água-agregado depende da curvatura do agregado e a estimativa dessa correção pode ser conseguida pela equação de Tolman (*Puvvada & Blankschtein, 1990; Tolman, 1949*):

$$(18) \quad \sigma_{ag} = \sigma_0 [1 - (S - 1) \delta_T / R_{Sh}]$$

onde: S = fator de forma do agregado (3 para esfera, 2 para cilindro e 1 para bicamadas); R_{Sh} = raio do agregado de forma S ; δ_T = distância de Tolman; σ_0 = tensão interfacial água-alceno alifático com n_c carbonos.

A equação 18 é só o primeiro termo de uma expansão de Taylor em potências de δ_T / R_{Sh} . Puvvada e Blankschtein preferiram adotar um *scaling* entre δ_T e n_c ao invés de colocar mais termos na equação de Tolman. O *scaling* proposto foi:

$$(19) \quad \delta_T(n_c) = \delta_T(11) I_s(n_c) / I_s(11)$$

onde: $\delta_T(11) = 2.25 \times 10^{-8}$ (cm).

Com relação à a_0 , é geralmente considerada como igual a L^2 ($L = 4.6 \times 10^{-8}$ cm), mas nos casos onde a área média ocupada pela cabeça (a_p), responsável pela contribuição de impedimento estérico, é menor do que L^2 , escolhemos a_0 igual à a_p .

A contribuição devida ao impedimento estérico de grupos compactos é estimada da interação entre discos rígidos em uma interface planar via equação de Frumkin-Volmer (*Ruckenstein & Li, 1995*):

$$(20) \quad \beta \Delta \bar{\mu}_{g,st}^o = -\ln \left(1 - \frac{a_p}{a} \right) = -\ln \left(1 - \frac{a_p g}{4\pi R_s^2} \right)$$

O valor de a_p está condicionado ao volume (v_p) e comprimento da cabeça (l_p) via relação geométrica: $v_p = a_p l_p$. Daí, a_p sofre alteração na medida em que l_p for dependente da conformação adotada pelo grupo cabeça (no caso de grupos não compactos).

O último termo da energia livre de micelização pode ser repulsivo ou atrativo em função da orientação assumida pelos dipolos (*Phillips et al., 1971*). Como agregados zwitteriônicos, na sua grande maioria, possuem valores intermediários de CMC e número médio de agregação com relação aos encontrados em agregados iônicos e não iônicos, é esperado que na média essa contribuição seja de natureza repulsiva. Nagarajan e Ruckenstein estimam tal contribuição usando um modelo de capacitor para a distribuição de dipolos na interface (*Nagarajan & Ruckenstein, 1979*):

$$(21) \quad \Delta \bar{\mu}_{g,dip}^o (\text{esfera}) = \frac{g |e|^2 d}{2\epsilon R_s (R_s + d)}$$

$$(22) \quad \Delta \bar{\mu}_{g,dip}^o (\text{cilindro}) = \frac{(g - g_s) |e|^2 \ln[(l_s + d)/l_s]}{\epsilon L_c}$$

onde: ϵ = constante dielétrica do solvente; $|e|$ = carga elementar do próton; d = distância entre as cascas do capacitor (projeção radial da distância entre as cargas do grupo cabeça); L_c = comprimento do cilindro.

Nos cálculos, pequenas micelas são consideradas como esferas. O raio das esferas (R_s) é calculado supondo que o volume do agregado é “ g ” vezes o volume da cauda do detergente (v_s). Acima de um certo número de agregação (g_s), micelas não podem ser mais esféricas e tornam-se elipsoidais ou

esferocilíndricas. Agregados elipsoidais podem ser computados como pseudo-esferas (*Nagarajan & Ruckenstein, 1979*).

A porção cilíndrica dos agregados é caracterizada por um comprimento (L_c) e um raio (R_c). O raio pode ser otimizado (*Nagarajan & Ruckenstein, 1991*) ou considerado igual ao valor de l_s (*Nagarajan & Ruckenstein, 1979*). O comprimento do cilindro é calculado via:

$$(23) \quad L_c = \frac{\left(gv_s - \frac{4\pi l_s^3}{3} \right)}{\pi R_c^2}$$

1.2.2 Expressões para o cálculo da concentração micelar crítica e número médio de agregação

No equilíbrio termodinâmico, a energia livre de Gibbs de uma solução (ideal) de agregados anfífilos é um mínimo quando:

$$(24) \quad \mu_g = g\mu_1 \quad \therefore \quad \mu_n = \mu_n^0 + k_B T \ln X_n$$

$$X_g = X_1^g \exp\left[-\beta(\mu_g^0 - g\mu_1^0)\right] = X_1^g \exp\left[-\beta g \Delta\bar{\mu}_g^0\right]$$

onde: X_n = fração molar em solução do agregado com “n” monômeros.

Para micelas esféricas e elipsoidais, $\langle g \rangle$ pode ser estimado do máximo da equação 24 em função de g (a distribuição de monômeros é centrada em $\bar{g}$):

$$(25) \quad \frac{\partial X_g}{\partial g} = 0 \quad \text{em } \bar{g}$$

daí:

$$(26) \quad \ln X_g = g \ln X_1 - \beta g \Delta\bar{\mu}_g^0$$

$$\frac{\partial \ln X_g}{\partial g} = \frac{1}{X_g} \frac{\partial X_g}{\partial g} = \ln X_1 - \beta \Delta\bar{\mu}_g^0 - \beta g \frac{\partial \Delta\bar{\mu}_g^0}{\partial g} = 0$$

Agora, assumindo que a CMC para micelas esféricas e elipsoidais pode ser definida como (Nagarajan & Ruckenstein, 1991; Hartley, 1936):

$$(27) \quad X_{cmc} = X_1 = \bar{g} X_{\bar{g}} = \bar{g} X_1^{\bar{g}} \exp\left(-\beta \bar{g} \Delta\bar{\mu}_{\bar{g}}^0\right)$$

temos :

$$X_{cmc} = \left[\bar{g} \exp\left(-\beta \bar{g} \Delta\bar{\mu}_{\bar{g}}^0\right) \right]^{\left(\frac{1}{1-\bar{g}}\right)}$$

Para o cálculo de $\bar{g}$, X_{cmc} deve ser substituído na equação 26:

$$(28) \quad 0 = \frac{k_B T}{(\bar{g} - 1)} \left(\ln \bar{g} - \beta \bar{g} \Delta \bar{\mu}_g^o \right) + \Delta \bar{\mu}_g^o + \bar{g} \frac{\partial \Delta \bar{\mu}_g^o}{\partial \bar{g}}$$

$$0 = k_B T \ln \bar{g} - \Delta \bar{\mu}_g^o + \bar{g}(\bar{g} - 1) \frac{\partial \Delta \bar{\mu}_g^o}{\partial \bar{g}}$$

Esta é uma equação transcendental em $\bar{g}$ e tem que ser resolvida numericamente (*Kopchenova & Maron, 1987*).

Para micelas esferocilíndricas, as definições mais gerais de CMC e $\langle g \rangle$ são (*Nagarajan & Ruckenstein, 1991*):

$$(29) \quad X_{cmc} = X_1 = \sum_{n=2}^{+\infty} n X_n \quad \text{e} \quad \langle g \rangle = \frac{\sum_{n=2}^{+\infty} n X_n}{\sum_{n=2}^{+\infty} X_n}$$

Portanto, para estes agregados, é necessário o conhecimento da distribuição de monômeros para o cálculo da CMC e $\langle g \rangle$. O cálculo pode ser feito determinando X_1 da equação 24 e do vínculo: $X_s = X_1 + \sum n X_n$, onde X_s é a fração molar de detergente na solução. Novamente, uma equação transcendental e algum método numérico precisa ser usado para a sua solução.

1.2.3 Distribuição de íons e potencial médio (na aproximação de Debye-Hueckel) calculados para o modelo do capacitor permeável

Considere um capacitor esférico com a casca externa permeável aos íons (*Baptista et al., 1992*). Este capacitor é dividido em três regiões definidas pelos raios da casca interna (R_{in}) e casca externa (R_{ex}): a-) $r < R_{in}$; b-) $R_{in} < r < R_{ex}$; c-) $r > R_{ex}$.

O potencial médio ($\bar{\phi}$) é descrito pela equação de Poisson na forma diferencial e com simetria radial (*Arfken, 1985; Reitz et al., 1980*):

$$(30) \quad \frac{1}{r} \frac{\partial^2 [r\bar{\phi}(r)]}{\partial r^2} = - \frac{4\pi}{\varepsilon} q(r)$$

onde: ε = constante dielétrica; $q(r)$ = densidade de carga.

O capacitor esférico pode ser pensado como um campo externo que redistribui os íons inicialmente em estado homogêneo para o seu estado final de não homogeneidade. O objeto matemático que descreve a relação entre os estados não homogêneo e homogêneo é uma função de distribuição (*Hansen & McDonald, 1976*). No caso de simetria radial, a densidade de carga está relacionada com a função de distribuição radial (*Attard, 1996; Hansen & McDonal, 1976*):

$$(31) \quad q(r) = \sum_{i=1}^n \rho_i q_i g_{ci}(r)$$

onde: ρ_i = densidade numérica da espécie iônica “i”; q_i = carga da espécie “i”; $g_{ci}(r)$ = função de distribuição radial entre o capacitor e a espécie “i”.

A função de distribuição radial entre quaisquer duas partículas de espécies genéricas “i” e “j” está relacionada com o potencial de força média (W_{ij}) via expressão:

$$(32) \quad g_{ij}(r) = \exp[-\beta W_{ij}(r)] = \exp[-\beta u_{ij}(r)] \exp[-\beta w_{ij}(r)]$$

O potencial de força média entre quaisquer duas partículas de um sistema de N partículas é a média configuracional ponderada (média em ensemble) das forças resultantes das N-2 partículas sobre as duas partículas escolhidas (w_{ij}) mais um termo de interação direta (u_{ij}). É o termo w_{ij} que contabiliza os efeitos de muitos corpos sobre a interação direta entre as partículas (*Hansen & McDonald, 1976; Hill, 1956*).

No modelo tratado por Baptista e colaboradores (*Baptista et al., 1992*), o potencial de força média entre capacitor-íon é aproximado pelo potencial médio:

$$(33) \quad g_{ci}(r) = \exp[-\beta W_{ci}(r)] \approx \exp[-\beta q_i \bar{\phi}(r)]$$

Substituindo as equações 33 e 31 na equação de Poisson (equação 30), a equação de Poisson-Boltzmann é obtida. Se o termo exponencial em g_{ci} é expandido em séries de $\bar{\phi}$ e a expansão truncada no termo linear (*Hill, 1956*):

$$(34) \quad \frac{1}{r} \frac{\partial^2 [r \bar{\phi}(r)]}{\partial r^2} = \kappa^2 \bar{\phi}(r)$$

onde: $\kappa^2 = 4\pi\beta(\sum \rho_i q_i^2)/\epsilon$

A equação 34 é chamada de aproximação de Debye-Hueckel e é rigorosamente válida para $\beta\bar{\phi}(r) \ll 1$. Na aproximação de Debye-Hueckel, é possível encontrar uma solução analítica para o potencial médio. Para tanto, é

preciso especificar quais são os valores do potencial médio nas fronteiras das três regiões:

$$(35) \quad -\frac{\partial \bar{\phi}_2(r)}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow R_{in}^+} + \frac{\partial \bar{\phi}_1(r)}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow R_{in}^-} = \frac{Q}{\epsilon R_{in}^2}$$

$$(36) \quad -\frac{\partial \bar{\phi}_3(r)}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow R_{ex}^+} + \frac{\partial \bar{\phi}_2(r)}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow R_{ex}^-} = \frac{-Q}{\epsilon R_{ex}^2}$$

$$(37) \quad \lim_{r \rightarrow 0^+} \bar{\phi}_1(r) = \text{finito} \quad \text{e} \quad \lim_{r \rightarrow +\infty} \bar{\phi}_3(r) = 0$$

$$(38) \quad \lim_{r \rightarrow R_{in}^+} \bar{\phi}_2(r) = \lim_{r \rightarrow R_{in}^-} \bar{\phi}_1(r) \quad \text{e} \quad \lim_{r \rightarrow R_{ex}^-} \bar{\phi}_2(r) = \lim_{r \rightarrow R_{ex}^+} \bar{\phi}_3(r)$$

onde: $\bar{\phi}_1$, $\bar{\phi}_2$, $\bar{\phi}_3$ denotam os potenciais médios nas regiões $r < R_{in}$, $R_{in} < r < R_{ex}$ e $r > R_{ex}$, respectivamente; Q = carga da casca interna do capacitor.

A solução geral da equação 34 é:

$$(39) \quad \bar{\phi}_i(r) = A_i \frac{\exp(\kappa r)}{r} + B_i \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad (i = 1, 2, 3)$$

Usando as condições de contorno dadas nas equações 35, 36, 37 e 38, os coeficientes de $\bar{\phi}_i(r)$ são obtidos (*Baptista et al., 1992*). Para a extensão e aplicação do formalismo termo-molecular em micelas zwitteriônicas esféricas, só os coeficientes A_2 e B_2 são necessários:

$$(40) \quad A_2 = \frac{-Q \exp(-\kappa R_{ex})}{2\varepsilon \kappa R_{ex}} \quad e$$

$$B_2 = \frac{Q \exp(\kappa R_{in})}{\varepsilon (1 + \kappa R_{in})} + \frac{Q \exp[\kappa(2R_{in} - R_{ex})]}{2\varepsilon \kappa R_{ex}} \frac{(1 - \kappa R_{in})}{(1 + \kappa R_{in})}$$

O potencial médio entre as cascas (com coeficientes dados pela equação 40) na ausência de eletrólito é reduzido à expressão abaixo:

$$(41) \quad \lim_{\kappa \rightarrow 0} \bar{\phi}_2(r; \kappa) = \frac{Q}{\varepsilon r} + \frac{Q}{2\varepsilon R_{ex} r} \left[\lim_{\kappa \rightarrow 0} \left(\frac{e^{-\kappa r} - e^{\kappa r}}{r} \right) \right] = \frac{Q}{\varepsilon} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R_{ex}} \right)$$

Esta é a conhecida expressão para o potencial entre as cascas esféricas de um capacitor comum.

No caso de micelas zwitteriônicas esferocilíndricas, o componente cilíndrico também é modelado como um capacitor, e portanto, a solução da aproximação de Debye-Hueckel nesta simetria tem que ser obtida.

Em simetria e coordenadas cilíndricas, a aproximação de Debye-Hueckel tem a forma:

$$(42) \quad \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \bar{\phi}(r)}{\partial r} \right) = \kappa^2 \bar{\phi}(r)$$

onde a coordenada “r” agora denota a distância perpendicular ao eixo do cilindro.

Fazendo a mudança de variáveis: $y = \kappa r$, um novo operador diferencial é obtido:

$$(43) \quad \frac{\partial}{\partial r} \equiv \frac{\partial y}{\partial r} \frac{\partial}{\partial y} = \kappa \frac{\partial}{\partial y} \quad e \quad \frac{\partial^2}{\partial r^2} \equiv \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial}{\partial r} \right) = \kappa^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2}$$

Usando as expressões de 43 na aproximação de Debye-Hueckel (equação 42):

$$(44) \quad \frac{\partial^2 \bar{\phi}(y)}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial \bar{\phi}(y)}{\partial y} - \bar{\phi}(y) = 0$$

Esta equação diferencial ordinária de segunda ordem tem como solução geral as funções de Bessel modificadas de 1ª e 2ª espécies de ordem zero (*Hochstadt, 1986; Arfken, 1985*):

$$(45) \quad \bar{\phi}_i(\kappa r) = A_i I_0(\kappa r) + B_i K_0(\kappa r)$$

com:

$$(46) \quad I_\nu(y) = \sum_{s=0}^{+\infty} \frac{1}{s!(s+\nu)!} \left(\frac{y}{2}\right)^{2s+\nu} \quad (\text{em termos de série infinita})$$

$$I_{-\nu}(y) = \sum_{s=0}^{+\infty} \frac{1}{s!(s-\nu)!} \left(\frac{y}{2}\right)^{2s-\nu}$$

e:

$$(47) \quad K_\nu(y) = \frac{\pi}{2} \frac{I_{-\nu}(y) - I_\nu(y)}{\sin(\nu\pi)}$$

Com condições de contorno semelhantes às do capacitor esférico permeável e usando as identidades e relações de recorrência das funções modificadas de Bessel (*Hochstadt, 1986; Arfken, 1985*):

$$(48) \quad I_\nu(y) = I_{-\nu}(y) \quad \text{e} \quad K_\nu(y) = K_{-\nu}(y) \quad (\text{para } \nu \text{ inteiro})$$

$$(49) \quad I_{\nu-1}(y) + I_{\nu+1}(y) = 2 \frac{\partial I_\nu(y)}{\partial y} \quad \text{e} \quad K_{\nu-1}(y) + K_{\nu+1}(y) = -2 \frac{\partial K_\nu(y)}{\partial y}$$

$$(50) \quad I_v(y) \frac{\partial K_v(y)}{\partial y} - \frac{\partial I_v(y)}{\partial y} K_v(y) = \frac{-1}{y}$$

Os coeficientes A_2 e B_2 são obtidos:

$$(51) \quad A_2 = \frac{-2Q}{\varepsilon L_c} K_0(\kappa R_{ex}) \quad e$$

$$B_2 = \frac{2Q}{\varepsilon L_c} I_0(\kappa R_{in}) + \frac{2Q}{\varepsilon L_c} \frac{I_1(\kappa R_{in})}{K_1(\kappa R_{in})} [K_0(\kappa R_{ex}) - K_0(\kappa R_{in})]$$

Como para o capacitor esférico, quando a concentração de sal torna-se igual a zero, o potencial médio entre as cascas do capacitor cilíndrico tem que ser dado por $2Q \ln(R_{ex}/r)/\varepsilon L_c$ (capacitor cilíndrico comum). Isso é demonstrado fazendo o limite:

$$(52) \quad \lim_{\kappa \rightarrow 0} \bar{\phi}_2(r; \kappa) = \frac{2Q}{\varepsilon L_c} \ln\left(\frac{R_{ex}}{r}\right) - \frac{Q}{\varepsilon L_c} \ln\left(\frac{R_{in}}{R_{ex}}\right) R_{in}^2 \lim_{\kappa \rightarrow 0} \kappa^2 \ln(\kappa r)$$

Para tanto, as expansões para K_0 , K_1 , I_0 e I_1 têm que ser substituídas nas equações 45 e 51 (*Hochstadt, 1986; Arfken, 1985*):

$$(53) \quad K_0(y) = -\ln y - \gamma + \ln 2 \quad e \quad I_0(y) = 1$$

$$K_1(y) = y^{-1} \quad I_1(y) = y/2$$

onde: γ = constante de Euler-Mascheroni = $\lim_{s \rightarrow +\infty} \left(\sum_{m=1}^s m - \ln s \right) \cong 0.57721566$.

1.2.4 Termo de interação entre dipolos no modelo do capacitor permeável

Como foi citado em 1.2.1, a contribuição dipolar para agregados zwitteriônicos pode ser estimada do trabalho elétrico necessário para carregar um capacitor (*Nagarajan & Ruckenstein, 1991; Jonsson & Wennerstrom, 1981; Reitz et al., 1980*):

$$(54) \quad W_{el} = \int_0^Q dQ' \bar{\phi}(Q'; R_{in})$$

Se o potencial médio para o capacitor esférico permeável calculado da aproximação de Debye-Hueckel é inserido na equação 54:

$$(55) \quad W_{el} = \frac{-Q^2 e^{\kappa(R_{in} - R_{ex})}}{4\epsilon \kappa R_{ex} R_{in}} + \frac{Q^2}{2\epsilon R_{in} (1 + \kappa R_{in})} + \frac{Q^2 e^{\kappa(R_{in} - R_{ex})}}{4\epsilon \kappa R_{ex} R_{in}} \frac{(1 - \kappa R_{in})}{(1 + \kappa R_{ex})}$$

$\Delta\mu_{g,dip}^0$ é simplesmente W_{el} por número de agregação (W_{el}/g). Daí:

$$(56) \quad \Delta\mu_{g,dip}^0(\text{esfera}) = \frac{-g|e|^2 e^{-\kappa d}}{4\epsilon \kappa R_s (R_s + d)} + \frac{g|e|^2}{2\epsilon R_s (1 + \kappa R_s)} + \frac{g|e|^2 e^{-\kappa d}}{4\epsilon \kappa R_s (R_s + d)} \frac{(1 - \kappa R_s)}{(1 + \kappa R_s)}$$

onde: $Q = g|e|$; $R_{in} = R_s$; $R_{ex} = R_s + d$.

Simplificando a equação 56:

$$(57) \quad \Delta\mu_{g,dip}^0(\text{esfera}) = \frac{g|e|^2}{2\epsilon} \frac{d}{R_s (R_s + d)} \frac{1}{(1 + \kappa R_s)}$$

A equação 57 é a contribuição dipolar generalizada para incluir a blindagem do eletrólito. A diferença entre as equações 57 e 21 é o termo com κ . Se κ tende a zero, a equação 57 tende a equação 21. Se κ tende a infinito (para concentrações elevadas de eletrólito), a equação 51 tende a zero e a interação dipolar entre as cabeças do detergente é totalmente blindada.

De modo semelhante, para o termo cilíndrico:

$$(58) \Delta \bar{\mu}_{g,dip}^{-o}(\text{cilindro}) = \frac{(g - g_s)|e|^2}{\varepsilon L_c} \left\{ \frac{K_0[\kappa(l_s + d)] - K_0(\kappa l_s)}{K_1(\kappa l_s)} \right\} \left[\frac{1}{\kappa l_s} - 2I_0(\kappa l_s)K_1(\kappa l_s) \right]$$

onde: $Q = (g - g_s)|e|$ = carga na porção cilíndrica da micela; $R_{in} = l_s$; $R_{ex} = l_s + d$.

A equação 58 tem comportamento análogo ao da equação 57 com κ . Se κ tende a zero, a equação 58 tende a equação 22. Se κ tende a infinito, a equação 58 tende a zero.

1.3 Resultados e Discussão

Os detergentes zwitteriônicos escolhidos para comparação com a teoria foram apresentados na figura 2 (pág. 25). A CMC e o $\langle g \rangle$ do DDPS (dodecil-dimetilamônio-propano-sulfonato) foram medidos a 30 °C (*Herman, 1966*). Para o OXC18, somente a CMC a 25 °C foi obtida (*Essadam et al., 1988*). Os dados experimentais estão sumarizados nas tabelas 3 e 4.

O limite superior para o número de agregação na forma esférica (g_s) para o DDPS e OXC18 é de 55 e 117, respectivamente. Daí, para o DDPS, a micela é esférica na ausência de sal e torna-se elipsoidal com a adição de eletrólito. Para o OXC18, comparação entre os valores teóricos e o valor limite sugere que o agregado mantém a forma esférica com a adição de sal. Portanto, apenas as expressões para agregados esféricos e elipsoidais foram usadas na comparação entre teoria e experimento.

Para aplicação do formalismo termo-molecular, os parâmetros da cabeça e cauda precisam ser estimados. Alguns desses parâmetros foram retirados de Nagarajan e Ruckenstein (*Nagarajan & Ruckenstein, 1991; Nagarajan & Ruckenstein, 1979*):

- > $a_0 = 21 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ($a_0 < a_p$ para o DDPS e OXC18);
- > δ = menor distância entre a superfície hidrofóbica e a locação de uma das cargas do grupo zwitteriônico = $1.5 \times 10^{-8} \text{ cm}$ (este parâmetro deve ser adicionado aos raios das cascas interna e externa dos capacitores no termo $\Delta \bar{\mu}_{g,dip}^0$);
- > $\sigma_{ag} \cong \sigma_0 \cong 50 \text{ erg/cm}^2$;
- > $\varepsilon \cong 80$.

Os valores dos volumes das cabeças (v_p) para o DDPS e OXC18 foram primeiramente calculados usando volumes de McGowan (*Abraham & McGowan, 1987*), baseados em contribuições aditivas de átomos e ligações químicas, e por último, extraídos de AMSOL 4.0 (*Cramer et al., 1985*), software de cálculo

quântico semi-empírico que leva em conta solvatação, usando um modelo de *continuum*. Uma das vantagens do uso de AMSOL reside no fato de que o volume é dependente da conformação da cabeça, já que o método de cálculo é baseado em união e intersecção de esferas de Van der Waals (*Connolly, 1985*). Outra vantagem é que possibilita a estimativa da distância entre as cascas do capacitor (d) e da distância entre os pólos do *zwitterion* (em primeira análise, essas distâncias podem ser tomadas como idênticas).

Os parâmetros usados para os grupos cabeça estão sumarizados na tabela 1, com os valores calculados de AMSOL 4.0.

Tabela 1. Constantes moleculares dos grupos cabeça usadas nos agregados do DDPS e OXC18 (v_p = volume da cabeça do anfifílico; a_p = área média ocupada pela cabeça do anfifílico; a_0 = área por molécula anfifílica que impossibilita a cauda de ver o solvente; d = distância entre as superfícies de carga; δ = menor distância entre a superfície hidrofóbica e a locação de uma das cargas do grupo zwitteriônico).

grupo cabeça	v_p (cm^3 / mol)	a_p ($\text{\AA}^2$)	a_0 ($\text{\AA}^2$)	D ($\text{\AA}$)	δ ($\text{\AA}$)
DDPS	170.00	47.05	21	6.00	1.5
OXC18	191.01	82.60	21	3.84	1.5

Em seguida, na tabela 2 estão exemplificadas as contribuições de cada termo para a energia livre de micelização (equação 2). Como dito anteriormente, apenas o termo de transferência é negativo (contribui para a agregação)

enquanto todos os outros termos tentam inviabilizar o processo de micelização (termos positivos).

Tabela 2. Contribuições individuais à energia livre de micelização do DDPS e OXC18 em função do número de agregação (g) e concentração molar de sal (C_{sal}).

Detergente	C_{sal} (mol/l)	g	$\Delta\bar{\mu}_{g,\text{tr}}^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta\bar{\mu}_{g,\text{def}}^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta\bar{\mu}_{g,\text{int}}^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta\bar{\mu}_{g,\text{st}}^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta\bar{\mu}_{g,\text{dip}}^{\circ}$ (kJ/mol)
DDPS	0	41	-49.1	2.7	14.8	2.8	5.8
	0.15	53	-49.1	3.2	13.0	3.3	2.0
	1.0	56	-49.1	3.4	12.7	3.4	0.96
OXC18	0	35	-71.2	2.2	22.4	5.1	3.1
	0.002	35	-71.2	2.2	22.4	5.1	1.7
	0.1	36	-71.2	2.2	22.1	5.3	1.1
	1.0	37	-71.2	2.2	21.9	5.5	0.46

No caso de esferas e glóbulos, o número médio de agregação é calculado do máximo da curva de distribuição via equação 28. Nesse caso,

ainda se faz necessário o conhecimento de $\frac{\partial \Delta\bar{\mu}_g^{\circ}}{\partial g}$. A derivada pode ser

calculada analiticamente termo a termo:

$$(59) \quad \frac{\partial \Delta\bar{\mu}_{g,\text{tr}}^{\circ}}{\partial g} = 0 \quad (60) \quad \frac{\partial \Delta\bar{\mu}_{g,\text{def}}^{\circ}}{\partial g} = \frac{3\pi^2 k_B T}{40 N L^2} R_s \frac{\partial R_s}{\partial g}$$

$$(61) \quad \frac{\partial \Delta \bar{\mu}_{g,int}^0}{\partial g} = \frac{8\pi\sigma_{ag}}{g} R_s \frac{\partial R_s}{\partial g} - \frac{4\pi\sigma_{ag}}{g^2} R_s^2$$

$$(62) \quad \frac{\partial \Delta \bar{\mu}_{g,st}^0}{\partial g} = \frac{-k_B T 4\pi R_s^2}{(4\pi R_s^2 - a_p g)} \left[\frac{\left(8\pi R_s \frac{\partial R_s}{\partial g} - a_p \right) 4\pi R_s^2 - 8\pi R_s (4\pi R_s^2 - a_p g) \frac{\partial R_s}{\partial g}}{(4\pi R_s^2)^2} \right]$$

$$= \frac{-k_B T}{(4\pi R_s^2 - a_p g)} \left[8\pi R_s \frac{\partial R_s}{\partial g} - a_p - \frac{2}{R_s} (4\pi R_s^2 - a_p g) \frac{\partial R_s}{\partial g} \right] = \frac{-k_B T a_p}{(4\pi R_s^2 - a_p g)} \left(\frac{2g}{R_s} \frac{\partial R_s}{\partial g} - 1 \right)$$

$$(63) \quad \frac{\partial \Delta \bar{\mu}_{g,dip}^0}{\partial g} = \frac{|e|^2}{2\epsilon} \frac{d}{R_s(R_s + d)} \frac{1}{(1 + \kappa R_s)} - \frac{g|e|^2}{2\epsilon} \frac{d}{[R_s(R_s + d)]^2} \frac{(2R_s + d)}{(1 + \kappa R_s)}$$

$$- \frac{g|e|^2}{2\epsilon} \frac{d}{R_s(R_s + d)} \frac{\kappa}{(1 + \kappa R_s)^2} \frac{\partial R_s}{\partial g}$$

$$\text{com: } \frac{\partial R_s}{\partial g} = \left(\frac{3v_s}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{g^{-2/3}}{3}$$

Estas expressões e as demais que compõem a equação transcendental para $\bar{g}$ (equação 28) foram transcritas e resolvidas em uma calculadora programável HP-28S. Com o valor para $\bar{g}$, a CMC pode facilmente ser obtida da equação 27.

Os valores teóricos da CMC e $\langle g \rangle$ em função de sal para o DDPS e OXC18 estão nas tabelas 3 e 4. A modelagem mostra que tanto o $\langle g \rangle$ para o DDPS quanto a CMC para o OXC18 estão em concordância semi-quantitativa com os dados experimentais. A mesma coisa não pode ser dita para a

comparação entre a CMC teórica e experimental do DDPS: foi encontrada apenas concordância qualitativa.

Tabela 3. Influência da concentração de sal na CMC do DDPS e OXC18.

Detergente	C_{sal} (mol/l)	CMC_{exp} (mol/l) $\times 10^{-3}$	CMC_{teor} (mol/l) $\times 10^{-3}$
DDPS	0	3.6	3.9
	0.15	3.0	0.61
	1.0	2.1	0.41
OXC18	0	0.0061	0.0061
	0.02	0.0060	0.0033
	0.1	0.0034	0.0025
	1.0	0.0017	0.0019

Tabela 4. Influência da concentração de sal no número médio de agregação (na CMC) do DDPS e OXC18.

detergente	C_{sal} (mol / l)	$\langle g \rangle_{\text{exp}}$	$\langle g \rangle_{\text{teor}}$
DDPS	0	55	39
	0.15	60	58
	1.0	61	62
OXC18	0	-	35
	0.02	-	36
	0.1	-	36
	1.0	-	37

Na verdade, as previsões teóricas não podem ser quantitativas, já que tanto o formalismo termo-molecular quanto o modelo do capacitor permeável servem apenas para análise semi-quantitativa ou qualitativa.

A primeira crítica com relação ao uso do formalismo como um todo (termo-molecular com modelo de capacitor permeável) está na aceitação de uma energia livre de micelização aditiva com várias receitas diferentes para os termos componentes. Daí, o formalismo termo-molecular é geralmente encarado como semi-empírico ou extra-termodinâmico.

Foram Puvvada e Blankschtein (*Puvvada & Blankschtein, 1990*) que indicaram que o problema com o modelo termo-molecular de micelização não está nem na sua aditividade e nem nas inúmeras receitas possíveis, mas na identificação dos termos componentes com um caminho termodinâmico de construção do agregado. Assim, as contribuições ao processo de micelização são condicionalmente ligadas, e agora, formalmente (*Kollman, 1993*):

$$(64) \quad \Delta \bar{\mu}_g^0 = \Delta \bar{\mu}_1^0 + \Delta \bar{\mu}_{2/1}^0 + \Delta \bar{\mu}_{3/2}^0 + \dots$$

onde:

$$\Delta \bar{\mu}_1^0 = \bar{\mu}_1(1) - \bar{\mu}_1(0) = \int_0^1 d\lambda \frac{\partial \bar{\mu}_1(\lambda)}{\partial \lambda} = \rho \sum_j x_j \int d\lambda \int dv \Delta u_{1j}(r) g_{1j}(r; \lambda)$$

e:

$$\Delta \bar{\mu}_{n/n-1}^0 = \bar{\mu}_n(1) - \bar{\mu}_n(0) = \bar{\mu}_n(1) - \bar{\mu}_{n-1}(1)$$

λ é uma variável de carga, isto é, transforma continuamente as interações de $\lambda=0$ até $\lambda=1$. O último termo em $\Delta \bar{\mu}_1^0$ foi exemplificado para interações efetivas de dois corpos (*Hansen & McDonald, 1976*). O termo Δu_{1j} é a diferença entre as interações efetivas molécula de detergente-partícula j nos estados de carga 0 e 1. As partículas de índice “ j ” podem ser moléculas de solvente, íons, etc.

Como indicado na equação 64, o processo de micelização pode ter vários termos e receitas totalmente diferentes. Para exemplificar, suponha que o primeiro estado de referência seja o de uma micela zwitteriônica em diluição infinita, não interagindo nem com o solvente, nem com os possíveis íons em solução e nem intramolecularmente. É uma espécie de micela fantasma. Gradativamente, as interações Lennard-Jones são ligadas entre as moléculas da micela e meio. Quando o processo de carga estiver completo, não haverá solvente e íons na região ocupada pela micela (antes havia, já que a micela era transparente). A diferença de energia livre necessária para executar essa etapa, por número de agregação da micela, é o termo $\Delta\bar{\mu}_1^0$ (equação 64) que está associado ao termo $\Delta\bar{\mu}_{g,int}^0$ dos formalismos termo-moleculares. Se gradativamente as interações intramoleculares são ligadas, o termo $\Delta\bar{\mu}_{2/1}^0$ será obtido e está relacionado com $\Delta\bar{\mu}_{g,def}^0$, $\Delta\bar{\mu}_{g,st}^0$ e $\Delta\bar{\mu}_{g,int}^0$. Ligando as interações eletrostáticas entre micela-solvente e micela-íons, $\Delta\bar{\mu}_{3/2}^0$ é obtido, estando relacionado com $\Delta\bar{\mu}_{g,dip}^0$, $\Delta\bar{\mu}_{g,int}^0$, $\Delta\bar{\mu}_{g,st}^0$ e $\Delta\bar{\mu}_{g,def}^0$. No final, o termo de energia livre de solvatação da molécula de detergente em diluição infinita tem que ser descontado, pois neste caso, o primeiro estado de referência começa com o agregado micelizado. Como este exemplo, outros processos de micelização poderiam ser imaginados com termos diferentes.

Assim sendo, é o uso de termos pseudo-fundamentados, que não estão formalmente associados com um caminho termodinâmico, que faz do modelo termo-molecular um formalismo semi-empírico ou extra-termodinâmico.

Com relação ao modelo do capacitor permeável, suas deficiências estão na aproximação de Debye-Hueckel, mais precisamente na ausência de tamanho dos íons e solvente discreto e não no tratamento das correlações de longo alcance (*Blum et al., 1995; Sheu et al., 1985; Blum & Henderson, 1981; Henderson & Blum, 1978; Stell & Sun, 1975*). Espera-se que o volume de exclusão iônico melhore consideravelmente as previsões para o potencial médio

e distribuição iônica. Além disso, o tratamento com solvente molecular evitaria o uso de constantes dielétricas efetivas.

O presente tratamento não leva em conta as mudanças conformacionais que o grupo cabeça pode assumir com a adição de sal (os v_p e d na tabela 1 foram calculados na ausência de eletrólito, sem estudo detalhado dos possíveis confôrmeros). *Unfolding* de grupos cabeça de lecitina na presença de sal tem sido documentado (*Soderman et al., 1983*). No formalismo, equivale ao aumento de d com o aumento da concentração de eletrólito.

Na equação 2, o efeito de sal foi incluído somente no termo dipolar, já que foi baseado no tratamento unificado do modelo termo-molecular de Nagarajan e Ruckenstein com o modelo do capacitor permeável de Baptista e colaboradores. No modelo termo-molecular de Nagarajan e Ruckenstein (para agregados iônicos), o efeito principal do sal é blindar a interação elétrica entre as cabeças. No modelo de Baptista e colaboradores, a idéia é explicar as propriedades dos agregados zwitteriônicos usando a possibilidade da existência de íons na região dos dipolos. Assim, a influência de sal aparece vinculada principalmente aos dipolos. Contudo, alguns termos da energia livre de micelização podem ter dependência com sal (provavelmente, $\Delta\bar{\mu}_{g,int}^{-o}$ e $\Delta\bar{\mu}_{g,tr}^{-o}$). Da solubilidade de alcanos de baixo peso molecular e medidas de tensão interfacial em solução salina, é esperado que $\Delta\bar{\mu}_{g,int}^{-o}$ fique mais positivo (favorecendo a desagregação) enquanto $\Delta\bar{\mu}_{g,tr}^{-o}$ fique mais negativo (favorecendo a agregação) com a adição de sal. O efeito global pode ser uma maior ou menor dependência da CMC e $\langle g \rangle$ com sal quando comparada com os valores previstos nas tabelas 3 e 4.

1.4 Conclusões

A extensão do formalismo termo-molecular para incluir o efeito de sal na concentração micelar crítica e número médio de agregação de anfifílicos zwitteriônicos deve ser usada na forma de estimativa, pois os formalismos que deram origem a essa extensão são de natureza semi-quantitativa ou qualitativa.

O modelo explica o efeito de sal na concentração micelar crítica e número médio de agregação das micelas zwitteriônicas semelhantemente ao que ocorre com micelas iônicas: a adição de sal blinda as interações elétricas entre as cabeças do detergente, tornando a energia livre de micelização mais negativa e daí, podendo favorecer a diminuição da CMC e o aumento do número de agregação.

2. Sobre uma equação de estado para monocamadas iônicas baseada na expansão y

2.1 Introdução

O estudo de monocamadas carregadas, que podem ser compostas de anfifílicos iônicos ou derivados de lipídios que possuam grupos ácidos ou básicos (de Bronsted-Lowry), permite entender como as forças eletrostáticas em interfaces ordenam e agregam as moléculas anfifílicas e como modificam o diagrama de fase (*Bocker et al., 1992; Andelman et al., 1987; Helm et al., 1986; Trauble et al., 1976*).

O modo mais simples de estudar uma monocamada carregada é via medidas de isotermas de compressão. Durante a compressão de uma monocamada, fases análogas às de um fluido comum são esperadas: tipo gás, líquido e sólido. Monocamadas têm, ainda, uma fase líquida adicional denominada de líquida condensada (*Mohwald, 1990*). Outra característica interessante dessas isotermas é que as transições não parecem ser de 1ª ordem (não há linhas horizontais).

Recentemente, Israelachvili, Ruckenstein e colaboradores derivaram isotermas que produzem linhas não horizontais (*Ruckenstein & Li, 1998; Ruckenstein & Li, 1996; Ruckenstein & Li, 1995; Israelachvili, 1994; Ruckenstein & Bhakta, 1994*). As isotermas foram baseadas nas idéias de Langmuir que propôs a existência de micelas em monocamadas, ou melhor, que com o aumento da densidade superficial, domínios ou *clusters* de moléculas anfifílicas vão sendo formados até ocuparem totalmente a superfície.

Para a derivação de uma equação de estado de superfície, é comum aproximar a interfase (região 3D) por uma interface (região 2D). Dessa forma, algum tipo de potencial efetivo que leva em conta as conformações da cauda do detergente, interações de Van der Waals, etc, deve ser usado na descrição do

sistema. Algumas tentativas nesse sentido foram feitas (*Shin et al., 1990; Cantor & Dill, 1986; Bell et al., 1981*).

No caso de monocamadas carregadas, equações de estado têm sido derivadas, usando-se a teoria de Gouy-Chapman (supondo carga superficial uniformemente distribuída) (*Helm et al., 1986; Trauble et al., 1976*) ou o formalismo dos domínios (*Fainerman et al., 1996; Ruckenstein & Li, 1995*). A equação de estado baseada na teoria de Gouy-Chapman não considera a existência de domínios na superfície e, em princípio, só pode ser usada nas fases líquido-condensada e sólida (quando a aproximação da densidade de carga uniforme é válida). As equações baseadas no formalismo dos domínios de superfície são combinações de isothermas de Frumkin-Volmer ou de Van der Waals com termo de agregação. O maior problema com estas isothermas é que não descrevem corretamente a exclusão de volume nas fases mais densas. Deve-se ressaltar que essas equações de estado são de natureza qualitativa ou semi-quantitativa.

Uma expansão na densidade que corrige essa falha foi desenvolvida por Barboy e Gelbart (*Barboy & Gelbart, 1979*). A nova expansão (chamada de expansão y) foi comparada com resultados de simulação computacional em sistemas 3D (esfera, *dumbbell* homonuclear e heteronuclear, esferocilindro e misturas de partículas rígidas) e mostrou boa concordância. Barboy e Gelbart também sugerem que essa nova expansão deve ser útil em sistemas 2D (em 1D, a expansão é exata).

Neste trabalho, a expansão y foi aplicada no formalismo dos domínios na tentativa de descrever mais precisamente o termo de exclusão. Para tanto, o potencial efetivo de interação entre domínios é necessário. O maior problema do potencial efetivo está no termo de interação eletrostático, mas supondo uma distribuição hemisférica de íons na subfase, uma estimativa (assintótica) desse termo pode ser obtida das expressões de Stillinger e Hurd (*Hurd, 1985; Stillinger, 1961*).

2.2 Teoria

As aproximações gerais para a derivação da equação de estado são:

- a-) a interfase é modelada como uma interface bidimensional;
- b-) o detergente é insolúvel na subfase;
- c-) a pressão superficial é uma função de estado termodinâmico (medida de equilíbrio).

Desta forma, a pressão superficial obtida pode ser pensada como uma pressão osmótica 2D (*Israelachvili, 1994*) e as equações de estado podem ser trabalhadas no nível de descrição de McMillan-Mayer, onde o solvente não entra explicitamente.

2.2.1 Equação de estado baseada na formação de domínios

O formalismo dos domínios é praticamente uma extensão do modelo termo-molecular de micelização (tratado no capítulo 1) para agregados em superfície.

A pressão superficial é obtida da minimização da energia livre de Gibbs da solução interfacial (*Ruckenstein & Li, 1995*):

$$(65) \quad d\Pi = \Gamma d\mu = k_B T \frac{\Gamma}{X} \frac{dX}{d\Gamma} d\Gamma$$

onde: Γ = concentração molar interfacial de moléculas anfifílicas; Π = pressão superficial; X = fração molar total de anfifílico; $\mu = \mu^0 + k_B T \ln X$.

Ainda falta uma relação entre X e Γ para integrar a equação 65. Com os vínculos:

$$(66) \quad X_w + \sum_{i=1}^{i_{\max}} X_i = X_w + \sum_{i=1}^{i_{\max}} K_i X_1^i = 1$$

$$(67) \quad A = X_w a_w + \sum_{i=1}^{i_{\max}} i X_i a_0 = X_w a_w + \sum_{i=1}^{i_{\max}} i K_i X_1^i a_0$$

$$(68) \quad X = \sum_{i=1}^{i_{\max}} i X_i = \sum_{i=1}^{i_{\max}} i K_i X_1^i \quad \text{e} \quad \Gamma = \Gamma_t \sum_{i=1}^{i_{\max}} i K_i X_1^i$$

onde: $i_{\max}$ = maior número de agregação possível para os domínios; X_w e a_w = fração molar e área média ocupada na interface pela molécula de água; X_i = fração molar para o domínio “i” = $K_i X_1^i$; a_0 = área média ocupada por uma molécula anfifílica; $K_i = \exp(-\beta i \Delta \bar{\mu}_i^0)$; $\Delta \bar{\mu}_i^0$ = energia livre padrão de formação de domínios = $\bar{\mu}_i^0/i - \bar{\mu}_1^0$.

Ruckenstein e Li chegaram na seguinte equação de estado para uma monocamada ideal:

$$(69) \quad \Pi = k_B T \int_0^\Gamma d\Gamma \frac{\sum_{i=1}^{i_{\max}} i K_i X_1^i}{\sum_{i=1}^{i_{\max}} (i^2 - i^2 \Gamma a_0 + i \Gamma a_w) K_i X_1^i}$$

Além da equação 69, um modelo termo-molecular para a energia livre padrão de formação de domínios teve que ser desenvolvido. Nesse modelo, a energia livre de formação de domínios é composta de um termo *bulk* ($\Delta \bar{\mu}_B^0$) e

um termo dependente do perímetro do agregado (γ). O termo *bulk* é dividido em contribuições semelhantes à energia livre de micelização para agregados em 3D. Por exemplo, a energia livre padrão para a formação de domínios carregados e o termo *bulk* foram descritos como:

$$(70) \quad i\Delta\bar{\mu}_i^0 = i\Delta\bar{\mu}_B^0 + \gamma\sqrt{i} \quad \therefore \quad \gamma = 2\sqrt{\pi a_0} \sigma_e$$

e:

$$(71) \quad \Delta\bar{\mu}_B^0 = \Delta\bar{\mu}_{g/l}^0 + \Delta\bar{\mu}_{con}^0 + \Delta\bar{\mu}_{int}^0 + \Delta\bar{\mu}_{st}^0 + \Delta\bar{\mu}_{el}^0$$

onde: σ_e = tensão de linha; $\Delta\bar{\mu}_{g/l}^0$ = energia livre padrão de transferência gás-> hidrocarboneto líquido para a cauda alifática; $\Delta\bar{\mu}_{con}^0$ = termo de energia livre padrão para as conformações da cauda na interface ar-água; $\Delta\bar{\mu}_{int}^0$ = termo de energia livre padrão que leva em conta as interações entre as interfaces domínio-ar e domínio-água; $\Delta\bar{\mu}_{st}^0$ = termo de energia livre padrão que trata do impedimento estérico entre as cabeças dos anfifílicos; $\Delta\bar{\mu}_{el}^0$ = termo de energia livre padrão que trata da contribuição eletrostática para uma monocamada iônica.

As expressões para todos os termos podem ser encontradas no artigo de Ruckenstein e Li (*Ruckenstein & Li, 1995*).

2.2.2 Potencial médio assintótico (na aproximação de Debye-Hueckel) para interação de partículas fixadas em uma interface

Considere um plano infinito xy como a interface. Nesse plano é colocada uma carga puntiforme q . Pela carga q , passa o eixo z , normal ao plano xy , com sentido positivo na direção do interior da subfase aquosa. Nessa subfase aquosa, um eletrólito de concentração numérica ρ (íons/cm³) é adicionado (Stillinger, 1961).

Como não é possível a presença de íons fora da subfase:

$$(72) \quad \begin{aligned} \nabla^2 \bar{\phi}_1(x, y, z) &= 0, & \text{em } z < 0 \\ \nabla^2 \bar{\phi}_2(x, y, z) &= \kappa^2 \bar{\phi}_2(x, y, z), & \text{em } z > 0 \end{aligned}$$

A primeira equação é a equação de Laplace para a região 1 (ar) (Arfken, 1985; Reitz et al., 1980). A segunda equação é a aproximação de Debye-Hueckel para a região 2 (água).

O problema tem simetria cilíndrica, mas Stillinger resolveu a equação 72 em coordenadas retangulares. Em primeiro lugar, definiu uma densidade local superficial para a carga, isto é, associou a essa carga uma área quadrada finita qualquer (A). Em seguida, assumiu que o sistema tinha periodicidade no plano xy , isto é, assumiu infinitas réplicas da carga por área.

A densidade superficial de carga é dada por:

$$(73) \quad \sigma(x, y) = \frac{q}{A} \delta(x, y) = \sum_{k_x} \sum_{k_y} \sigma_{x,y} \exp[i(k_x x + k_y y)]$$

onde: $\delta(x, y)$ = função delta de Dirac em 2D; $\sigma_{x,y} = q/A$; $k_i = n\pi/A^{1/2}$ ($n=0, 1, 2, \dots$).

A última igualdade é a representação da função delta de Dirac em série de Fourier complexa para a rede.

Os potenciais médios (equação 72) são escritos na forma periódica:

$$(74) \quad \begin{aligned} \bar{\phi}_1(x, y, z) &= \sum_{k_x} \sum_{k_y} A(k_x, k_y, z) \exp[i(k_x x + k_y y)] \\ \bar{\phi}_2(x, y, z) &= \sum_{k_x} \sum_{k_y} B(k_x, k_y, z) \exp[i(k_x x + k_y y)] \end{aligned}$$

Substituindo as expressões de 74 na equação 72, e usando as condições de contorno:

$$(75) \quad \lim_{z \rightarrow 0^-} \bar{\phi}_1(x, y, z) = \lim_{z \rightarrow 0^+} \bar{\phi}_2(x, y, z)$$

$$(76) \quad -\varepsilon_2 \frac{\partial \bar{\phi}_2(x, y, z)}{\partial z} \Big|_{z \rightarrow 0^+} + \varepsilon_1 \frac{\partial \bar{\phi}_1(x, y, z)}{\partial z} \Big|_{z \rightarrow 0^-} = \frac{-q}{A}$$

onde: ε_2 = constante dielétrica da subfase ($\cong$ constante dielétrica da água = ε); ε_1 = constante dielétrica do ar ($\cong 1$).

Stillinger obteve para $\bar{\phi}_2$:

$$(77) \quad \bar{\phi}_2(x, y, z) = \sum_{k_x} \sum_{k_y} \frac{2\pi}{\varepsilon(k^2 + \kappa^2)^{1/2}} \left[1 + \frac{\varepsilon(k^2 + \kappa^2)^{1/2} - k}{\varepsilon(k^2 + \kappa^2)^{1/2} + k} \right] e^{[i(k_x x + k_y y) - (k^2 + \kappa^2)^{1/2} z]}$$

onde: $k = (k_x^2 + k_y^2)^{1/2}$.

Fazendo o limite:

$$(78) \quad \lim_{A \rightarrow +\infty} \sum_{k_x} \sum_{k_y} = \frac{A}{(2\pi)^2} \iint dk_y dk_x$$

Resulta a expressão final em coordenadas cilíndricas (*Stillinger, 1961*):

$$(79) \quad \bar{\phi}_2(r, z) = \frac{2q}{\epsilon r} \int_0^{+\infty} dx \frac{x J_0(x)}{[x^2 + (\kappa r)^2]^{1/2} + x/\epsilon} \exp\left\{-\left(\frac{z}{r}\right)[x^2 + (\kappa r)^2]^{1/2}\right\}$$

O potencial de força média entre duas partículas carregadas situadas na interface (no limite assintótico) é simplesmente:

$$(80) \quad W_{ij}(r) \approx q_i \bar{\phi}_j(r) = q_j \bar{\phi}_i(r) = \frac{2q_i q_j}{\epsilon r} \int_0^{+\infty} dx \frac{x J_0(x)}{[x^2 + (\kappa r)^2]^{1/2} + x/\epsilon}$$

Hurd expandiu o potencial de força média (equação 80) em potências de ϵ^{-1} e obteve (*Hurd, 1985*):

$$(81) \quad W_{ij}(r) \approx \frac{2q_i q_j}{(\epsilon \kappa)^2} \frac{1}{r^3} + \frac{2q_i q_j}{\epsilon r} \frac{\epsilon^2}{(\epsilon^2 - 1)} \exp(-\kappa r)$$

O que chama a atenção na equação 81 é o termo algébrico. Definindo um momento de dipolo (μ_i) na forma $q_i/(\kappa\sqrt{\epsilon})$, a equação 81 fica:

$$(82) \quad W_{ij}(r) \approx \frac{2}{\epsilon} \frac{\mu_i \mu_j}{r^3} + \frac{2q_i q_j}{\epsilon r} \frac{\epsilon^2}{(\epsilon^2 - 1)} \exp(-\kappa r)$$

A lei dipolar surge devido à distribuição hemisférica de íons na subfase. Com uma distribuição esférica, só o termo de Yukawa (termo exponencial) aparece. Esses dipolos têm um dos pólos na partícula fixada na interface e o outro na distribuição iônica (o dipolo é normal à interface).

Intuitivamente, Pieranski tinha sugerido uma lei dipolar semelhante (difere em um fator de ϵ^{-1}) e Jancovici tinha percebido um efeito similar ao analisar o plasma de Coulomb clássico próximo de uma parede (*Pieranski, 1980; Jancovici, 1982*).

2.2.3 Expansão y_2 para domínios circulares carregados

A heurística da expansão y começa com a observação da equação de estado para esferas duras derivada da equação integral de Percus-Yevick (*Hansen & McDonald, 1976; Percus & Yevick, 1958*) ou da teoria da *scaled particle* (*Pierotti, 1976*):

$$(83) \quad \left(\frac{\eta}{\rho}\right) \beta P = \left(\frac{\eta}{1-\eta}\right) + 3\left(\frac{\eta}{1-\eta}\right)^2 + 3\left(\frac{\eta}{1-\eta}\right)^3$$

onde: $\eta = \pi \rho \sigma^3/6$; σ = diâmetro da partícula; ρ = densidade numérica da partícula.

Este polinômio cúbico em $\eta/(1-\eta)$ concorda muito bem com os resultados de simulação computacional (*Alder & Wainwright, 1960*) e outras equações de estado que combinam expansão virial e extrapolação (*Carnahan & Starling, 1969; Ree & Hoover, 1967*).

Partindo disso, Gelbart e colaboradores (*Gelbart et al., 1984; Barboy & Gelbart, 1979*) desenvolveram uma nova expansão na densidade (uma densidade renormalizada). Esta nova expansão é feita em termos de volume disponível e não em termos de volume total. No seu formalismo, a equação de estado para uma mistura de “m” partículas duras é:

$$(84) \quad \beta P = \sum_{i=1}^m y_i + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m C_{ij} y_i y_j + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m C_{ijk} y_i y_j y_k + \dots$$

onde: $y_i = \rho_i / \left(1 - \sum_{j=1}^m v_j \rho_j\right)$, v_j = volume n-dimensional ocupado pela espécie “j”;

ρ_j = densidade numérica superficial de “j”.

Os coeficientes da expansão y (denotados por $C_{ij}\dots$) estão relacionados com os coeficientes viriais (denotados por $B_{ij}\dots$). Os dois primeiros coeficientes são:

$$(85) \quad C_{ij} = B_{ij} - \frac{1}{2}(v_i + v_j)$$

$$C_{ijk} = B_{ijk} - \frac{2}{3}(C_{ij}v_k + C_{ik}v_j + C_{jk}v_i) - \frac{1}{3}(v_i v_j + v_i v_k + v_j v_k)$$

A expansão y também permite calcular o potencial químico de excesso para uma espécie “i” da mistura:

$$(86) \quad \beta\mu_i = \beta\mu_i^0 + \ln y_i + \beta v_i P + 2 \sum_{k=1}^m C_{ik} y_k + \frac{3}{2} \sum_{k=1}^m \sum_{n=1}^m C_{ikn} y_k y_n + \dots$$

Gelbart e colaboradores sugeriram que uma equação de estado truncada em termos quadráticos de y (chamada de expansão y_2) poderia ser precisa no tratamento da repulsão entre discos duros e que repulsões elétricas blindadas poderiam ser incluídas no formalismo via um raio n -dimensional efetivo (*Onsager, 1949*).

Aqui, uma outra forma de incluir o termo repulsivo eletrostático é assumida. Agora, os coeficientes da expansão y são dados por:

$$(87) \quad C_{ij} = B_{ij} - \frac{1}{2}(v_i^{sr} + v_j^{sr})$$

$$C_{ijk} = B_{ijk} - \frac{2}{3}(C_{ij}v_k^{sr} + C_{ik}v_j^{sr} + C_{jk}v_i^{sr}) - \frac{1}{3}(v_i^{sr}v_j^{sr} + v_i^{sr}v_k^{sr} + v_j^{sr}v_k^{sr})$$

onde o índice “sr” significa que o volume n -dimensional é calculado para o termo repulsivo de curto alcance (*short range*).

Dessa forma, a expansão y pode ser facilmente aplicada ao potencial assintótico de Stillinger-Hurd.

A expansão y_2 para domínios circulares carregados tem a forma:

$$\begin{aligned}
 (88) \quad \beta \Pi_{2D} &\cong \sum_{i=1}^m y_i + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j = \left(\frac{\rho}{1-\eta} \right) + C^* \left(\frac{\rho}{1-\eta} \right)^2 \\
 \beta \mu_i &\cong \beta \mu_i^0 + \ln y_i + \beta a_i^{sr} \Pi_{2D} + 2 \sum_{k=1}^m C_{ik} y_k = \beta \mu_i^0 + \ln y_i + \beta a_i^{sr} \Pi_{2D} + 2C_i^* \left(\frac{\rho}{1-\eta} \right) \\
 C^* &= \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m C_{ij}^* X_i X_j, \quad C_i^* = \sum_{j=1}^m C_{ij}^* X_j, \quad C_{ij}^* = B_{ij}^* - \frac{1}{2} (a_i^{sr} + a_j^{sr}) \\
 B_{ij}^* &= -\frac{1}{2A} \int_0^{+\infty} r_1 dr_1 \int_0^{+\infty} r_2 dr_2 \int_0^{\pi} d\theta_1 \int_0^{\pi} d\theta_2 f_{ij}^*(r) = -\pi \int_0^{+\infty} r dr f_{ij}^*(r) = -\pi \int_0^{R_{ij}} r dr f_{ij}^*(r) \\
 &- \pi \int_{R_{ij}}^{+\infty} r dr f_{ij}^*(r)
 \end{aligned}$$

onde: Π_{2D} = pressão superficial (pressão osmótica 2D); X_i = fração numérica do

domínio “i” $\left(\sum_{i=1}^m X_i = 1 \right)$; a_i^{sr} = área dura do domínio circular “i” (calculada da

interação repulsiva de curto alcance) $= \pi R_i^2 = i a_0$; $f_{ij}^*(r)$ = função de Mayer $= \exp[-\beta u_{ij}^*(r)] - 1$; $u_{ij}^*(r)$ = potencial de interação efetiva entre dois domínios carregados (“*” denota nível de descrição de McMillan-Mayer); $R_{ij} = R_i + R_j$; a_0 = área efetiva ocupada por uma única molécula de anfifílico.

Para o cálculo do segundo coeficiente virial, o potencial assintótico de Stillinger-Hurd é usado em conjunção com um termo repulsivo de curto alcance:

$$(89) \quad u_{ij}^*(r) = \begin{cases} +\infty, & r \leq R_{ij} \\ \frac{2q_i q_j}{(\epsilon \kappa)^2} \frac{1}{r^3} + \frac{2q_i q_j \epsilon}{(\epsilon^2 - 1)} \frac{e^{-\kappa r}}{r}, & r \geq R_{ij} \end{cases}$$

Fazendo a linearização de $f_{ij}^* = \exp(-\beta u_{ij}^*) - 1 \cong -\beta u_{ij}^*$ e aplicando a equação 89 na integral do segundo coeficiente virial:

$$(90) \quad B_{ij}^* = -\pi \int_0^{R_{ij}} r dr f_{ij}^*(r) - \pi \int_{R_{ij}}^{+\infty} r dr f_{ij}^*(r) \cong \frac{\pi R_{ij}^2}{2} + \int_{R_{ij}}^{+\infty} r dr \beta u_{ij}^*(r) = \frac{\pi R_{ij}^2}{2} +$$

$$2\pi\beta q_i q_j \left[\frac{1}{(\epsilon \kappa)^2 R_{ij}} + \frac{\epsilon e^{-\kappa R_{ij}}}{(\epsilon^2 - 1)\kappa} \right]$$

Da densidade total de anfifílico na interface (ρ_s), ainda é possível escrever a seguinte relação para η :

$$(79) \quad \rho_s = \sum_{i=1}^m i \rho_i \quad \Rightarrow \quad \eta = \sum_{i=1}^m a_i \rho_i = a_0 \sum_{i=1}^m i \rho_i = a_0 \rho_s$$

2.2.4 Generalização da expansão y_2 para domínios circulares carregados e polidispersos

Um sistema polidisperso é aquele no qual o tamanho das partículas é caracterizado por uma função densidade de probabilidade. Assim, um sistema polidisperso é obtido do limite de um sistema composto de n -partículas quando $n \gg 1$.

O interessante da termodinâmica de sistemas polidispersos é que depende apenas dos momentos da distribuição que pode ser aproximada de um histograma experimental ou postulada.

Para a generalização da expansão y_2 no caso dos domínios circulares carregados, é assumida a prescrição de Salacuse e Stell (*Salacuse, 1984; Salacuse & Stell, 1982*):

$$(91) \quad X_i \rightarrow f(R) dR \quad \text{ou} \quad \rho_i \rightarrow \rho f(R) dR$$

$$\text{com:} \quad \sum_i X_i \rightarrow \int_0^{+\infty} dR f(R) \quad \text{e} \quad i \rightarrow \frac{\pi R^2}{a_0}$$

As quantidades arbitrárias intensiva m ou extensiva M são generalizadas de funções para funcionais:

$$(92) \quad m(T, P, X_1, \dots, X_n) \rightarrow m[T, P, f(R)] \quad \text{e} \quad M(T, P, N_1, \dots, N_n) \rightarrow M[T, P, Nf(R)]$$

O coeficiente C_i^* da expansão y fica com a seguinte forma:

$$(93) \quad C_i^* = \sum_j C_{ij}^* X_j = \sum_j B_{ij}^* X_j - \frac{1}{2} \sum_j \left(a_i^{sr} + a_j^{sr} \right) X_j = \frac{\pi}{2} \sum_j R_{ij}^2 X_j +$$

$$\frac{2\pi\beta q_i}{(\epsilon\kappa)^2} \sum_j \frac{q_j X_j}{R_{ij}} + \frac{2\pi\beta q_i \epsilon}{(\epsilon^2 - 1)\kappa} \sum_j e^{-\kappa R_{ij}} q_j X_j - \frac{\pi R_i^2}{2} \sum_j X_j - \frac{\pi}{2} \sum_j R_j^2 X_j$$

usando a prescrição de Salacuse-Stell e depois de alguma álgebra elementar :

$$(94) \quad c^*(R) = \pi R m_1 + \frac{2\pi^3 \beta |e|^2 z^2}{(\epsilon \kappa a_0)^2} \left[\int_0^{+\infty} ds \frac{f(s) s^2}{R+s} \right] R^2 + \frac{2\pi^3 \beta \epsilon |e|^2 z^2}{(\epsilon^2 - 1) \kappa a_0^2}$$

$$\left[\int_0^{+\infty} ds f(s) s^2 e^{-\kappa s} \right] e^{-\kappa R} R^2$$

onde: z = valência efetiva da molécula anfifílica; $m_i = \int ds s^i f(s)$ = i-ésimo momento da distribuição.

O coeficiente C^* fica na forma:

$$(95) \quad C^*(R) = \lim_{m \rightarrow +\infty} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m C_{ij}^* X_i X_j \rightarrow \pi m_1^2 + \frac{2\pi^3 \beta z^2 |e|^2}{(\epsilon \kappa a_0)^2} \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} ds dt \frac{f(s) f(t) s^2 t^2}{s+t}$$

$$+ \frac{2\pi^3 \beta \epsilon z^2 |e|^2}{(\epsilon^2 - 1) \kappa a_0^2} \left[\int_0^{+\infty} ds f(s) e^{-\kappa s} s^2 \right]^2$$

Com os coeficientes generalizados, o potencial químico e a pressão são descritos como:

$$(96) \quad \beta\mu(R) = \beta\mu^o + \ln\left[\frac{\rho f(R)}{1 - a_0\rho_s}\right] + \pi\beta R^2 \Pi_{2D}(R) + \frac{2c^*(R)\rho}{1 - a_0\rho_s}$$

$$\beta\Pi_{2D}(R) = \frac{\rho}{1 - a_0\rho_s} + C^*(R)\left(\frac{\rho}{1 - a_0\rho_s}\right)^2$$

Para a aplicação das equações 94, 95 e 96 é necessário o conhecimento da função de distribuição $f(R)$.

Uma das funções de distribuição mais úteis em sistemas coloidais é a função de Schultz:

$$(97) \quad f_\lambda(R) = \frac{1}{\lambda!} \left(\frac{\lambda+1}{\bar{R}}\right)^{\lambda+1} R^\lambda e^{-(\lambda+1)R/\bar{R}}$$

$$\text{com: } m_1 = \bar{R}; \quad m_2 = \left(\frac{\lambda+2}{\lambda+1}\right) \bar{R}^2$$

A função de distribuição de Schultz é controlada pelos seus dois parâmetros λ e m_1 . Para pequenos valores de λ , a função de Schultz privilegia os agregados menores. Para valores de $\lambda \gg 1$, a função de Schultz vai centrando em torno do raio médio, de tal forma que no limite de $\lambda \rightarrow +\infty$, a função de Schultz tende à função delta de Dirac ($\delta(R-m_1)$).

Existem dois problemas para a aplicação da função de Schultz nos domínios circulares: a-) de antemão, é necessário conhecer os valores de λ e m_1 para o detergente estudado em função da densidade superficial; b-) a função de Schultz não proíbe a existência de domínios com área menor do que a_0 .

No momento, apenas o item b tem solução. A solução é simples e consiste em acrescentar uma função de Heaviside (função degrau) a função de Schultz (equação 97):

$$(98) \quad f_\lambda^m(R) = A R^\lambda \theta(R - R_0) e^{-\zeta R}$$

com: $\theta(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ 1, & x > 0 \end{cases}$, $R_0 = (a_0/\pi)^{1/2}$.

O valor de A é obtido da normalização da função de Schultz modificada:

$$(99) \quad \int_0^{+\infty} dR f_{\lambda}^m(R) = 1 \Rightarrow A = \zeta^{\lambda+1} / \Gamma(\lambda + 1, \zeta R_0)$$

onde: $\Gamma(a, x) = \int_x^{+\infty} dt e^{-t} t^{a-1}$ = função gama incompleta (*Arfken, 1985*).

O parâmetro ζ é calculado do vínculo:

$$(100) \quad m_1 = \int_0^{+\infty} dR f_{\lambda}^m(R) R = \bar{R} \Rightarrow \frac{A \Gamma(\lambda + 2, \zeta R_0)}{\zeta^{\lambda+2}} = \bar{R}$$

Substituindo A (equação 99) em $\bar{R}$ (equação 100) e da relação de recorrência para a função gama incompleta: $\Gamma(a+1, x) = a \Gamma(a, x) + x^a e^{-x}$, é possível escrever para ζ :

$$(101) \quad \zeta = \left(\frac{\lambda + 1}{\bar{R}} \right) + \frac{R_0^{\lambda+1} e^{-\zeta R_0} \zeta^{\lambda+1}}{\bar{R} \Gamma(\lambda + 1, \zeta R_0)}$$

A equação 101 é uma equação transcendental em ζ .

Para a equação de estado (equação 96), ainda falta uma relação para ρ e o cálculo de $C^*(R)$. A relação para a densidade superficial é obtida de:

$$(102) \quad m_2 = \lim_{m \rightarrow +\infty} \sum_{i=1}^m R_i^2 X_i = \lim_{m \rightarrow +\infty} a_0 \sum_{i=1}^m i X_i / \pi = a_0 \rho_s / \pi \rho$$

e como: $m_2 = \int_0^{+\infty} dR \, f_\lambda^m(R) = \Gamma(\lambda+3, \zeta R_0) / \zeta^2 \Gamma(\lambda+1, \zeta R_0)$, implica em:

$$(103) \quad \rho = \frac{\rho_s \zeta^2 a_0 \Gamma(\lambda+1, \zeta R_0)}{\pi \Gamma(\lambda+3, \zeta R_0)}$$

Para o cálculo de $C^*(R)$, a função de Schultz modificada tem que ser substituída na equação 95:

$$(104) \quad C^*(R) = \pi \bar{R}^2 + \frac{2\pi^3 \beta z^2 |e|^2}{(\epsilon \kappa a_0)^2} A^2 \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} ds dt \frac{s^{\lambda+2} t^{\lambda+1}}{s+t} e^{-\zeta(s+t)} \theta(s-R_0) \theta(t-R_0) \\ + \frac{2\pi^3 \beta z^2 |e|^2}{(\epsilon \kappa a_0)^2} A^2 \left[\int_0^{+\infty} ds s^{\lambda+2} e^{-(\kappa+\zeta)s} \theta(s-R_0) \right]^2$$

definindo e calculando as integrais:

$$(105) \quad I_1 = A \int_0^{+\infty} ds s^{\lambda+2} e^{-(\kappa+\zeta)s} \theta(s-R_0) = \left(\frac{A}{\kappa+\zeta} \right) \int_{(\kappa+\zeta)R_0}^{+\infty} du \left(\frac{u}{\kappa+\zeta} \right)^{\lambda+2} e^{-u} = \\ \frac{\zeta^{\lambda+1} \Gamma[\lambda+3, (\kappa+\zeta)R_0]}{(\kappa+\zeta)^{\lambda+3} \Gamma(\lambda+1, \zeta R_0)}$$

$$(106) I_2 = A^2 \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} ds dt \frac{s^{\lambda+2} t^{\lambda+2}}{s+t} e^{-\zeta(s+t)} \theta(s-R_0) \theta(t-R_0) = A^2 \lim_{b \rightarrow +\infty} \int_0^b \int_0^b ds dt \frac{s^{\lambda+2} t^{\lambda+2}}{s+t}$$

$$e^{-\zeta(s+t)} \theta(s-R_0) \theta(t-R_0) = 4A^2 \lim_{b \rightarrow +\infty} \int_{R_0}^b \int_{R_0}^b du dv \frac{u^{2\lambda+5} v^{2\lambda+5}}{u^2 + v^2} e^{-\zeta(u^2+v^2)} \therefore \begin{cases} u^2 = s \\ v^2 = t \end{cases}$$

$$I_2 = \frac{4\zeta^{2\lambda+2}}{\Gamma(\lambda+1, \zeta R_0)^2} \int_{\sqrt{R_0}}^{+\infty} \int_0^{\pi/2} dr d\varphi r^{4\lambda+9} (\cos\varphi)^{2\lambda+5} (\sin\varphi)^{2\lambda+5} e^{-\zeta r^2} \therefore \begin{cases} u = r \cos\varphi \\ v = r \sin\varphi \end{cases}$$

$$I_2 = \frac{\zeta^{2\lambda+2}}{\Gamma(\lambda+1, \zeta R_0)^2} \frac{\Gamma(2\lambda+5, \zeta R_0)}{\zeta^{2\lambda+5}} B(\lambda+3, \lambda+3)$$

onde: $B(m+1, n+1) = 2 \int_0^{\pi/2} d\varphi (\cos\varphi)^{2m+1} (\sin\varphi)^{2n+1} =$ função beta (Arfken, 1985).

Com estas expressões, a equação de estado para a função de Schultz modificada tem a forma:

$$(107) \quad \beta \Pi_{2D} = \left[\frac{a_0 \rho s \zeta^2 \Gamma(\lambda+1, \zeta R_0)}{\pi(1-a_0 \rho s) \Gamma(\lambda+3, \zeta R_0)} \right] + C^*(R) \left[\frac{a_0 \rho s \zeta^2 \Gamma(\lambda+1, \zeta R_0)}{\pi(1-a_0 \rho s) \Gamma(\lambda+3, \zeta R_0)} \right]^2$$

e:

$$(108) \quad C^*(R) = \pi \bar{R}^2 + \frac{2\pi^3 \beta z^2 |e|^2 \Gamma(2\lambda+5, \zeta R_0) B(\lambda+3, \lambda+3)}{(\epsilon \kappa a_0)^2 \Gamma(\lambda+1, \zeta R_0)^2 \zeta^3} + \frac{2\pi^3 \beta \epsilon z^2 |e|^2}{(\epsilon^2 - 1) \kappa a_0^2} \frac{\Gamma[\lambda+3, (\kappa + \zeta) R_0]^2}{\zeta^4 (1 + \kappa/\zeta)^{2\lambda+6} \Gamma(\lambda+1, \zeta R_0)^2}$$

2.3 Resultados e Discussão

A pressão superficial experimental é a diferença entre a tensão superficial da interface limpa (sem detergente) e na presença da monocamada. Curvas de compressão para o dioctadecil-dimetil-amônio (DODA) (figura 4) com subfases de cloreto (Cl^-) e acetato (Ac^-) de sódio foram usadas para comparação teórica. Os dois contra-íons mostram afinidades diferentes pela interface e seguem uma série de Hofmeister com Cl^- ligando mais do que Ac^- (Bunton *et al.*, 1991). É sugerido que as afinidades dos contra-íons pela interface geram as diferenças nas curvas de compressão (figura 5) (Souza *et al.*, 1995; Marra, 1986).

As isotermas teóricas foram obtidas para uma temperatura de 25°C, constante dielétrica do solvente igual a 78.5 e com um a_0 de $42 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ para o DODA (Ruckenstein & Li, 1995). No caso do contra-íon acetato, foram utilizadas no estudo isotermas experimentais com 2, 4, 6 e 8mM de sal na subfase. No caso do cloreto, foi usada a isoterma com 1mM de sal na subfase.

O parâmetro fundamental é o grau de dissociação da monocamada. Tomando como base os resultados conseguidos por simulação computacional de uma monocamada de cloreto de n-hexadecil-trimetil-amônio (Böcker *et al.*, 1992), é assumida uma fração limite superior de 0.30 para contra-íons livres.

O próximo passo seria conhecer a distribuição de anfifílicos nos domínios via uma função de distribuição ou resolvendo a equação abaixo (condição de equilíbrio químico entre anfifílico livre e agregado):

$$(109) \quad \mu_n = n\mu_1 \quad \Rightarrow \quad y_n = y_1^n e^{-\beta n \Delta \mu_n^0} e^{n\chi_1 - \chi_n}$$

onde: $\Delta \mu_n^0$ = energia livre padrão de formação de domínios; $\chi_n = \beta a_n \Pi_{2D} + 2C_n^* \rho / (1-\eta)$.

Figura 4. Estrutura planar do DODA.

Figura 5. Curvas de compressão experimentais para o DODA com subfases de Cl^- e Ac^- ($\text{NaCl}=1\text{mM}$, $\text{NaAc}=2\text{mM}$, $t=25^\circ\text{C}$).

Desprezando o termo χ e em baixa densidade superficial (onde $y \cong \rho$), a equação 98 gera uma distribuição ideal de domínios em solução ideal.

É importante notar que a condição de equilíbrio químico (equação 109) precisa ser resolvida em conjunto com a equação 88. Para essa tarefa, um programa em Fortran77 foi construído (apêndice 1) que resolve a equação 109 de forma iterativa até um critério de auto-consistência. O programa aplica a expansão y como em 2.2.3 junto com o formalismo termo-molecular para a energia livre padrão de formação de domínios carregados (*Ruckenstein & Li, 1995*).

Os efeitos do grau de dissociação e da densidade superficial na distribuição de domínios são mostrados nas tabelas 5 e 6. O que pode ser aprendido desses exemplos é que aumentando o grau de dissociação e mantendo constante a densidade superficial ou aumentando a densidade superficial e mantendo constante o grau de dissociação, ocorre um aumento na pressão superficial e um deslocamento de anfifílicos para o agregado maior. O aumento da pressão superficial em função de α é explicado pelo aumento da área excluída pelos domínios (*Onsager, 1949*). A exclusão adicional é de natureza eletrostática.

Tabela 5. Efeito do grau de dissociação (α) na distribuição de domínios. A distribuição é dada em termos de fração molar (X_n) com o índice dando o número de agregação ($\rho_s = 6 \times 10^{13}$ partículas/cm², concentração de sal na subfase = 1mM, número máximo de agregação = 10).

α	Π_{2D} (dina/cm)	X_1	X_8	X_9	X_{10}
5%	0.7	0.130	0.002	0.038	0.830
10%	1.5	0.124	0.002	0.037	0.837
15%	2.7	0.115	0.002	0.036	0.847
20%	4.3	0.104	0.002	0.034	0.860

Tabela 6. Efeito da densidade superficial na distribuição de domínios ($\alpha = 20\%$, concentração de sal na subfase = 1mM, número máximo de agregação = 10).

$\rho_s \times 10^{13}$ (part./cm ²)	Π_{2D} (dina/cm)	X_1	X_8	X_9	X_{10}
6	4.3	0.104	0.002	0.034	0.860
6.5	5.3	0.091	0.002	0.033	0.874
7	6.5	0.080	0.001	0.033	0.886
7.5	7.9	0.070	0.001	0.032	0.897
8	9.5	0.062	0.001	0.031	0.906
8.5	11.3	0.054	0.001	0.030	0.915
9	13.5	0.047	0.001	0.029	0.923
9.5	16.1	0.041	0.001	0.028	0.930
10	19.0	0.035	0.001	0.027	0.937

O deslocamento dos anfifílicos para o agregado maior está relacionado com a minimização da energia livre de interação dos agregados (*Gelbart et al., 1984*). Para um domínio isolado, o crescimento depende do balanço de forças intramoleculares (atração entre as caudas, repulsão entre as cabeças, etc) e da interação com o solvente. A inclusão de uma força interagregado de natureza repulsiva favorece este deslocamento de anfifílicos para o maior domínio.

É interessante observar que os anfifílicos estão praticamente agregados em uma forma monodispersa. Embora o modelo seja muito simples para previsões quantitativas, os resultados são qualitativamente corretos (*Ruckenstein & Li, 1998; Fainerman et al., 1996; Israelachvili, 1994; McConnell, 1991*). Daí, a pressão superficial pode ser estimada do número máximo de agregação (*Ruckenstein & Li, 1998; Israelachvili, 1994*).

Um fenômeno importante, que segue também da minimização da energia livre de interação (*Gelbart et al., 1984*), é o aumento do número de agregação com o aumento da densidade e repulsão entre domínios (*Ruckenstein & Li, 1998; McConnell, 1991*). O programa desenvolvido em Fortran77 não pode ser usado para estudar os parâmetros que efetivamente regulam esse fenômeno devido às inconsistências do formalismo termo-molecular de Ruckenstein e Li

(Ruckenstein & Li, 1995). Nesse formalismo, o número de agregação mais provável de um domínio isolado tende ao infinito (formando uma fase condensada) se nenhum limite superior é imposto.

É possível, ainda, postular uma função de distribuição para os domínios e usar as equações generalizadas para sistemas polidispersos. Assumindo que os domínios seguem a função de Schultz modificada (equação 98) e que o parâmetro λ não varia com a densidade superficial, o tamanho médio dos domínios é obtido igualando a pressão superficial experimental com aquela dada pela equação 107. A aplicação desse procedimento na isoterma de DODA com subfase de NaCl 1mM (figura 5) resultou a tabela 7.

Tabela 7. Aumento do número médio de agregação dos domínios em função da densidade superficial ($\alpha = 20\%$).

$\rho_s \times 10^{14}$ (part/cm ²)	λ	$\bar{R} \times 10^{-7}$ (cm)	$\langle g \rangle$
1.55	100	5.9	260
1.50	100	5.5	226
1.40	100	4.7	165
1.35	100	4.2	132
1.30	100	3.8	108
1.20	100	3.0	67
1.1	100	2.4	43
0.90	80	2.4	43
0.80	5	2.4	43

O efeito do aumento do número de agregação com a densidade superficial é reproduzido qualitativamente. Deve ser notado que nas densidades menores houve alteração do parâmetro λ . Sem essa modificação, não é

possível achar uma solução da equação 107. A mudança para um menor valor de λ sugere que distribuição vai tendendo para os agregados de menor número de agregação. As equações generalizadas podem ser facilmente trabalhadas usando linguagens de última geração como em Mathematica2.2 (Student Version, Wolfram Research) (apêndice 2).

Resumindo, a pressão superficial pode ser pensada como devido à repulsão entre domínios praticamente monodispersos que crescem com o aumento da densidade superficial (*Ruckenstein & Li, 1998; Fainerman et al., 1996; McConnell, 1991; Helm et al., 1986*).

A equação de estado baseada na expansão y descreve com maior precisão o efeito de exclusão de área quando comparada com a expansão virial. Usando apenas o cálculo do segundo coeficiente virial, a equação de estado baseada na expansão y consegue melhor concordância com a pressão experimental do DODA na fase líquido expandido do que a equação de estado baseada na expansão virial. Isto pode ser visto nas figuras 6, 7, 8, 9 e 10.

A priori, seria possível usar a expansão virial para descrever a fase líquido-expandida. Para isso, seria necessário aumentar o grau de dissociação e diminuir o número de agregação além do considerado como aceitável. Na verdade, o melhor significado para aceitável está no uso de um grau de dissociação que não ultrapasse o limite superior encontrado na simulação da monocamada (*Böcker et al., 1992*). Isso porque os números de agregação usados na expansão y (figuras 6, 7, 8, 9 e 10) podem ser considerados pequenos quando comparados com os encontrados (habitualmente) em experimentos de compressão (*Mohwald, 1990; Helm et al., 1986*).

A região mais densa (fase líquido condensado) não é descrita nem pela equação de estado baseada na expansão y , nem pela baseada na expansão virial. O motivo principal é que foi usado um número de agregação constante em

Figura 6. Comparação entre a equação de estado baseada na expansão $y(\lambda)$ e na expansão virial (Υ) ($\alpha = 20\%$, $g = 180$). Curva experimental para DODA com subfase de NaCl 1mM (linha contínua).

Figura 7. Comparação entre a equação de estado baseada na expansão y (λ) e na expansão virial (Υ) ($\alpha = 25\%$, $g = 50$). Curva experimental para DODA com subfase de NaAc 2mM (linha contínua).

Figura 8. Comparação entre a equação de estado baseada na expansão y (λ) e na expansão virial (Υ) ($\alpha = 25\%$, $g = 4$). Curva experimental para DODA com subfase de NaAc 4mM (linha contínua).

Figura 9. Comparação entre a equação de estado baseada na expansão y (λ) e na expansão virial (Υ) ($\alpha = 25\%$, $g = 4$). Curva experimental para DODA com subfase de NaAc 6mM (linha contínua).

Figura 10. Comparação entre a equação de estado baseada na expansão y (λ) e na expansão virial (Υ) ($\alpha = 25\%$, $g = 10$). Curva experimental para DODA com subfase de NaAc 8mM (linha contínua).

todos os cálculos. Também é provável que o potencial assintótico de Stillinger-Hurd exagere na repulsão entre domínios na fase líquido-condensada, já que só é estritamente válido em regiões menos densas.

A flutuação do número de agregação com o aumento da concentração de NaAc na subfase foi necessária para descrever a pressão superficial, pois foi assumido que o grau de dissociação é constante. No caso do acetato, pode haver uma mudança do grau de dissociação com a concentração do sal, devido à chamada interação específica do contra-íon com a interface (*Bunton et al., 1991; Helm et al., 1986; Marra, 1986*), que também reproduza a pressão experimental na fase líquido-expandida. Assim, não é possível dizer se a tendência na mudança do número de agregação com a concentração de NaAc na subfase ocorre na forma apresentada. Nesse nível de tratamento, a única afirmação que pode ser feita com relação à adição de sal na subfase é que resulta em um abaixamento da pressão superficial (para um mesmo número de agregação e grau de dissociação). Este abaixamento é devido a uma maior blindagem da dupla camada hemisférica (representada pelo aumento de κ) na interação repulsiva entre domínios.

Pode-se, ainda, prever a pressão superficial na região mais densa, usando-se um procedimento empírico de interpolação, se o ponto experimental de compressão máxima é conhecido. O procedimento consiste em primeiro encontrar um número de agregação cuja curva teórica esteja sempre abaixo da curva experimental, e tenha uma pressão teórica (calculada no ponto de compressão máxima) igual ao valor experimental. Em seguida, a interpolação abaixo é usada:

$$(110) \quad \Pi_{2D} = f(\rho_s) \Pi_{2D}^< + [1 - f(\rho_s)] \Pi_{2D}^>$$

onde: $\Pi_{2D}^<$ = pressão teórica cujos valores são menores do que os dados experimentais; $\Pi_{2D}^>$ = pressão teórica que na região mais densa superestima a pressão experimental; $f(\rho_s)$ = função da densidade superficial que interpola entre as duas curvas teóricas.

A função $f(\rho_s)$ varia de forma contínua entre 0 e 1. É expressa pela equação:

$$(111) \quad f(\rho_s) = A (\rho_s - \rho_{\text{int}})^B$$

onde: A e B = parâmetros empíricos; ρ_{int} = densidade superficial onde se dá o início da interpolação.

Os parâmetros empíricos são escolhidos de modo que: a-) $f(\rho_s) = 1$ na densidade superficial de compressão máxima; b-) na região de interpolação, a pressão superficial não pode ser meta-estável, isto é, a derivada da pressão com a densidade superficial é sempre positiva.

A aplicação das equações 110 e 111, respeitando os vínculos a e b, resulta as curvas de compressão apresentadas nas figuras 11, 12, 13, 14 e 15. Para melhor apreciação, nas figuras 16, 17, 18, 19 e 20 são plotadas apenas as curvas experimentais com os resultados do procedimento de interpolação. As previsões são regulares e pode ser notado que as curvas teóricas não são diferenciáveis nas densidades superficiais onde tem início a interpolação (um inconveniente da não exigência de suavidade do procedimento na vizinhança deste ponto). Os parâmetros usados na interpolação estão sumarizados na tabela 8.

Uma descrição melhor das curvas de compressão passa por um formalismo termo-molecular mais consistente e um potencial de força média entre domínios que possa ser utilizado em regiões mais densas. É bem provável que as correções no formalismo termo-molecular sejam obtidas primeiro e com muito mais facilidade do que as correções necessárias no potencial de força média.

Figura 11. Interpolação (⊗) entre pontos teóricos obtidos da equação de estado baseada na expansão y com números de agregação de 180 (λ) e 750 (γ), usando um mesmo grau de dissociação ($\alpha = 20\%$). Curva experimental para DODA com subfase de NaCl 1mM (linha contínua).

Figura 12. Interpolação (⊗) entre pontos teóricos obtidos da equação de estado baseada na expansão y com números de agregação de 50 (λ) e 550 (Υ), usando um mesmo grau de dissociação ($\alpha = 25\%$). Curva experimental para DODA com subfase de NaAc 2mM (linha contínua).

Figura 13. Interpolação (⊗) entre pontos teóricos obtidos da equação de estado baseada na expansão y com números de agregação de 4 (λ) e 55 (γ), usando um mesmo grau de dissociação ($\alpha = 25\%$). Curva experimental para DODA com subfase de NaAc 4mM (linha contínua).

Figura 14. Interpolação (⊗) entre pontos teóricos obtidos da equação de estado baseada na expansão y com números de agregação de 4 (λ) e 100 (γ), usando um mesmo grau de dissociação ($\alpha = 25\%$). Curva experimental para DODA com subfase de NaAc 6mM (linha contínua).

Figura 15. Interpolação ($\otimes$) entre pontos teóricos obtidos da equação de estado baseada na expansão y com números de agregação de 10 (λ) e 200 (Υ), usando um mesmo grau de dissociação ($\alpha = 25\%$). Curva experimental para DODA com subfase de NaAc 8mM (linha contínua).

Figura 16. Comparação entre procedimento de interpolação (λ) e curva de compressão experimental para DODA com subfase de NaCl 1 mM (linha contínua).

Figure 17. Comparação entre procedimento de interpolação (λ) e curva de compressão experimental para DODA com subfase de NaAc 2mM (linha contínua).

Figura 18. Comparação entre procedimento de interpolação (λ) e curva de compressão experimental para DODA com subfase de NaAc 4mM (linha contínua).

Figura 19. Comparação entre procedimento de interpolação (λ) e curva de compressão experimental para DODA com subfase de NaAc 6mM (linha contínua).

Figura 20. Comparação entre procedimento de interpolação (λ) e curva de compressão experimental para DODA com subfase de NaAc 8mM (linha contínua).

Tabela 8. Parâmetros utilizados na interpolação.

DODA	A	B	$\rho_{\text{int}} \times 10^{14}$ (part/cm ²)
NaCl 1mM	1.31×10^{-11}	0.8	1.15
NaAc 2mM	5.87×10^{-10}	0.67	1.25
NaAc 4mM	5.73×10^{-12}	0.83	1.2
NaAc 6mM	4.64×10^{-11}	0.75	1.25
NaAc 8mM	3.37×10^{-10}	0.68	1.2

Em princípio, correções na equação de estado podem ser tentadas calculando-se mais termos da expansão y . Isto envolve os coeficientes viriais de terceira ordem, quarta ordem, quinta ordem, etc, dependendo do número de termos que se queira adicionar, com as integrais podendo ser resolvidas pelo método de Katsura (*Katsura*, 1959). O que é importante saber é que a adição de mais termos não garante um cálculo mais preciso da pressão, pois a expansão y é condicionalmente convergente (*Barboy & Gelbart*, 1979).

2.4 Conclusões

A principal conclusão é que a equação de estado baseada na expansão y descreve melhor as isotermas experimentais na fase líquido-expandida do que uma equação de estado baseada na expansão virial. Para tanto, a expansão y precisa somente do segundo coeficiente virial.

Para o cálculo do segundo coeficiente virial e na fase líquido-expandida, o potencial médio de Stillinger-Hurd pode ser usado para estimar a interação entre domínios. O parâmetro mais importante do potencial médio é o grau de dissociação, que também tem grande influência na pressão superficial.

Qualitativamente, a equação de estado baseada na expansão y indica que com o aumento da densidade superficial, domínios maiores (e aproximadamente monodispersos) vão sendo gradativamente formados. A previsão é corroborada por alguns experimentos.

Na fase líquido-condensada, nenhuma das equações de estado funcionou devidamente. É provável que correções principalmente no formalismo termo-molecular e potencial de interação entre domínios melhorem o cálculo da pressão. Um procedimento de interpolação proposto para estimar a pressão na fase líquido-condensada, obteve uma concordância regular com os dados experimentais.

3. Modelo simples para reprotonação de sonda fotoácida em micelas reversas

3.1 Introdução

O processo de transferência de prótons é regulado pelas propriedades físico-químicas do meio. Na água, prótons têm grande mobilidade quando comparados com outros íons. Simulações computacionais de um próton em excesso em água líquida encontraram os complexos H_5O_2^+ e H_9O_4^+ que essencialmente é a espécie H_3O^+ com uma camada de solvatação que flutua entre uma e três moléculas de água (*Sagnella & Tuckerman, 1998; Komatsuzaki & Ohmine, 1996; Agmon, 1995; Tuckerman et al., 1995*). Os resultados sugerem que o mecanismo envolve primeiro quebra de pontes de hidrogênio transformando o complexo H_9O_4^+ em H_5O_2^+ . Em seguida, a espécie H_5O_2^+ realiza a transferência intramolecular do próton. Os resultados desses cálculos são consistentes com evidências experimentais acumuladas durante anos (*Pfeifer & Hertz, 1990; Eingen, 1964; Meiboom, 1961*).

De particular interesse é o estudo da transferência de prótons em sistemas bioquímicos como *pockets* hidrofóbicos de enzimas (*Warshel & Florian, 1998; Aqvist & Warshel, 1993*) e canais iônicos em biomembranas (*Gutman & Nachliel, 1997*). No caso de a transferência de prótons ocorrer na escala de tempo difusional (transferência intermolecular), a velocidade da reação está intimamente relacionada com o campo eletrostático local e o coeficiente de interdifusão das espécies envolvidas.

Como sistemas modelos de microcavidade, o estudo da transferência de prótons em micelas reversas (*Valeur & Bardez, 1989; Politi et al., 1985*) e vesículas (*Kotlyar et al., 1994*) pode ser útil. O estudo da transferência é feito usando sondas fluorescentes que são mais ácidas no estado excitado do que no estado fundamental ($\text{pK}_a^* < \text{pK}_a$). Depois de excitada, a sonda (S) libera o próton

e retorna rapidamente ao seu estado fundamental, seguindo o ciclo abaixo (Förster & Volkers, 1975):

onde: k_{on} , k_{off} , k_{on}^* e k_{off}^* = constantes de velocidade de reprotonação e deprotonação da sonda nos estados fundamental e excitado, respectivamente; τ_0 e τ_0' = tempos de vida no estado excitado das espécies SH^* e S^{-*} , respectivamente; ν = frequência de excitação da espécie SH.

A evolução temporal da reprotonação no estado fundamental é acompanhada por meio de absorção UV-VIS da sonda na sua forma ácida ou básica (Kotlyar *et al.*, 1994; Valeur & Bardez, 1989; Politi *et al.*, 1985). No estado excitado, é usada a espectroscopia de fluorescência no domínio do tempo ou frequência (Kotlyar *et al.*, 1994; Lakowicz *et al.*, 1990; Valeur & Bardez, 1989; Politi *et al.*, 1985).

Tanto em micelas reversas como em vesículas, as constantes de velocidade (pseudo-primeira ordem) de reprotonação e deprotonação no estado fundamental e excitado são mais rápidas do que em meio isotrópico (Kotlyar *et al.*, 1994; Valeur & Bardez, 1989; Politi *et al.*, 1985). Sugere-se que o aumento da velocidade esteja relacionado com: um volume menor de reação, pH local mais ácido do que pH *bulk*, diminuição da constante dielétrica e da atividade da água, partição da sonda entre interface e centro da microcavidade, etc (Valeur & Bardez, 1989; Politi *et al.*, 1985; El Seoud, 1984).

Para quantificar a transferência de prótons em microcavidades, surgiram modelos baseados na solução da equação de Debye-Smoluchowski resolvida

no tempo (*Shimoni et al., 1993; Pines et al., 1988*). Esses modelos tentam simular a curva de decaimento de fluorescência da sonda no estado excitado.

Outra possibilidade é usar a equação de Debye-Smoluchowski em estado estacionário no estudo da reprotonação e deprotonação da sonda em estado fundamental. Para tanto, tem que ser conhecida a força média atuando no próton dentro da microcavidade.

Então, combinando a força média da solução da equação de Poisson-Boltzmann em uma microcavidade com a equação de Debye-Smoluchowski em estado estacionário, foi possível estimar a taxa de encontros entre a sonda e o próton. A taxa de encontros também foi calculada usando-se uma aproximação assintótica que trata a reprotonação como uma dinâmica com potencial efetivo projetada em espaço unidimensional (*Sceats, 1988*).

3.2 Teoria

A seguir, é apresentado um modelo simples para o cálculo da reprotonação de uma sonda prototrópica no estado fundamental em micela reversa.

O modelo assume que:

- > a microemulsão é representada por um ensemble de micelas reversas modeladas como cavidades esféricas;
- > as micelas estão parcialmente ionizadas;
- > a interfase detergente-água é tratada como uma interface uniformemente carregada;
- > a sonda é posicionada concentricamente à micela e é tratada como uma esfera dura carregada uniformemente;
- > todas as espécies iônicas adicionais são consideradas como partículas puntiformes;
- > as propriedades elétricas do solvente são modeladas via uma constante dielétrica efetiva.

3.2.1 Taxa de encontros bimoleculares em espaço confinado

A teoria necessária para calcular a taxa de encontros em fase condensada pode ser encarada como uma aplicação da teoria de estado de transição em espaço multidimensional (*Hanngi et al., 1990*). O espaço de fase do sistema mais meio é projetado no espaço de fase de uma coordenada de reação. A dinâmica da reação agora é descrita por uma equação Mestra ou Langevin generalizada (processo não-Markoviano).

Neste estudo, a dinâmica na coordenada de reação foi aproximada por um processo Markoviano com uma fricção entre reagentes e solvente que permite a eliminação adiabática da velocidade (isto é, na escala de tempo considerada, as velocidades são coordenadas termalizadas gerando uma

distribuição de Maxwell). Este processo é descrito pela equação de Debye-Smoluchowski (*Hanngi et al., 1990; Sceats, 1988; Van Kampen, 1981*):

$$(112) \quad \frac{\partial \rho(x, y, z, t)}{\partial t} = \text{div} \left[D \text{grad } \rho(x, y, z, t) + \beta D \rho(x, y, z, t) \text{grad } W(x, y, z) \right]$$

onde: $\rho(x, y, z, t)$ = função densidade de probabilidade; D = coeficiente de interdifusão; $W(x, y, z)$ = potencial de força média.

Em coordenada e simetria esféricas, a função densidade de probabilidade tem a forma:

$$(113) \quad \frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left[D r^2 \left(\frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} + \beta \rho(r, t) \frac{\partial W(r)}{\partial r} \right) \right] \right\}$$

Seguindo Agmon (*Agmon, 1988*), o fluxo radial é definido como:

$$(114) \quad \frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{\partial j_r(r, t)}{\partial r} \therefore j_r(r, t) = 4\pi D r^2 \left[\frac{\partial \rho(r, t)}{\partial r} + \beta \rho(r, t) \frac{\partial W(r)}{\partial r} \right]$$

Ou melhor:

$$(115) \quad j_r(r, t) = 4\pi D r^2 \left[\frac{\partial \rho(r, t)}{\partial r} + \beta \rho(r, t) \frac{\partial W(r)}{\partial r} \right] = 4\pi D r^2 e^{-\beta W(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left[e^{\beta W(r)} \rho(r, t) \right]$$

Definindo a função de distribuição radial de não-equilíbrio (*Keizer, 1987*): $\rho(r, t) = \rho g(r, t)$, a equação de Debye-Smoluchowski fica:

$$(116) \quad \frac{\partial g(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{\partial j_r(r, t)}{\partial r} \therefore j_r(r, t) = 4\pi D r^2 \left[\frac{\partial g(r, t)}{\partial r} + \beta g(r, t) \frac{\partial W(r)}{\partial r} \right]$$

Assim, a taxa de encontros bimoleculares em regime de estado estacionário (k_{ss}) pode ser estimada via: $j_r^{ss}(R_m) = k_{ss}$, com R_m (raio da sonda) $\leq r \leq R_M$ (raio do *pool* aquoso da micela). Integrando esta relação com as condições de contorno $g^{ss}(R_m)=0$ (contorno absorvente) e $g^{ss}(R_M)=\exp[-\beta W(R_M)]$ (contorno refletor):

$$\begin{aligned}
 4\pi D \int_{R_m}^{R_M} dr \frac{\partial}{\partial r} [e^{\beta W(r)} g^{ss}(r)] &= k_{ss} \int_{R_m}^{R_M} dr \frac{e^{\beta W(r)}}{r^2} \\
 e^{\beta W(R_M)} g^{ss}(R_M) - e^{\beta W(R_m)} g^{ss}(R_m) &= \frac{k_{ss}}{4\pi D} \int_{R_m}^{R_M} dr \frac{e^{\beta W(r)}}{r^2} \\
 (117) \quad k_{ss} &= \frac{4\pi D}{\int_{R_m}^{R_M} dr \frac{e^{\beta W(r)}}{r^2}}
 \end{aligned}$$

A condição de contorno absorvente implica que o próton reage (é retirado instantaneamente do sistema) no momento em que atinge a superfície esférica de raio R_m . A segunda condição implica $j_r^{ss}(R_M)=0$, isto é, o próton não pode deixar o *pool* aquoso da micela reversa.

No caso de $\beta W(r) \ll 1$, $\exp[\beta W(r)] \approx 1$ e portanto:

$$(118) \quad k_{ss} \approx \frac{4\pi D}{\int_{R_m}^{R_M} dr \frac{1}{r^2}} \Rightarrow \frac{4\pi D R_m R_M}{(R_M - R_m)}$$

A integral em k_{ss} também pode ser calculada assintoticamente pelo método de Laplace (*Olver, 1974*). Em primeiro lugar, um novo potencial é definido: $\beta w(r) = \beta W(r) - \ln(r^2)$ (*Sceats, 1988*). Este potencial tem um máximo no

intervalo de integração (cuja coordenada é denotada por R_T) e $\beta w(r) \gg 1$. O novo potencial é substituído por uma série de Taylor em torno de R_T truncada no termo quadrático: $\beta w(r) \cong \beta w(R_T) - [\beta |w''(R_T)|/2!](r-R_T)^2$. Logo:

$$\begin{aligned}
 (119) \quad \int_{R_m}^{R_M} dr \frac{e^{\beta w(r)}}{r^2} &\approx e^{\beta w(R_T)} \int_{R_m}^{R_M} dr e^{-\beta |w''(R_T)| (r-R_T)^2 / 2} = e^{\beta w(R_T)} \sqrt{\frac{2}{\beta |w''(R_T)|}} \\
 &\int_{-\sqrt{\frac{\beta |w''(R_T)|}{2} (R_T - R_M)}}^{\sqrt{\frac{\beta |w''(R_T)|}{2} (R_T - R_M)}} du e^{-u^2} \sim e^{\beta w(R_T)} \sqrt{\frac{2}{\beta |w''(R_T)|}} \int_{-\infty}^{+\infty} du e^{-u^2} = e^{\beta w(R_T)} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta |w''(R_T)|}}
 \end{aligned}$$

onde: $|w''(R_T)|$ = módulo da segunda derivada de $w(x)$ em R_T .

Com o primeiro termo da expansão assintótica para k_{ss} sendo dado por:

$$(120) \quad k_{ss} \sim \sqrt{8\pi\beta |w''(R_T)|} D e^{-\beta w(R_T)}$$

3.2.2 Potencial médio em uma microcavidade via equação de Poisson-Boltzmann (forma integral)

A lei de Coulomb para a microcavidade com a sonda é (*Zhou & Stell, 1989; Reitz et al., 1980*):

$$(121) \quad \varepsilon \phi(r) = \int_{R_m}^{R_M} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} dt d\theta d\varphi t^2 \sin \theta \frac{q(t)}{(r^2 + t^2 - 2rt \cos \theta)^{1/2}} + \frac{q_m}{r} + \frac{q_M}{R_M}$$

onde: $q(t)$ = densidade volumétrica de carga (íons); q_m = carga da sonda; q_M = carga da micela reversa.

Integrando em φ e fazendo a mudança de variáveis: $x = \cos \theta \Rightarrow dx = -\sin \theta d\theta$:

$$\begin{aligned} \varepsilon \phi(r) &= 2\pi \int_{R_m}^{R_M} \int_{-1}^{+1} dt dx \frac{t^2 q(t)}{(r^2 + t^2 - 2rtx)^{1/2}} + \frac{q_m}{r} + \frac{q_M}{R_M} \\ \varepsilon \phi(r) &= \frac{2\pi}{r} \int_{R_m}^r dt t^2 q(t) \int_{-1}^{+1} dx \sum_{i=0}^{+\infty} P_i(x) \left(\frac{t}{r}\right)^i + 2\pi \int_r^{R_M} dt t q(t) \int_{-1}^{+1} dx \sum_{i=0}^{+\infty} P_i(x) \left(\frac{r}{t}\right)^i + \\ &\quad \frac{q_m}{r} + \frac{q_M}{R_M} \\ (122) \quad \varepsilon \phi(r) &= \frac{4\pi}{r} \int_{R_m}^r dt t^2 q(t) + 4\pi \int_r^{R_M} dt t q(t) + \frac{q_m}{r} + \frac{q_M}{R_M} \end{aligned}$$

onde: $P_n(x)$ = polinômios de Legendre = $\frac{1}{2^n n!} \left(\frac{d}{dx}\right)^n (x^2 - 1)^n$ (*Hochstadt, 1986; Arfken, 1985*)

A última linha foi obtida da relação de ortogonalidade entre polinômios de

Legendre: $\int_{-1}^{+1} dx P_n(x) P_m(x) = 2\delta_{nm}/(2n+1)$, onde δ_{nm} é o delta de Kronecker

(1, para $n=m$; 0, para $n \neq m$) (*Hochstadt, 1986; Arfken, 1985*).

Assumindo para $q(r)$ a distribuição de Boltzmann:

$$(123) \quad q(r) = \sum_j \rho_j q_j e^{-\beta q_j \bar{\phi}(r)}, \text{ com: } \bar{\rho}_j V_c = 4\pi \rho_j \int_{R_m}^{R_M} dt t^2 e^{-\beta q_j \bar{\phi}(t)}$$

onde: ρ_i e $\bar{\rho}_i$ = densidade numérica na superfície do *pool* e média da espécie “i”, respectivamente; V_c = volume da microcavidade (volume do *pool* aquoso).

As densidades de íons na superfície do *pool* são escolhidas de forma que a microcavidade seja eletricamente neutra (*Zhou & Stell, 1989; Bratko et al., 1988*):

$$(124) \quad V_c \sum_i \bar{\rho}_i q_i + q_m + q_M = 0$$

O raio do *pool* aquoso é estimado via (*Karpe & Ruckenstein, 1990*):

$$(125) \quad V_c = \frac{4\pi R_M^3}{3} = v_w <g> W_0 \Rightarrow R_M = \frac{3v_w W_0}{a_s}$$

onde: v_w = volume médio ocupado por uma molécula de água *bulk*; W_0 = razão molar água/detergente = $[H_2O]/[detergente]$; a_s = área média ocupada pela cabeça do detergente; $<g>$ = número médio de agregação = $4\pi R_M^2/a_s$.

3.2.3 Estimativa do grau de dissociação da micela reversa

Os contra-íons de uma micela reversa estão subdivididos em fração ligada e fração livre (*Linse, 1989; Wong et al., 1977*). A dissociação da micela reversa pode ser estimada usando-se o seguinte modelo de ação de massas entre o anfifílico (A) e seu contra-íon (designado por N) (*Karpe & Ruckenstein, 1990*):

$$(126) \quad K_N = \frac{[N^+][A^-]}{[NA]} \Rightarrow \alpha = \frac{K_N}{\left[K_N + \rho_N e^{-\beta q_N \bar{\phi}(R_M)} \right]}$$

onde: K_N = constante de equilíbrio de dissociação; α = grau de dissociação.

Com o grau de dissociação, a carga da micela é: $q_M = \alpha \langle g \rangle z |e|$ (z é a valência do grupo cabeça).

A constante de equilíbrio é estimada da concordância entre o valor para o grau de dissociação da micela reversa determinado experimentalmente em algum W_0 com o previsto pelo modelo na mesma situação.

3.3 Resultados e Discussão

A reprotonação do 8-hidroxi-1,3,6-trissulfonato-pireno (piranina, POH, figura 21) em micela reversa de bis-(2-etilhexil)-sulfosuccinato de sódio (AOT, figura 22) foi escolhido como o sistema para modelagem. A sonda tem um $pK_a = 7.2$ e $pK_a^* \cong 0.4-0.5$ em água (Valeur & Bardez, 1989; Politi & Fendler, 1984; Kondo *et al.*, 1982), significando que é um ácido fraco no estado fundamental e um ácido forte no estado excitado.

Depois de excitada por um pulso de laser de curta duração, a cinética de reprotonação do ânion PO^- é acompanhada por espectroscopia de absorção em 455nm (Politi *et al.*, 1985). Com um pK_a de aproximadamente 7 no estado fundamental e $pK_a^* < pH_{\text{local médio}} < pK_a$, é possível tratar a cinética experimental como um processo de pseudo-primeira ordem:

$$(127) \quad \frac{d[POH]}{dt} = - \frac{d[PO^-]}{dt} = k_{\text{obs}} [PO^-]$$

A solução da equação 127 é uma monoexponencial. Assim, o valor de k_{obs} é obtido ajustando-se uma monoexponencial aos dados experimentais. Resultados deste tratamento em três valores selecionados de W_0 podem ser vistos nas figuras 23, 24 e 25. O ajuste foi baseado na procura de um mínimo global para o desvio médio quadrático entre os pontos experimentais e a monoexponencial usando-se rotinas combinadas (Simplex e Levenberg-Marquardt) do programa Microcal Origin 4.00 (Microcal Software).

É importante notar que o transiente de absorbância do ânion PO^- não retorna ao nível pré-pulso. Esse fenômeno tem a ver com a foto-oxidação da piranina e ocorre tanto em micelas e vesículas como em água (Kotlyar *et al.*, 1996). Considerando que a reprotonação está numa escala de tempo muito mais rápida, o ajuste foi realizado usando-se uma monoexponencial mais um *offset*.

Figura 21. Estrutura planar da piranina.

Figura 22. Estrutura planar do AOT.

Figura 23. Dados experimentais (γ) e ajuste (linha contínua) à cinética de reprotonação da piranina em $W_0 = 7.4$ (excitação em 355 nm, monitoramento em 455 nm, $t \sim 25^\circ\text{C}$).

Figura 24. Dados experimentais (γ) e ajuste (linha contínua) à cinética de reprotonação da piranina em $W_0 = 14.8$ (excitação em 355 nm, monitoramento em 455 nm, $t \sim 25$ °C).

Figura 25. Dados experimentais (γ) e ajuste (linha contínua) à cinética de reprotonação da piranina em $W_0 = 29.6$ (excitação em 355 nm, monitoramento em 455 nm, $t \sim 25^\circ\text{C}$).

A escolha da piranina para estudo, além das suas propriedades fotoácidas, está na provável localização do seu ânion (PO^-) no centro do *pool* da micela reversa de AOT (*Valeur & Bardez, 1989; Politi et al., 1985; Kondo et al., 1982*), facilitando em muito a modelagem teórica, já que as equações de Debye-Smoluchowski e de Poisson-Boltzmann apresentadas em 3.2 foram trabalhadas para o caso de simetria radial esférica. O ânion PO^- situado no centro do *pool* aquoso é trocado por uma esfera uniformemente carregada (a carga de $-4|e|$ é espalhada pela superfície da esfera) de raio igual a 6.5×10^{-8} cm (*Pines et al., 1988*). Os parâmetros que definem a carga e o tamanho da microcavidade esférica (*pool* aquoso da micela reversa) são a área média ocupada pela cabeça do AOT, a constante dielétrica do *pool* e a constante de equilíbrio de dissociação. Estes parâmetros, em conjunto com o coeficiente de interdifusão sonda-próton, também afetam a taxa de encontros.

A área média ocupada pela cabeça do AOT foi calculada da expressão de Hilfiker e colaboradores (*Hilfiker et al., 1987*):

$$(128) \quad a_s = 0.596 - 0.468 \exp(-0.401\sqrt{W_0}) \quad (\text{em nm}^2)$$

Nos *pool* aquosos com W_0 de 7.4 e 14.8, foram utilizadas constantes dielétricas menores do que o valor em água *bulk* ($\epsilon \cong 78.5$, $T = 298$ K). Simulações computacionais sugerem que o meio polarizante teria que ser descrito por um tensor dielétrico dependente da distância radial (*Linse, 1989*), não deixando claro como uma constante dielétrica homogênea deveria ser interpretada. A proposta mais coerente trata a constante aparente como um valor que tenta incluir as contribuições do solvente na polarização do meio que não são tratadas explicitamente pelo modelo usado. Isto é, se o modelo leva em conta dipolos permanentes, é esperado um $\epsilon \approx 2$ (termo dos dipolos induzidos), se os dipolos permanentes são trocados por um dielétrico contínuo, $\epsilon \gg 1$ (*Sham et al., 1997*). É importante salientar que essa constante aparente não é igual à constante dielétrica média do *pool* (média das flutuações dos dipolos em diferentes regiões) e que pode ser considerada como um parâmetro ajustável.

Assim sendo, o efeito de um abaixamento na constante dielétrica deve ser encarado como um simples aumento da carga aparente das espécies ($q/\sqrt{\epsilon}$), sendo motivado por uma expectativa de menor blindagem do solvente.

A constante de equilíbrio de dissociação é padronizada de forma que os cálculos concordem aproximadamente com o grau de dissociação experimental. Em micelas reversas de AOT, estimativas (limites superiores) usando técnicas diferentes dão graus de dissociação de 0.28 em W_0 de 49.3 (obtido por ressonância magnética nuclear do íon Na^+) (*Wong et al., 1977*) e de 0.23 em W_0 de aproximadamente 17.1 (obtido por espalhamento de neutrons a baixo ângulo) (*Sheu et al., 1987*). Assumindo um valor de 0.32331 M para o pK_N , graus de dissociação de 0.23 ($\epsilon = 78.5$, $T = 298$ K, $W_0 = 49.3$) e 0.20 ($\epsilon = 78.5$, $T = 298$ K, $W_0 = 17.1$) são obtidos da solução auto-consistente da equação de Poisson-Boltzmann (apêndice 3) para uma micela reversa contendo somente seus contra-íons. O modelo de ação de massas não consegue reproduzir os dois graus de dissociação experimentais e assim, foi escolhido padronizar o pK_N de forma que concordasse razoavelmente com o valor em menor W_0 .

Os potenciais médios em função de W_0 , na ausência e na presença da sonda, aparecem nas figuras 26 e 27, respectivamente. Das equações 123 e 124, o campo elétrico e o potencial médio são nulos na interface micela-*pool* aquoso. Na ausência da sonda, as condições de contorno implicam um potencial constante no centro do *pool* (*Karpe & Ruckenstein, 1990; Bratko et al., 1988; Reitz et al., 1980*). Na presença da sonda negativa, as condições de contorno implicam um campo elétrico médio atrativo para contra-íons nas proximidades da sonda e das cabeças da micela de AOT. Daí, o potencial médio possui um máximo na região entre a sonda e a micela reversa como apresentado na figura 27.

O grau de dissociação e a valência (múltiplo da carga do próton) da micela reversa em função de W_0 aparecem nas figuras 28 e 29, respectivamente. Os valores obtidos na ausência e presença da sonda são praticamente idênticos.

Alterando (diminuindo) a constante dielétrica aparente, a interação eletrostática direta entre as cargas aumenta. Os contra-íons vão se acumulando na superfície da sonda e da interface micela-*pool* diminuindo o grau de dissociação. A resultante desses efeitos é um aumento do potencial médio (figura 30).

Os valores para a taxa de colisão usando a equação 117 estão na tabela 9. Valores teóricos para as constantes de velocidade de pseudo primeira ordem também estão apresentados na mesma tabela, junto com os valores de k_{obs} obtidos do ajuste monoexponencial. Estas constantes foram obtidas multiplicando-se os valores de k_{ss} pelas densidades locais de próton (no caso, um próton dividido pelo volume do *pool* aquoso). Os valores teóricos são maiores do que os valores experimentais (k_{obs}), pois o modelo considera cada *pool* como tendo um ânion e um próton colidindo e reagindo. Como há menos do que uma sonda por *pool* e o rendimento para a deprotonação no experimento de *pH-jump* é menor do que um, uma correção na constante de pseudo-primeira ordem é necessária, sendo feita via equação 129:

$$(129) \quad k_{pseudo} = k_{ss} \bar{\rho}_{H^+} f_1 f_2$$

onde: f_1 = fração numérica de sondas deprotonadas; f_2 = fração numérica de sondas por micela reversa.

Os valores de f_1 foram calculados da absorbância do ânion PO^- em 455nm. Os valores encontrados foram: 0.80, 0.67 e 0.31 em W_0 s de 29.6, 14.8 e 7.4, respectivamente.

Os valores (médios) de f_2 foram calculados da razão molar entre sonda e micela reversa. Nas condições do experimento, foram obtidos os seguintes valores: 0.066, 0.022 e 0.008 em W_0 s de 29.6, 14.8 e 7.4, respectivamente.

Figura 26. Potencial médio em função de W_0 ($W_0 = 7, 11, 15, 19, 23, 27, 31$) na ausência da sonda. Nos cálculos, $\epsilon = 78.5$ e $T = 298$ K.

Figura 27. Potencial médio em função de W_0 ($W_0 = 7, 11, 19, 23, 27, 31$) na presença da sonda. Nos cálculos, $\epsilon = 78.5$ e $T = 298$ K.

Figura 28. Grau de dissociação em função de W_0 ($\epsilon = 78.5$ e $T = 298$ K).

Figura 29. Valência da micela reversa em função de W_0 ($\epsilon = 78.5$ e $T = 298$ K).

Figura 30. Potencial médio em função de ϵ ($\epsilon = 20, 40$ e 78.5) sem a presença da sonda (linha tracejada) e com a sonda (linha contínua) situada no centro do *pool* aquoso ($W_0 = 7.4$).

Na equação 129, a inclusão de f_1 e f_2 dá o número de sondas deprotonadas por *pool* aquoso que multiplicada pela densidade local de prótons resulta na densidade total de prótons por volume total de *pool* aquoso.

Deve ser notado que os cálculos dão valores menores para k_{SS} quando comparados com os valores em solução aquosa *bulk* ($\cong 1.1\text{-}1.3 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). A explicação tem a ver com a forma do potencial. Em solução aquosa, o potencial de interação eletrostático entre a piranina e o próton é sempre atrativo. A taxa de encontros é controlada por uma distância efetiva maior do que o raio de Van der Waals da piranina e relacionada com o potencial de interação média (Gutman & Nachliel, 1997; Pines & Huppert, 1983). Essa distância efetiva define uma região de captura (onde a energia eletrostática é maior do que a energia térmica) e uma região de liberdade difusional para o próton. Dentro da região de captura, o próton realiza um caminho randômico acelerando na direção do

Tabela 9. Constantes de reprotonação bimolecular (k_{SS}), de pseudo-primeira ordem (k_{pseudo}) e ajustada do experimento (k_{obs}) nos valores selecionados de W_0 ($D \cong D_{H^+} = 9.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

W_0	ϵ	k_{SS} ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$k_{SS} \bar{\rho}_{H^+}$ (s^{-1})	k_{pseudo} (s^{-1})	k_{obs} (s^{-1})
7.4	78.5	5.22×10^{10}	5.92×10^9	1.48×10^7	3.88×10^6
	40	4.06×10^{10}	4.61×10^9	1.14×10^7	$\pm 5.16 \times 10^5$
	10	1.50×10^{10}	1.70×10^9	4.20×10^6	
14.8	78.5	1.88×10^{10}	3.85×10^8	5.67×10^6	2.08×10^6
	50	1.45×10^{10}	2.98×10^8	4.39×10^6	$\pm 4.26 \times 10^4$
	20	6.94×10^9	1.42×10^8	2.09×10^6	
29.6	78.5	6.77×10^9	2.27×10^7	1.20×10^6	1.79×10^6 $\pm 2.66 \times 10^4$

ânion PO^- . No caso da piranina em micela reversa, o próton ejetado pode estar situado (com grande probabilidade) perto da superfície da micela reversa e encontrará uma barreira a fim de poder reagir com a sonda. A velocidade da reação dependerá do tempo que o próton levará para ultrapassar o máximo do potencial, como na teoria de estado de transição (*Hänggi et al., 1990*).

Para ser mais exato, considere o uso da aproximação assintótica (equação 120) para k_{SS} . Boa concordância foi encontrada entre a equação 120 e o cálculo de k_{SS} via integração numérica (tabela 10). Na equação 120, pode-se ver claramente uma equação do tipo Arrhenius com uma energia de ativação dada pelo valor do potencial efetivo no máximo e um termo pré-exponencial que depende da curvatura da barreira em R_T (podendo ser escrito em termos de uma frequência de estado de transição) (*Hänggi et al., 1990; Sceats, 1988; Cotes & Sceats, 1987*). Esse potencial efetivo, denotado por $w(r)$ em 3.2.1, tem um aspecto diferente do potencial eletrostático médio (figura 31).

Tabela 10. Comparação entre os valores de k_{SS} calculados de duas formas: integrando numericamente a equação 107(*) e usando a equação 110 (#). Em todos os cálculos, $D \cong D_{\text{H}^+} = 9.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

W_0	ϵ	$k_{\text{SS}} \times 10^{10} \text{ (*)}$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$k_{\text{SS}} \times 10^{10} \text{ (#)}$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)
7.4	78.5	5.22	4.30
	40	4.06	3.62
	10	1.50	1.34
14.8	78.5	1.88	1.85
	50	1.45	1.42
	20	0.694	0.676
29.6	78.5	0.677	0.756

Figura 31. Potencial efetivo em função de W_0 ($W_0 = 7, 11, 15, 19, 23, 27, 31$).

Nos cálculos, $\epsilon = 78.5$ e $T = 298$ K.

Em todos os cálculos, o coeficiente de interdifusão sonda-próton foi considerado constante e igual ao coeficiente de auto-difusão do próton em água *bulk* (D_{H^+}). Simulação computacional (Linse, 1989), dados de ressonância magnética nuclear (Wong et al., 1977) e reconstrução da curva de decaimento de fluorescência de sonda prototrópica (Kotlyar et al., 1994; Shimoni et al., 1993) indicam que o coeficiente de auto-difusão para íons em uma microcavidade deve ser menor do que em água *bulk* devido às restrições espaciais e orientação dos dipolos. Dentro do modelo apresentado, ainda é possível fazer uma estimativa de quanto o coeficiente de auto-difusão de uma espécie iônica diminui em função de W_0 via perturbação da equação de Debye-Smoluchowski em termos de um campo externo (Jönsson et al., 1986; Bell, 1964). O método de Bell dá a razão entre o coeficiente de auto-difusão na presença da perturbação (a micela reversa) e na ausência da perturbação (em água *bulk*):

$$(130) \quad \frac{\bar{D}_i}{D_i} = \frac{V_c e^{-\beta W(R_M)} \chi(R_M)}{4\pi \int_{R_m}^{R_M} dt t^2 e^{-\beta W(t)}}$$

onde: $\bar{D}_i$ = coeficiente de auto-difusão da espécie “i” no *pool*; D_i = coeficiente de auto-difusão da espécie “i” na água *bulk*.

A função $\chi(r)$ é dada pela equação integral abaixo:

$$(131) \quad r\chi(r) = -2(R_m - r) + \int_{R_m}^r dt \chi(t) \left[t\beta \frac{dW}{dt} - \chi(t) \right]$$

A tabela 11 foi obtida resolvendo as equações 130 e 131 para um contra-íon nos valores de W_0 estudados experimentalmente ($W_0 = 7.4, 14.8$ e 29.6).

Tabela 11. Razão entre coeficientes de auto-difusão de um contra-íon genérico “i” nos valores dados de W_0 .

W_0	ϵ	$\bar{D}_i/D_i$
7.4	78.5	0.96
	40	0.92
	10	0.84
14.8	78.5	0.92
	50	0.89
	20	0.83
29.6	78.5	0.86

O abaixamento da constante dielétrica faz a interação média partícula-micela reversa mais atrativa prendendo por mais tempo a espécie iônica na vizinhança da interface *pool* aquoso-AOT. Com o aumento de W_0 , aumenta a sensibilidade da razão entre coeficientes de auto-difusão com a mudança da constante dielétrica; é provável, porém, que seja somente uma característica do modelo de partícula puntiforme em dielétrico. Em suma, se fosse desejado levar em conta algum tipo de correção para o movimento Browniano do próton no *pool* e avaliar o quanto este movimento influenciaria a reprotonação, as taxas teóricas apresentadas nas tabelas 9 e 10 deveriam ser multiplicadas pelas razões entre os coeficientes de auto-difusão da tabela 11.

Na literatura, reações em meios organizados são geralmente explicadas usando o formalismo da pseudo-fase (*Bunton et al., 1991*). Este formalismo assume que: i-) micelas atuam como uma fase separada da água; ii-) mudanças

em k_{obs} são devidas à distribuição dos reagentes entre micelas e água *bulk*. No caso da micela reversa, onde os reagentes ficam no *pool*, as fases (ou compartimentos) correspondem às regiões aquosa e interfacial. O formalismo da pseudo-fase é fenomenológico (esquema cinético) e portanto, não pode apontar os fatores físicos que afetam a dinâmica da reação.

Finalmente, é importante enfatizar que o tratamento dado aqui para a reprotonação da sonda é válido: a-) se houver uma ocupação máxima de uma sonda por *pool* aquoso e b-) se a sonda estiver fixada no centro da micela reversa.

Como já dito anteriormente, para a piranina existem boas evidências experimentais de que ela esteja situada no centro do *pool* aquoso (pelo menos em $W_0 < 30$). A probabilidade de estar próxima à interface diminui cada vez mais com o aumento da valência da sonda ou com o aumento da carga da superfície micelar. No formalismo, ainda é possível considerar a sonda com liberdade posicional e escrever as condições de contorno da equação de Debye-Smoluckowski em termos da distância sonda-próton. O problema agora é encontrar a função de distribuição sonda-próton sabendo-se que estão distribuídos esfericamente no *pool* aquoso (Barzykin, 1991; Van Kampen, 1981).

O caso de uma dupla (ou n-upla) ocupação com sondas fixadas necessitaria da solução das equações de Debye-Smoluchowski e Poisson-Boltzmann em situação onde o potencial de campo médio e o fluxo reativo dependeriam de duas ou mais coordenadas, dificultando os cálculos. A função de distribuição sonda-próton poderia ser calculada por métodos modernos de diferença finita e/ou elemento finito (Mier Y Terán et al., 1989; Kopchenova & Maron, 1987) ou transformada rápida de Fourier em 3D (Beglov & Roux, 1997).

3.4 Conclusões

O modelo apresentado para reprotonação de sonda fotoácida em *pool* aquoso de micela reversa explica a dinâmica de encontros em termos de um fluxo de reagentes (prótons) por uma barreira de estado de transição. A energia de ativação e frequência da barreira são funções de um potencial efetivo que possui fatores entrópicos e eletrostáticos. O mecanismo é diferente do que aquele ocorrido em solução aquosa.

As constantes de velocidade bimolecular sonda-próton são menores na micela reversa do que em água *bulk*, mas as constantes de pseudo-primeira ordem são maiores. Esta compensação é feita pela densidade local de prótons.

O abaixamento da constante dielétrica aparente faz a dinâmica de encontros mais lenta por dois motivos: a-) aumenta a altura da barreira que o próton tem que superar (ou de outra forma, aumenta a atração entre micela-próton), e b-) diminui o coeficiente de auto-difusão do próton.

Apêndice 1

O programa em Fortran77 resolve o sistema não-linear dado pela equação 109 usando um método iterativo (*Kopchenova & Maron, 1987*). Com uma estimativa inicial para a distribuição, os termos na equação 88 são calculados e substituídos na equação 109. A nova distribuição é substituída outra vez na equação 88 e o ciclo continua. O processo é realizado até auto-consistência e os resultados são colocados em um arquivo externo ("mion"). Para a garantia de convergência, a distribuição obtida da n-ésima iteração tem que ser misturada com a da n-1-ésima iteração, antes de um novo processo.

C

C EQUACAO DE ESTADO PARA MONOCAMADA IONICA

C

```

parameter (ao=42e-16,nc=18,cl=4.6e-8,ap=17e-16)
parameter (sigo=25,sigow=50,el=4.8065586e-10,t=298)
parameter (cb=1.380662e-16,ew=78.3,csal=6e17,pi=3.1415927)
double precision bdmidl,bdmicon,bdmiint,bdmist,bdmiel,bdmib
double precision eta,delta,n,lo,beta,kapa,u,ros,rot,lambda
double precision alfa,gama,ct,posm,sum,sum1
double precision r(10),a(10),c(10),cp(10,10),bdmi(10)
double precision xo(10),xn(10),chi(10),difx(10)
integer i,j,nesp,cont,cont1
n=(nc+1)/3.6
lo=(1.50+1.265*(nc-1))*1e-8
beta=1/cb/T
kapa=sqrt(8*pi*el**2*csal*beta/ew)
u=2*beta*pi*el**2/ew/kapa/ao
bdmib=2*((2.24*log(t)-430/t-10.85-0.0056*t)*(nc-2))
bdmib=bdmib+2*(-16.46*log(t)-3297/t+98.67+0.02595*t)
bdmib=bdmib+3*(lo/cl)**2/2/n
bdmib=beta*(sigo*ao+sigow*(ao-ap))+bdmib
bdmib=-log(1-ap/ao)+bdmib
bdmib=2*(log(u+sqrt(1+u**2))-((sqrt(1+u**2)-1)/u))+bdmib
open (3,file=' mono_mi' )
read(3,1) ros,rot,nesp
1  format(e12.6,1x,e12.6,1x,i3)
read(3,2) lambda,alfa,delta
2  format(e12.6,1x,f6.4,1x,e10.4)
gama=2*sqrt(pi*ao)*lambda
do 5 j=1,nesp

```

```

      read(3,3) xo(j)
3    format(e12.6)
      r(j)=sqrt(j*ao/pi)
      a(j)=pi*r(j)**2
      bdmi(j)=j*bdmib+sqrt(j)*gama
5    continue
      close(3)
      do 10 cont=1,1000000
      cont1=0
      eta=0
      ct=0
      do 15 i=1,nesp
      eta=eta+a(i)*xo(i)
      c(i)=0
      do 20 j=1,nesp
      cp(i,j)=pi*r(i)*r(j)+2*pi*beta*i*j*(alfa*el)**2*
+ (1/ew**2/kapa**2/(r(i)+r(j))+ew*exp(-kapa*(r(i)+r(j)))
+ /(ew**2-1)/kapa)
      c(i)=cp(i,j)*xo(j)+c(i)
20    ct=ct+xo(i)*xo(j)*cp(i,j)
15    continue
      eta=1-eta*rot
      posm=cb*t*rot*(1+ct*rot/eta)/eta
      sum=0
      sum1=0
      chi(1)=beta*posm*a(1)+2*c(1)*rot/eta
      do 30 i=2,nesp
      chi(i)=beta*posm*a(i)+2*c(i)*rot/eta
      xn(i)=xo(1)*(9.6e-16*xo(1)*rot/eta)**(i-1)
      xn(i)=xn(i)*exp(-bdmi(i)+i*chi(1)-chi(i))
      difx(i)=xn(i)-xo(i)
      xo(i)=xo(i)+delta*difx(i)
      if (abs(difx(i)).le.1e-10) cont1=cont1+1
      sum1=sum1+xo(i)
30    sum=sum+i*xo(i)
      xo(1)=1-sum1
      rot=ros/(sum+xo(1))
      if (cont1.eq.(nesp-1)) goto 40
10    continue
40    open (2,file=' mion' )
      do 50 i=1,nesp
      write(2,*) ' especie' ,i
      write(2,*) xo(i),difx(i)
50    continue
      write(2,*) ' rot eta e posm'
      write(2,*) rot,eta,posm
      write(2,*) ' ros alfa e lambda'

```

```

write(2,*) ros,alfa,lambda
if (cont1.eq.(nesp-1)) write(2,*) ' DONE'
close(2)
end

```

Estrutura do arquivo “mono_mi” com parâmetros iniciais (densidade superficial total, densidade superficial de domínios, número máximo de agregação, tensão de linha, grau de dissociação, parâmetro que controla a mistura das iterações, frações molares iniciais):

```

6.000000e+13 1.560482e+13 010
1.000000e+08 0.0000 1.0000e-09
***valores de fração molar para início das iterações***

```

Apêndice 2

Este é um programa em Mathematica 2.2 (Student Version) para equação de estado de sistema polidisperso. Na célula 1, estão definidos os parâmetros iniciais. O grau de dissociação, carga efetiva do anfifílico, funções de distribuição (Schultz e Schultz modificada) e pressão superficial estão definidos na célula 2. A equação 101 para ζ é resolvida na célula 3. A célula 4 imprime na tela o valor da pressão superficial calculada usando-se a função de Schultz e Schultz modificadas para uma densidade superficial dada. Nas células 5, 6 e 7, um arquivo externo é criado contendo a_0 , α , ζ , raio médio do domínio, concentração de sal na subfase, densidade e pressões superficiais (calculadas das funções de Schultz e Schultz modificada).

Célula 1:

```
kb=1.38*10^-16
T=298
beta=1/kb/T
el=4.8*10^-10
ao=42*10^-16
ro=Sqrt[ao/Pi]
ep=78.5
nav=6*10^23
csal=
q[1]=el
q[2]=-el
rod[1]=Abs[q[2]/el]*csal*nav/1000
rod[2]=Abs[q[1]/el]*csal*nav/1000
kapa=Sqrt[8*Pi*beta*Sum[rod[i]*q[i]^2,{i,2}]/ep]
zd=1
```

Célula 2:

```
alfa=
qef=alfa*el*zd
m[j_,z_,Rm_]:=Gamma[j+z+1]*(Rm/(z+1))^j/Gamma[z+1]
fds[z_,R_,Rm_]:=((z+1)/Rm)^(z+1)*R^z*Exp[-(z+1)*R/Rm]/Gamma[z+1]
fds1[z_,qsi_,R_,ro_]:=qsi^(z+1)*R^z*Exp[-qsi*R]/Gamma[z+1,qsi*ro]
CR[i_,r_]:=Pi*r^2+2*(Pi*r)^3*beta*(qef*(i+2)/(ep*kapa*ao))^2/(i+1)/(2*i+5)+ 2*Pi^3
*beta*ep*(qef*(i+1)^(i+2)*(i+2)*r^2/(i+1+kapa*r)^(i+3))^2/(kapa*ao^2*(ep^2-1))
```

```

CR1[i_,r_,qsi_]:=Pi*r^2+2*Pi^3*beta*Gamma[2*i+5,qsi*ro]*Beta[i+3,i+3]*(qef/
(ep*ao*kapa*Gamma[i+1,qsi*ro]))^2/qsi^3+2*Pi^3*beta*ep*(qef*Gamma[i+3,
kapa+qsi]*ro)/(ao*qsi^2*(1+kapa/qsi)^(i+3)*Gamma[i+1,qsi*ro]))^2/kapa/(ep^2-1)
P2D[i_,ros_,r_]:=kb*T*((i+1)*ao*ros/(Pi*(i+2)*(1-ao*ros)*r^2)+ CR[i,r]*((i+1)*
ao*ros/(Pi*(i+2)*(1-ao*ros)*r^2))^2)
P2D1[i_,ros_,r_,qsi_]:=kb*T*(ao*ros*qsi^2*Gamma[i+1,qsi*ro]/(Pi*Gamma[i+3,
qsi*ro]*(1-ros*ao))+CR1[i,r,qsi]*(ao*ros*qsi^2*Gamma[i+1,qsi*ro]/(Pi*Gamma[i+3,
qsi*ro]*(1-ros*ao))))^2)

```

Célula 3:

```

i=
rm=
FindRoot[(i+1)/rm+(ro*y)^(i+1)*Exp[-y*ro]/rm/Gamma[i+1,y*ro]-y,{y,1/rm}]

```

Célula 4:

```

ros=8.03226*10^13
qsi=
N[P2D[i,ros,rm]]
N[P2D1[i,ros,rm,qsi]]

```

Célula 5:

```

nome=" "
Write[nome,{alfa,N[ao],N[csal]}]

```

Célula 6:

```

Write[nome,{ros,i,rm}]
Write[nome,{N[P2D[i,ros,rm]],N[P2D1[i,ros,rm,qsi]]}]

```

Célula 7:

```

Close[nome]

```

Apêndice 3

O programa em Fortran77 resolve a equação de Poisson-Boltzmann (equação 122) satisfazendo a condição de eletroneutralidade. Para controle da convergência, foi usado o método de iteração simples (Picard) com mistura de soluções. As integrais foram calculadas numericamente por quadratura trapezoidal (*Kopchenova & Maron, 1987*).

```

C
C  EQUACAO DE POISSON-BOLTZMANN PARA CAVIDADE ESFERICA
C
      double precision rom(4),cmm(4),roco(4),rocn(4)
      double precision qt(500),peln(500),pelo(500)
      double precision r(500),dpel(500),dro(4)
      double precision beta,qin,qex,vc,sum1,sum2,rin,rex,h
      real delta(5),alfa(5),nag,ew,temp1,temp2
      integer i,j,k,ni,cont,cont1,zin,zi(4),nmax,cont2
      character name*18
      parameter (cb=1.380662e-16,el=4.8065586e-10)
      parameter (av=6.02245e23,t=298,pi=3.1415927)
      parameter (cs=.33496544,vw=3e-23)
      open (3,file=' inp_mr' )
      read(3,5) zin,ni,nion,ew,nmax
5      format(i4,1x,i5,1x,i1,1x,f4.1,1x,i7)
      qin=real(zin)*el
      read(3,10) rin,w
10     format(e9.3,1x,f5.1)
      as=5.96e-15-4.68e-15*exp(-.401*sqrt(w))
      rex=3*vw*w/as
      nag=4*pi*rex*rex/as
      vc=4*pi*rex*rex*rex/3
      h=(rex-rin)/real(ni)
      do 15 i=1,ni+1
        r(i)=rin+(i-1)*h
15     continue
      do 20 i=1,nion
        read(3,30) cmm(i),zi(i),alfa(i),delta(i)
30     format(e12.6,1x,i4,1x,f4.2,1x,e7.1)
20     continue
        read(3,40) alfa(nion+1),delta(nion+1)
40     format(f4.2,1x,e7.1)
        read(3,41) name
41     format(a18)

```

```

      close(3)
C
C  DENSIDADES NA CELA
C
      temp1=.2
      do 42 cont2=1,100
      qex=-nag*el*temp1
      sum1=0
      do 44 j=1,ni+1
      pelo(j)=0
44      continue
      do 48 i=1,nion-1
      rom(i)=cmm(i)*av/1000
      roco(i)=rom(i)
      sum1=sum1+vc*rom(i)*real(zi(i))*el
48      continue
      rom(nion)=(-qin-qex-sum1)/(vc*real(zi(nion))*el)
      cmm(nion)=rom(nion)*1000/av
      roco(nion)=rom(nion)
      do 49 cont=1,nmax
      cont1=0
      do 50 i=1,nion
      sum2=0
      do 60 j=1,ni+1
60      sum2=sum2+r(j)**2*exp(-real(zi(i))*pelo(j))
      sum2=sum2-r(1)**2*exp(-real(zi(i))*pelo(1))/2
      sum2=sum2-r(ni+1)**2*exp(-real(zi(i))*pelo(ni+1))/2
      rocn(i)=rom(i)*vc/(4*pi*sum2*h)
      dro(i)=rocn(i)-roco(i)
      roco(i)=roco(i)+alfa(i)*dro(i)
      if (abs(dro(i)).le.delta(i)) cont1=cont1+1
50      continue
      sum1=0
      do 70 k=1,ni+1
      qt(k)=0
      do 80 j=1,nion
80      qt(k)=roco(j)*real(zi(j))*el*exp(-real(zi(j))*pelo(k))+qt(k)
70      continue
C
C  POTENCIAL MEDIO NA CELA
C
      do 90 i=1,ni+1
      peln(i)=0
      sum1=0
      do 100 j=1,i
100      sum1=r(j)**2*qt(j)+sum1
      sum1=sum1-r(1)**2*qt(1)/2

```

```

sum1=sum1-r(i)**2*qt(i)/2
peln(i)=sum1*h*4*pi/r(i)
sum2=0
do 110 k=i,ni+1
110 sum2=sum2+r(k)*qt(k)
sum2=sum2-r(i)*qt(i)/2
sum2=sum2-r(ni+1)*qt(ni+1)/2
peln(i)=sum2*h*4*pi+peln(i)
peln(i)=(peln(i)+qin/r(i)+qex/r(ni+1))*el/(ew*cb*t)
90 continue
peln(ni+1)=0
do 120 i=1,ni+1
dpel(i)=peln(i)-pelo(i)
if (abs(dpel(i)).le.delta(nion+1)) cont1=cont1+1
pelo(i)=pelo(i)+alfa(nion+1)*dpel(i)
if (cont1.eq.(ni+nion+1)) goto 200
120 continue
49 continue
200 temp2=cs*av/1000
temp2=temp2/(temp2+roco(nion))
if (abs(temp1-temp2).lt.1e-4) goto 210
temp1=(temp1+temp2)/2
42 continue
C
C ARQUIVO DE SAIDA
C
210 open (unit=2,file=name)
write(2,*) zin,qex/el,alfa(nion+1)
write(2,*) temp1,temp2,ew,t
do 230 j=1,nion
write(2,250) j
250 format(' ION' ,1x,i1)
write(2,*) zi(j),alfa(j)
write(2,*) cmm(j),roco(j),dro(j)
230 continue
write(2,*)
do 270 i=1,ni+1
write (2,*) r(i),pelo(i),pelo(i)-2*log(r(i))
270 continue
if (cont1.eq.(ni+nion+1)) write(2,*) ' DONE'
close (2)
end

```


Arquivo “inp_mr” com parâmetros iniciais (valência da sonda, número de intervalos, número de íons, constante dielétrica, número de iterações, raio da sonda, W_0 , concentração molar dos íons, valência dos íons, parâmetro de mistura para as densidades, limite de convergência para as densidades, parâmetro de mistura para o potencial, limite de convergência para o potencial reduzido, nome do arquivo de saída):

```
-004 00200 1 78.5 0010000
6.500e-08 049.3
0.000000e+00 +001 1.00 1.0e+08
0.10 1.0e-10
*** nome do arquivo de saída ***
```

Referências Bibliográficas

- Abraham, M.H.; McGowan, J.C. *Chromatographia* **1987**, 23, 243.
- Agmon, N. *Chem. Phys.* **1995**, 244, 456.
- Agmon, N. *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 5639.
- Albrecht, O.; Gruler, H.; Sackmann, E. *J. Coll. Int. Sci.* **1981**, 79, 319.
- Alder, B.J.; Wainwright, T.E. *J. Chem. Phys.* **1960**, 33, 1439.
- Andelman, D.; Brochard, F.; Joanny, J.F. *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 3673.
- Anianssom, E.A.G.; Wall, S.N.; Almgren, M.; Hoffmann, H.; Kielmann, I.; Ulbricht, W.; Zana, R.; Lang, J.; Tondre, C. *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 905.
- Aqvist, J.; Warshel, A. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2523.
- Arfken, G. *Mathematical Methods for Physicists*, 3^a edição; Academic Press: New York, 1985.
- Attard, P. em *Advances in Chemical Physics*; Prigogine, I., Rice, S.A., Eds.; Wiley: New York, 1996; vol. 92.
- Baptista, M.S.; Cuccovia, I.M.; Chaimovich, H.; Politi, M.J.; Reed, W.F. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6442.
- Baptista, M.S.; Politi, M.J. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5936.
- Barboy, B.; Gelbart, W.M. *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 3053.
- Barzykin, A.V. *Chem. Phys.* **1991**, 155, 221.
- Beglov, D.; Roux, B. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 7821.
- Bell, G.M. *Trans. Farad. Soc.* **1964**, 60, 1752.
- Bell, G.M.; Combs, L.K.L.; Dunne, L.J. *Chem. Rev.* **1981**, 81, 15.
- Belloni, L. *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 5143.
- Ben-Schaul, A.; Gelbart, W.M. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1985**, 36, 179.
- Blum, L.; Henderson, D. *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 1902.
- Blum, L.; Herrera, J.N.; Rojas-Rodríguez, J.F. *Rev. Mex. Fís.* **1995**, 41, 618.
- Böcker, J.; Brickmann, J.; Bopp, P. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 712.
- Böcker, J.; Schlenkrich, M.; Bopp, P.; Brickmann, J. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 9915.

- Bourrel, M.; Schechter, R.S. *Microemulsions and Related Systems: Formulation, Solvency and Physical Properties*, Surfactant Science Series; Dekker: New York, 1988; vol. 30.
- Bratko, D.; Luzar, A.; Chen, S.H. *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 545.
- Brochsztain, S.; Berci-Filho, P.; Toscano, V.G.; Chaimovich, H.; Politi, M.J. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 6781.
- Bunton, C.A.; Mhala, M.M.; Moffat, J.R. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 854.
- Bunton, C.A.; Nome, F.; Quina, F.H.; Romsted, L.S. *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 357.
- Cantor, R.; Dill, K.A. *Langmuir* **1986**, 2, 331.
- Carnahan, N.F.; Starling, K.E. *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 635.
- Charvolin, J. *J. Chim. Phys.* **1983**, 80, 15.
- Chevalier, Y.; Kamenka, N.; Chorro, M.; Zana, R. *Langmuir* **1996**, 12, 3225.
- Chi, L.F.; Anders, M.; Fuchs, H.; Johnston, R.R.; Ringsdorf, H. *Science* **1993**, 259, 213.
- Connolly, M.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1118.
- Cotes, N.J.; Sceats, M.G. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 141, 405.
- Cramer, C.J.; Lynch, G.C.; Hawkins, G.D.; Truhlar, D.G. *QCPE Bull.* **1993**, 13, 78.
- Dill, K.A.; Flory, P.J. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1980**, 77, 3115.
- Dill, K.A.; Koppel, D.E.; Cantor, R.S.; Dill, J.D.; Bendedouch, D.; Chen, S.H. *Nature* **1984**, 309, 42.
- Eicke, H.F.; Christen, H. *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 2258.
- Eigen, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 1.
- El Seoud, O.A. em *Reverse Micelles*; Luisi, P.L., Straub, B.E., Eds.; Plenum Press: New York, 1984.
- Essadam, H.; Pichot, C.; Guyot, A. *Coll. Polym. Sci.* **1988**, 266, 462.
- Fainerman, V.B.; Vollhardt, D.; Melzer, V. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 15478.
- Flory, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell Press: New York, 1962.
- Förster, Th.; Volkers, S. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, 34, 1.
- Gelbart, W.M.; Ben-Schaul, A.; McMullen, W.E.; Masters, A. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 861.
- Gruen, D.W.R. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 146.

- Guldbrand, L.; Wennerstrom, H.; Jonsson, B.; Linse, P. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 2221.
- Gutman, M.; Nachliel, E. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1997**, 48, 329.
- Guveli, D. *J. Coll. Int. Sci.* **1984**, 101, 344.
- Hänggi, P.; Talkner, P.; Borkovec, M. *Rev. Mod. Phys.* **1990**, 62, 251.
- Hansen, J.P.; McDonald, I.R. *Theory of Simple Liquids*; Academic Press: New York, 1976.
- Hartley, G.S. *Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts*; Hermann: Paris 1936.
- Helm, C.A.; Laxhuber, L.; Losche, M.; Mohwald, H. *Coll. & Polym. Sci.* **1986**, 264, 46.
- Henderson, D.; Blum, L. *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 5441.
- Henon, S.; Meunier, J. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 9148.
- Herman, K.W. *J. Coll. Int. Sci.* **1966**, 22, 352.
- Hilfiker, R.; Eicke, H.F.; Hammerich, H. *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 1531.
- Hill, T.L. *Statistical Mechanics*; McGraw-Hill: New York, 1956.
- Hochstadt, H. *The Functions of Mathematical Physics*; Dover: New York, 1986.
- Hurd, A.J. *J. Phys. A: Math. Gen.* **1985**, 18, L1055.
- Israelachvili, J.N. *Langmuir* **1994**, 10, 3774.
- Israelachvili, J.N.; Mitchell, D.J.; Ninham, B.W. *Biochim. Biophys. Acta* **1977**, 470, 185.
- Jancovici, B. *J. Stat. Phys.* **1982**, 28, 43.
- Jönsson, B.; Wennerström, H. *J. Coll. Int. Sci.* **1981**, 80, 482.
- Jönsson, B.; Wennerström, H.; Nilsson, P.G.; Linse, P. *Coll. & Polym. Sci.* **1986**, 264, 77.
- Jorgensen, W.L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J.D.; Impey, W.R.; Klein, M.L. *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 926.
- Kamenka, N.; Chevalier, Y.; Zana, R. *Langmuir* **1995**, 11, 3351.
- Karpe, P.; Ruckenstein, E. *J. Coll. Int. Sci.* **1990**, 137, 408.
- Katsura, S. *Phys. Rev.* **1959**, 115, 1417.
- Keizer, J. *Chem. Rev.* **1987**, 87, 167.
- Kollman, P.A. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2395.

- Komatsuzaki, T.; Ohmine, I. *Mol. Simul.* **1996**, 16, 321.
- Kondo, H.; Miwa, I.; Sunamoto, J. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 4826.
- Kopchenova, N.V.; Maron, I.A. *Computational Mathematics*; Mir: Moscow, 1987.
- Kotlyar, A.B.; Borokov, N.; Kiryati, S.; Nachliel, E.; Gutman, M. *Biochemistry* **1994**, 33, 873.
- Kotlyar, A.B.; Borovok, N.; Raviv, S.; Zimanyl, L.; Gutman, M. *Photochem. Photobiol.* **1996**, 63, 448.
- Lakowicz, J.R.; Szmecinski, H.; Gryczynski, I.; Wicz, W.; Johnson, M.L. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8413.
- Linse, P. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 4992.
- Linse, P. *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 1376.
- Marra, J. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2145.
- McBain, J.W. *Trans. Faraday Soc.* **1913**, 9, 99.
- McConnell, H.M. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1991**, 42, 171.
- Meiboom, S. *J. Chem. Phys.* **1961**, 34, 375.
- Mier Y Terán, L.; Diaz-Herrera, E.; Lozada-Cassou, M.; Saavedra-Barrera, R. *J. Comp. Phys.* **1989**, 84, 326.
- Missel, P.J.; Mazer, N.A.; Benedek, G.B.; Young, C.Y.; Carey, M.C. *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 1044.
- Möhwald, H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, 41, 441.
- Mukerjee, K.L. em *Micellization, Solubilization and Microemulsions*; Mittal, K.L., Ed.; Plenum Press: New York, 1977.
- Nagarajan, R.; Ruckenstein, E. *J. Coll. Int. Sci.* **1979**, 71, 580.
- Nagarajan, R.; Ruckenstein, E. *Langmuir* **1991**, 7, 2934.
- Nicklas, K.; Bocker, J.; Schlenkrich, M.; Brickmann, J.; Bopp, P. *Biophys. J.* **1991**, 60, 261.
- Olver, F.W.J. *Asymptotics and Special Functions*, Computer Science and Applied Mathematics; Rheinboldt, W., Ed.; Academic Press: New York, 1974.
- Onsager, L. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1949**, 51, 627.
- Overbeek, G.A.; Honig, D.; Wolthaus, L.; Gnabe, M.; Mobius, D. *Thin Solid Films* **1994**, 242, 26.

- Percus, J.K.; Yevick, G.J. *Phys. Rev.* **1958**, 110, 1.
- Pfeifer, R.; Hertz, H.G. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1349.
- Phillips, M.C.; Cadenhead, D.A.; Good, R.J.; King, H.F. *J. Coll. Int. Sci.* **1971**, 37, 437.
- Phillips, M.C.; Chapman, D. *Biochim. Biophys. Acta* **1968**, 163, 301.
- Pieranski, P. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 569.
- Pierotti, R.A. *Chem. Rev.* **1976**, 76, 717.
- Pines, E.; Huppert, D. *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 4471.
- Pines, E.; Huppert, D.; Agmon, N. *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 5620.
- Politi, M.J.; Brandt, O.; Fendler, J.H. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 2345.
- Politi, M.J.; Fendler, J.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 265.
- Puvvada, S.; Blankschtein, D. *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 3710.
- Ravey, J.C.; Buzier, M.; Picot, C. *J. Coll. Int. Sci.* **1984**, 97, 9.
- Ree, F.H.; Hoover, W.G. *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 4181.
- Reitz, J.R.; Milford, F.J.; Christy, R.W. *Foundations of Eletromagnetic Theory*, 3^a edição; Addison-Wesley: New York, 1980.
- Rescic, J.; Vlachy, V.; Haymet, A.D.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3398.
- Ruckenstein, E.; Bhakta, A. *Langmuir* **1994**, 10, 2694.
- Ruckenstein, E.; Li, B. *J. Phys. Chem.* **1998**, 102, 981.
- Ruckenstein, E.; Li, B. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 3108.
- Ruckenstein, E.; Li, B. *Langmuir* **1995**, 11, 3510.
- Sagnella, D.E.; Tuckerman, M.E. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 2073.
- Salacuse, J.J. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 2468.
- Salacuse, J.J.; Stell, G. *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3714.
- Sankaram, M.B.; Marsh, D.; Thompson, T.E. *Biophys. J.* **1992**, 63, 340.
- Sceats, M.G. em *Advances in Chemical Physics*; Prigogine, I., Rice, S.A., Eds.; Wiley: New York, 1988; vol. 70, parte 2.
- Semenov, A.N. *Sov. Phys. - JETP (Engl. Tansl.)* **1985**, 61, 733.
- Sham, Y.Y.; Chu, Z.T.; Warshel, A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 4458.
- Shelley, J.; Watanabe, K.; Klein, M. *Int. J. Quantum Chem.* **1990**, 17, 103.
- Sheu, E.Y.; Chen, S.H.; Huang, J.S. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 3306.
- Sheu, E.Y.; Wu, C.F.; Chen, S.H.; Blum, L. *Phys. Rev. A* **1985**, 32, 3807.

- Shimoni, E.; Tsfadia, Y.; Nachliel, E.; Gutman, M. *Biophys. J.* **1993**, 64, 472.
- Shin, S.; Wang, Z-G; Rice, S.A. *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 1427.
- Singer, S.J.; Nicholson, G.L. *Science* **1972**, 173, 770.
- Soderman, O.; Arvidson, G.; Lindblom, G.; Fontel, K. *Eur. J. Biochem.* **1983**, 134, 309.
- Souza, S.M.B.; Chaimovich, H.; Politi, M.J. *Langmuir* **1995**, 11, 1715.
- Stell, G.; Sun, S.F. *J. Chem. Phys.* **1975**, 63, 5333.
- Stillinger, F.H. *J. Chem. Phys.* **1961**, 35, 1584.
- Sudholter, E.J.R.; Engberts, J.B.F.N. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 263.
- Tanford, C. *The Hydrofobic Effect*, 2^a edição; Wiley: New York, 1980.
- Tobias, D.J.; Klein, M.L. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 6637.
- Tolman, R.C. *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 333.
- Trauble, H.; Teubner, M.; Woolley, P.; Eibl, H. *Biophys. Chem.* **1976**, 4, 319
- Tuckerman, M.E.; Laasonen, K.; Sprik, M.; Parrinello, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 5749.
- Valeur, B.; Bardez, E. em *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*; Pileni, M.P., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1989; vol. 65.
- Van Deenen, L.L.M.; Houstmuller, U.M.T.; De Hass, G.H.; Mulder, E. *J. Pharm. Pharmacol.* **1962**, 14, 429.
- Van Kampen, N.G. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*; North-Holland: Amsterdam, 1981.
- Warshel, A.; Florian, J. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, 95, 5950.
- Wong, M.; Thomas, J.K.; Nowak, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4730.
- Woodward, C.E.; Jonsson, B. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 2000.
- Zhou, Y.; Stell, G. *Mol. Phys.* **1989**, 68, 1265.