WEBER DA SILVA ROBAZZI

**Emprego de modelos de campo médio para descrição
termodinâmica de monocamadas de Langmuir**

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Bernhard Joachim Mokross

v. 1

São Carlos

2007

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Robazzi, Weber da Silva.

Emprego de modelos de campo médio para descrição termodinâmica de monocamadas de Langmuir / Weber da Silva Robazzi; orientador: Bernhard Joachim Mokross.--São Carlos, 2007. 95 f.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Concentração: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2007.

1. Langmuir. 2. Campo médio. 3. Isotermas. I. Título.

*Este trabalho é dedicado ao Werner (in memoriam).
Sua bondade, sua generosidade e sua força de
vontade sempre foram um incentivo para que eu
tentasse me tornar uma pessoa melhor.*

AGRADECIMENTOS

Sem nenhuma dúvida, a pessoa que mais contribuiu para a realização deste trabalho foi a minha esposa Denise. Sua participação está tão enraizada em tudo que faço que é difícil dizer onde sua contribuição foi mais útil. Por este motivo, agradeço a ela não somente pelo auxílio e paciência durante a execução deste trabalho, mas sim por participar de minha vida.

Agradeço também ao Mokross, não somente pela orientação e conselhos técnicos, mas também pela amizade, paciência e por me transmitir sua visão da ciência como um todo.

Agradeço ao meu pai Sylvio e às minhas tias Creusa e Iara que sempre me apoiaram em todos os momentos de minha vida sem qualquer hesitação.

Agradeço ao Vivaldo pela disponibilidade, desprendimento e ajuda na confecção dos programas empregados nesta tese.

Agradeço também ao Gilmar, cuja dedicação ao trabalho serve como inspiração para minha vida profissional, e ao Cleuzir pela amizade.

Agradeço ao Norberto e ao Manoel pelo ambiente de trabalho tranquilo e pela amizade que mantemos mesmo estando atualmente à distância.

Finalmente, agradeço a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xiii
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT.....	xviii
1- Introdução.....	1
2- Objetivos e justificativa.....	3
3- Introdução histórica.....	4
4- Monocamadas de Langmuir.....	8
4.1- Tensão superficial.....	8
4.2- Moléculas anfífilas.....	10
4.3- Propriedades das monocamadas de Langmuir.....	13
4.4- Descrição das fases presentes.....	17
4.5- Obtenção das isotermas.....	20
5- Possíveis aplicações das monocamadas.....	23
6- Teorias termodinâmicas e moleculares para descrição de sistemas físicos.....	27
6.1- Lei dos gases ideais.....	27
6.2- Equação de van der Waals.....	28
6.3- Lei das soluções ideais.....	31
6.4- Teoria de Flory-Huggins (FH) para soluções poliméricas.....	32
6.5- Teoria da solução regular.....	38
6.6- Aproximação quase-química.....	40

7- Modelos moleculares da literatura.....	44
7.1- Métodos de simulação molecular.....	44
7.1.1- Método da dinâmica molecular.....	45
7.1.2- Método de Monte Carlo.....	47
7.2- Emprego de modelos de simulação molecular para descrição das monocamadas.....	48
7.3- Modelos fenomenológicos.....	50
7.4- Modelos de campo médio.....	51
7.5- Estudo de monocamadas através de modelos de rede.....	52
8- Modelos de campo médio desenvolvidos neste trabalho.....	54
8.1- Hipóteses básicas do modelo.....	54
8.1.1- A interface.....	55
8.1.2- A camada abaixo da interface.....	60
8.1.3- O espaço acima da interface.....	60
8.1.3.1- Bastões rígidos.....	61
8.1.3.2- Segmentos flexíveis sem conectividade.....	62
8.1.3.3- Segmentos flexíveis com conectividade.....	63
8.2- Cálculo da pressão superficial.....	66
8.3- Determinação da distribuição de equilíbrio.....	67
9- Resultados e discussão.....	69
9.1- Moléculas compostas por 2 segmentos.....	69
9.1.1- Bastões rígidos (BR).....	70
9.1.2- Segmentos flexíveis sem conectividade (SFSC).....	72
9.2- Moléculas compostas por 3 segmentos.....	77
9.2.1- Bastões rígidos.....	77
9.2.2- Segmentos flexíveis sem conectividade.....	78

9.2.3- Segmentos flexíveis com conectividade.....	81
9.3- Moléculas compostas por mais segmentos.....	83
9.3.1- Bastões rígidos.....	83
9.3.2- Segmentos flexíveis com conectividade.....	85
10- Conclusões.....	88
Referências Bibliográficas.....	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação do modelo de molas para as forças que atuam sobre átomos localizados na superfície. a) no caso de um átomo individual, localização na superfície resulta numa força líquida que o atrai em direção ao “bulk”; b) para a superfície em geral a soma das atrações individuais produz uma tensão atuando sobre a mesma.....	9
Figura 2- Estrutura molecular básica de moléculas anfifílicas.....	10
Figura 3- Fórmula estrutural do ácido araquídico. O grupamento ácido carboxílico consiste na porção hidrofílica e os hidrocarbonetos correspondem à porção hidrofóbica.....	10
Figura 4- Micelas podem se agregar em diferentes estruturas, tais como a) micelas esféricas, b) micelas cilíndricas e c) bicamadas planares.....	11
Figura 5- Ilustração esquemática da orientação preferencial de moléculas surfatantes em interfaces.....	12
Figura 6- Isoterma pressão/área de ácido esteárico em uma subfase aquosa.....	14
Figura 7- Diagrama das moléculas anfifílicas nas fases a) líquida expandida, b) líquida condensada e c) sólida.....	15
Figura 8- Colapso de uma monocamada.....	15
Figura 9- Comparação das isotermas de pressão superficial em função da área molecular média para ácidos graxos e fosfolípidos.....	16
Figura 10- Variação do formato das isotermas de pressão superficial/área por molécula com o aumento da temperatura.....	18
Figura 11- Isotermas de THPA medidas para temperaturas entre 3 ⁰ C e 20 ⁰ C.....	18
Figura 12- Isotermas de HETA medidas para temperaturas entre 15 ⁰ C e 30 ⁰ C....	19
Figura 13- Ilustração da ação de contração da tensão superficial trabalhando contra o empurrão de moléculas adsorvidas adjacentes.....	20
Figura 14- Diagrama esquemático da cuba de Langmuir. 1) Água; 2) Barreiras móveis; 3) Eletrobalança; 4) Placa de Wilhelmy.....	21
Figura 15- Representação da transferência da monocamada da superfície de um líquido para um substrato sólido e dos diferentes tipos de deposição.....	22

Figura 16- Representação esquemática da membrana de uma mitocôndria. Várias proteínas são dissolvidas na bicamada de lipídios ou adsorvidas na superfície.....	24
Figura 17- Isotermas experimentais de dióxido de Carbono a várias temperaturas. A isoterma à temperatura crítica ($31,04^0$ C) está marcada com um asterisco.....	30
Figura 18- Isotermas de van der Waals para diversos valores de T/T_c	30
Figura 19- Construção de Maxwell (1) e Inclinação horizontal no ponto crítico (2)..	30
Figura 20- Solução binária na qual as moléculas de um soluto (círculos pretos) e de solvente (círculos brancos) estão distribuídas numa rede.....	31
Figura 21- Segmentos de uma molécula de polímero ($\nu = 6$) localizada numa rede.....	33
Figura 22- Única configuração possível para moléculas de solvente numa solução pura numa rede com N_0 sítios segundo a Teoria FH.....	36
Figura 23- Duas diferentes configurações possíveis para moléculas de polímero numa solução pura numa rede com N_0 sítios segundo a Teoria FH.....	36
Figura 24- Superposição de pares vizinhos em um quadrado de vizinhos mais próximos.....	42
Figura 25- Configuração impossível que é computada no número total de arranjos segundo a aproximação quase-química.....	42
Figura 26- Principais forças envolvidas na dinâmica molecular.....	46
Figura 27- Contribuições à energia potencial molecular.....	47
Figura 28- Representação transversal das diferentes regiões do modelo, sendo que cada região está ocupada por diferentes tipos de molécula. Na Figura está representada somente a camada superior do “bulk” porque é a única onde ocorre interação com a interface.....	55
Figura 29– Diagrama mostrando a rede antes e após 1 passo da compressão. A cada passo, o número de sítios na horizontal, N_x , é diminuído em 1 unidade, enquanto que o número de sítios na vertical, N_y , permanece inalterado.....	57
Figura 30–Visão superior da interface para um dado valor do número de sítios: os “head-group” hidrofílicos (vermelho) estão necessariamente presos à superfície, enquanto que os segmentos hidrofóbicos (preto) podem se localizar na interface ou estarem erguidos em direção ao ar.....	57

Figura 31– Os segmentos hidrofóbicos erguidos em direção ao ar são considerados como não sendo flexíveis.....	61
Figura 32- Algumas configurações possíveis para moléculas compostas por 3 segmentos erguidos em direção ao ar.....	65
Figura 33- Isotermas da pressão superficial em função do número de sítios para diferentes valores da energia de interação entre os segmentos anfífilicos segundo o modelo BR.....	70
Figura 34- Isotermas da pressão superficial em função do número de sítios para diferentes valores da energia de interação entre os segmentos anfífilicos e as moléculas de solvente segundo o modelo BR.....	72
Figura 35- Fração de sítios ocupados pelos diferentes tipos de moléculas em função do número de sítios segundo o modelo BR.....	72
Figura 36- Isotermas da pressão superficial em função do número de sítios para diferentes valores da energia de interação entre os segmentos anfífilicos segundo o modelo SFSC.....	73
Figura 37- Isotermas da pressão superficial em função do número de sítios para diferentes valores da energia de interação entre os segmentos anfífilicos e as moléculas de solvente segundo o modelo SFSC.....	74
Figura 38- Fração de sítios ocupados pelos diferentes tipos de moléculas em função do número de sítios segundo o modelo SFSC.....	74
Figura 39- Pressão superficial em função do número de sítios segundo o modelo SFSC para moléculas compostas por 2 segmentos. Foram empregadas 1200 moléculas e os valores dos demais parâmetros são: $\varepsilon_{aa} = -1,0$, $\varepsilon_{as} = -1,0$ e $\varepsilon_{ss} = -1,0$	76
Figura 40- Número de moléculas de cada tipo em função do número de sítios segundo o modelo SFSC para moléculas compostas por 2 segmentos. Foram empregadas 1200 moléculas e os valores dos demais parâmetros são: $\varepsilon_{aa} = -1,0$, $\varepsilon_{as} = -1,0$ e $\varepsilon_{ss} = -1,0$	76
Figura 41- Isotermas da pressão superficial em função do número de sítios para diferentes valores da energia de interação entre os segmentos anfífilicos segundo o modelo BR para moléculas compostas por 3 segmentos.....	77
Figura 42- Isotermas da pressão superficial em função do número de sítios para diferentes valores da energia de interação entre os segmentos anfífilicos e as moléculas de solvente segundo o modelo BR para moléculas compostas por 3 segmentos.....	78

Figura 43- Isotermas da pressão superficial em função do número de sítios para diferentes valores da energia de interação entre os segmentos anfífilicos e as moléculas de solvente segundo o modelo SFSC para moléculas compostas por 3 segmentos.....	79
Figura 44- Região da isoterma exibindo um loop de van der Waals da pressão superficial em função do número de sítios para a energia de interação entre os segmentos anfífilicos e moléculas de solvente igual a -1,0 segundo o modelo SFSC para moléculas compostas por 3 segmentos.....	79
Figura 45- Número de moléculas de cada tipo em função do número de sítios segundo o modelo SFSC para moléculas compostas por 3 segmentos para a isoterma da Figura 44.....	80
Figura 46- Fração de sítios ocupados por cada tipo de molécula em função do número de sítios segundo o modelo SFSC para moléculas compostas por 3 segmentos para a isoterma da Figura 44.....	80
Figura 47- Isotermas da pressão superficial em função do número de sítios para diferentes valores da energia de interação entre os segmentos anfífilicos e as moléculas de solvente segundo o modelo SFCC para moléculas compostas por 3 segmentos.....	81
Figura 48- Fração de sítios ocupados por cada tipo de molécula em função do número de sítios da rede segundo o modelo SFCC para moléculas compostas por 3 segmentos para a isoterma da Figura 47 com $\varepsilon_{as} = -0,8$	82
Figura 49- Região da isoterma exibindo um loop de van der Waals da pressão superficial em função do número de sítios para a energia de interação entre os segmentos anfífilicos e moléculas de solvente igual a -0,8 segundo o modelo SFCC para moléculas compostas por 3 segmentos.....	82
Figura 50- Isoterma da pressão superficial em função do número de sítios segundo o modelo BR para moléculas compostas por 10 segmentos.....	83
Figura 51- Número de moléculas de cada tipo em função do número de sítios segundo o modelo BR para moléculas compostas por 10 segmentos.....	84
Figura 52- Fração de sítios ocupados por cada tipo de molécula em função do número de sítios segundo o modelo BR para moléculas compostas por 10 segmentos.....	85
Figura 53- Isoterma da pressão superficial em função do número de sítios segundo o modelo SFCC para moléculas compostas por 10 segmentos.....	86
Figura 54- Detalhe da isoterma da Figura 53.....	86
Figura 55- Número de moléculas de cada tipo em função do número de sítios segundo o modelo SFCC para moléculas compostas por 10 segmentos.....	87

Figura 56– Fração de sítios ocupados por cada tipo de molécula em função do número de sítios segundo o modelo SFCC para moléculas compostas por 10 segmentos.....	87
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Posições possíveis dos segmentos erguidos no ar para uma molécula constituída por 7 segmentos.....	64
Tabela 2– Fração de sítios ocupados em cada camada para moléculas com diferentes números de segmentos localizados no ar.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BAM	: Microscopia de Ângulo de Brewster
BR	: Modelo de bastões rígidos para os segmentos hidrofóbicos erguidos em direção ao ar
DM	: Dinâmica Molecular
FH	: Flory-Huggins
G	: Fase gasosa observada na isoterma de pressão superficial em função da área molecular média
GIXD	: “Grazing Incidence X-Rays Diffraction”
HETA	: N-(β -hidroxietil)tridecanóico ácido amida
LB	: Langmuir-Blodgett
LC	: Fase líquida-condensada observada na isoterma de pressão superficial em função da área molecular média
LE	: Fase líquida-expandida observada na isoterma de pressão superficial em função da área molecular média
MC	: Monte Carlo
S	: Fase sólida observada na isoterma de pressão superficial em função da área molecular média
SFCC	: Modelo de segmentos flexíveis com conectividade para os segmentos hidrofóbicos erguidos em direção ao ar
SFSC	: Modelo de segmentos flexíveis sem conectividade para os segmentos hidrofóbicos erguidos em direção ao ar
SJ	: Scheutjens-Fleer
THPA	: N-tridecilo- β -hidroxipropiônico ácido amida

LISTA DE SÍMBOLOS

$\langle \bar{U} \rangle$	: Média das energias internas das moléculas de um sistema;
$\langle \bar{v}_i \rangle^2$	: Quadrado da velocidade média da i-ésima molécula de um sistema;
γ	: Tensão superficial;
$\bar{\nabla} \phi_{ij}(r_{ij}(t))$	: Gradiente do potencial de interação entre a i-ésima e a j-ésima moléculas de um sistema;
ΔA	: Área de uma nova superfície;
ΔF_{Int}	: Energia livre de Helmholtz total na interface;
ΔN_0	: Incremento do número de sítios da rede em cada estágio de cálculo;
ΔS	: Entropia total da solução;
ΔS_{Mix}	: Entropia de mistura de uma solução;
ΔU_{Air}	: Energia interna total na região acima da interface (ar);
ΔU_{Down}	: Energia interna total na camada abaixo da interface;
ΔU_{Int}	: Energia total de interação na interface;
ΔU_j	: Energia de interação total entre as moléculas do tipo M_j e as demais espécies moleculares do sistema;
ΔU_s	: Energia de interação total entre as moléculas de solvente e as demais;
ΔU_{Total}	: Energia interna total do sistema;
δ	: Margem de variação do valor de N_j em cada estágio de cálculo;
$\delta_{j,v-k}$	: Fração de moléculas do tipo M_k na camada j;
ε_{aa}	: Energia de interação entre segmentos das cadeias anfífilas;
ε_{as}	: Energia de interação entre moléculas de solvente e segmentos das cadeias anfífilas;
ε_{ss}	: Energia de interação entre moléculas de solvente;
Φ_j	: Fração de sítios ocupados na interface pelas moléculas do tipo M_j ;
Φ_s	: Fração de sítios ocupados na interface pelas moléculas de solvente;
ϕ_1	: Fração molar de solvente numa solução;
ϕ_2	: Fração molar de soluto numa solução;

ν	: Número de segmentos de uma cadeia polimérica ou molécula anfifílica;
π	: Pressão superficial exercida por uma monocamada;
Ω	: Número total de configurações de um sistema;
ω	: Área de cada sítio da rede;
ω_{i+1}	: Número esperado de sítios adjacentes disponíveis para a (i+1)-ésima molécula de polímero;
σ	: Tensão superficial do líquido suporte com a monocamada adsorvida;
σ_0	: Tensão superficial do líquido suporte puro;
A	: Área;
$\text{\AA}$	: Angstrom
a	: Coeficiente de van der Waals;
b	: Coeficiente de van der Waals (área molecular);
$\bar{E}$	: Energia média de um sistema;
$\bar{E}_j$	: Energia média da j-ésima molécula de um sistema;
E_{bulk}	: Energia de interação por molécula no “bulk”;
E_{sup}	: Energia de interação por molécula na superfície;
$\vec{F}_{ij}(r_{ij}(t))$	: Interação entre a i-ésima e a j-ésima moléculas de um sistema;
F_T	: Energia livre de Helmholtz do sistema;
f_i	: Probabilidade que um dado sítio da rede adjacente a um previamente desocupado esteja preenchido;
k	: Constante de Boltzmann;
M	: Número total de moléculas anfifílicas do sistema;
M	: Número total de movimentos ou configurações;
M_p	: Tipo de molécula que contém p segmentos localizados na interface e $\nu - p$ segmentos erguidos em direção ao ar;
m_i	: Massa da i-ésima molécula de um sistema;
N	: Número total de moléculas numa solução ou num sistema;
N_0	: Número total de sítios da rede;
N_1	: Número de moléculas de solvente numa solução;
N_2	: Número de moléculas de soluto numa solução;
N_{11}	: Número de pares de vizinhos distintos de moléculas do componente 1 numa solução binária;

N_{12}	: Número de pares de vizinhos distintos de moléculas dos componentes 1 e 2 numa solução binária;
N_{21}	: Número de pares de vizinhos distintos de moléculas dos componentes 2 e 1 numa solução binária;
N_{22}	: Número de pares de vizinhos distintos de moléculas do componente 2 numa solução binária;
N_j	: Número de moléculas do tipo M_j ;
N_p	: Número de moléculas de polímero numa solução;
N_s	: Número de moléculas de solvente;
N_x	: Número total de sítios localizados em cada linha;
N_y	: Número total de sítios localizados em cada coluna;
n	: Número de moles de um gás;
P_1	: Probabilidade que moléculas do componente 1 ocupem um dado sítio;
P_2	: Probabilidade que moléculas do componente 2 ocupem um dado sítio;
P_N	: Probabilidade de transição entre estados;
p	: Pressão exercida por um gás;
p	: Pressão superficial;
p_c	: Pressão crítica de um gás;
pH	: Potencial hidrogeniônico;
R	: Constante dos gases ideais;
$\vec{r}_i(t)$	: Posição da i-ésima molécula de um sistema;
$\dot{\vec{r}}_i(t)$	: Velocidade da i-ésima molécula de um sistema;
$\ddot{\vec{r}}_i(t)$	: Aceleração da i-ésima molécula de um sistema;
$r_{ij}(t)$	: Distância de separação entre a i-ésima e a j-ésima moléculas de um sistema;
T	: Temperatura de um gás ou de um sistema físico;
T_c	: Temperatura crítica de um gás;
t	: Tempo;
$\overline{U}_j$	: Energia interna média da j-ésima molécula de um sistema;
U_{Airj}	: Energia interna total na j-ésima camada acima da interface;
V	: Volume ocupado por um gás;
$\overline{V}$	: Volume médio de um sistema;

V_c	: Volume crítico de um gás;
V_m	: Volume molar de um gás;
W_{AA}	: Energia de interação entre 2 moléculas iguais;
w	: Energia de uma dada configuração molecular;
w	: Trabalho necessário para criar uma nova superfície;
w_{ij}	: Energia de interação entre as moléculas vizinhas i e j;
$w_{sítio}$	: Energia total de interação entre um dado sítio e seus vizinhos mais próximos;
z	: Número de coordenação da rede;
z_b	: Número de vizinhos mais próximos para moléculas localizadas no “bulk”;
z_s	: Número de vizinhos mais próximos para moléculas superficiais;

RESUMO

ROBAZZI, W. S. *Emprego de modelos de campo médio para descrição termodinâmica de monocamadas de Langmuir*. 2007. 95 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

Monocamadas insolúveis localizadas sobre a superfície de um líquido são sistemas conhecidos e estudados há mais de 100 anos. Elas são formadas quando moléculas anfifílicas são depositadas sobre algum solvente em condições especiais. Quando sofrem compressão isotérmica, tais sistemas exibem um comportamento muito complexo podendo sofrer várias transições de fase nesse processo. Embora, com o surgimento na década de 1990 de técnicas experimentais que proporcionaram um maior “insight” no entendimento das referidas transições, há muitas questões que permanecem em aberto, principalmente no que diz respeito à influência exercida: pelas conformações intramoleculares; pelas interações entre as moléculas anfifílicas; pelas interações entre as moléculas anfifílicas e as moléculas do solvente sobre as referidas transições. Para ajudar a preencher esta lacuna são necessários modelos moleculares que auxiliem a obtenção da resposta destas questões. É neste contexto que se insere este trabalho, onde três diferentes modelos de campo médio são empregados a fim de se descrever o comportamento das transições de fase sofridas pelas monocamadas no que se refere aos aspectos acima mencionados. Cada modelo é diferente no que diz respeito ao comportamento das caudas hidrofóbicas erguidas em direção ao ar. O emprego de tais modelos proporcionou, em linhas gerais, um melhor entendimento das transições de fase nestes sistemas.

Palavras-Chave: Langmuir. Campo médio. Isotermas.

ABSTRACT

ROBAZZI, W. S. *Thermodynamic description of Langmuir monolayers via mean-field models*. 2007. 95 f. Thesis (Doctoral) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

Insoluble monolayers lying on a liquid surface are known for about one century. They are formed when amphiphilic molecules are deposited on some solvent under special conditions. Under isothermal compression, these systems may exhibit a complex behavior suffering several phase transitions. Although with recent experimental development on the area new insights on the phase transitions were obtained, many questions remain unanswered. Some of these questions are related with the influence of some variables like the intramolecular conformations and the interaction between the amphiphilic molecules and the solvent molecules. In order to fill this gap molecular models are a useful and valuable tool. So, it was employed three different mean-field models in order to describe phase transitions of the molecules. The difference between the models relies on the behavior of the hydrophobic tails lifted on the air. Such models proportioned some insight on the phase transitions of the system.

Keywords: Langmuir. Mean field. Isotherms.

1- INTRODUÇÃO

Este trabalho se justifica devido à carência de um conhecimento teórico detalhado relativo aos mecanismos moleculares envolvidos nas transições de fase observadas experimentalmente nas monocamadas de Langmuir. Embora tenham sido observados muitos avanços experimentais no estudo destas estruturas, ainda há lacunas não preenchidas, sendo que os estudos teóricos não caminharam com a mesma velocidade que os estudos práticos. Desta forma, ainda não estão completamente entendidos os diferentes comportamentos das moléculas anfifílicas quando a monocamada sofre uma compressão isotérmica.

A tese encontra-se estruturada da seguinte forma: os Capítulos 1 e 2 consistem na introdução e nos objetivos do trabalho, respectivamente, enquanto que o Capítulo 3 fornece uma introdução histórica das monocamadas de Langmuir desde observações em registros cuneiformes antes de Cristo até os tempos atuais com a perspectiva de modelagem de membranas biológicas. No Capítulo 4 encontra-se uma descrição sobre superfícies, o fenômeno da adsorção, a tensão superficial e as características únicas das moléculas anfifílicas que possibilitam a elas formarem monocamadas de Langmuir. Já no Capítulo 5 segue uma descrição de possíveis aplicações dos filmes de Langmuir e de Langmuir-Blodgett que justificam a extensa literatura que cobre essas estruturas. O Capítulo 6 começa a abordar o tópico específico dessa tese, à medida que ele descreve algumas teorias como, por exemplo, a de Flory-Huggins que serão empregadas no modelo teórico desenvolvido neste trabalho. No Capítulo 7 encontram-se descritos e comentados modelos moleculares encontrados na literatura que descrevem algumas características das monocamadas, enquanto que o Capítulo 8 é dedicado ao emprego dos modelos de campo médio desenvolvidos neste trabalho. Uma vez discutido o modelo, o Capítulo 9 apresenta os resultados obtidos e as interpretações que se originaram dos mesmos, enquanto que o

Capítulo 10 expõe as conclusões geradas com este trabalho e levanta algumas sugestões de temas para pesquisas futuras com relação ao tema. Finalmente, no final desta tese são apresentadas as referências bibliográficas consultadas durante o doutorado.

2- OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

Este é um trabalho de natureza teórica que visa estudar a nível molecular o comportamento das monocamadas de Langmuir principalmente no que diz respeito às transições de fase observadas nas isotermas de pressão superficial em função da área molecular média. Tal estudo foi feito empregando-se três diferentes modelos de campo médio que visam reproduzir de forma qualitativa tais isotermas e mensurar a influência exercida pelas diferentes conformações moleculares e as energias de interação entre as diferentes espécies moleculares envolvidas (moléculas anfífilas e moléculas de solvente) nas formas de tais isotermas. Neste contexto, é possível afirmar que o objetivo geral consiste em desenvolver um modelo que consiga reproduzir as isotermas e ao mesmo tempo fornecer indicativos sobre o comportamento das moléculas e das variáveis anteriormente mencionadas, assumindo o mesmo papel que a Equação de van der Waals exerce para os gases reais.

Este estudo se justifica devido à grande importância das monocamadas de Langmuir. Do ponto de vista tecnológico, a partir delas são obtidos os filmes de Langmuir-Blodgett (LB), os quais consistem em arranjos moleculares quase bi-dimensionais altamente ordenados e são interessantes devido às propriedades geradas por este nível de ordenamento. Já do ponto de vista fundamental, sua utilidade se deve ao fato das monocamadas servirem como o modelo para mecanismos de transporte em membranas biológicas, além do fato de serem o sistema experimental mais próximo de ser completamente bidimensional, sendo isto por si só justificativa para seu estudo.

3- INTRODUÇÃO HISTÓRICA

Este capítulo consiste em um resumo de material que pode ser encontrado na literatura [1,2]. Optou-se por este procedimento ao invés de referenciar diretamente artigos muito antigos (alguns com mais de 200 anos), devido a dificuldades para obter estes artigos e mesmo interpretá-los, já que eles foram escritos num contexto científico muito diferente do atual, sendo que alguns estão escritos em outros idiomas que não o inglês.

A observação de que óleo se espalha de modo a formar um filme fino quando derramado na água é conhecida pela humanidade a uma longa data. Segundo o historiador grego Plutarco, Aristóteles e Plínio, o Velho, já fazem menção a este fenômeno em alguns de seus escritos. Existem registros ainda mais antigos encontrados em escritas cuneiformes em tabuletas de argila datando do período de Hamurabi na Babilônia (século 18 AC). Acredita-se que a primeira aplicação técnica de monocamadas residuiu na arte de impressão japonesa denominada Sumi-nagashi, na qual uma suspensão composta por partículas de carbono e moléculas de proteína é espalhada sobre uma superfície de água e, na sequência, joga-se gelatina a esta camada, o que leva a formar alguns padrões coloridos e outros desprovidos de cor, os quais são transferidos para uma folha de papel. Entretanto, como é observado em muitos fenômenos naturais, a formação de filmes superficiais foi notada e até mesmo usada, mas não compreendida até períodos mais recentes.

O primeiro a tentar estudar cientificamente as monocamadas foi Benjamin Franklin em meados do século 18. Em uma de suas constantes viagens de navio, ele observou que os cozinheiros jogavam água oleosa para fora do navio e o mar na região onde ela era despejada era bem mais calmo do que nos demais arredores. Tendo se interessado pelo fenômeno, ele fez várias experiências em um grande tanque em Clapham, nas quais ele observou que mesmo quando se despeja uma

única gota de óleo sobre a água, ela se espalha por uma grande distância e suaviza as ondas sobre a superfície da mesma. Os relatos de seus experimentos originaram o primeiro artigo científico sobre o tema em 1762 e estimularam novas investigações, as quais foram conduzidas na Europa. O mecanismo responsável por tal fenômeno não se encontra totalmente compreendido nos tempos atuais, sendo que recentemente foi proposto um modelo para a dissipação da energia das ondas de água [3].

Cerca de 100 anos depois dos trabalhos de Franklin, o fenômeno já era conhecido e estava sendo debatida, na Grã-Bretanha, a legislação que estabelecia que todos os navios deveriam transportar durante a viagem galões de óleo para serem derramados no mar em dias de tempestade. No ano de 1879 o escocês John Shields obteve a primeira patente de um equipamento que produzia tal efeito em grande escala, o que resultou num interesse maior pelo entendimento e utilização do fenômeno. Em 1882, o engenheiro escocês John Aitken conduziu estudos a fim de investigar a ação que o óleo exercia de modo a acalmar os mares. Empregando um instrumento parecido com uma balança de torsão, ele concluiu que o óleo não reduzia o atrito do ar com a superfície, contradizendo a teoria até então aceita de que o óleo amortecia as ondas em dias de tempestade.

É possível afirmar que o trabalho divisor de águas no estudo das monocamadas foi realizado por Lorde Rayleigh. Ele tinha um interesse especial em superfícies de água e em um de seus artigos discutiu o efeito que camadas de óleo de oliva exerciam sobre a tensão superficial da água, apontando corretamente que esta era reduzida com a adição do óleo. Mas, o grande mérito dos trabalhos de Rayleigh, consiste no fato de que ele foi o primeiro a apontar que a espessura das camadas poderia ser da ordem de grandeza do diâmetro de uma molécula e que uma medida desta espessura seria capaz de fornecer a primeira medida direta das dimensões de uma molécula orgânica. Entretanto, ele não foi capaz de conduzir tal medida.

Ironicamente, a primeira medida direta das dimensões de uma molécula foi feita pela dona de casa Agnes Pockels na cozinha de sua casa. O equipamento simples construído por ela se tornou o primeiro modelo do que hoje é conhecido como cuba de Langmuir. Tratava-se de uma cuba retangular de estanho, com dimensões 70 cm x 5 cm x 2 cm preenchida com água até a borda, a qual continha uma tira de estanho atravessando a cuba em contato com a água. Ao movimentar a tira, ela variou a área da superfície e examinou o efeito desta variação na tensão

superficial quando óleo era derramado sobre a superfície. Com seus experimentos, Pockels publicou as primeiras isotermas de pressão na superfície em função da área molecular média obtendo resultados razoáveis ao se comparar com os atualmente aceitos.

A difusão da idéia de que os filmes eram monomoleculares em espessura por parte de Rayleigh gerou um grande número de pesquisas no campo. Devaux em 1913 mediu a espessura de vários filmes e mostrou que estas medidas representavam diâmetros moleculares. Além disso, ele foi o primeiro a construir filmes de polímeros usando proteínas e celulose. Alguns anos depois, Hardy descobriu que óleos que não contêm grupos polares funcionais não podem se espalhar sobre uma superfície de água da mesma maneira que óleos animais e vegetais. Ele foi o primeiro pesquisador a postular a orientação das moléculas polares em superfícies e considerar a utilidade destas para lubrificação.

A grande contribuição seguinte foi dada por Irving Langmuir em 1915, o qual explicou o fenômeno da adsorção em termos simples e quantitativos. Langmuir correlacionou a natureza superficial da adsorção com o alcance das forças atrativas intermoleculares e com a hipótese, apresentada por Rayleigh, que as camadas de óleo polares tinham espessura molecular. Em suas medidas das pressões de espalhamento de filmes monomoleculares, Langmuir desenvolveu várias técnicas, dentre as quais se inclui a balança de filme superficial, na qual uma bóia móvel separa uma superfície de água limpa de uma região onde a área está coberta por um filme. Deste modo, a deflexão da bóia fornece uma medição direta das forças envolvidas. Langmuir confirmou que os filmes eram monomoleculares e concluiu que as moléculas se orientavam na superfície da água com os grupamentos polares imersos na água e a longa cadeia não polar dirigida quase que verticalmente para fora da superfície. Seus experimentos forneceram uma base sólida para a comprovação da existência de forças de curto alcance e ajudaram a explicar quais moléculas eram capazes e quais não eram de formar filmes monomoleculares. Por suas contribuições à química de superfícies, Langmuir ganhou o prêmio Nobel de química em 1932.

Em 1919, Katharine Blodgett, trabalhando sob supervisão de Langmuir, conseguiu transferir monocamadas de ácidos graxos de superfícies de água para substratos sólidos como, por exemplo, lâminas de vidro. Este tipo de filme é conhecido como filme de Langmuir-Blodgett (LB), sendo que a monocamada

flutuando sobre uma superfície líquida é conhecida como filme (ou monocamada) de Langmuir. Posteriormente, ela desenvolveu a técnica para obtenção de multicamadas sobre um substrato sólido através da deposição sucessiva de monocamadas. Na década de 30, medidas de potencial de superfície e viscosidade se tornaram ferramentas importantes na elucidação da estrutura de filmes monomoleculares.

Durante e no período imediatamente seguinte a Segunda Guerra Mundial, a pesquisa no campo das monocamadas diminuiu bastante de intensidade, tendo recomeçado um interesse na área durante a década de 60 devido às possíveis aplicações práticas das mesmas, principalmente no que diz respeito ao uso de filmes finos no controle da evaporação em reservatórios de armazenamento de água. Além disto, houve uma grande percepção de que estes arranjos moleculares ordenados são importantes blocos construtores biológicos formando uma parte das membranas celulares que caracterizam os sistemas vivos. Finalmente, uma crescente quantidade de recursos foi investida no assunto a partir do final da década de 70, principalmente em grupos de pesquisa britânicos e franceses, devido às potenciais aplicações das monocamadas no campo da eletrônica molecular e na construção de sensores eletrônicos. Adicionalmente, elas podem ser empregadas em pesquisas básicas, visto que se trata de um sistema bidimensional quase que perfeito, além de funcionar como sistema modelo para membranas biológicas.

4- MONOCAMADAS DE LANGMUIR

Este capítulo tem por objetivo introduzir conceitos de superfícies, os quais são úteis para fornecer um entendimento da formação das monocamadas de Langmuir. Serão abordados desde o conceito de tensão superficial e o efeito que moléculas surfactantes exercem sobre a mesma até uma descrição das isotermas de pressão superficial em função da área molecular média, as quais consistem nas medidas experimentais que são objeto de estudo deste trabalho.

4.1- Tensão superficial

A tensão superficial é uma manifestação da diferença de energia entre as moléculas localizadas no “bulk” de um material e as que estão localizadas na superfície do mesmo. Por exemplo, caso a energia de interação entre pares de moléculas no “bulk” de um material seja W_{AA} e assumindo-se que a energia total seja igual à soma das interações entre todos os pares, a energia por molécula no “bulk” será dada por $E_{bulk} = \frac{z_b}{2} W_{AA}$, onde z_b é o número de vizinhos mais próximos para moléculas localizadas no “bulk”. A energia correspondente para moléculas localizadas na superfície é dada por $E_{sup} = \frac{z_s}{2} W_{AA}$, onde z_s é o número de vizinhos mais próximos para as moléculas localizadas na superfície. Como a energia de interação entre pares de moléculas, W_{AA} , é negativa e $z_b > z_s$, o movimento de uma molécula do “bulk” para a superfície aumenta a energia interna do sistema, ou seja, é necessário efetuar-se trabalho para criar uma nova superfície. Este trabalho, w , é proporcional ao número de moléculas transportadas para a área da nova superfície e,

em consequência, à área da mesma. Ele pode ser expresso pela relação $w = \gamma \Delta A$, sendo a constante de proporcionalidade, γ , denominada de tensão superficial. Pode-se observar por esta relação matemática que a tensão superficial pode ser interpretada de 2 maneiras: energia livre por unidade de área [energia/(comprimento)²] ou simplesmente como uma tensão na superfície (força/comprimento).

Uma maneira de se visualizar o conceito de tensão superficial consiste em interpretar as forças entre moléculas como sistemas de molas que conectam as mesmas. Nesse caso, as moléculas localizadas no “bulk” estão sendo simultaneamente empurradas e puxadas para todos os lados com forças de igual intensidade, o que tende a resultar numa posição de equilíbrio para uma molécula específica. Numa superfície ou interface, a força de atração das molas em direção ao “bulk” é bem mais forte já que não há forças atuando no sentido contrário. Deste modo, as moléculas localizadas na superfície são puxadas em direção ao “bulk” resultando numa menor densidade líquida de moléculas naquela região. Como há um maior espaço entre as moléculas na superfície, as molas que atuam entre elas estão esticadas além de seus comprimentos de equilíbrio, gerando uma tensão ao longo da superfície que mantém as moléculas juntas. Uma representação esquemática dos átomos localizados no “bulk” e na superfície de um material e das forças de interação entre eles que atuam como molas encontra-se na Figura 1.

Figura 1- Representação do modelo de molas para as forças que atuam sobre átomos localizados na superfície. a) no caso de um átomo individual, localização na superfície resulta numa força líquida que o atrai em direção ao “bulk”; b) para a superfície em geral a soma das atrações individuais produz uma tensão atuando sobre a mesma [4].

4.2- Moléculas anfífilas

Existem na natureza alguns agentes químicos que apresentam uma propensão especial de se localizar (isto é, adsorver) em interfaces ou de formar colóides em solução a concentrações molares muito baixas. Tais materiais são denominados surfactantes ou agentes ativos em superfície [4].

Essa classe de materiais apresenta uma estrutura química característica que consiste de: (i) componentes moleculares que sofrem pouca atração ou repulsão pelos solventes, normalmente denominados de grupos liofóbicos, e (ii) unidades químicas que sentem fortes atrações pelo solvente, chamadas de grupos liofílicos. No caso do solvente ser aquoso os termos anteriores são substituídos por hidrofóbico e hidrofílico, respectivamente.

Materiais que possuem grupos químicos que levam à atividade superficial são denominados de anfífilos, indicando que eles têm alguma afinidade por duas fases imiscíveis. A Figura 2 representa esquematicamente uma molécula anfífilica, enquanto que a Figura 3 exibe a fórmula estrutural do ácido araquídico, o qual tem o grupamento ácido carboxílico como porção hidrofílica e uma cadeia de hidrocarbonetos como porção hidrofóbica.

Figura 2- Estrutura molecular básica de moléculas anfífilas [4].

Figura 3- Fórmula estrutural do ácido araquídico. O grupamento ácido carboxílico consiste na porção hidrofílica e os hidrocarbonetos correspondem à porção hidrofóbica.

Quando uma substância anfifílica é dissolvida em um solvente, a presença do grupo liofóbico gera uma distorção desfavorável da estrutura líquida, aumentando a energia livre global do sistema. Em uma solução aquosa com surfactante, por exemplo, essa distorção da estrutura da água pelo grupo hidrofóbico diminui a entropia global do sistema. Essa entropia é recuperada quando moléculas surfactantes são transportadas para uma superfície ou interface e as moléculas de água associadas são liberadas. Desse modo, o surfactante preferencialmente adsorverá em interfaces, ou pode sofrer outro processo que abaixe a energia livre do sistema (por exemplo, formação de associações de moléculas denominadas de micelas, as quais podem se agrupar de diferentes maneiras, conforme pode ser visualizado na Figura 4). Portanto, a natureza ímpar das moléculas anfifílicas leva a uma grande variedade de estruturas que as mesmas podem assumir o que é uma das razões que justificam seu estudo. Caso as moléculas sejam adsorvidas, a presença das mesmas diminui o trabalho necessário para que se aumente a área interfacial, o que gera uma diminuição na tensão superficial do líquido.

Figura 4- Micelas podem se agregar em diferentes estruturas, tais como a) micelas esféricas, b) micelas cilíndricas e c) bicamadas planares [5].

As características que serão apresentadas pelas moléculas anfifílicas quando em contato com um solvente como a água, dependem da natureza química das moléculas que estão sendo consideradas. A solubilidade da molécula em água está diretamente relacionada com o grau de afinidade que o grupo hidrofílico da mesma tem com a água e da insolubilidade relativa da cauda hidrofóbica. Quando a molécula é solúvel o suficiente, ela pode permanecer em solução ou participar da formação de micelas. Caso as moléculas não sejam solúveis o bastante para se adequarem à situação anterior, elas ficam restritas à superfície formando monocamadas, as quais constituem o objeto de estudo deste trabalho.

Caso sejam formadas monocamadas, a estrutura anfifílica das moléculas surfactantes não somente resulta na adsorção das mesmas e na conseqüente alteração das energias interfaciais correspondentes, mas também resulta na orientação das moléculas adsorvidas de forma que os grupos liofóbicos estão direcionados no sentido oposto ao “bulk”, devido à sua grande insolubilidade em relação ao solvente, como pode ser visualizado na Figura 5.

Figura 5- Ilustração esquemática da orientação preferencial de moléculas surfactantes em interfaces [4].

As estruturas químicas que apresentam propriedades de solubilidade adequadas para atividade surfactante variam de acordo com a natureza do solvente a ser empregado e com as condições de uso. Em água, o grupo hidrofóbico pode ser, por exemplo, uma cadeia de hidrocarboneto, fluorocarbono ou siloxano de comprimento suficiente para produzir as características de solubilidade desejadas quando ligada a um grupo hidrofílico adequado. O grupo hidrofílico será iônico ou altamente polar, já que a água tem uma estrutura polar, tal que ele possa atuar de forma solubilizante.

Caso o solvente seja não polar, como por exemplo, o hexano, os mesmos grupos funcionarão no sentido oposto.

Se a temperatura, a pressão ou o ambiente do solvente varia, como por exemplo, no caso de haver mudança do pH ou adição de eletrólitos, podem ocorrer mudanças significativas nas propriedades interfaciais e da solução. Em vista disso, podem ser necessárias modificações na estrutura química do surfactante a fim de se manter o grau desejado de atividade superficial. Não é possível afirmar que a ação de um dado surfactante está intimamente associada ao solvente específico que está sendo usado. Qualquer alteração no ambiente do solvente pode alterar significativamente a forma como essa ação ocorre. Portanto, para que haja atividade superficial em um dado sistema, a molécula surfactante deve possuir uma estrutura química que seja anfifílica no solvente desejado nas condições propostas de uso.

Os sistemas mais simples que formam monocamadas são os álcoois, os ácidos graxos e os fosfolipídios. Estas substâncias são similares na medida em que suas caudas hidrofóbicas consistem de hidrocarbonetos de cadeia, sendo que há duas cadeias por fosfolipídio e uma por ácido ou álcool. Embora seja possível supor que várias substâncias possam ser utilizadas como o substrato líquido, a superfície da água apresenta uma combinação única de propriedades que a tornam, de longe, a subfase mais favorável para a formação de filmes de Langmuir [2]. Dentre essas propriedades destacam-se a sua alta tensão superficial à temperatura ambiente (aproximadamente 73 dyn/cm) e a facilidade com que outros líquidos espalham na mesma. No caso da tensão superficial, este valor é muito alto em relação à maioria dos outros líquidos.

4.3- Propriedades das monocamadas de Langmuir

O indicador mais simples das propriedades da monocamada de um dado material consiste na isoterma de pressão superficial em função da área da superfície de água disponível para cada molécula. Trata-se de uma técnica de natureza primordialmente termodinâmica, a qual não fornece informações diretas sobre a estrutura microscópica da monocamada. Na construção da isoterma, é possível medir-se valores de pressão e área no equilíbrio, mas é mais comum registrar-se uma isoterma de pseudoequilíbrio comprimindo-se o filme a uma taxa constante enquanto

a pressão é monitorada continuamente. Uma isoterma experimental típica para um ácido graxo, no caso o ácido esteárico, está representada na Figura 6.

Examinando-se a isoterma, notam-se algumas regiões distintas. Conforme a área superficial é reduzida de seu valor inicial alto, há uma elevação gradual da pressão superficial até que uma região aproximadamente horizontal é alcançada, conforme observado na inserção da Figura 6. Nesta região, as cadeias hidrofóbicas, as quais estavam distribuídas originalmente próximas da superfície, começam a se erguer. A pressão superficial em que isto ocorre é muito baixa (<1 dyn/cm) devido à fraca interação entre a água e as caudas hidrofóbicas; portanto esta porção da isoterma freqüentemente não é resolvida pelo equipamento.

Figura 6- Isotherma pressão/área de ácido esteárico em uma subfase aquosa [2].

Na seqüência do experimento observa-se uma segunda transição abrupta para uma região linear com tangente mais íngreme, onde a compressibilidade é aproximadamente constante. Quando se atinge uma área superficial de cerca de 0.20 nm^2 por molécula há novamente uma transição de fase repentina. Esta ocorre devido a outra mudança de fase e representa uma transição para um arranjo ordenado semelhante a sólido do conjunto bidimensional de moléculas. A compressibilidade nesta região também é constante, mas é menor por um fator de aproximadamente 10 em relação à região anterior. Se esta segunda porção linear da isoterma for

extrapolada para pressão superficial zero, o valor da área por molécula de ácido esteárico ordenado é aquele que seria esperado para um estado hipotético de uma camada compactada não comprimida. Este valor, no caso 0.22 nm^2 por molécula, é próximo àquele ocupado por moléculas de ácido esteárico em cristais simples, o que sugere a interpretação de um filme compacto como um sólido bidimensional. A Figura 7 mostra uma representação esquemática do comportamento das moléculas anfifílicas quando a compressão isotérmica é efetuada.

Figura 7- Diagrama das moléculas anfifílicas nas fases a) líquida expandida, b) líquida condensada e c) sólida [2].

Para valores menores da área superficial, ocorre o fenômeno do colapso, e a compressibilidade se aproxima de infinito. O início do colapso depende fortemente da história do filme e da taxa pela qual o mesmo está sendo comprimido. Neste fenômeno, acredita-se que camadas moleculares erguem-se umas sobre as outras gerando multicamadas desordenadas. Uma representação esquemática dessa situação encontra-se na Figura 8.

Figura 8- Colapso de uma monocamada [2].

De fato, embora as isotermas tenham um mesmo aspecto geral, os detalhes dependem da substância considerada, conforme pode ser visualizado na Figura 9. Esta Figura apresenta as diferenças entre as isotermas de um ácido graxo em relação as de um fosfolípideo (substância que possui duas caudas hidrofóbicas). Conforme demonstrado na Figura 9, as isotermas dos fosfolípidos, não exibem uma transição de fase abrupta como as dos ácidos graxos, havendo uma região de coexistência de fases indicada por um platô aproximadamente horizontal nas isotermas destas substâncias. Esta discrepância ainda não se encontra totalmente explicada. Além disto, conforme será mencionado adiante, as isotermas dependem de outras variáveis que não as substâncias anfífilas, tais como, temperatura, comprimento da cadeia e solvente empregado.

Figura 9- Comparação das isotermas de pressão superficial em função da área molecular média para ácidos graxos e fosfolípidos [6].

4.4- Descrição das fases presentes

A interpretação do que representa cada diferente região das isotermas da Figura 9 foi uma questão que suscitou polêmica durante vários anos. Atualmente, é aceito que para valores grandes da área superficial disponível para cada molécula, a monocamada se assemelha a um gás (G) bidimensional. A região que surge após a primeira transição, foi denominada de líquida-expandida (LE) por Harkins *et al.* [7] e Dervichian [8] com base no fato que a área por molécula da fase líquida é um tanto grande em relação ao análogo tridimensional. Seguindo-se um raciocínio análogo, a fase seguinte foi denominada de líquida-condensada (LC). Finalmente, a região de baixa compressibilidade, como já mencionado costuma ser denominada de sólida (S). Entretanto, estudos com difração de raios-X, mostraram que as duas regiões condensadas das isotermas (líquida-condensada e sólida) são similares já que em ambas as caudas hidrofóbicas estão alinhadas paralelamente entre si. A única diferença entre as duas fases consiste na orientação das mesmas, sendo que elas estão inclinadas com relação à superfície ou perpendiculares a ela. Por esta razão, há autores que propuseram a mudança de nomenclatura destas 2 fases, sendo que a mudança sugerida mais recentemente foi para condensada-inclinada e condensada-não-inclinada, respectivamente [9,10]. De qualquer forma, a nomenclatura original encontra-se tão enraizada na área, que muitos autores ainda a empregam, sendo que a nomenclatura convencional será empregada neste trabalho.

A classificação anterior é, na realidade, um pouco simplista, já que o formato da isoterma, conforme já foi mencionado, depende fortemente da temperatura [11] e podem ser observadas transições de fase diferentes conforme varia a temperatura, como pode ser observado na Figura 10. Nela observa-se que a região da transição da fase líquida-expandida para a líquida-condensada não é observada a baixas temperaturas. Uma progressão regular é observada nas isotermas de séries homólogas de moléculas anfifílicas, como por exemplo, os ácidos graxos. Conforme o comprimento da cadeia é aumentado, observa-se nas isotermas um fenômeno análogo ao aumento de temperatura. No caso dos ácidos graxos, há um deslocamento equivalente a 8-10 K por grupo metileno na cadeia hidrofóbica. Logo, à temperatura ambiente, alguns ácidos graxos, dependendo do comprimento da cadeia, não exibem a transição líquida-expandida para líquida-condensada.

Figura 10- Variação do formato das isotermas de pressão superficial/área por molécula com o aumento da temperatura [9].

Além disso, a estrutura tanto das caudas hidrofóbicas quanto da porção hidrofílica das moléculas consideradas exercem grande influência sobre a forma das isotermas. Isto pode ser visto nitidamente nas Figuras 11 e 12 que mostram isotermas de 2 substâncias com estruturas químicas bem parecidas: o N-tridecilo- β -hidroxipropiônico ácido amida ($C_{13}H_{27}-NH-CO-C_2H_4OH$), também conhecido por THPA e o N-(β -hidroxietil)tridecanóico ácido amida ($C_{13}H_{27}-CO-NH-C_2H_4OH$), também denominado de HETA. A única diferença entre as 2 moléculas reside na posição dos dois grupamentos NH-CO. Mesmo essa pequena diferença na estrutura química resulta em grandes diferenças nas isotermas experimentais, conforme pode ser visualizado nas Figuras 11 e 12.

Figura 11- Isotermas de THPA medidas para temperaturas entre 3°C e 20°C [12].

Figura 12- Isotermas de HETA medidas para temperaturas entre 15⁰C e 30⁰C [12].

Conforme mostra a Figura 11, as isothermas de THPA exibem duas fases condensadas para temperaturas inferiores a 15⁰C, enquanto que para as isothermas de HETA tal comportamento não foi verificado. Medidas efetuadas com microscopia de ângulo de Brewster (BAM em inglês) e “grazing incidence X-rays diffraction” (GIXD – difração de raios-X de incidência rasante, em tradução livre) confirmaram as diferenças nas estruturas morfológicas das diferentes fases em ambos os compostos. Além deste, há outros trabalhos em que houve substituição da estrutura do “head group” em quatro moléculas anfífilas do álcool monoglicerol por grupamentos amida, éster, éter e amina, respectivamente, tendo sido observadas grandes diferenças nas fases condensadas [13]. Esta é uma característica comum no que se refere a mudanças nos “head groups” das moléculas anfífilas: estas alterações têm grande influência na presença e estrutura das fases condensadas. No que diz respeito às caudas hidrofóbicas, há trabalhos que comparam medidas experimentais de monocamadas formadas por moléculas cujas caudas hidrofóbicas são constituídas por hidrocarbonetos e moléculas com caudas onde os átomos de Hidrogênio são substituídos por átomos de Flúor [14]. Nestes estudos, há poucas diferenças nas isothermas, mas uma análise feita com difração de raios-X mostrou diferença no que diz respeito às inclinações das caudas hidrofóbicas, as quais se mostraram muito mais pronunciadas para caudas compostas por átomos de Hidrogênio.

4.5- Obtenção das isotermas

A pressão superficial de uma monocamada, a qual será objeto de estudo neste trabalho, será representada por π e é definida como a diferença entre a tensão superficial do líquido suporte puro, σ_0 , e aquela do líquido com o filme adsorvido, σ .

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \quad (1)$$

Essa pressão superficial, conforme pode ser visualizado na Figura 13, representa uma pressão expansiva exercida pela monocamada atuando contra a tensão superficial (contrativa) do substrato líquido puro. De forma análoga à curva pressão-volume (P-V) de um material tridimensional, é possível construir-se uma curva pressão-área (π -A) para uma monocamada.

Do ponto de vista experimental, para obter-se essa curva, a abordagem clássica consiste em empregar-se a cuba de Langmuir, na qual a área é diminuída lentamente ocasionando um aumento da pressão superficial. Inicialmente, gotas de uma solução diluída de uma molécula anfifílica em um solvente volátil e imiscível com relação à água são despejadas na cuba. Estas gotas se espalham rapidamente sobre a área de superfície disponível e após evaporação do solvente, o filme resultante consiste numa camada monomolecular de uma molécula de espessura.

Figura 13- Ilustração da ação de contração da tensão superficial trabalhando contra o empurrão de moléculas adsorvidas adjacentes [4].

A Figura 14 é uma representação esquemática da cuba de Langmuir. Nela observam-se duas placas (número 2 na Figura), das quais, em geral, uma é móvel através de uma correia transportadora e a outra fixa, de modo a diminuir a área superficial. Unido à correia transportadora encontra-se um potenciômetro, o qual mede a posição da barreira. Para se converter a leitura do medidor em área por molécula é usada uma equação de calibração. Durante esse processo, a diferença na pressão superficial é continuamente monitorada através de um sensor denominado de placa de Wilhelmy (número 4). Esta consiste em uma tira de papel-filtro de aproximadamente 1 cm. de largura, a qual fica parcialmente imersa na subfase e está suspensa por um barbante de nylon ligado à eletrobalança (número 3). A balança mede a força necessária para a placa se manter estacionária contra a força exercida por qualquer alteração na tensão superficial da água (número 1) com o sistema. As monocamadas produzidas através desse processo chamam-se monocamadas ou filmes de Langmuir.

Quando a pressão superficial é alta o suficiente de modo que ocorra uma coesão lateral na monocamada, pode ser feita uma transferência desta da superfície da água para uma placa sólida, a qual é geralmente denominada de substrato. A técnica geralmente empregada para este fim, é conhecida como técnica de Langmuir-Blodgett, e ela envolve o movimento vertical de um substrato sólido através da interface monocamada/ar conforme pode ser visualizado na Figura 15.

Figura 14- Diagrama esquemático da cuba de Langmuir. 1) Água; 2) Barreiras móveis; 3) Eletrobalança; 4) Placa de Wilhelmy.

Dependendo da natureza do substrato (hidrofóbica ou hidrofílica), a primeira monocamada será transferida conforme o substrato é elevado ou abaixado através da interface. Na sequência, multicamadas serão construídas através de deposições sucessivas de monocamadas em cada travessia da interface monocamada/ar. Este modo de deposição é denominado de tipo-Y, o qual consiste na forma geralmente encontrada nas membranas biológicas, conforme poderá ser visualizado na Figura 16. Além deste existem outros modos de deposição (tipo-X e tipo-Z), os quais são encontrados com menos frequência. A utilidade desta técnica é que ela fornece filmes ultra-finos com um grande ordenamento molecular.

Figura 15- Representação da transferência da monocamada da superfície de um líquido para um substrato sólido e dos diferentes tipos de deposição [6].

5- POSSÍVEIS APLICAÇÕES DAS MONOCAMADAS

Embora a natureza preponderante deste trabalho seja teórica, é importante visualizar-se o motivo destes sistemas físicos serem tão estudados na literatura. De fato, conforme será mencionado nos próximos parágrafos, o estudo das monocamadas está associado tanto a questionamentos teóricos sobre processos biológicos quanto ao uso de sensores eletrônicos.

Do ponto de vista fundamental, o estudo das monocamadas está diretamente relacionado ao entendimento de muitos mecanismos observados em processos que ocorrem em todos os seres vivos. De fato, bicamadas de lipídios constituem as unidades construtoras básicas das membranas biológicas, sendo que estas bicamadas fornecem uma barreira para processos de difusão molecular, já que íons e solutos polares pequenos penetram através da bicamada muito lentamente e macromoléculas (proteínas e ácidos nucleicos) não conseguem penetrar na barreira por difusão. Adicionalmente, a bicamada de lipídios atua como um solvente bidimensional para proteínas de membranas hidrofóbicas, sendo que uma alta porcentagem das proteínas na célula depende das membranas lipídicas para executarem suas funções. Finalmente, estas membranas geram a estrutura intracelular que servem para organizar a ampla variedade de processos biológicos que ocorrem na célula viva. A Figura 16 exibe uma representação esquemática da membrana de uma mitocôndria, cuja maioria das funções específicas está relacionada ao transporte de átomos ou moléculas iônicos através da membrana.

Monocamadas de Langmuir também podem ser empregadas em reservatórios de água a fim de se diminuir a taxa de evaporação. Tendo em vista que a maior parte de água fresca disponível para uso encontra-se contida em lagos e reservatórios, e que este tipo de armazenamento leva à perda de grandes quantidades de água por evaporação, o emprego de monocamadas de certos surfactantes pode ser uma

tecnologia viável para lidar com o problema. O princípio físico por trás desse fenômeno consiste no fato de que são necessárias três etapas para que moléculas de água se movam do “bulk” para a superfície [16]: (1) as moléculas devem se mover para imediatamente abaixo da superfície através de difusão pelo “bulk”, (2) elas devem atravessar a monocamada insolúvel e, (3) elas devem se mover do topo da monocamada insolúvel rumo à fase gasosa. Ou seja, a presença da monocamada implica que elas devem passar por uma etapa adicional (etapa 2), a qual elas não precisariam na ausência da mesma. Isso requer uma energia de ativação superior àquela para que a água evapore na interface líquido/vapor, diminuindo a ocorrência desse evento. Em medidas realizadas [16] em dois reservatórios de São Paulo (Guarapiranga e Billings), com filmes de álcoois graxos, foi obtida uma redução da evaporação de até 57%.

Figura 16- Representação esquemática da membrana de uma mitocôndria. Várias proteínas são dissolvidas na bicamada de lipídios ou adsorvidas na superfície [5].

As monocamadas de Langmuir-Blodgett podem ser utilizadas como sensores, sendo que este tipo de aplicação foi visualizado por Langmuir há mais de 60 anos atrás [2-pag 324]. Neste contexto, possíveis aplicações envolvem o condicionamento seletivo da monocamada para adsorver a substância de interesse e nenhuma outra. Propriedades da monocamada, tais como, espessura, índice de refração, solubilidade e volatilidade podem ser empregadas para se detectar a presença da substância desejada.

O sensor que envolve o uso de moléculas biológicas é conhecido na literatura como biosensor. Genericamente falando, biosensores consistem em instrumentos analíticos que incorporam materiais biológicos tais como enzimas, tecidos, células receptoras ou um componente que imita tais materiais em contato íntimo com um transdutor físico-químico, o qual converte um sinal bioquímico em um sinal elétrico que pode ser quantificado [17,18]. Tais instrumentos podem ser aplicados em diagnósticos médicos, monitoramento ambiental e indústrias de processamento de alimentos entre outros.

Para a aplicação de biosensores, é necessária a imobilização de uma enzima de interesse. A utilidade disto consiste na obtenção de um biocatalisador com atividade e estabilidade que não sejam afetadas durante o processo, em comparação à sua forma livre. Além disso, hoje é sabido que muitas enzimas são cataliticamente ativas em ambientes hidrofóbicos com eficiência similar ou superior àquela encontrada em soluções aquosas [19]. Alguns métodos de imobilização consistem no confinamento da enzima em matrizes formadas por géis poliméricos e na encapsulação da enzima através de uma membrana polimérica. A imobilização de enzimas em diferentes matrizes tem sido empregada para a obtenção de biosensores para identificação de substâncias como glicose [20,21], uréia [22] e colesterol [23] entre outros.

A “língua eletrônica” [24,25] é um biosensor que consiste num conjunto de eletrodos de ouro, cobertos com filmes de diferentes polímeros condutores. Quando o equipamento é submerso em qualquer meio líquido, a interação elétrica entre os diversos tipos de polímeros e o meio permite que sejam obtidas características específicas da condutividade do material. Estas propriedades permitem que os líquidos sejam identificados e distinguidos.

Finalmente, vale a pena mencionar que a vantagem de filmes produzidos pela técnica de Langmuir-Blodgett reside em algumas características únicas deste tipo de técnica, tais como: o fato deles serem transferíveis para qualquer substrato, seu arranjo molecular altamente ordenado, sua espessura ultrafina, a baixa quantidade de enzima necessária para a preparação de membranas, a habilidade de modular o desempenho dos sensores (limite de detecção, sensibilidade) através da variação do número de camadas depositadas. Alguns biosensores baseados na tecnologia de Langmuir-Blodgett com suas características e desempenho encontram-se mencionadas num review sobre o assunto [6]. De qualquer forma, a fim de se aproveitar o máximo da potencialidade das monocamadas de Langmuir, é importante que se conheça bem o comportamento das moléculas que as compõem, fato este que justifica a realização de estudos teóricos envolvendo tais sistemas.

6- TEORIAS TERMODINÂMICAS E MOLECULARES PARA DESCRIÇÃO DE SISTEMAS FÍSICOS

Este Capítulo tem por intuito descrever alguns conceitos úteis que serão empregados nos próximos Capítulos. Dentre estes incluem-se a lei dos gases ideais e a equação de van der Waals. Além disto, alguns conceitos de teorias de soluções como a teoria da solução regular e a teoria de Flory-Huggins também serão mencionadas adiante, de modo que se faz necessária uma breve revisão desses tópicos.

6.1- Lei dos gases ideais

A Lei dos gases ideais é uma idealização útil para a descrição de gases diluídos. Isto se dá porque o modelo despreza quaisquer interações entre as moléculas que compõem o sistema, aproximação esta satisfatória somente para gases diluídos, onde as moléculas estão afastadas umas das outras. Ela surgiu da combinação de três diferentes observações experimentais: 1) lei de Boyle, a qual estabelece que o produto entre a pressão e o volume de um gás a baixas pressões estão relacionados através da expressão $pV = cte$, 2) lei de Charles, a qual também é válida a baixas pressões e estabelece que $V = cte \cdot T$, e 3) lei de Avogadro, a qual atesta que volumes iguais de gases à mesma pressão e temperatura contêm o mesmo número de moléculas, independentemente da identidade do gás, ou matematicamente, $V = cte \cdot n$, sendo n o número de moles do gás, T a temperatura, V o volume e p a pressão exercida pelo gás.

Portanto, combinando-se essas três observações, obtém-se que:

$$pV = nRT \quad (2)$$

onde R é uma constante, obtida medindo-se a velocidade do som em um gás a baixas pressões e extrapolando-se seu valor para pressão zero e cujo valor aceito atualmente é $R = 8,31451 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Embora consista numa idealização, a lei dos gases ideais serve como um parâmetro útil para cálculo e comparação das propriedades de um gás em várias condições.

6.2- Equação de van der Waals

A Equação de van der Waals representa um passo adiante em relação à lei dos gases ideais para a descrição de sistemas gasosos. Para se construir a expressão matemática, as forças repulsivas entre as moléculas são consideradas através da suposição de que elas fazem as moléculas se comportarem como pequenas esferas impenetráveis. Este volume não-nulo de cada molécula implica que ao invés de se movimentarem em um volume V , as moléculas estão restritas a ocupar um volume $V - nb$, sendo nb o volume total ocupado pelas moléculas. Este termo é geralmente denominado de volume excluído. Portanto, a lei dos gases ideais dada por, $p = \frac{nRT}{V}$

deve ser substituída pela expressão $p = \frac{nRT}{V - nb}$. Além disso, a pressão exercida por um gás depende também da frequência das colisões e da força de cada colisão, sendo que estes termos são reduzidos pela força de atração entre as moléculas. Estas forças de atração são proporcionais à concentração molar de moléculas, $\frac{n}{V}$, da amostra e como esta força reduz tanto a frequência como a força das colisões, é considerado que a redução na pressão é proporcional a $-a(\frac{n}{V})^2$, sendo a uma constante positiva, a qual depende do gás considerado. Desse modo, a equação de estado de van der Waals pode ser expressa pela relação:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (3)$$

Embora não seja capaz de reproduzir de forma precisa o comportamento de gases reais, a vantagem da equação de van der Waals é que ela fornece algumas conclusões gerais sobre estes gases. Uma maneira de se avaliar o desempenho desta equação na prática é comparar-se as isotermas experimentais (curvas da pressão em função do volume quando a temperatura é constante) com isotermas previstas pela Equação 3. Esses resultados podem ser verificados nas Figuras 17 e 18, respectivamente, e mostram que as isotermas teóricas conseguem reproduzir bem o comportamento qualitativo dos gases reais, visto que conseguem prever que há uma transição de fase do estado líquido para o gasoso.

Conforme pode ser observado na Figura 18, as isotermas teóricas contêm oscilações (denominadas de loops de van der Waals), as quais são não realistas, pois sugerem que em algumas condições um aumento da pressão resulta num aumento do volume do gás. Por esta razão, estas oscilações são substituídas por linhas horizontais desenhadas de forma que os loops definem áreas iguais acima e abaixo das linhas conforme pode ser visualizado na Figura 18. Este procedimento é denominado de construção de Maxwell e encontra-se demonstrado na Figura 19. A Equação de van der Waals também consegue capturar o ponto crítico dos gases. Este ponto, onde $\frac{p}{p_c} = 1$ na Figura 18, marca a mudança de comportamento dos gases: para temperaturas inferiores à temperatura crítica, o líquido condensa a partir do gás e é possível distingui-los pela presença de uma superfície visível. Se a compressão é efetuada com o sistema à temperatura crítica, não há uma superfície separando as duas fases e os volumes de cada extremidade da porção horizontal das isotermas se fundem em um único ponto, o qual consiste no ponto crítico do gás. Neste ponto, a curva tem uma inclinação horizontal como mostra a Figura 19.

Outra característica útil da equação de van der Waals é que ela reproduz o comportamento dos gases reais, visto que a partir dela são obtidas transições de fase a temperaturas inferiores à temperatura crítica, T_c . Para estas temperaturas sob compressão, a certa pressão, o líquido condensa a partir do gás e a presença de ambas as fases é distinguível pela presença de uma superfície visível. Quando a amostra é comprimida à temperatura crítica e a temperaturas superiores a esta, ela apresenta uma única fase que ocupa o volume inteiro do sistema não sendo observada nenhuma transição de fase, conforme indicado na Figura 18.

Figura 17- Isothermas experimentais de dióxido de Carbono a várias temperaturas. A isoterma à temperatura crítica ($31,04^{\circ}\text{C}$) está marcada com um asterisco [25].

Figura 18- Isothermas de van der Waals para diversos valores de T/T_c [25].

Figura 19- Construção de Maxwell (1) e Inclinação horizontal no ponto crítico (2) [25].

6.3- Lei das soluções ideais

A lei das soluções ideais tem o mesmo papel na teoria das soluções que a lei dos gases ideais na teoria dos gases. Ambas são idealizações, nas quais interações entre as diferentes moléculas são desprezadas e fornecem um padrão de comparação para outras teorias mais realistas. A entropia de mistura de uma solução ideal pode ser derivada considerando-se uma solução binária com dois tipos de moléculas com dimensões similares. Neste caso, a entropia da mistura é superior em relação à entropia de soluções dos componentes individuais devido ao maior número de arranjos possíveis das moléculas na solução. Este número de configurações pode ser obtido considerando-se uma rede como a da Figura 20.

Figura 20- Solução binária na qual as moléculas de um soluto (círculos pretos) e de solvente (círculos brancos) estão distribuídas numa rede [26].

Para uma situação como a descrita na Figura 20, na qual as moléculas, independentemente se são do soluto ou do solvente, podem ser trocadas de posição umas com as outras livremente, o número total de maneiras de se dispor N_1 moléculas idênticas de solvente e N_2 moléculas idênticas de soluto numa rede que contém N_0 sítios é dado por:

$$\Omega = \frac{N_0!}{N_1!N_2!} \quad (4)$$

Empregando-se a relação de Boltzmann para a entropia da mistura, $\Delta S_{Mix} = k \ln \Omega$, e a aproximação de Stirling, $\ln(n!) = n \ln(n) - n$, obtém-se que a entropia de mistura para a solução ideal é dada por:

$$\Delta S_{Mix} = k[(N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - N_1 \ln(N_1) - N_2 \ln(N_2)] \quad (5)$$

Esta expressão pode ser facilmente re-escrita como:

$$\Delta S_{Mix} = -k(N_1 \ln(\phi_1) + N_2 \ln(\phi_2)) \quad (6)$$

onde k é a constante de Boltzmann, N_1 e N_2 representam o número de moléculas de solvente e de soluto, respectivamente, e ϕ_1 e ϕ_2 , as respectivas frações molares.

Tal expressão, conforme será visto na Seção 6.5 não se aplica para moléculas constituídas por cadeias longas, as quais constituem objeto de estudo deste trabalho. Por essa razão, é necessário introduzir-se a Teoria de Flory-Huggins (FH), a qual será empregada nos cálculos futuros.

6.4- Teoria de Flory-Huggins (FH) para soluções poliméricas

Conforme mencionado na Seção 6.3, a lei das soluções ideais fornece um padrão de comparação útil para o tratamento de soluções moleculares simples. Embora, de modo similar à Lei dos Gases Ideais, raramente alguma solução se comporte de maneira ideal em várias faixas de concentração, trata-se de um modelo útil para o entendimento do comportamento das soluções não ideais.

Entretanto, quando o soluto é um polímero com peso molecular muito superior ao do solvente, os desvios em relação ao comportamento ideal são muito grandes, sendo necessária alguma outra teoria para descrever tais sistemas. Nesta tese, o interesse principal reside na entropia de mistura, a qual será empregada mais adiante no modelo desenvolvido neste trabalho. Segundo a Lei das Soluções Ideais, a entropia de mistura pode ser fornecida pela Equação 6, a qual difere muito dos valores experimentais para soluções em que o soluto é um polímero.

Este fenômeno é observado devido ao fato que no caso de soluções de polímeros, a hipótese empregada de que as moléculas de soluto e solvente podem ser trocadas de posição não é mais correta, devendo ser substituída pela hipótese mais realista de que cada molécula de polímero ocupa um maior espaço na rede em relação às de solvente (as dimensões das moléculas de polímero podem ser mais de 1000 vezes superiores que as de solvente). Por esta razão, a cadeia polimérica é considerada como sendo composta por ν segmentos, cada um dos quais possui tamanho igual ao de uma molécula de solvente, ou seja, ν é igual à razão entre os volumes molares do soluto e do solvente. Nesta situação, cada molécula de solvente e cada segmento da cadeia polimérica ocupam um único sítio da rede. A principal diferença para o modelo da solução ideal reside na necessidade que ν sítios adjacentes da rede sejam ocupados por cada molécula de polímero. Esta situação encontra-se esquematizada na Figura 21.

Figura 21- Segmentos de uma molécula de polímero ($\nu = 6$) localizada numa rede [26].

Para o cálculo da entropia da solução polimérica devida às diferentes maneiras de se dispor N_p moléculas de polímero e N_1 moléculas de solvente numa rede contendo N_0 sítios, o procedimento é o seguinte [27]: Supõe-se que i moléculas poliméricas foram inseridas de forma aleatória na rede. Neste caso, restam no total $N_0 - \nu i$ sítios vacantes na rede onde pode ser inserido o primeiro segmento da molécula seguinte. Seja z o número de coordenação da rede e f_i a probabilidade que

um dado sítio adjacente a um previamente desocupado esteja preenchido. Nesta situação, o número esperado de sítios adjacentes disponíveis para o segundo segmento da $(i+1)$ -ésima molécula da rede é dado por $z(1-f_i)$, enquanto que o número esperado de sítios disponíveis para os demais segmentos é $(z-1)(1-f_i)$, já que um dos sítios vizinhos ao segundo segmento já estava previamente ocupado pelo primeiro. Portanto, o número esperado de sítios adjacentes disponíveis para a molécula será dado por:

$$\omega_{i+1} = \frac{1}{2}(N_0 - \nu i)z(z-1)^{\nu-2}(1-f_i)^{\nu-1} \quad (7)$$

onde o fator $\frac{1}{2}$ foi introduzido devido a indistinguibilidade das duas extremidades da cadeia polimérica.

Como as N_p moléculas de polímero são indistinguíveis, o número de arranjos possíveis para estas moléculas é dado por:

$$\Omega = \frac{1}{N_p!} \prod_{i=1}^{N_p} \omega_i \quad (8)$$

A probabilidade, f_i , que um dado sítio adjacente a um previamente ocupado esteja desocupado pode ser calculada, via uma aproximação de campo médio, como sendo igual à fração de sítios na rede ocupada por segmentos das i moléculas previamente inseridas na rede. Portanto:

$$1 - f_i = \frac{N_0 - \nu i}{N_0} \quad (9)$$

A substituição da Equação 9 na Equação 7 e considerando-se que $z \cong z-1$, fornece:

$$\omega_{i+1} = \frac{1}{2}(N_0 - \nu)^{\nu} \left[\frac{z-1}{N_0} \right]^{\nu-1} \quad (10)$$

A substituição da Equação 10 na Equação 8 fornece o número total de maneiras de se dispor N_p moléculas de polímero numa rede contendo N_0 sítios, a qual é dada por:

$$\Omega = \left[\frac{1}{N_p!} \right] \left[\frac{z-1}{N_0} \right]^{N_p(\nu-1)} \left(\frac{\nu^{N_p \nu}}{2^{N_p}} \right) \left[\frac{\left(\frac{N_0}{\nu} \right)!}{\left(\frac{N_0}{\nu} - N_p \right)!} \right]^{\nu} \quad (11)$$

Como cada molécula de solvente pode ocupar exatamente um sítio da rede, e estas moléculas são indistinguíveis, Ω representa o número total de configurações para a solução. Aplicando-se a aproximação de Stirling e efetuando-se a substituição $N_0 = N_1 + \nu N_p$ (todos os sítios da rede estão preenchidos), obtém-se a seguinte relação para a entropia:

$$S_{Total} = -k \left[N_1 \ln \left(\frac{N_1}{N_0} \right) + N_p \ln \left(\frac{N_p}{N_0} \right) - (\nu - 1) N_p [\ln(z-1) - 1] + N_p \ln(2) \right] \quad (12)$$

Este termo corresponde à entropia gerada devido às diferentes configurações que podem ser apresentadas pelo sistema formado pelas moléculas de polímero e de solvente. Diferentemente da solução ideal, este termo não é igual à entropia de mistura. Isto se deve ao fato de que cada molécula de solvente e de soluto ocupa apenas um sítio da rede no caso da solução ser ideal e, portanto há apenas uma configuração possível para uma solução pura tanto de solvente como de soluto, ou seja, a entropia obtida na Equação 6 se deve exclusivamente à mistura das moléculas de soluto e de solvente. Entretanto, na teoria FH há uma diferença: embora exista apenas uma configuração possível para uma solução pura de solvente com N_1 moléculas numa rede contendo N_0 sítios, conforme demonstrado na Figura 22, este

fenômeno não é observado para uma solução pura formada unicamente por moléculas de polímero, conforme pode ser visualizado na Figura 23.

Figura 22- Única configuração possível para moléculas de solvente numa solução pura numa rede com N_0 sítios segundo a Teoria FH.

Figura 23- Duas diferentes configurações possíveis para moléculas de polímero numa solução pura numa rede com N_0 sítios segundo a Teoria FH.

Devido às diferentes configurações que surgem numa solução formada exclusivamente por N_p moléculas de polímero localizadas numa rede com N_0 sítios, é necessário calcular a entropia desta solução pura. O número de configurações disponíveis para tal sistema pode ser calculado fazendo-se $N_1 = 0$ na Equação 12. Neste caso, a entropia desta solução pura será dada por:

$$S^* = kN_p \ln\left(\frac{\nu}{2}\right) + kN_p(\nu - 1)[\ln(z - 1) - 1] \quad (13)$$

A entropia de mistura da solução é dada pela diferença entre a entropia gerada pelo conjunto formada pelas moléculas de solvente e pelas moléculas de polímero, S_{Total} , e a entropia gerada pelas diferentes configurações das moléculas de polímero numa solução pura, S^* . Portanto:

$$\Delta S_{Mix} = -k\left[N_1 \ln\left(\frac{N_1}{N_1 + \nu N_p}\right) + N_p \ln\left(\frac{\nu N_p}{N_1 + \nu N_p}\right)\right] \quad (14)$$

Ou, de forma alternativa:

$$\Delta S_{Mix} = -k[N_1 \ln(\phi_1) + N_p \ln(\phi_p)] \quad (15)$$

onde ϕ_1 e ϕ_p são as frações volumétricas das moléculas de solvente e de polímero, respectivamente.

A grande diferença entre a entropia de mistura da solução ideal e da teoria FH é que, enquanto naquela os argumentos dos logaritmos são as frações molares, nesta eles são substituídos pela fração em volume.

Um aspecto importante da Teoria FH está relacionado com a aproximação de campo médio empregada no cálculo de f_i . O valor real desta variável é menor do que o estabelecido pela Equação 9. Isto se deve ao fato de que na aproximação empregada não se considera a probabilidade que o sítio considerado já esteja ocupado por um segmento da molécula que está sendo inserida na rede (i+1 ésima molécula). Neste caso, é possível [26,27,28] demonstrar que um valor mais preciso para f_i pode ser obtido através da expressão:

$$1 - f_i = \frac{(N_0 - \nu i)}{[N_0 - 2 \frac{(\nu - 1)i}{z}]} \quad (16)$$

A Equação 16 resulta num tratamento matemático mais preciso do modelo de rede empregado na Teoria FH, já que considera explicitamente os segmentos já inseridos da molécula que está sendo colocada na rede, o qual não é considerado na Equação 9, ou seja, considera a correlação espacial entre os segmentos de uma cadeia. Entretanto, este fator gera uma expressão bem mais complicada para a entropia de mistura, a qual não apresenta melhor concordância com os resultados experimentais em relação à Equação 15. Por essa razão, a Equação 9 é frequentemente empregada na Teoria FH, já que é simples e proporciona uma precisão satisfatória. Posteriormente, no estudo da adsorção de polímeros em uma superfície, Scheutjens e Fleer desenvolveram uma teoria estatística [29,30] (a qual será denominada de Teoria SF), para descrição de tais sistemas. Na Teoria SF, a diminuição na concentração de segmentos nas camadas mais afastadas da interface é incorporada através do emprego de um modelo de campo médio que considera que a probabilidade de se encontrar um sítio vazio numa dada camada depende da concentração de segmentos na mesma e sua distância em relação à interface. Esta teoria foi empregada em modelos para descrição de monocamadas de substâncias anfífilas como será mencionado no próximo Capítulo.

Finalmente, vale a pena mencionar que as teorias estatísticas para descrição de polímeros e moléculas segmentadas como, por exemplo, a Teoria FH e a Teoria SJ são fundamentadas na Teoria da Solução Regular e na Aproximação Quase-Química. Por essa razão, é importante fazer uma breve digressão sobre estas antes de adentrar nos modelos para monocamadas de Langmuir em maiores detalhes.

6.5- Teoria da solução regular

Muitos dos padrões de equilíbrio de fase de soluções podem ser entendidos com o auxílio da teoria das soluções regulares [31]. Em sua forma mais simples, a teoria é baseada na hipótese que moléculas das substâncias 1 e 2 ocupam sítios de rede que têm volumes idênticos V_0 . Assume-se que a rede é regular (periódica) e seu número de coordenação é z . O número total de sítios iguala-se ao número total, N , de moléculas na solução.

De acordo com a teoria, há somente interações entre os pares de vizinhos mais próximos. A energia de interação de pares entre as moléculas vizinhas i e j é w_{ij} . Em

um sistema binário há interações w_{11} , w_{22} e w_{12} . Para uma solução regular usa-se a aproximação de Bragg-Williams. Esta aproximação provavelmente é a mais simples que retém os aspectos qualitativos corretos, sendo equivalente à aproximação de van der Waals para gases imperfeitos e líquidos. Nesta aproximação a interação média entre os vizinhos mais próximos é tratada assumindo-se que as moléculas estão aleatoriamente distribuídas nos sítios da rede a despeito das interações moleculares. Isto permanece válido somente a altas temperaturas. Nesse caso, serão empregadas as seguintes relações:

$$P_1 = \frac{N_1}{N} \quad (17a)$$

$$P_2 = \frac{N_2}{N} \quad (17b)$$

$$zP_1 = \frac{zN_1}{N} \quad (17c)$$

$$zP_2 = \frac{zN_2}{N} \quad (17d)$$

onde:

P_1 : probabilidade que moléculas do componente 1 ocupem um dado sítio.

P_2 : probabilidade que moléculas do componente 2 ocupem um dado sítio.

zP_1 : número provável de vizinhos mais próximos de um dado sítio que são moléculas do componente 1.

zP_2 : número provável de vizinhos mais próximos de um dado sítio que são moléculas do componente 2.

N_1 : número de moléculas do componente 1.

N_2 : número de moléculas do componente 2.

N : número total de moléculas.

z : número de coordenação da rede.

A energia média de interação entre um dado sítio e seus vizinhos mais próximos é dada por:

$$W_{\text{sítio}} = \frac{N_1}{N} \frac{zN_1}{N} w_{11} + \frac{N_1}{N} \frac{zN_2}{N} w_{12} + \frac{N_2}{N} \frac{zN_1}{N} w_{21} + \frac{N_2}{N} \frac{zN_2}{N} w_{22} \quad (18)$$

Observando-se que $w_{12} = w_{21}$ e considerando-se que a energia média de interação do sistema é metade de N (a fim de não se contar os pares em dobro) multiplicado por essa energia, obtém-se a seguinte equação:

$$W = \frac{zN}{2} [x_1^2 w_{11} + x_2^2 w_{22} + 2x_1 x_2 w_{12}] \quad (19)$$

Após algumas manipulações matemáticas obtém-se:

$$W = x_1 x_2 N \delta + \frac{z}{2} N_1 w_{11} + \frac{z}{2} N_2 w_{22} \quad (20)$$

sendo:

$$x_1 = \frac{N_1}{N} \quad (21a)$$

$$x_2 = \frac{N_2}{N} \quad (21b)$$

$$\delta = -\frac{z}{2} [w_{11} + w_{22} - 2w_{12}] \quad (22)$$

Já a entropia de mistura é dada pela mesma relação empregada na Teoria das Soluções Ideais (Equação 6), pelo simples fato de que se trata de uma propriedade que depende apenas das configurações dos diferentes componentes envolvidos na mistura e não da interação entre estes.

6.6- Aproximação quase-química

A aproximação quase-química foi introduzida originalmente por Bethe e Guggenheim e consiste numa versão alterada da aproximação de Bragg-Williams que foi usada no modelo da solução regular. A aproximação quase-química é significativamente melhor que a de Bragg-Williams, mas ainda é imperfeita. Nela, o

ponto principal é que pares de sítios vizinhos são tratados como independentes entre si. Enquanto a aproximação de Bragg-Williams considera as moléculas como aleatoriamente distribuídas nos sítios da rede e computa a interação média entre um dado sítio e seus vizinhos mais próximos, a aproximação quase-química considera todos os pares de vizinhos possíveis e calcula a interação entre eles. Porém, apesar das diferenças, o comportamento qualitativo das soluções previsto pelas duas aproximações é similar.

Nesta teoria, considera-se uma rede de número de coordenação z ocupada por N_1 moléculas do componente 1 e N_2 do componente 2. O número de sítios da rede é $N_0 = N_1 + N_2$. Assume-se que há interações somente entre os pares de vizinhos mais próximos. Considerando-se toda a rede, o número total de sítios vizinhos mais próximos é $zN_0/2$ e para uma dada configuração N_{12} é o número de pares vizinhos distintos de moléculas dos componentes 1 e 2. Dos zN_1 pares de sítios vizinhos às moléculas do componente 1, $2N_{11}$ são ocupados por moléculas do componente 1 e N_{12} são ocupados por moléculas do componente 2. Escrevendo-se esta relação matematicamente, obtém-se:

$$zN_1 = 2N_{11} + N_{12} \quad (23)$$

Similarmente:

$$zN_2 = 2N_{22} + N_{12} \quad (24)$$

A razão pela qual zN_1 e zN_2 entram no balanço representado por estas equações e não N_{11} e N_{22} , é que N_{11} e N_{22} representam pares distintos, enquanto que zN_1 e zN_2 contam duas vezes um dado par de vizinhos 11 e 22. Há $zN_0/2$ pares distintos de vizinhos mais próximos, e a soma das Equações 23 e 24 resulta $zN_0/2 = N_{11} + N_{22} + N_{12}$, que é a contagem correta de pares distintos de vizinhos mais próximos.

A energia de uma dada configuração molecular é:

$$W = N_{11}w_{11} + N_{22}w_{22} + N_{12}w_{12} \quad (25)$$

Na teoria quase-química, assume-se que pares de sítios vizinhos mais próximos são independentes entre si, embora isso não seja verdade, já que eles se sobrepõem como mostra um quadrado de vizinhos mais próximos esquematizado na Figura 24. Além disso, muitas configurações que são contabilizadas são, na verdade, impossíveis. Por exemplo, a Figura 25 mostra dois pares de sítios que não podem ser ocupados da maneira indicada.

Figura 24- Superposição de pares vizinhos em um quadrado de vizinhos mais próximos [32].

Figura 25- Configuração impossível que é computada no número total de arranjos segundo a aproximação quase-química [32].

Um dado par de sítios vizinhos mais próximos pode ser ocupado de quatro maneiras: 11, 22, 12 e 21. Há N_{11} , N_{22} , $N_{12}/2$ e $N_{21}/2$ de tais pares, respectivamente, e há $zN_0/2$ pares totais de sítios vizinhos mais próximos. O número de maneiras de se ocupar os $zN_0/2$ pares de sítios se os pares 12 forem independentes é:

$$w = \frac{(zN_0/2)!}{N_{11}!N_{22}!(N_{12}/2)!(N_{12}/2)!} \quad (26)$$

Após algumas manipulações matemáticas e expansão do resultado em série de Taylor [31], é possível demonstrar que a entropia de mistura é dada por:

$$\frac{\Delta S_{mix}}{N_0 k} = -x_1 \ln x_1 - x_2 \ln x_2 - \frac{x_1^2 x_2^2}{z} \left(\frac{zw}{2kT} \right)^2 + \dots \quad (27)$$

sendo T a temperatura, k a constante de Boltzmann e

$$w = w_{11} + w_{22} - 2w_{12} \quad (28)$$

Para $w = 0$, esta quantidade corresponde à entropia de mistura de uma solução ideal. Para primeira ordem em w/kT , estas quantidades correspondem às de uma solução regular, ou seja, ao modelo de mistura aleatória. É importante mencionar que este termo é nulo no caso da entropia de mistura, mas está presente em outras funções termodinâmicas como, por exemplo, a energia livre de Helmholtz. Finalmente, os termos de segunda ordem em w/kT correspondem a correções estimadas à mistura não aleatória, ou seja, à aproximação quase-química.

7- MODELOS MOLECULARES DA LITERATURA

Na literatura da área podem ser encontrados estudos teóricos que tentam entender algumas características das monocamadas de Langmuir. Estes estudos diferem bastante entre si o que torna difícil uma classificação detalhada de tais modelos. Entretanto, de um ponto de vista geral, é possível classificar os métodos como pertencendo a três grandes grupos: modelos baseados em métodos de simulação molecular, modelos fenomenológicos baseados numa equação de estado e modelos de campo médio. Nas seções que se seguem, será feita uma breve descrição de cada um destes grupos.

7.1- Métodos de simulação molecular

Métodos de simulação molecular fornecem um meio determinístico para a validação e a análise de modelos teóricos. Tais métodos possibilitam que sejam simuladas configurações e/ou movimentos moleculares sob condições bem controladas sendo, desta forma, geradas informações que não podem ser medidas diretamente no laboratório. Por esta razão, os métodos de simulação permitem que determinados processos sejam estudados a um nível molecular detalhado fornecendo “insights” nestes processos, os quais não poderiam ser obtidos de outra maneira. As duas principais técnicas de simulação, Dinâmica Molecular (DM) e Monte Carlo (MC), serão brevemente discutidas a seguir.

7.1.1- Método da dinâmica molecular

A DM foi introduzida no final da década de 50 [33,34] para o estudo de um fluido formado por esferas rígidas. A técnica consiste na simulação da estrutura e movimentos moleculares de um fluido através da solução das equações de Newton em um sistema isolado composto por N moléculas de massa m cada, sendo que todas estão localizadas numa célula finita de volume fixo. A Segunda Lei de Newton para a i -ésima molécula pode ser escrita como:

$$\ddot{\vec{r}}_i(t) = \frac{1}{m_i} \sum_{j \neq i}^N \vec{F}_{ij}(r_{ij}(t)) \quad (29)$$

onde $\ddot{\vec{r}}_i(t)$ corresponde à aceleração da i -ésima molécula, m_i corresponde à massa desta molécula e $r_{ij}(t)$ é igual à distância de separação entre a i -ésima e a j -ésima moléculas. Além disso, nota-se que na Equação 29 foi assumida uma interação aditiva entre cada par de moléculas e o sistema foi considerado como sendo um sistema clássico de partículas que interagem entre si.

A DM apresenta algumas características básicas [35]. Uma destas consiste na aplicação da aproximação dos elementos finitos para integrar o conjunto de equações diferenciais em relação ao tempo a partir de valores dados da posição, $\vec{r}_i(t)$, e da velocidade, $\dot{\vec{r}}_i(t)$. Em geral, após algumas iterações é atingido um estado de equilíbrio dinâmico. Outra característica da DM se relaciona ao emprego de condições de contorno periódicas. Além disso, são incluídos termos relativos à energia potencial intermolecular, à energia potencial rotacional e à energia potencial translacional a fim de se determinar as forças entre as moléculas. Finalmente, como já mencionado, vale a pena mencionar que trata-se de um método completamente determinístico sendo que a evolução temporal das configurações moleculares é análoga ao ensemble microcanônico com o número de moléculas, N , o volume médio do sistema, $\bar{V}$, e a energia média do sistema, $\bar{E}$, mantidos constantes. Logo, a DM possibilita que sejam obtidas propriedades termodinâmicas e de transporte a partir das interações entre as moléculas individuais, conforme indicado na Equação 30:

$$\ddot{\vec{r}}_i(t) = \frac{1}{m_i} \sum_{i < j}^N \vec{\nabla} \Phi_{ij}(r_{ij}(t)) \quad (30)$$

onde $\vec{\nabla} \Phi_{ij}$ corresponde ao gradiente do potencial de interação entre as moléculas, o qual é igual à força de interação entre as mesmas.

Pela Equação 30 e conforme já mencionado, a DM não é baseada na mecânica quântica, mas sim na mecânica clássica, já que são consideradas as forças originárias dos diferentes tipos de movimento molecular e é empregada uma energia potencial molecular baseada na soma de diferentes contribuições. A Figura 26 apresenta as principais forças envolvidas e a Figura 27 os diferentes termos que contribuem para a energia potencial molecular, os quais consistem de cima para baixo na Figura 27 a: alongamento de ligação, deformação (curvatura) do ângulo de ligação, rotação ao redor de uma ligação (torção), atração e/ou repulsão eletrostáticas e de van der Waals entre átomos não ligados.

Figura 26- Principais forças envolvidas na dinâmica molecular [36].

Geralmente é empregado algum algoritmo para se integrar o conjunto de equações diferenciais da Equação 30 e grandezas termodinâmicas tais como a temperatura e a pressão podem ser obtidas a partir de relações conhecidas tais como

o teorema da equipartição, $\frac{3}{2}NkT = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \langle \vec{v}_i \rangle^2$, ou a equação do virial,

$$pV = NkT + \frac{1}{3} \left\langle \sum_i \sum_j \vec{F}_{ij}(r_{ij}) r_{ij} \right\rangle.$$

Figura 27- Contribuições à energia potencial molecular [36].

7.1.2- Método de Monte Carlo

O método MC consiste no emprego de um algoritmo estocástico para gerar uma seqüência de configurações através de trocas aleatórias sucessivas. Através deste procedimento, é possível amostrar o espaço de configurações do ensemble canônico e estimar propriedades macroscópicas através de médias conduzidas sobre o ensemble. Na média, são necessárias seqüências de 10^5 a 10^6 configurações de cerca de 1000 moléculas para gerar médias aceitáveis sobre o ensemble quando se está estudando um líquido [36].

Em geral, a amostra do espaço de configurações é obtida gerando estados sucessivos os quais são determinados pela especificação de posições aleatórias das moléculas. As probabilidades de transição de um estado para outro são determinadas considerando-se a distribuição de probabilidades de Boltzmann do ensemble canônico com N , $\bar{V}$ e E constantes:

$$P_N(\bar{E}_j) = \frac{e^{-\frac{\bar{E}_j}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\bar{E}_i}{kT}}} \quad (31)$$

O algoritmo empregado para gerar as configurações foi criado por Metropolis no início da década de 50 [37]. Este algoritmo garante que a amostragem seja gerada com o fator de Boltzmann sendo considerado e de forma que as médias das propriedades de interesse sobre o ensemble possam ser calculadas através do emprego de médias aritméticas simples, como pode ser visto na Equação 32 para a energia interna.

$$\langle \bar{U} \rangle = \frac{\sum_{j=1}^M \bar{U}_j}{M} \quad (32)$$

onde M é o número total de movimentos ou de configurações.

Um ponto importante sobre os métodos DM e MC é que este, diferentemente da DM, é adequado somente para propriedades estáticas (termodinâmicas) e não para propriedades dinâmicas (como a viscosidade, por exemplo). Isto se deve ao fato do tempo ser considerado de forma explícita na DM e não no MC.

7.2- Emprego de modelos de simulação molecular para descrição das monocamadas

Os modelos de simulação molecular que buscam estudar a estrutura e as transições de fase das monocamadas de Langmuir podem ser divididos em duas classes. A primeira delas inclui os modelos que consideram todos os átomos das moléculas ou tratam grupamentos químicos como, por exemplo, CH_2 e CH_3 como “pseudo-átomos” e tentam simular o sistema experimental correspondente da forma mais realista possível. Neste tipo de simulação, independente se por DM ou MC, é considerado que um modelo realístico de uma monocamada deve descrever com precisão as correlações intra e inter moleculares e reproduzir o comportamento termodinâmico do sistema além de considerar um tratamento detalhado da variação

das conformações das moléculas com a cobertura superficial. A segunda classe inclui somente alguns graus de liberdade selecionados das moléculas com o objetivo de imitar as características essenciais destes graus de liberdade e fornecer algum “insight” qualitativo sobre alguns aspectos do comportamento do sistema.

No que diz respeito à primeira classe de modelos, geralmente são incluídos a interação de Lennard-Jones entre pares de átomos, um potencial de curvatura para cada segmento C-C-C e um potencial de torção para cada segmento C-C-C-C. Harris e Rice [38], Bareman *et al.* [39] e Karaborni e Toxvaerd [40,41] empregaram modelos de “pseudo-átomos” para descrição das isotermas experimentais. Harris e Rice [38] estudaram a monocamada de ácido pentadecanóico em água, sendo esta modelada como um substrato contínuo. Para o potencial de torção eles empregaram o potencial diédrico de Ryckaert e Bellemans [42] e não conseguiram reproduzir a transição LE-LC. Eles atribuíram este resultado ao fato de não ter sido incluído um tratamento explícito da estrutura das moléculas do substrato e dos “head groups”. Hautman e Klein [43,44] estudaram a influência que a temperatura exerce sobre uma monocamada densa de moléculas de tiofeno de alquila ($\text{SH}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$). As simulações mostraram fases distintas com diferentes tipos de desordem provenientes de rotações das cadeias em torno de seus eixos e de inclinação das mesmas em relação à superfície quando a temperatura é variada.

Já no que diz respeito à segunda classe de modelos, Kramer *et al.* [45] empregaram modelos em que as moléculas foram tratadas como bastões rígidos (o termo rígido significa que a flexibilidade das moléculas é desprezada), os quais podiam se movimentar no ar, mas cujos “head-groups” estavam restritos a permanecer presos à interface. Eles resolveram o modelo empregando uma aproximação de campo médio e também com uma simulação MC. As duas abordagens mostraram que para que ocorram duas transições de fase fluido-fluido é necessário incluir-se no modelo termos que considerem interações atrativas entre os bastões e a energia de adsorção anisotrópica. A primeira transição obtida por eles pode ser interpretada como sendo uma condensação dos bastões localizados sobre a superfície e a segunda como sendo gerada pela elevação dos bastões em direção ao ar. Empregando um modelo similar, Halperin *et al.* [46] e Chen *et al.* [47] estudaram a transição da fase líquida-expandida para a líquida-condensada chegaram a

conclusões similares, exceto que o termo de interação atrativa é necessário e a energia de adsorção sozinha não é suficiente para gerar uma transição.

O número de modelos de simulação molecular encontrados na literatura é muito grande. Além daqueles que já foram citados, há outros modelos que empregando hipóteses semelhantes conseguiram reproduzir uma transição de fase [48-55].

7.3- Modelos fenomenológicos

Estes modelos baseiam-se numa descrição do sistema via uma equação de estado. Tais modelos geralmente se aplicam apenas a determinadas regiões das isotermas experimentais. Isto também se verifica com as equações fenomenológicas para sistemas tridimensionais como, por exemplo, a equação de van der Waals ou a de Peng-Robinson, que são capazes de descrever de forma satisfatória sistemas na fase gasosa, mas apresentam desvios em relação ao comportamento real dos sistemas na fase líquida.

No que diz respeito ao comportamento das monocamadas, equações análogas a de van der Waals em duas dimensões são propostas. Ou seja, equações que incluem um termo relativo à área excluída e um relativo às interações das moléculas. A equação mais básica empregada para monocamadas é a desenvolvida por Volmer. Ela consiste no análogo bidimensional a de van der Waals sem o termo das interações entre as moléculas. A Equação de Volmer pode ser escrita como [56]:

$$\pi = \frac{nRT}{A - nb} \quad (29)$$

onde b é a área molecular e os demais termos têm o significado usual.

A Equação de Volmer foi utilizada para a descrição da dependência da pressão superficial com o parâmetro de adsorção (número de moléculas adsorvidas por unidade de área) de monocamadas de proteínas tendo gerado boa concordância com resultados experimentais [57]. Entretanto, é um fato bem conhecido que as monocamadas de moléculas grandes como as proteínas não exibem um

comportamento de fases tão complexo quanto as monocamadas de moléculas constituídas por cadeias menores como os ácidos graxos e álcoois. As isotermas das monocamadas das moléculas maiores não apresentam nenhuma transição de fase, sendo, portanto, mais fáceis de serem reproduzidas. Outros modelos empregaram formulações similares e obtiveram boa concordância com os resultados experimentais para a descrição das fases gasosas das isotermas de substâncias surfactantes [58,59,60]. Fainerman *et al.* [61,62] empregaram uma versão generalizada da Equação de Volmer, a qual inclui um termo que considera a agregação entre as diferentes moléculas da monocamada e conseguiram reproduzir uma transição de fase fluido-fluido. Rusanov [63] empregando um formalismo matemático rigoroso considerando o conceito da área excluída (o análogo bidimensional do volume excluído) obteve uma transição de fase gerada pela orientação das cadeias hidrofóbicas das moléculas.

Uma crítica importante aos modelos fenomenológicos, consiste no fato que eles não são capazes de relacionar as propriedades termodinâmicas da monocamada às propriedades conformacionais das moléculas, ou seja, eles não fornecem detalhes sobre a influência que as diferentes conformações assumidas pelas moléculas flexíveis exercem sobre as isotermas.

7.4- Modelos de campo médio

Os modelos de campo médio constituem o análogo “discreto” em relação aos modelos “contínuos” citados, ou seja, em lugar do termo de área excluída expresso de forma explícita através de um termo na equação de estado, consideram que cada segmento de uma molécula está restrito a permanecer em um sítio de uma rede bidimensional, o qual estava previamente desocupado. Do ponto de vista operacional, trata-se de uma aproximação útil já que não há dúvidas que as integrais no espaço contínuo são mais difíceis de calcular do que somas discretas em rede. Por estas e outras razões tais modelos são muito mais simples de serem empregados.

Diferentemente dos modelos gerados por simulação, as análises geradas pelos modelos de campo médio caracterizam-se pela generalidade e por fornecerem resultados qualitativos que se aplicam à grande maioria das substâncias que formam monocamadas. Estes modelos são geralmente derivados de uma análise

termodinâmico-estatística, a qual se fundamenta no equilíbrio termodinâmico na superfície. O procedimento consiste no cálculo do número de configurações possíveis das moléculas na superfície e a partir dessa informação a entropia de mistura. Calculando-se outras funções termodinâmicas, como a energia livre de Helmholtz, através de uma análise de campo médio, é possível obter-se a pressão superficial em função da área molecular média e comparar o resultado com as isotermas experimentais no que diz respeito às transições de fase.

A característica chave dos modelos anteriormente citados é que eles consideram a flexibilidade e a conformação das moléculas na superfície. A grande maioria desses modelos, conforme já mencionado, utiliza a aproximação do campo médio para descrever a interação entre os segmentos da molécula anfífilica e entre estas e as moléculas de solvente. Como os modelos de rede são mais simples de se lidar e considerando que apesar dessa simplicidade, eles fornecem boa concordância qualitativa com os resultados experimentais, será utilizado neste trabalho um modelo de rede a fim de reproduzir as isotermas de pressão superficial vs. área molecular média. Na literatura da área encontram-se alguns estudos envolvendo modelos de rede conforme mencionado a seguir.

7.5- Estudo de monocamadas através de modelos de rede

O procedimento padrão na maioria dos modelos da literatura é o emprego da Teoria de Flory-Huggins. É claro que como a teoria original foi desenvolvida para soluções poliméricas imersas numa rede tridimensional, ela deve ser adaptada quando de sua aplicação para monocamadas de Langmuir. Utilizando a Teoria FH, o modelo empregado por Popielawski-Rice [64] descreveu o comportamento das moléculas usando um modelo de rede simples para a superfície, entretanto a influência dos segmentos hidrofóbicos localizados fora da superfície não foi levada em conta. Posteriormente, tal modelo foi aprimorado de modo a considerar esta influência [65].

Uma abordagem alternativa foi utilizada por Wang-Rice [66], os quais empregaram a aproximação do campo médio baseado no trabalho de SF. O modelo desenvolvido por Cantor-McIlroy [67,68,69] modifica o cálculo da probabilidade de ocupação de um dado sítio considerando também as correlações existentes entre

segmentos pertencentes às mesmas cadeias empregando a teoria SF. Mafé *et al.* [70] empregaram um modelo de campo médio baseado na aproximação quase-química para as moléculas na superfície e obtiveram boa concordância qualitativa para a fase gasosa das isotermas. Outros modelos da literatura são o de Firpo *et al.* [71] e o de Schmid-Schick [72], sendo que este último conseguiu obter duas transições de fase fluido-fluido.

Embora os modelos anteriores tenham obtido sucesso no que diz respeito a obtenção de transições de fase, tais modelos, se considerados de um ponto de vista rigoroso, incorrem em incoerências conceituais, já que algumas hipóteses básicas empregadas na análise original de FH não são válidas na situação estudada como será discutido na seção seguinte. Neste trabalho, será empregado o modelo de FH partindo de seu princípio, ou seja, desde o cálculo do número de configurações das moléculas na superfície até as funções termodinâmicas que forem relevantes para os cálculos (entropia e energia livre de Helmholtz) fazendo as adaptações necessárias nos momentos apropriados para que ele descreva as monocamadas de Langmuir.

8- MODELOS DE CAMPO MÉDIO DESENVOLVIDOS NESTE TRABALHO

Neste trabalho optou-se por trabalhar com um modelo de rede empregando três diferentes aproximações do campo médio para as interações entre os segmentos localizados acima da superfície, além de um modelo similar ao de Flory-Huggins para a superfície conforme será detalhado mais adiante neste Capítulo. Embora seja possível afirmar que modelos de simulação que empregam dinâmica molecular se aproximam mais da realidade para a descrição da monocamada de uma substância específica, visto que eles consideram mais detalhes das complexas interações envolvidas no sistema, a principal fraqueza de tais modelos é sua falta de generalidade. Assim como um engenheiro interessado no emprego das propriedades de determinado gás irá se valer da Equação de Estado Virial [25] para este gás ou de alguma equação de estado empírica e não da Equação de van der Waals, esta é de maior interesse para o cientista, já que reproduz qualitativamente as propriedades de todos os gases e fornece um “insight” geral sobre o comportamento de tais sistemas. Assim sendo, optou-se por uma descrição geral de tais sistemas, e não pela descrição da monocamada de alguma substância particular.

8.1- Hipóteses básicas do modelo

No modelo considerado, não foi feita nenhuma hipótese além da rede em si, ou seja, trata-se de um modelo de rede “puro”. Foi empregado um modelo com 600 moléculas, a princípio, a fim de tentar descrever em termos quantitativos o que acontece com as moléculas anfífilas durante a compressão isotérmica e como esse comportamento depende das energias de interação entre as moléculas. Esse valor foi

empregado porque se trata de um número superior ao empregado nas simulações comumente empregadas na literatura e também não demanda muito tempo de computação. Os parâmetros empregados no modelo consistem no número de sítios, no número de moléculas, no número de coordenação da rede e nas energias de interação entre as diferentes espécies moleculares presentes no sistema. A fim de se descrever de forma mais completa a influência exercida por cada parâmetro sobre as isotermas teóricas, cada um será modificado separadamente enquanto os demais são mantidos fixos.

O modelo é composto por 3 regiões: a interface, a região acima desta (ar) e o “bulk” (ocupado por moléculas de água). A Figura 28 apresenta um esquema da seção transversal das regiões do modelo. Cada uma destas regiões será considerada separadamente.

Figura 28- Representação transversal das diferentes regiões do modelo, sendo que cada região está ocupada por diferentes tipos de molécula. Na Figura está representada somente a camada superior do “bulk” porque é a única onde ocorre interação com a interface.

8.1.1- A interface

Por hipótese, a interface é considerada como sendo uma rede retangular bidimensional composta por N_0 sítios, sendo que há N_x sítios localizados em cada linha e N_y em cada coluna. Logo, $N_x N_y = N_0$. Em cada sítio é possível encontrar

uma das seguintes entidades: molécula de solvente (água), “head-group” hidrofílico ou segmento hidrofóbico da cadeia, conforme está indicado na Figura 28. É assumido que cada molécula surfactante é constituída de um total de ν segmentos, sendo um destes o “head-group” hidrofílico (representado em vermelho na Figura 28) e os demais $\nu - 1$ segmentos provenientes da cauda hidrofóbica (representados em preto na Figura 28).

Outra hipótese, é que a compressão é realizada em passos discretos sendo que o valor de N_y permanece constante, mas o valor de N_x diminui de uma em uma unidade e o valor de N_0 diminui de N_y unidades em cada estágio da compressão, conforme pode ser visualizado na Figura 29. A rede preenchida para um dado valor de N_0 encontra-se representada na Figura 30. Os “head-groups” hidrofílicos sempre estão presos à superfície devido à sua natureza hidrofílica, enquanto que os segmentos hidrofóbicos podem permanecer na interface ou se erguerem em direção ao ar durante a compressão. Por essa razão, em cada estágio da compressão isotérmica, existem $\nu + 1$ tipos de moléculas localizadas na interface, os quais são, respectivamente: moléculas de solvente (água) e ν tipos de moléculas anfifílicas, as quais serão representadas por M_p , onde p varia entre 1 e ν . As moléculas do tipo M_p contêm p segmentos localizados sobre a superfície (incluindo o “head-group”) e $\nu - p$ segmentos provenientes da cauda hidrofóbica erguidos no ar. Ou seja, moléculas do tipo M_1 contêm apenas o “head-group” localizado na superfície, enquanto que os $\nu - 1$ segmentos da cauda hidrofóbica estão erguidos em direção ao ar, moléculas do tipo M_2 contêm dois segmentos localizados na superfície (o “head group” e um segmento da cauda) e os demais $\nu - 2$ segmentos da cauda hidrofóbica erguidos em direção ao ar e assim sucessivamente, até que moléculas do tipo M_ν contêm todos os ν segmentos (incluindo o “head group” e os $\nu - 1$ segmentos da cauda hidrofóbica) localizados na interface.

Figura 29– Diagrama mostrando a rede antes e após 1 estágio da compressão. A cada passo, o número de sítios na horizontal, N_x , é diminuído em 1 unidade, enquanto que o número de sítios na vertical, N_y , permanece inalterado.

Figura 30– Visão superior da interface para um dado valor do número de sítios: os “head-group” hidrofílicos (vermelho) estão necessariamente presos à superfície, enquanto que os segmentos hidrofóbicos (preto) podem se localizar na interface ou estarem erguidos em direção ao ar.

Em cada estágio da compressão (ou seja, para certo valor de N_0) serão observadas na superfície N_s moléculas de solvente e N_j (com j variando entre 1 e ν) moléculas do tipo M_j . Além disto, o número total de moléculas anfífilas, M , permanece fixo, ou seja, os valores de N_j mudam para cada j , mas a soma deles permanece constante. Portanto, são satisfeitas as seguintes condições de normalização:

$$N_s + N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots + \nu N_\nu = N_0 \quad (29)$$

$$N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_\nu = M \quad (30)$$

A Equação 29 implica que todos os sítios da rede devem estar preenchidos e, além disso, as moléculas do tipo M_j ocupam j sítios da rede cada. É importante mencionar que durante cada passo da compressão, a variável N_0 e as variáveis N_j mudam de valor, mas as Equações 29 e 30 continuam verdadeiras independentemente do valor destas variáveis.

A fim de se calcular a pressão superficial, o primeiro passo consiste no cálculo da entropia total sobre a superfície. Para este fim, calculou-se o número total de configurações geradas pelas diferentes espécies moleculares sobre a superfície empregando-se um modelo de campo médio similar ao utilizado na Teoria FH. O número total de configurações geradas pelas diferentes espécies moleculares, Ω , pode ser obtido utilizando-se a adaptação da Teoria FH para soluções de polímeros heterogêneos [73]:

$$\Omega(N_s, N_1, N_2, \dots, N_\nu) = \frac{N_0!}{2^M N_s! \prod_{i=1}^{\nu} N_i!} \left[\frac{z-1}{N_0} \right]^{\sum_{i=2}^{\nu} (i-1)N_i} \quad (31)$$

A entropia total da solução pode ser calculada através da equação de Boltzmann, fornecendo:

$$\Delta S = k \ln \left[\frac{N_0!}{2^M N_S! \prod_{i=1}^v N_i!} \left[\frac{z-1}{N_0} \right]^{\sum_{i=2}^v (i-1)N_i} \right] \quad (32)$$

Como se trata de um sistema finito no que diz respeito ao número de moléculas, a aproximação de Stirling não é válida para todas espécies moleculares nos diferentes estágios de compressão, já que em alguns momentos valores de N_j serão pequenos para determinado j , o que invalida o emprego dessa aproximação. Trata-se de uma situação diferente da observada na Teoria FH, sendo necessário que todos os logaritmos sejam tratados sem simplificações. Além disso, como será discutido na seção de cálculo da pressão superficial, o procedimento de cálculo das distribuições moleculares no equilíbrio químico é diferente das encontradas em outros trabalhos citados que utilizam sistemas de equações não lineares para tal fim.

A energia de interação na interface, ΔU_{int} , é calculada através de uma análise de campo médio onde são consideradas apenas interações entre vizinhos mais próximos. Ela pode ser calculada empregando-se a expressão:

$$\Delta U_{int} = \Delta U_S + \sum_{j=1}^v \Delta U_j \quad (33)$$

onde ΔU_S é a energia de interação total entre as moléculas de solvente e as demais e ΔU_j é a energia de interação total entre as moléculas do tipo M_j e as demais espécies moleculares do sistema.

Estas variáveis podem ser obtidas através das seguintes expressões:

$$\Delta U_S = \frac{N_S z}{2N_0} (\epsilon_{SS} N_S + \epsilon_{aS} \sum_{i=1}^v i N_i) \quad (34)$$

$$\Delta U_j = \frac{j N_j z}{2N_0} (\epsilon_{aS} N_S + \epsilon_{aa} \sum_{i=1}^v i N_i) \quad (35)$$

onde os parâmetros ε_{ss} , ε_{as} e ε_{aa} denotam as interações entre moléculas de solvente, entre moléculas de solvente e segmentos da cadeia anfífilica (independentemente se fazem parte do “head group” hidrofílico ou da cauda hidrofóbica) e entre segmentos da cadeia anfífilica, respectivamente e z é o número de coordenação da rede.

Finalmente, a energia livre de Helmholtz na interface pode ser calculada através da relação:

$$\Delta F_{int} = \Delta U_{int} - T\Delta S \quad (36)$$

onde T é a temperatura e ΔU_{int} e ΔS são fornecidos pelas Equações 33 e 32, respectivamente.

8.1.2- A camada abaixo da interface

Trata-se de uma rede bidimensional exatamente igual à interface composta por N_0 sítios. Independentemente do estágio da compressão isotérmica, cada sítio da rede estará preenchido exatamente por 1 molécula de água, sendo que algumas destas moléculas mergulham em direção ao “bulk” durante a compressão. Como todos os sítios estão ocupados por moléculas iguais, não há entropia associada a esta camada (segundo o modelo), já que há apenas uma configuração associada a este sistema. Entretanto, cada molécula de água interage com a espécie molecular que está presente na superfície. Deste modo, a energia de interação total originada pelas interações individuais das moléculas presentes nessa camada é dada por:

$$\Delta U_{down} = N_s \varepsilon_{ss} + \varepsilon_{as} \sum_{j=1}^{\nu} j N_j \quad (37)$$

8.1.3- O espaço acima da interface

A região acima da interface é considerada como sendo uma rede tridimensional constituída por $\nu-1$ camadas, sendo que cada uma destas é exatamente igual à interface. Cada um destes sítios está ocupado por 1 segmento da

cauda hidrofóbica ou está vazio. A fim de se considerar as interações originárias dos segmentos hidrofóbicos localizadas nesta região foram empregados três diferentes modelos de campo médio:

8.1.3.1- Bastões rígidos

Os segmentos hidrofóbicos erguidos em direção ao ar foram considerados como sendo bastões rígidos e estando totalmente na vertical, ou seja, as porções de cada molécula que estavam erguidas em direção ao ar foram interpretadas como não sendo flexíveis, conforme pode ser visualizado na Figura 31.

Figura 31– Os segmentos hidrofóbicos erguidos em direção ao ar são considerados como não sendo flexíveis.

Neste modelo cada segmento interage com seus vizinhos provenientes da mesma molécula nas camadas de cima e de baixo à sua, respectivamente, e com seus vizinhos pertencentes a outras moléculas na mesma camada. A interação total é dada por:

$$\Delta U_{Air} = U_{Air1} + U_{Air2} + \dots + U_{Air(v-1)} \quad (38)$$

onde U_{Airj} é a energia total de interação na j-ésima camada acima da superfície.

Esta energia pode ser obtida empregando-se a seguinte equação:

$$U_{Airj} = \varepsilon_{aa} \left(M - \sum_{k=0}^{j-1} N_{v-k} \right) \left[1 + \frac{z}{N_0} \left(M - \sum_{k=0}^{j-1} N_{v-k} \right) \right] \quad (39)$$

Na Equação 39, o primeiro termo consiste no número total de sítios ocupados na j -ésima camada acima da superfície. A fim de exemplificar a explicação, considere $\nu = 4$, ou seja, as moléculas são constituídas por 4 segmentos incluindo o “head group”. Nesta situação, o ar será uma rede tridimensional cuja altura equivale a 3 camadas (já que o “head group” está necessariamente localizado sobre a interface). Para $j = 2$, ou seja, a segunda camada imediatamente acima da interface, o número total de sítios ocupados nesta camada é igual a $N_1 + N_2 = M - (N_3 + N_4) = M - \sum_{k=0}^{2-1} N_{4-k}$. O segundo termo da Equação 39 (entre colchetes) diz respeito aos dois tipos de interação que cada segmento sofre: o fator unitário se refere à interação deste segmento com seu vizinho da camada de baixo (proveniente da mesma molécula) ao passo que o segundo termo se refere ao número médio de sítios preenchidos por segmentos provenientes de outras moléculas (campo médio).

8.1.3.2- Segmentos flexíveis sem conectividade

Neste caso, o procedimento é semelhante ao empregado no modelo desenvolvido por Shin *et al.* [65]. Nesta abordagem, é feita uma contagem do número total de segmentos localizados no ar, independentemente das moléculas das quais eles provêm. Para um dado valor de N_0 , este valor é igual a $\sum_{j=1}^{\nu-1} jN_{\nu-j}$. A aproximação consiste em empregar uma aproximação do campo médio, a qual despreza qualquer conexão entre os segmentos, ou seja, cada segmento pode ocupar qualquer sítio independentemente da molécula a qual ele pertence. Empregando-se estas hipóteses, a energia total de interação no ar pode ser calculada através da expressão:

$$\Delta U_{Air} = \frac{\epsilon_{aa} z}{2(\nu-1)N_0} \sum_{j=1}^{\nu-1} jN_{\nu-j} \sum_{i=1}^{\nu-1} iN_{\nu-i} \quad (40)$$

onde $(\nu-1)N_0$ é o número total de sítios no ar e o fator 2 está incluído para evitar que as interações sejam contabilizadas duas vezes.

8.1.3.3- Segmentos flexíveis com conectividade

Trata-se de uma situação bem mais difícil de ser tratada do ponto de vista matemático. Para uma melhor descrição do modelo empregado, seja $\nu = 7$ e uma molécula do tipo M_4 . Por hipótese, 4 segmentos desta molécula estão localizadas sobre a interface e 3 segmentos estão erguidos em direção ao ar. O conjunto formado pela interface e o ar formam uma rede tridimensional, a qual será interpretada como estando localizada sobre um plano cartesiano e, desse modo, a posição de cada sítio (e cada segmento) será designada por um terno ordenado (x,y,z) . Neste modelo as coordenadas x e y descrevem diferentes posições horizontais ao longo da mesma camada e a coordenada z indica a camada a qual o segmento pertence. Por hipótese, o quarto segmento desta molécula (o último localizado na interface) está localizado na posição $(0,0,0)$ e o quinto segmento (o primeiro que se ergue) está localizado na posição $(0,0,1)$. Esta posição dos segmentos será empregada para todas as moléculas. Uma hipótese adicional inclui o fato de que nenhum segmento pode ocupar um sítio já ocupado por outro segmento da mesma molécula e que, embora os segmentos sejam completamente flexíveis (ou seja, o $(i+1)$ -ésimo segmento pode ocupar um sítio adjacente para cima, para baixo ou para qualquer um dos sítios vizinhos localizados na mesma camada do i -ésimo segmento), nenhum segmento erguido pode ocupar a interface, ou seja, z não pode ser igual a zero. O emprego dessas hipóteses na molécula considerada permite concluir-se que o sexto segmento pode ocupar 5 posições distintas, as quais são: $(-1,0,1)$, $(0,-1,1)$, $(1,0,1)$, $(0,1,1)$ e $(0,0,2)$. Na sequência, o sétimo segmento pode ocupar um grande número de posições, as quais dependem da posição do sexto segmento. A Tabela 1 mostra as posições possíveis para o quarto, o quinto, o sexto e o sétimo segmentos desta molécula, enquanto que a Figura 32 apresenta algumas configurações possíveis.

Para emprego do modelo de campo médio, será considerada a ocupação média de cada camada. Por exemplo, conforme indica a Tabela 1, há 21 configurações possíveis para moléculas compostas por 3 segmentos erguidos em direção ao ar, o que implica que há 63 possibilidades de ocupação para estes segmentos. Deste total, uma contagem simples permite que se conclua que a camada 1 (camada imediatamente acima da superfície) está ocupada por 49 segmentos, a camada 2 está ocupada por 13 segmentos e a camada 3 está ocupada

por 1 segmento. Logo, dentre todas as possibilidades para esse tipo de molécula, na

média, $\frac{49}{63} \cong 0,7778$ dos segmentos estarão localizados na primeira camada,

$\frac{13}{63} \cong 0,2063$ estarão localizados na segunda camada e $\frac{1}{63} \cong 0,0159$ na terceira.

Tabela 1- Posições possíveis dos segmentos erguidos no ar para uma molécula constituída por 7 segmentos

Posição	Quarto	Quinto	Sexto	Sétimo
1	(0,0,0)	(0,0,1)	(-1,0,1)	(-2,0,1)
2	(0,0,0)	(0,0,1)	(-1,0,1)	(-1,-1,1)
3	(0,0,0)	(0,0,1)	(-1,0,1)	(-1,1,1)
4	(0,0,0)	(0,0,1)	(-1,0,1)	(-1,0,2)
5	(0,0,0)	(0,0,1)	(0,-1,1)	(-1,-1,1)
6	(0,0,0)	(0,0,1)	(0,-1,1)	(0,-2,1)
7	(0,0,0)	(0,0,1)	(0,-1,1)	(1,-1,1)
8	(0,0,0)	(0,0,1)	(0,-1,1)	(0,-1,2)
9	(0,0,0)	(0,0,1)	(1,0,1)	(1,-1,1)
10	(0,0,0)	(0,0,1)	(1,0,1)	(2,0,1)
11	(0,0,0)	(0,0,1)	(1,0,1)	(1,1,1)
12	(0,0,0)	(0,0,1)	(1,0,1)	(1,0,2)
13	(0,0,0)	(0,0,1)	(0,1,1)	(-1,1,1)
14	(0,0,0)	(0,0,1)	(0,1,1)	(1,1,1)
15	(0,0,0)	(0,0,1)	(0,1,1)	(0,2,1)
16	(0,0,0)	(0,0,1)	(0,1,1)	(0,1,2)
17	(0,0,0)	(0,0,1)	(0,0,2)	(-1,0,2)
18	(0,0,0)	(0,0,1)	(0,0,2)	(0,-1,2)
19	(0,0,0)	(0,0,1)	(0,0,2)	(1,0,2)
20	(0,0,0)	(0,0,1)	(0,0,2)	(0,1,2)
21	(0,0,0)	(0,0,1)	(0,0,2)	(0,0,3)

Empregando-se este procedimento foram contabilizadas todas as posições possíveis para os segmentos dos diferentes tipos de cada molécula. Após todas as

posições possíveis terem sido contabilizadas, foi contabilizada a fração de segmentos que ocupavam cada camada (através da ordenada z). A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para moléculas compostas por diferentes quantidades de segmentos erguidos em direção ao ar.

Figura 32- Algumas configurações possíveis para moléculas compostas por 3 segmentos erguidos em direção ao ar.

Tabela 2– Fração de sítios ocupados em cada camada para moléculas com diferentes números de segmentos localizados no ar

	Camada 1	Camada 2	Camada 3	Camada 4	Camada 5	Camada 6
1 Segmento	1					
2 Segmentos	0,9000	0,1000				
3 Segmentos	0,7778	0,2063	0,0159			
4 Segmentos	0,6693	0,2823	0,0457	0,0027		
5 Segmentos	0,5751	0,3465	0,0681	0,0090	0,0013	
6 Segmentos	0,4934	0,3989	0,0825	0,0192	0,0054	0,0006

Segundo o modelo de campo médio empregado neste trabalho, a interação total na j -ésima camada será dada por:

$$\Delta U_{Airj} = \varepsilon_{aa} \left[M - \sum_{k=0}^{j-1} N_{v-k} \right] \left[\frac{z}{2N_0} \sum_{k=0}^{j-1} \delta_{j,v-k} N_{v-k} \right] \quad (41)$$

Na Equação 41, $M - \sum_{k=0}^{j-1} N_{v-k}$ é o número total de moléculas nesta camada

$\frac{z}{2N_0} \sum_{k=0}^{j-1} \delta_{j,v-k} N_{v-k}$ é o número médio de vizinhos constituídos por segmentos de moléculas do tipo M_k e $\delta_{j,v-k}$ é a fração de moléculas do tipo M_k na camada j , a qual pode ser obtida a partir da Tabela 2. A energia de interação total no ar é a soma das energias de interação em todas as camadas. Portanto:

$$\Delta U_{Air} = \sum_{j=1}^{v-1} \Delta U_{Airj} \quad (42)$$

8.2- Cálculo da pressão superficial

Uma vez computada a energia de interação em todas as regiões, a energia de interação total do sistema é dada por:

$$\Delta U_{total} = \Delta U_S + \Delta U_{down} + \Delta U_{Air} \quad (43)$$

No sistema considerado, a entropia se deve exclusivamente às diferentes configurações na interface e a energia de interação do sistema se deve às interações nas três regiões consideradas. A partir destas hipóteses, o cálculo da pressão superficial é imediato. A energia livre de Helmholtz é calculada pela expressão:

$$F_T = \Delta U_{total} - T\Delta S \quad (44)$$

A pressão superficial é dada por:

$$p = - \left(\frac{\partial F_T}{\partial A} \right) \quad (45)$$

Como o sistema é discreto, em vez da derivada será empregado o operador diferença e a Equação 45 torna-se:

$$p = - \left[\frac{F_T(N_0) - F_T(N_0 - \Delta N_0)}{\omega N_0} \right] \quad (46)$$

sendo que $A \equiv \omega N_0$ é a área da total da superfície e ω é a área de cada sítio.

8.3- Determinação da distribuição de equilíbrio

A fim de se determinar a distribuição das moléculas na situação de equilíbrio químico, deve-se, para cada valor de N_0 , calcular o conjunto dos valores N_i com $i = 1, 2, \dots, \nu$ que minimiza a energia livre de Helmholtz dada pela Equação 44. De um ponto de vista rigoroso, o procedimento correto é calcular-se todas as configurações possíveis que satisfazem as Equações 29 e 30 e, posteriormente, calcular-se a energia livre de Helmholtz de todas configurações de modo que a menor possa ser determinada. Do ponto de vista prático tal cálculo pode ser simplificado aplicando-se o seguinte algoritmo:

1) Em vez de se diminuir os valores de N_0 (compressão), efetua-se uma expansão da rede fazendo-se $N_0 = M$. Nessa situação, como o número de sítios é igual ao número de moléculas do sistema, estas se encontram no arranjo mais compacto possível, sendo que somente as cabeças hidrofílicas estão localizadas na superfície e $N_s = N_i (i \neq 1) = 0$; $N_1 = M$.

2) Aumenta-se N_0 de uma quantidade (pequena) igual a ΔN_0 . Segue que para esse novo valor do número de sítios a relação $N_1 < M$ é satisfeita, já que alguns segmentos hidrofóbicos permanecerão na superfície (além de algumas moléculas de água). O ponto chave do raciocínio é que como ΔN_0 é um valor pequeno, N_1 será próximo de M e os demais $N_i (i \neq 1)$ serão pequenos (possivelmente somente N_2 não será nulo). Variando-se o número de sítios em passos discretos e pequenos, implica que a distribuição de equilíbrio não sofrerá mudanças radicais entre cada passo consecutivo.

3) Finalmente, é possível descrever o algoritmo: Para os primeiros valores de N_0 calcula-se todas as distribuições possíveis. Esse procedimento demanda pouco esforço computacional já que para $N_0 \approx M$, o número de distribuições viáveis (ou seja, que satisfazem as Equações 29 e 30) é pequeno. A partir de certo ponto (o qual depende de N_0, M, ν), impõe-se a restrição em que só são consideradas viáveis as distribuições as quais além de satisfazerem as Equações 29 e 30, cada N_i varia pouco em relação ao seu valor já previamente conhecido do estágio imediatamente anterior de expansão da monocamada. Ou seja, para todo i , $N_i - \delta \leq N_i^* \leq N_i + \delta$ sendo N_i^* o número de moléculas com i segmentos localizados na superfície no estágio imediatamente posterior da expansão da monocamada àquele em que havia N_i moléculas da espécie i na superfície. Para se determinar o valor adequado de δ para os parâmetros estabelecidos, é necessário executar-se o programa inicialmente com um valor alto de δ e a partir de alguns pontos determinar-se o valor mais adequado à situação considerada.

9- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos empregando-se o modelo descrito no Capítulo 8. Em todos os gráficos, a pressão superficial está expressa em unidades de $\frac{kT}{\omega}$. Como há uma quantidade muito grande de gráficos com características bastante similares entre si, foram colocados apenas os mais significativos.

9.1 – Moléculas compostas por 2 segmentos

Inicialmente o modelo foi testado fazendo-se $\nu = 2$. Neste caso, as moléculas anfífilas são compostas por dois segmentos os quais são, respectivamente, o “head group” polar, que deverá permanecer necessariamente na interface e um segmento hidrofóbico que pode permanecer na interface ou se erguer em direção ao ar. Na maior parte dos resultados que se seguem, o sistema foi assumido como sendo composto por 600 moléculas anfífilas, exceto quando especificado um número diferente. Para efeitos de cálculo, considerou-se a rede retangular como sendo composta inicialmente por 600 sítios. Isto implica que as moléculas estavam num arranjo perfeitamente ordenado e sólido, sendo $N_1 = 600$ e $N_2 = N_s = 0$. Na seqüência, o número de sítios foi aumentando de 20 em 20 unidades e os valores de N_1 , N_2 e N_s variaram de forma lenta e obedecendo às duas condições de normalização a cada passo (i-número total de moléculas anfífilas permanece constante e igual a 600, ii-todos os sítios da rede estão preenchidos). Como na situação considerada, no máximo um dos segmentos das moléculas anfífilas pode se localizar no ar, serão empregadas para a interação dos segmentos erguidos apenas

duas aproximações de campo médio, a que trata as moléculas como bastões rígidos (BR), e a que despreza a conectividade das cadeias (SFSC), já que a flexibilidade dos segmentos no ar não se aplica para este caso.

9.1.1- Bastões rígidos (BR)

A Figura 33 mostra o gráfico da pressão superficial em função do número de sítios da rede para diferentes valores de ε_{aa} (energia de interação entre os segmentos anfífilos). Os valores empregados para os demais parâmetros foram $\nu = 2$, $M = 600$, $\varepsilon_{ss} = -1,0$ (energia de interação entre as moléculas de solvente) e $\varepsilon_{as} = -1,0$ (energia de interação entre as moléculas de solvente e os segmentos anfífilos). Conforme pode ser visualizado na Figura 33, não são observadas transições de fase nesta situação e, quanto mais atrativa for a interação entre os segmentos anfífilos, maior será a pressão superficial. A Figura 34 apresenta o gráfico da pressão superficial em função do número de sítios para diferentes valores de ε_{as} . Os valores empregados para os demais parâmetros foram $\nu = 2$, $M = 600$, $\varepsilon_{ss} = -1,0$ e $\varepsilon_{aa} = -1,0$. Uma análise desta Figura permite inferir-se que quanto mais atrativa for a interação entre os segmentos das moléculas anfífilas e as moléculas de solvente, menor será a pressão superficial.

Figura 33- Isotermas da pressão superficial em função do número de sítios para diferentes valores da energia de interação entre os segmentos anfífilos segundo o modelo BR para moléculas compostas por 2 segmentos.

A Figura 35 apresenta as frações de sítios ocupados pelas moléculas do tipo M_j em função do número de sítios ocupados por estas moléculas na interface. Estas frações são definidas por $\Phi_1 = \frac{N_1}{N_0}$ para moléculas do tipo M_1 , $\Phi_2 = \frac{2N_2}{N_0}$ para moléculas do tipo M_2 e $\Phi_s = \frac{N_s}{N_0}$ para moléculas de solvente (água). Como pode ser visualizado na Figura 35, para um valor alto do número de sítios grande parte da interface está coberta por moléculas de solvente, o que justifica a interpretação desta região da isoterma como sendo uma fase gasosa, ou seja, as moléculas anfífilas estão distantes e interagem pouco entre si. Conforme a compressão isotérmica da rede é efetuada, o número de sítios ocupados por moléculas de água diminui de forma lenta, a princípio, até que a queda se torna bem acentuada a partir de aproximadamente 2000 sítios. Também pode ser visualizado que a fração de sítios ocupados pelas moléculas M_1 e M_2 aumenta progressivamente com a compressão. Este quadro muda quando o número de sítios está na região entre 1200 e 1300. Nesta faixa, Φ_2 começa a diminuir e Φ_1 começa a aumentar de forma bem acentuada, o que indica que durante a compressão, há dois mecanismos envolvidos: o primeiro consiste no mergulho das moléculas de solvente em direção ao “bulk” e o segundo na elevação dos segmentos hidrofóbicos em direção ao ar. Para valores altos do número de sítios, o primeiro mecanismo prevalece, ao passo que para valores baixos (inferiores a 1300), o segundo mecanismo é dominante.

Os parâmetros empregados na Figura 35 para as energias de interação foram $\varepsilon_{aa} = -1,0$, $\varepsilon_{as} = -1,0$ e $\varepsilon_{ss} = -1,0$. Quando a energia foi variada, não houve uma mudança significativa no aspecto qualitativo das frações Φ_1 , Φ_2 e Φ_s em função de N_0 . Ou seja, a forma geral das frações superficiais apresentada na Figura 35 não depende das energias de interação, sendo que estas influenciam apenas nos detalhes do gráfico.

Figura 34- Isotermas da pressão superficial em função do número de sítios para diferentes valores da energia de interação entre os segmentos anfífilos e as moléculas de solvente segundo o modelo BR para moléculas compostas por 2 segmentos.

Figura 35- Fração de sítios ocupados pelos diferentes tipos de moléculas em função do número de sítios para o modelo BR com moléculas compostas por 2 segmentos.

9.1.2- Segmentos flexíveis sem conectividade (SFSC)

Nesta situação foi desprezada a conexão entre os segmentos hidrofóbicos localizados na segunda camada e os segmentos provenientes da mesma molécula

localizados na primeira camada. A Figura 36 apresenta a pressão superficial em função do número de sítios para três valores diferentes de ε_{as} , sendo que os demais parâmetros são os mesmos que foram utilizados nos cálculos da Figura 33, enquanto que a Figura 37 mostra a pressão superficial em função do número de sítios, mas com o parâmetro ε_{aa} sendo variado. Os demais parâmetros são iguais aos que foram empregados na Figura 34. Uma comparação das Figuras 36 e 37, com as Figuras 33 e 34, as quais correspondem a cálculos efetuados com os mesmos parâmetros para os modelos BR e SFSC não mostra diferença significativa entre os dois modelos quando as moléculas são compostas por 2 segmentos.

A Figura 38 apresenta o gráfico para as frações superficiais de cada tipo de molécula em função do número de sítios. Os parâmetros empregados para as energias de interação são iguais aos da Figura 35, ou seja, $\varepsilon_{aa} = -1,0$, $\varepsilon_{as} = -1,0$ e $\varepsilon_{ss} = -1,0$. Novamente, não houve diferença significativa entre as Figuras 35 e 38, o que mostra que não há grande diferença entre os modelos BR e SFSC para moléculas compostas por 2 segmentos.

Figura 36- Isotermas da pressão superficial em função do número de sítios para diferentes valores da energia de interação entre os segmentos anfílicos segundo o modelo SFSC para moléculas compostas por 2 segmentos.

Figura 37- Isotermas da pressão superficial em função do número de sítios para diferentes valores da energia de interação entre os segmentos anfífilicos e as moléculas de solvente segundo o modelo SFSC para moléculas compostas por 2 segmentos.

Figura 38- Fração de sítios ocupados pelos diferentes tipos de moléculas em função do número de sítios segundo o modelo SFSC para moléculas compostas por 2 segmentos.

Também foi analisada a influência do número de moléculas para este modelo (SFSC) a fim de se verificar se esta variável afeta as isotermas. A Figura 39 apresenta um gráfico onde foram empregadas 1200 moléculas sendo que os valores

dos demais parâmetros empregados foram $\varepsilon_{aa} = -1,0$, $\varepsilon_{as} = -1,0$ e $\varepsilon_{ss} = -1,0$. Uma comparação desta Figura com os gráficos das Figuras 36 e 37 não apresenta diferenças significativas, sendo este comportamento também observado para outros valores de ν , ou seja, moléculas compostas por cadeias maiores. Por esta razão e, principalmente, pelo fato dos cálculos com 1200 moléculas demandarem muito tempo de computação, no restante deste trabalho foram efetuados cálculos com 600 moléculas.

Na Figura 40 é apresentado um gráfico com o número de moléculas de cada tipo em função do número de sítios para os parâmetros empregados na Figura 39. É possível visualizar-se a contínua elevação dos segmentos da cadeia e a diminuição do número de moléculas de água na interface, à medida que elas mergulham em direção ao “bulk” conforme a compressão é efetuada. Como o comportamento destas variáveis (fração de sítios ocupados e número de moléculas de cada tipo de molécula) é qualitativamente similar independentemente dos parâmetros empregados, vale a pena comparar-se rapidamente as Figuras 38 e 40. Observa-se que a fração de sítios ocupados tem um comportamento mais interessante que o número de moléculas, sendo que é esta variável (fração) que é importante para as transições de fase. Independente da ocorrência ou não de transições de fase, do comprimento da cadeia e do valor dos parâmetros de interação, o gráfico do número de moléculas de cada tipo em função do número de sítios tem um comportamento similar que demonstra que os segmentos estão se erguendo. Entretanto, a fração de sítios ocupados indica a velocidade relativa com a qual este fenômeno está ocorrendo fornecendo, por essa razão, uma informação mais detalhada sobre o comportamento do sistema.

Figura 39- Pressão superficial em função do número de sítios segundo o modelo SFSC para moléculas compostas por 2 segmentos. Foram empregadas 1200 moléculas e os valores dos demais parâmetros são: $\varepsilon_{aa} = -1,0$, $\varepsilon_{aS} = -1,0$ e $\varepsilon_{SS} = -1,0$.

Figura 40- Número de moléculas de cada tipo em função do número de sítios segundo o modelo SFSC para moléculas compostas por 2 segmentos. Foram empregadas 1200 moléculas e os valores dos demais parâmetros são: $\varepsilon_{aa} = -1,0$, $\varepsilon_{aS} = -1,0$ e $\varepsilon_{SS} = -1,0$.

9.2– Moléculas compostas por 3 segmentos

O modelo foi testado para moléculas compostas por três segmentos. Neste caso é viável empregar-se os três modelos de campo médio (BR, SFSC e SFCC) para as interações entre as caudas hidrofóbicas erguidas em direção ao ar. Novamente o sistema foi considerado como sendo constituído por 600 moléculas anfifílicas e os cálculos foram efetuados empregando-se um procedimento semelhante ao que foi empregado para moléculas compostas por dois segmentos.

9.2.1- Bastões rígidos

A Figura 41 apresenta a pressão superficial em função do número de sítios para diferentes valores de ε_{aa} (-0,6; -0,8 e -1,0). Os valores utilizados para os outros parâmetros foram $\nu = 3$, $M = 600$, $\varepsilon_{ss} = -1,0$ e $\varepsilon_{as} = -1,0$. É observada nesta Figura uma pequena depressão na isoterma para $\varepsilon_{aa} = -1,0$ quando N_0 é igual a cerca de 3400 sítios, a qual não representa uma transição de fase e se deve, provavelmente, a um erro numérico. Já a Figura 42 apresenta um gráfico similar para diferentes valores de ε_{as} . Neste caso foram empregados $\nu = 3$, $M = 600$, $\varepsilon_{ss} = -1,0$ e $\varepsilon_{aa} = -1,0$.

Figura 41- Isotermas da pressão superficial em função do número de sítios para diferentes valores da energia de interação entre os segmentos anfílicos segundo o modelo BR para moléculas compostas por 3 segmentos.

Figura 42- Isotermas da pressão superficial em função do número de sítios para diferentes valores da energia de interação entre os segmentos anfílicos e as moléculas de solvente segundo o modelo BR para moléculas compostas por 3 segmentos.

Tanto a Figura 41 quanto a Figura 42 mostram uma transição de fase, a qual pode ser notada pelos loops de van der Waals localizados na faixa de número de sítios compreendida entre 800 e 1500. Esta transição foi observada para todos os valores considerados de ϵ_{aS} e ϵ_{SS} .

9.2.2- Segmentos flexíveis sem conectividade

A Figura 43 apresenta a isoterma de pressão superficial em função da área molecular média para o modelo SFSC para moléculas compostas por 3 segmentos. À primeira vista, parece não haver diferença entre os resultados obtidos com este modelo e os resultados obtidos para o modelo BR quando empregado para moléculas compostas por 3 segmentos. Entretanto, como pode ser visto na Figura 44, para valores altos do número de sítios (entre 7000 e 8000) pode ser visualizada uma segunda transição de fase conforme indica o segundo loop de van der Waals nesta região. Esta transição de fase pode ser interpretada como a transição gás-líquido expandido. Isto porque ela não está associada à elevação dos segmentos hidrofóbicos

das caudas, mas sim com a contínua diminuição da fração de sítios ocupados pelas moléculas de solvente conforme poderá ser visualizado nas Figuras 45 e 46.

Figura 43- Isothermas da pressão superficial em função do número de sítios para diferentes valores da energia de interação entre os segmentos anfífilos e as moléculas de solvente segundo o modelo SFSC para moléculas compostas por 3 segmentos.

Figura 44- Região da isoterma exibindo um loop de van der Waals da pressão superficial em função do número de sítios para a energia de interação entre os segmentos anfífilos e moléculas de solvente igual a -1,0 segundo o modelo SFSC para moléculas compostas por 3 segmentos.

A Figura 45 apresenta o gráfico com os números de molécula de cada tipo e a Figura 46 exibe o gráfico das frações de sítios ocupados por cada tipo de molécula para os parâmetros empregados na Figura 44.

Figura 45- Número de moléculas de cada tipo em função do número de sítios segundo o modelo SFSC para moléculas compostas por 3 segmentos para a isoterma da Figura 44.

Figura 46- Fração de sítios ocupados por cada tipo de molécula em função do número de sítios segundo o modelo SFSC para moléculas compostas por 3 segmentos para a isoterma da Figura 44.

9.2.3- Segmentos flexíveis com conectividade

Para o modelo SFCC, os resultados foram similares aos obtidos empregando-se o modelo SFSC. Este resultado dá a entender que o importante para as transições de fase é a flexibilidade das cadeias independentemente do modelo particular empregado para tal cálculo. A Figura 47 apresenta as isotermas para este modelo, sendo que a energia de interação entre os segmentos anfífilicos foi mantida constante e igual a $-1,0$ enquanto que a Figura 48 apresenta a fração de sítios ocupados por cada tipo de molécula em função do número de sítios da rede para uma das isotermas da Figura 47.

Figura 47- Isotermas da pressão superficial em função do número de sítios para diferentes valores da energia de interação entre os segmentos anfífilicos e as moléculas de solvente segundo o modelo SFCC para moléculas compostas por 3 segmentos.

A Figura 49 mostra em maiores detalhes a região da isoterma compreendida entre 7000 e 8000 sítios, mostrando a segunda transição de fase, a qual também foi observada para o modelo SFSC. O valor de ϵ_{aS} empregado foi igual a $-0,8$. Os resultados obtidos quando ϵ_{aS} foi mantido constante e ϵ_{aa} foi variado, foram similares aos demonstrados até o momento e, por essa razão, não serão apresentados.

Os resultados obtidos não mostraram diferença significativa entre os modelos SFSC e SFCC para as moléculas compostas por 3 segmentos.

Figura 48- Fração de sítios ocupados por cada tipo de molécula em função do número de sítios da rede segundo o modelo SFCC para moléculas compostas por 3 segmentos para a isoterma da Figura 47 com $\varepsilon_{aS} = -0,8$.

Figura 49- Região da isoterma exibindo um loop de van der Waals da pressão superficial em função do número de sítios para a energia de interação entre os segmentos anfífilicos e moléculas de solvente igual a -0,8 segundo o modelo SFCC para moléculas compostas por 3 segmentos.

9.3- Moléculas compostas por mais segmentos

O comportamento qualitativo das isotermas para valores de ν superiores a 3 não mudou significativamente. Por essa razão, optou-se por omitir os gráficos para valores de ν localizados entre 4 e 9 e incluiu-se os resultados obtidos empregando-se os modelos de campo médio para $\nu = 10$. Nesse caso, foram empregadas 300 moléculas devido ao tempo de computação excessivamente longo quando foram utilizadas 600 moléculas.

9.3.1- Bastões rígidos

A Figura 50 apresenta a isoterma obtida para moléculas compostas por 10 segmentos segundo o modelo BR. Os parâmetros empregados foram $\nu = 10$, $M = 300$, $\varepsilon_{aa} = -1,0$, $\varepsilon_{ss} = -1,0$ e $\varepsilon_{as} = -1,0$. Quando os parâmetros foram variados, novamente não houve mudança na forma qualitativa das isotermas. Assim como para $\nu = 2$ e 3, foi observada uma transição de fase para o modelo BR.

Figura 50– Isoterma da pressão superficial em função do número de sítios segundo o modelo BR para moléculas compostas por 10 segmentos.

As Figuras 51 e 52 apresentam, respectivamente, o número de moléculas de cada tipo e as frações de sítios ocupados por estas moléculas em função do número total de sítios da rede para a isoterma da Figura 50. A análise destas Figuras sugere que para valores altos do número de sítios, há uma quantidade muito grande de moléculas de solvente, a qual diminui lentamente com a compressão até o valor de 1000 sítios, sendo que neste ponto, elas diminuem bem rapidamente. Por outro lado, os segmentos hidrofóbicos se levantam lentamente até que nesta região (1000 sítios) se erguem de forma rápida. Portanto, a interpretação da transição de fase é similar à observada para as moléculas compostas por uma quantidade menor de segmentos (ν entre 3 e 9).

Figura 51– Número de moléculas de cada tipo em função do número de sítios segundo o modelo BR para moléculas compostas por 10 segmentos.

Figura 52– Fração de sítios ocupados por cada tipo de molécula em função do número de sítios segundo o modelo BR para moléculas compostas por 10 segmentos.

9.3.2- Segmentos flexíveis com conectividade

Como os resultados obtidos para os modelos SFSC e SFCC são muito similares, independente do comprimento da cadeia, optou-se por testar somente este modelo (SFCC) para as moléculas compostas por 10 segmentos. A Figura 53 mostra uma isoterma para este modelo, sendo os parâmetros utilizados os mesmos da isoterma da Figura 50. Esta Figura apresenta duas transições de fase sendo uma observada para N_0 igual a aproximadamente 800 sítios e a outra para N_0 igual a aproximadamente 5000 sítios conforme demonstra o pequeno loop de van der Waals naquela região, o qual está apresentado em mais detalhes na Figura 54.

As Figuras 55 e 56 apresentam, respectivamente, o número de moléculas de cada tipo e a fração de sítios ocupados por estas moléculas em função do número de sítios da rede para a isoterma da Figura 53. A interpretação destes gráficos é similar a exposta para o modelo de bastões rígidos (BR).

Figura 53– Isotherma da pressão superficial em função do número de sítios segundo o modelo SFCC para moléculas compostas por 10 segmentos.

Figura 54– Detalhe da isoterma da Figura 53.

Figura 55– Número de moléculas de cada tipo em função do número de sítios segundo o modelo SFCC para moléculas compostas por 10 segmentos.

Figura 56– Fração de sítios ocupados por cada tipo de molécula em função do número de sítios segundo o modelo SFCC para moléculas compostas por 10 segmentos.

É importante mencionar que os parâmetros de energia empregados neste trabalho foram retirados dos diversos estudos de simulação da literatura. Com parâmetros diferentes podem não ser observadas transições de fase.

10- CONCLUSÕES

Os resultados apresentados no Capítulo 9 permitem que se conclua que para moléculas compostas por 2 segmentos não há diferenças significativas entre os modelos BR e SFSC e não são observadas transições de fase, enquanto que para moléculas compostas por uma quantidade superior de segmentos, dependendo dos parâmetros empregados, é observada uma transição de fase para o modelo BR e duas para os modelos SFSC e SFCC. Esta semelhança entre os resultados obtidos para os modelos SFSC e SFCC mostra que a consideração da flexibilidade é importante para a obtenção de uma transição de fase, e também que embora, a princípio, a aproximação empregada pelo modelo SFCC possa ser mais precisa na estimativa da conectividade das cadeias do que o modelo SFSC, ela não gera resultados significativamente diferentes. Isto se deve à fraqueza inerente aos modelos de campo médio, o qual corresponde justamente à esta ligação entre as cadeia hidrofóbicas. Logo, como não há diferença significativa para nenhum valor de ν entre os modelos SFSC e SFCC, o que indica que o que importa para a obtenção de uma transição de fase é a flexibilidade das cadeias e não o modelo particular empregado.

Também é possível inferir que, conforme é efetuada a compressão isotérmica, há uma competição entre dois mecanismos que ocorrem simultaneamente, o mergulho das moléculas de solvente em direção ao “bulk” e a elevação dos segmentos hidrofóbicos em direção ao ar. Na transição de fase observada para alto valor do número de sítios (transição da fase gasosa para a fase líquida-expandida), o primeiro mecanismo é dominante, enquanto que na outra transição (da fase líquida-expandida para a fase líquida-condensada), o segundo é mais significativo. Observa-se também que as transições de fase são de primeira ordem, o que pode ser confirmado pela presença dos loops de van der Waals nas isotermas nos pontos de transição. Um estudo mais detalhado envolvendo os gráficos das energias livres (de

Helmholtz ou de Gibbs) se faz necessário para examinar em maiores detalhes as referidas transições.

Outro ponto digno de nota diz respeito ao fato de que os comprimentos da cadeia (exceto para $\nu = 2$) não exerceram influência sobre o formato qualitativo das isotermas. Uma explicação plausível para o fato de não serem observadas transições de fase para moléculas compostas por 2 segmentos pode ser o fato de não haver densidade suficiente de segmentos de modo que a elevação destes em direção ao ar se torne significativa para gerar uma transição de fase.

Pelos resultados obtidos, é possível concluir que o objetivo foi atingido, visto que os modelos de campo médio desenvolvidos neste trabalho são adequados para a descrição qualitativa de monocamadas de Langmuir, de forma análoga à Equação de van der Waals para os gases reais. Para uma monocamada específica, onde sejam conhecidas algumas interações, acredita-se que um modelo de simulação seja capaz de fornecer informações mais detalhadas sobre seu comportamento.

Esta pesquisa pode servir de inspiração para outros trabalhos. Dentre estes se incluem um estudo mais detalhado do comportamento das diferentes funções termodinâmicas, tais como a energia livre de Helmholtz, F , e a entropia do sistema. Também seria útil incluir-se uma comparação mais detalhada entre os resultados obtidos com aqueles obtidos pelos métodos de simulação que consideram as interações intra e intermoleculares, um estudo da influência do tamanho do “head group” sobre as isotermas e, finalmente, o emprego de modelos de campo médio em outros sistemas, tais como membranas biológicas e proteínas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GAINES JR., G. L. *Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces*. Interscience Publishers, New York, 1966, 381p.
- [2] GILES, C.H.; FORRESTER, S.D.; ROBERTS, G.G. *Langmuir-Blodgett Films*. Edited by Roberts, G., Plenum Press, New York, 1990, 425p.
- [3] BEHROOZI, P.; CORDRAY, K.; GRIFFIN, W.; BEHROOZI, F. The calming effect of oil on water. *American Journal of Physics*, v.75, n.5, p.407-414, 2007.
- [4] MYERS, D. *Surfaces, Interfaces, and Colloids – Principles and Applications*. VCH Publishers, 1991, 433p.
- [5] EVANS, D.E.; WENNERSTRÖM, H. *The Colloidal domain: Where physics, chemistry, biology, and technology meet*. 2nd. Edition, Wiley-VCH, New York, 1999, 629p.
- [6] GIRARD-EGROT, A.P.; GODOY, S.; BLUM, L. Enzyme association with lipidic Langmuir-Blodgett films: Interests and applications in nanobioscience. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.116, p.205-225, 2005.
- [7] HARKINS, W.D.; YOUNG, T.F.; BOYD, E. The thermodynamics of films: Energy and Entropy of Extension and Spreading of Insoluble Monolayers. *Journal of Chemical Physics*, v.8, n.12, p.954-965, 1940.
- [8] DERVICHIAN, D.G. Changes of Phase and Transformations of Higher Order in Monolayers. *Journal of Chemical Physics*, v.7, n.10, p.931-948, 1939.
- [9] PALLAS, N.R.; PETHICA, B.A. Liquid-Expanded to Liquid-Condensed Transitions in Lipid Monolayers at the Air/Water Interface. *Langmuir*, v.1, n.4, p.509-513, 1985.
- [10] KAGANER, V.M.; MÖHWALD, H.; DUTTA, P. Structure and phase transitions in Langmuir monolayers. *Reviews of Modern Physics*, v.71, n.3, p.779-818, 1999.

- [11] BARET, J.F.; HASMONAY, H.; FIRPO, J.L.; DUPIN, J.J.; DUPEYRAT, M. The different types of isotherm exhibited by insoluble fatty acid monolayers: a theoretical interpretation of phase transitions in the condensed state. *Chemistry and Physics of Lipids*, v.30, p.177-187, 1982.
- [12] VOLLHARDT, D.; FAINERMAN, V.R. Progress in characterization of Langmuir monolayers by consideration of compressibility. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.127, p.83-97, 2006.
- [13] THIRUMOORTHY, K.; NANDI, N.; VOLLHARDT, D. Role of Electrostatic Interactions for the Domain Shapes of Langmuir Monolayers of Monoglycerol Amphiphiles. *Journal of Physical Chemistry B*, v.109, p.10820-10829, 2005.
- [14] BARTON, S.W.; GOUDOT, A.; BOULASSA, O.; RONDELEZ, F.; LIN, B.; NOVAK, A.; ACERO, A.; RICE, S.A. Structural transitions in a monolayer of fluorinated amphiphiles. *Journal of Chemical Physics*, v.96, p.1343-1351, 1992.
- [15] RUSDI, M.; MOROI, Y. Study on water evaporation through 1-alkanol monolayers by the thermogravimetry method. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.272, p.472-479, 2004.
- [16] GUGLIOTTI, M.; BAPTISTA, M.S.; POLITI, M.J. Reduction of evaporation of natural water samples by monomolecular films. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.16, n.6A, p.1186-1190, 2005.
- [17] MALHOTRA, B.D.; SINGHAL, R.; CHAUBEY, A.; SHARMA, S.K.; KUMAR, A. Recent trends in biosensors. *Current Applied Physics*, v.5, p.92-97, 2005.
- [18] DALLA-VECHIA, R.; NASCIMENTO, M.G.; SOLDI, V. Aplicações sintéticas de lipases imobilizadas em polímeros. *Química Nova*, v.27, n.4, p.623-630, 2004.
- [19] NARANG, U.; PRASAD, P.N.; BRIGHT, F.V.; RAMANATHAN, K.; KUMAR, B.D.; MALHOTRA, B.D.; KAMALASANAN, M.N.; CHANDRA, S. Glucose Sensor Based on a Sol-Gel-Derived Platform. *Analytical Chemistry*, v.66, n.19, p.3139-3144, 1994.
- [20] MISHIMA, Y.; MOTONAKA, J.; MARUYAMA, I.; NAKABAYASHI, I.; IKEDA, S. Glucose sensor based on titanium dioxide electrode modified with potassium hexacyanoferrate(III). *Sensors and Actuators B*, v.65, n.2, p.343-345, 2000.
- [21] KUMAR, A.; RAJESH, M.; MALHOTRA, B.D.; GROVER, S.K. Co-immobilization of cholesterol oxidase and horseradish peroxidase in a sol-gel film. *Analytica Chimica Acta*, v.414, n.1, p.43-50, 2000.

- [22] HO, W.O.; KRAUSE, S.; McNEIL, C.J.; PRITCHARD, J.A.; ARMSTRONG, R.D.; ATHEY, D.; RAWSON, K. Electrochemical Sensor for Measurement of Urea and Creatinine in Serum Based on ac Impedance Measurement of Enzyme-Catalyzed Polymer Transformation. *Analytical Chemistry*, v.71, n.10, p.1940-1946, 1999.
- [23] VLASOV, Y.; LEGIN, A.; RUDNITSKAYA, A. Electronic tongues and their analytical application. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v.373, p.136-146, 2002.
- [24] RIUL JR, A.; MALMEGRIM, R.R.; FONSECA, F.J.; MATTOSO, L.H.C. An artificial taste sensor based on conducting polymers. *Biosensors and Bioelectronics*, v.18, p.1365-1369, 2003.
- [25] ATKINS, P.W. *Physical Chemistry*. 5th Edition Oxford University Press, Oxford, 1994, 1031p.
- [26] FLORY, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953, 688p.
- [27] FLORY, P.J. Thermodynamics of High Polymer Solutions. *Journal of Chemical Physics*, v.10, p.51-61, 1942.
- [28] HUGGINS, M.L. Some Properties of Solutions of Long-Chain Compounds. *Journal of Physical Chemistry*, v.46, p.151-158, 1942.
- [29] SCHEUTJENS, J.M.H.M.; FLEER, G.J. Statistical Theory of the Adsorption of Interacting Chain Molecules. 1. Partition Function, Segment Density Distribution, and Adsorption Isotherms. *Journal of Physical Chemistry*, v.83, n.12, p.1619-1635, 1979.
- [30] SCHEUTJENS, J.M.H.M.; FLEER, G.J. Statistical Theory of the Adsorption of Interacting Chain Molecules. 2. Train, Loop, and Tail Size Distribution. *Journal of Physical Chemistry*, v.84, n.2, p.178-190, 1980.
- [31] DAVIS, T.H. *Statistical Mechanics of Phases, Interfaces and Thin Films*. VCH Publishers, Inc., New York, 1996, 712p.
- [32] HILL, T. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. Addison Wesley Publishing Company, Reading, 1960, 508p.
- [33] ALDER, B.J.; WAINWRIGHT, T.E. Studies in molecular dynamics. I. General Method. *Journal of Chemical Physics*, v.31, p.459-466, 1959.
- [34] ALDER, B.J.; WAINWRIGHT, T.E. Studies in molecular dynamics. II. Behavior of a small number of elastic spheres. *Journal of Chemical Physics*, v.33, p.1439-1451, 1960.
- [35] TESTER, J.W.; MODELL, M. *Thermodynamics and its Applications*. Third Edition, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1997, 936p.

- [36] CUEVAS, G.; CORTÉS, F. *Introducción a la Química Computacional*. Fondo de Cultura Económica, México, DF, 2003, 172p.
- [37] METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, M.N.; TELLER, A.H.; TELLER, E. Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*, v.21, p.1087-1092, 1953.
- [38] HARRIS, J.; RICE, S.A. A molecular dynamics study of the structure of a model Langmuir monolayer of amphiphile molecules. *Journal of Chemical Physics*, v.89, n.9, p.5898-5909, 1988.
- [39] BAREMAN, J.P.; CARDINI, G.; KLEIN, M.L. Characterization of Structural and Dynamical Behavior in Monolayers of Long-Chain Molecules Using Molecular-Dynamics Calculations. *Physical Reviews Letters*, v.60, n.21, p.2152-2155, 1988.
- [40] KARABORNI, S.; TOXVAERD, S. Molecular dynamics simulations of Langmuir monolayers: A study of structure and thermodynamics. *Journal of Chemical Physics*, v.96, n.7, p.5505-5515, 1992.
- [41] KARABORNI, S.; TOXVAERD, S. Tilt transitions in Langmuir monolayers of long-chain molecules. *Journal of Chemical Physics*, v.97, n.8, p.5876-5883, 1992.
- [42] RYCKAERT, J.P.; BELLEMANS, A. Molecular dynamics of liquid alkanes. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, v.66, p.95-106, 1978.
- [43] HAUTMAN, J.; KLEIN, M.L. Simulation of a monolayer of alkyl thiol chains. *Journal of Chemical Physics*, v.91, n.8, p.4994-5001, 1989.
- [44] HAUTMAN, J.; KLEIN, M.L. Molecular dynamics simulation of the effects of temperature on a dense monolayer of long-chain molecules. *Journal of Chemical Physics*, v.93, n.10, p.7483-7492, 1990.
- [45] KRAMER, D.; BEN-SHAUL, A.; CHEN, Z.Y.; GELBART, W.M. Monte Carlo and mean-field studies of successive phase transitions in rod monolayers. *Journal of Chemical Physics*, v.96, n.3, p.2236-2252, 1992.
- [46] HALPERIN, A.; ALEXANDER, S.; SCHECHTER, I. Mean field theory of nematic order for grafted rods. *Journal of Chemical Physics*, v.86, n.11, p.6550-6555, 1987.
- [47] CHEN, Z.Y.; TALBOT, J.; GELBART, W.M.; BEN-SHAUL, A. Phase Transitions in Systems of Grafted Rods. *Physical Review Letters*, v.61, n.12, p.1376-1379, 1988.
- [48] CAI, Z.H.; RICE, S.A. Comment on the tilting transition in Langmuir monolayers. *Journal of Chemical Physics*, v.96, n.8, 1992.
- [49] DICKMAN, R.; HALL, C.K. Equation of state for athermal lattice chains. *Journal of Chemical Physics*, v.85, n.5, p.3023-3026, 1986.

- [50] KOX, A.J.; MICHELS, J.P.J.; WIEGEL, F.W. Simulation of a lipid monolayer using molecular dynamics. *Nature*, v.287, p.317-318, 1980.
- [51] NORTHRUP, S.H.; CURVIN, M.S. Molecular dynamics simulation of disorder transitions in lipid monolayers. *Journal of Physical Chemistry*, v.89, n.22, p.4707-4713, 1985.
- [52] HARRIS, J.; RICE, S.A. A lattice model of a supported monolayer of amphiphile molecules: Monte Carlo simulations. *Journal of Chemical Physics*, v.88, n.2, p.1298-1306, 1988.
- [53] MILLIK, M.; KOLINSKI, A.; SKOLNICK, J. Monte Carlo dynamics of a dense system of chain molecules constrained to lie near an interface. A simplified membrane model. *Journal of Chemical Physics*, v.93, n.6, p.4440-4446, 1990.
- [54] MAKOVSKY, N.N. Structure of the surfactant-water interface. *Molecular Physics*, v.72, n.1, p.235-240, 1991.
- [55] MOURITSEN, O.G. Theoretical models of phospholipid phase transitions. *Chemistry and Physics of Lipids*, v.57, n.2-3, p.179-194, 1991.
- [56] DEFAY, R.; PRIGOGINE, I. *Surface Tension and Adsorption*. Longmans, London, 1966, 432p.
- [57] GURKOV, T.D.; RUSSEV, S.C.; DANOV, K.D.; IVANOV, I.B.; CAMPBELL, B. Monolayers of Globular Proteins on the Air/Water Interface: Applicability of the Volmer Equation of State. *Nature*, v. 19, p.7362-7369, 2003.
- [58] GAINES, G.L. The thermodynamic equation of state for insoluble monolayers. I. Uncharged films. *Journal of Chemical Physics*, v.69, n.2, p.924-930 1978.
- [59] RUCKENSTEIN, E.; LI, B. A Surface Equation of State Based on Clustering of Surfactant Molecules of Insoluble Monolayers. *Langmuir*, v.11, p.3510-3515, 1995.
- [60] SEMENOV, A.N. Theory of block copolymer interfaces in the strong segregation limit. *Macromolecules*, v.26, n.24, p.6617-6621, 1993.
- [61] FAINERMAN, V.B.; VOLLHARDT, D.; MELZER, V. Equation of state for Insoluble Monolayers of Aggregating Amphiphilic Molecules. *Journal of Physical Chemistry*, v.100, p.15478-15482, 1996.
- [62] FAINERMAN, V.B.; VOLLHARDT, D. Equations of State for Langmuir Monolayers with Two-Dimensional Phase Transitions. *Journal of Physical Chemistry B*, v.103, p.145-150, 1999.
- [63] RUSANOV, A.I. New theory of equation of state for surface monolayer. *Journal of Chemical Physics*, v.120, n.22, 2004.

- [64] POPIELAWSKI, J.; RICE, S.A. A generalized regular solution model of a liquid supported monolayer of long chain amphiphile molecules. *Journal of Chemical Physics*, v.88, n.2, p.1279-1289, 1988.
- [65] SHIN, S.; WANG, Z.G.; RICE, S.A. An interpretation of the multiple fluid-fluid transitions in liquid supported amphiphile monolayers. *Journal of Chemical Physics*, v.92, n.2, p.1427-1434, 1990.
- [66] WANG, Z.G.; RICE, S.A. A lattice model of a liquid supported monolayer of amphiphile molecules: Mean-field analysis. *Journal of Chemical Physics*, v.88, n.2, p.1290-1297, 1988.
- [67] CANTOR, R.S.; MCILROY, P.M. Statistical thermodynamics of flexible-chain surfactants in monolayer films. I. Theory of fluid phases. *Journal of Chemical Physics*, v.90, n.8, p.4423-4430, 1989.
- [68] CANTOR, R.S.; MCILROY, P.M. Statistical thermodynamics of flexible-chain surfactants in monolayer films. II. Calculations for a modified cubic lattice model. *Journal of Chemical Physics*, v.90, n.8, p.4431-4440, 1989.
- [69] CANTOR, R.S.; MCILROY, P.M. Statistical thermodynamics of monolayers of flexible-chain amphiphiles. Adding nearest-neighbor correlations to a Scheutjens-Fleer approach. *Journal of Chemical Physics*, v.91, n.1, p.416-426, 1989.
- [70] MAFÉ, S.; MANZANARES, J.A.; KONTTURI, K. Phospholipid monolayers at water/oil interfaces: theoretical modeling of surface pressure – molecular area isotherms. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.457, p.155-162, 1988.
- [71] FIRPO, J.L.; DUPIN, J.J.; ALBINET, G.; BOIS, A.; CASALTA, L.; BARET, J. A theoretical study of phase transitions in bidimensional monolayers. *Journal of Chemical Physics*, v.68, n.4, p.1369-1374, 1978.
- [72] SCHMID, F.; SCHICK, M. Liquid phases of Langmuir monolayers. *Journal of Chemical Physics*, v.102, n.5, p.2080-2091, 1995.
- [73] FLORY, P. Thermodynamics of Heterogeneous Polymer and Their Solutions. *Journal of Chemical Physics*, v.12, n.11, p.425-438, 1944.