

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA

**Estudo da transição colapsado-estendido em soluções
de polieletrólitos flexíveis [‡]**

Cintia Barbosa Passos

Dissertação realizada sob a orientação do Dr. Paulo Sérgio Kuhn e apresentada ao Instituto de Física e Matemática da UFPel, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Pelotas

30 de agosto de 2010

[‡]Trabalho financiado pela CAPES

Ao meu avô, Vanderlei Foster Passos,
in memoriam.

Agradecimentos

- ✓ Ao Prof. Paulo Kuhn, pela competente orientação durante o mestrado.
- ✓ Aos meus pais e irmãos, pelo amor e dedicação dispensados.
- ✓ Ao meu noivo Rafa, pela paciência e apoio inestimáveis.
- ✓ Aos professores do DF, especialmente aos professores Eduardo Fontes Henriques e Alexandre Diehl, pelo estímulo permanente.
- ✓ Aos colegas Mão, Luciana, Alex e Miriam, que de alguma forma contribuíram para a minha formação pessoal e acadêmica.
- ✓ Aos amigos Ana Laura e Zé Abreu pela excelente companhia nos muitos e longos intervalos para o café.

RESUMO

Neste trabalho, propomos um modelo simples para descrever a transição colapsado-estendido, observada experimentalmente em soluções de polieletrólitos, surfactantes iônicos e sais. O modelo é construído a partir das teorias de Debye-Hückel, Bjerrum, Manning e Flory, com a interação hidrofóbica entre os surfactantes associados descrita pela teoria de van der Waals. Analisamos a conformação do complexo formado por polieletrólitos negativamente carregados e surfactantes catiônicos. Na presença de surfactante catiônico, o complexo apresenta conformação colapsada, resultado da interação eletrostática e da cooperação hidrofóbica entre as moléculas de surfactante associadas ao polieletrólito. Com a adição de surfactante aniônico, para uma dada concentração, observamos uma transição descontínua do complexo para uma conformação estendida. Mostramos que este comportamento é resultante do efeito hidrofóbico presente no modelo. Finalmente, propomos um diagrama de fases para o sistema, relacionando a concentração de surfactante aniônico e a intensidade do efeito hidrofóbico com a transição observada para o complexo.

ABSTRACT

In this work, we propose a simple model to describe the collapsed-extended transition observed experimentally in solutions containing polyelectrolytes, ionic surfactants and salts. The model uses the Debye-Hückel, Bjerrum, Manning and Flory theories, with the hydrophobic interaction treated in the framework of the van der Waals theory. We study the conformation of the complexes formed by negatively charged polyelectrolytes and cationic surfactants. We found that the complex stays in a collapsed state, as a result of the electrostatic interaction and the hydrophobic effect between the associated surfactant molecules. With the addition of anionic surfactant, we observe an abrupt transition to an extended conformation, as a result of the hydrophobic interaction present in our model. Finally, we propose a phase diagram, relating the surfactant concentration and the hydrophobic strength with the observed complex transition.

Índice

1	Introdução	2
2	O modelo	5
2.1	A energia livre ideal	8
3	A energia livre elástica para polímeros neutros	10
3.1	Distribuição estatística de configurações	11
3.1.1	A cadeia livremente articulada em uma dimensão	11
3.1.2	A cadeia livremente articulada em três dimensões	17
3.2	Obtenção da energia livre de Flory	21
4	Interação eletrostática entre as espécies em solução	30
4.1	A teoria de Debye-Hückel	30
4.1.1	Análise da distribuição de carga e solução da equação de Poisson-Boltzmann	32
4.1.2	Obtenção da energia livre eletrostática a partir do processo de carregamento de Debye	39
4.2	Interação DNA-solução (F_{pc})	41
4.2.1	A teoria de condensação de Manning	42
4.2.2	A teoria de Manning aplicada à polieletrólitos flexíveis	48
5	A energia livre de volume excluído para esferas rígidas	53

6	A energia livre para o complexo	60
6.1	Teoria de van der Waals para energias de curto alcance	61
6.1.1	O potencial atrativo de Lennard-Jones e a equação de estado de van der Waals	61
6.1.2	O potencial poço quadrado	65
6.1.3	O termo de volume excluído dentro do complexo (F_{hc})	67
6.1.4	O termo de interação hidrofóbica (F_h)	68
6.2	A energia livre de associação iônica	69
6.3	A energia livre entrópica	73
6.4	A energia livre de repulsão eletrostática entre os sítios do complexo	75
7	Resultados e discussão	80
8	Conclusões	86
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

Capítulo 1

Introdução

O estudo das propriedades físicas de macromoléculas vêm se tornando intenso nos últimos anos, tanto com a abordagem experimental [1, 2], quanto com teorias de campo médio e simulação computacional [3]-[9]. Neste trabalho investigamos a possibilidade de diferentes conformações para um complexo formado por macromoléculas carregadas, denominadas polieletrólitos, e moléculas de surfactantes.

Polieletrólitos são polímeros cujas unidades, os monômeros, podem ser ionizados quando em solução. Nesta espécie todos os monômeros possuem a mesma carga e o políon, como também é conhecido este arranjo, pode ser catiônico ou aniônico, de acordo com a sua valência. O exemplo mais importante de biopolímero é o DNA, que é um polieletrólito aniônico [10].

Os surfactantes são compostos de natureza anfifílica, isto é, apresentam uma cauda carbônica apolar, de comportamento hidrofóbico, agregada a uma cabeça polar, de natureza hidrofílica. Esta característica é tão forte em surfactantes que, em solução aquosa, a partir de uma certa concentração, as moléculas de surfactantes se agregam formando micelas, com o intuito de proteger as suas caudas do contato com a água, o que é um exemplo de ação cooperativa. Na figura 1.1 estão ilustrados dois modelos deste tipo de estrutura - a primeira de simetria esférica (a) e a segunda organizada com dupla camada de moléculas (b), como é, por exemplo, o arranjo da bicamada lipoproteica na membrana celular.

Os surfactantes têm vasta aplicação em diferentes campos, e podem ser naturais ou

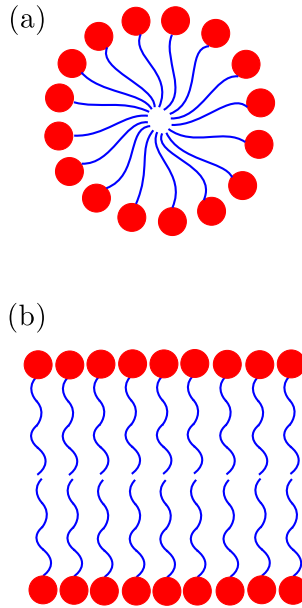


Figura 1.1: Exemplos de organização de moléculas anfifílicas na formação de micelas.

sintéticos. Um exemplo de surfactante natural de extrema importância em sistemas biológicos é o surfactante alveolar, produzido pelo corpo humano. Sua função é a de reduzir a pressão transpulmonar necessária para manter os pulmões expandidos; é importante sobretudo em recém nascidos, uma vez que, quanto menor a superfície dos alvéolos, maior a pressão de colapso [11]. Este agente, também chamado de tensoativo, pode ser neutro ou iônico e a sua utilização também é grande na indústria, no preparo de produtos detergentes para a remoção de gorduras e na desnaturação de proteínas, que é um processo em que as proteínas perdem a sua estrutura original por estarem expostas à condições diferentes daquelas em que foram produzidas.

A motivação experimental para este trabalho vem do fato de que moléculas longas de DNA têm suas estruturas colapsadas na presença de surfactante catiônico e, com o acréscimo de uma segunda espécie, o complexo formado, ou *surfoplexo* [3], pode ser desfeito, levando à descompactação da cadeia. A segunda espécie, a que chamamos de agente descompactante, pode ser sal [2] ou mesmo surfactante aniônico [1]. Existem diversos trabalhos teóricos dedicados ao estudo de sistemas semelhantes, em que se observam a

formação de complexos e/ou a transição conformacional em arranjos de interesse biológico [3]-[9].

Os capítulos que seguem trazem uma descrição mais detalhada de cada uma das interações relevantes entre as espécies e o complexo, bem como os resultados da aplicação deste modelo, que é apresentado em detalhes no capítulo 2. O capítulo 3 refere-se basicamente ao tratamento de cadeias poliméricas ideais, a fim de incluir uma contribuição de deformação elástica para o complexo. O capítulo 4 trata das interações coulombianas entre os microíons e poliíons da solução, enquanto o capítulo 5 descreve a interação repulsiva de volume excluído entre as espécies livres. O capítulo 6 é dedicado exclusivamente à contribuição do próprio complexo. Ao final são apresentadas as conclusões e resultados da aplicação do nosso modelo, nos capítulos 7 e 8, respectivamente.

Capítulo 2

O modelo

Neste capítulo apresentaremos o modelo utilizado para descrever o sistema de interesse. Segue na figura 2.1 uma representação esquemática do sistema que tratamos: a estrutura ao centro representa o polieletrólito aniônico, que é a macromolécula de DNA. É importante ressaltar que a estrutura do DNA, no nosso modelo, não apresenta dupla hélice e é aproximada como uma linha de partículas carregadas. Esta é uma das simplificações impostas para facilitar o tratamento. Além disto, esta macromolécula têm apenas 128 sítios. Embora este número seja pequeno se comparado com a molécula verdadeira, a densidade de monômeros que consideramos para os nossos cálculos é bastante realística. Na figura, as esferas são os contraíons N_+ (em vermelho) e coíons N_- (em azul), presentes na solução devido à dissociação das demais espécies, e as esferas com cauda representam as moléculas anfífilas catiônicas $N_{a,1}$ (em vermelho) e aniônicas $N_{a,2}$ (em azul). A proximidade entre as anfífilas catiônicas associadas no DNA expressa o efeito da associação cooperativa entre estas moléculas. As moléculas de solvente são substituídas por um meio contínuo com as mesmas propriedades físicas macroscópicas, como a constante dielétrica.

Consideremos, inicialmente, uma solução composta apenas de polieletrólitos. Quando o surfactante catiônico é acrescentado à esta solução, estas moléculas se associam aos poliíons reduzindo a sua carga líquida e diminuindo a repulsão entre os seus sítios carregados. Como efeito da hidrofobicidade das caudas, formam-se pequenos grupos de anfífilas associadas com o propósito de reduzir o contato das caudas com a solução, o que, por consequência,

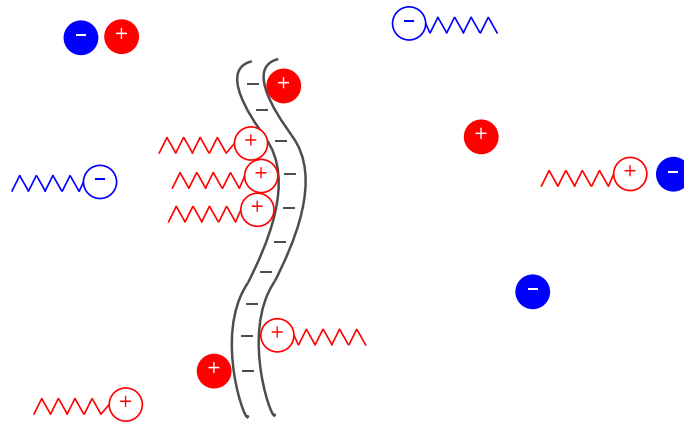


Figura 2.1: Solução de políons, microíons e moléculas anfifílicas iônicas.

provoca o colapso do complexo, isto é, a distância entre as suas extremidades é reduzida.

O acréscimo de surfactante negativo aumenta a concentração de microíons positivos na solução, que se associam ao políon, como na figura. O efeito que desejamos descrever é o da distensão do complexo com o aumento da concentração de anfifílicas negativas [1], observado experimentalmente, mesmo quando a segunda espécie é apenas um sal [2].

Ao contrário de fluidos poliméricos simples não iônicos, cuja termodinâmica é bem conhecida [12], o estudo de soluções de polieletrólitos resulta absolutamente complexo nas áreas de Física e Química. Dentre as dificuldades envolvidas estão a flexibilidade e a alta valência das cadeias, o longo alcance da interação eletrostática e a assimetria de tamanho entre políons e microíons. Entretanto, alguns polieletrólitos são moléculas de elevada rigidez, facilitando a análise estatística da distribuição de configurações.

Na tentativa de descrever o fenômeno apresentado, construímos uma expressão para a energia livre que leva em consideração as diversas contribuições. Para tal, a cadeia polimérica é tratada como livremente articulada em três dimensões, nos moldes do caminho aleatório em que todas as direções são igualmente prováveis para um segmento do políon; incluímos a energia livre elástica de Flory [12, 13] para esta descrição e a contribuição de volume excluído para a macromolécula. A energia livre eletrostática é descrita através de duas contribuições: a contribuição advinda da interação entre microíons e a interação

entre o políon e os microíons na solução. Para a primeira contribuição fazemos uso da teoria de Debye-Hückel [14] para eletrólitos fortes; como resultado do volume finito dos íons, forma-se uma espécie de esfera de exclusão para cada um deles, o que determina duas regiões fisicamente distintas. Os potenciais dentro e fora desta esfera podem ser calculados de acordo com a solução da equação de Poisson-Boltzmann, a partir dos quais obtemos a energia livre aplicando o processo de carregamento de Debye [14, 15].

A segunda contribuição de natureza eletrostática é proveniente da interação entre o polieletrólito e a solução, tratada com a teoria de Manning [10] para o fenômeno de associação iônica em políons. Para este tratamento, a cadeia real é substituída por uma linha infinita de cargas com os segmentos de diferentes políons blindados uns dos outros. Surge, com a análise da integral de fase para esta contribuição, o parâmetro de carga ξ que leva à renormalização da carga do complexo a partir da condensação de microíons sobre o polieletrólito.

Ainda para a solução, incluímos um termo que evita a sobreposição das espécies livres, obtido a partir da equação de estado de Carnahan-Starling para esferas rígidas [16]. Uma das contribuições mais importantes advém da associação cooperativa entre as caudas dos surfactantes catiônicos agregados ao complexo, porque esta aumenta a associação das moléculas anfifílicas, quando comparada aos microíons, devido à hidrofobicidade das caudas. Tratamos este fenômeno com base na teoria de van der Waals para esferas rígidas que interagem por um potencial atrativo de curto alcance [17]. Usualmente esta teoria é empregada para uma solução. Entretanto, aqui a utilizamos para estimar o termo hidrofóbico dentro do complexo polieletrólito-surfactante. Obtemos ainda, a partir da mesma teoria, a energia livre de volume excluído para as caudas das moléculas anfifílicas associadas. As demais contribuições referem-se aos distintos arranjos possíveis para as espécies condensadas no complexo e a repulsão eletrostática entre os seus sítios.

Segue na seção 2.1 uma expressão para a energia livre ideal para as espécies deste sistema.

2.1 A energia livre ideal

A energia livre ideal para N moléculas de uma mesma espécie, que pode ser obtida a partir de uma abordagem mecânico-estatística, tem a forma abaixo,

$$\beta F = N \ln(\rho \sigma^3) - N, \quad (2.1)$$

onde σ é o diâmetro de uma esfera que contém uma molécula e ρ é a sua densidade na solução. A quantidade β , por definição é dada por

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T}, \quad (2.2)$$

onde $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K é a conhecida constante de Boltzmann e T é a temperatura do sistema.

Considerando as diferentes espécies em solução no sistema em estudo, a equação anterior pode ser escrita como segue,

$$\begin{aligned} \beta F_{id} = & N_p [\ln \rho_p \sigma^3 - 1] + N_+ [\ln \rho_+ \sigma^3 - 1] + N_- [\ln \rho_- \sigma^3 - 1] \\ & + N_{a,1}^f [\ln \rho_{a,1}^f \sigma^3 - 1] + N_{a,2}^f [\ln \rho_{a,2}^f \sigma^3 - 1], \end{aligned} \quad (2.3)$$

onde N_p , N_+ , N_- , $N_{a,1}^f$, $N_{a,2}^f$ correspondem aos números de polieletrólitos, contraíons, coíons livres e moléculas anfífilas catiônicas e aniônicas livres, acompanhadas das suas respectivas densidades ρ_p , ρ_+ , ρ_- , $\rho_{a,1}^f$ e $\rho_{a,2}^f$.

Definindo como densidade reduzida a quantidade $\rho_i^* = \rho_i \sigma^3$, onde i representa cada uma das espécies, a energia livre ideal para as espécies em solução terá a seguinte forma,

$$\begin{aligned} \beta F_{id} = & N_p [\ln \rho_p^* - 1] + N_+ [\ln \rho_+^* - 1] + N_- [\ln \rho_-^* - 1] \\ & + N_{a,1}^f [\ln \rho_{a,1}^{f*} - 1] + N_{a,2}^f [\ln \rho_{a,2}^{f*} - 1]. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Os capítulos que seguem trazem uma descrição mais detalhada de cada uma das interações relevantes entre as espécies e o complexo, bem como os resultados da aplicação deste modelo.

Capítulo 3

A energia livre elástica para polímeros neutros

Neste capítulo, será apresentada uma revisão do tratamento dado a polímeros neutros, relativo à sua conformação espacial [12, 13]. É conveniente estabelecer a diferença fundamental entre *configuração* e *conformação* [18]: a configuração de uma espécie refere-se ao arranjo espacial de uma molécula, conferido pela presença de duplas ligações ou centros quirais. Assim, para variar a configuração de um grupo de moléculas, duplas ligações devem ser quebradas ou deve haver modificação dos centros quirais. Por sua vez, a conformação identifica o arranjo espacial de certos grupos que são livres para assumir diferentes posições, como as subunidades monoméricas de um polímero, por exemplo.

Polímeros e soluções de polímeros formam uma grande e importante classe da matéria condensada. Em geral, consistem em um conjunto de macromoléculas formadas de sucessivas unidades repetidas, os monômeros, e projetadas numa sequência colinear com grande versatilidade configuracional.

Uma quase ilimitada variedade de estados são obtidos realizando-se rotações através das uniões dos monômeros, fazendo-se necessária uma abordagem estatística da distribuição de configurações para a análise das propriedades médias das moléculas.

3.1 Distribuição estatística de configurações

Uma propriedade física que depende da configuração da molécula pode ser expressa como uma função do seu tamanho médio, caracterizado pela distância r do início até o fim da cadeia.

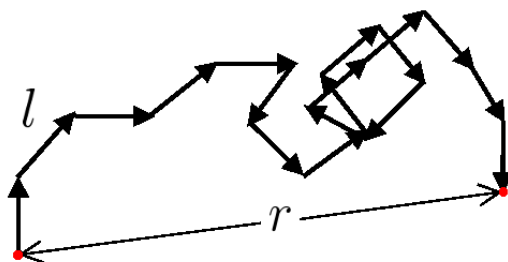


Figura 3.1: Representação de uma cadeia formada de sucessivas unidades de comprimento l .

Se r corresponde a distância média entre os extremos de uma cadeia, a raiz quadrada do seu valor quadrático médio, $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$, é o parâmetro que fornecerá as suas características físicas. Na sequência, consideremos uma cadeia hipotética composta de sucessivas unidades de comprimento l , dentro de uma sequência linear sem nenhuma restrição para qualquer ângulo entre sucessivas ligações.

3.1.1 A cadeia livremente articulada em uma dimensão

Consideremos, em primeiro lugar, a projeção da configuração da cadeia sobre um dos eixos coordenados, como o eixo x . A média da projeção sobre este eixo é obtida a partir de

$$\langle l_x \rangle = \int_0^l l_x p(l_x) dl_x, \quad (3.1)$$

onde $p(l_x) dl_x$ corresponde a probabilidade de que a projeção esteja entre l_x e $l_x + dl_x$. Se valores positivos e negativos de l_x ocorrem com igual probabilidade, é esperado que $\langle l_x \rangle = 0$.

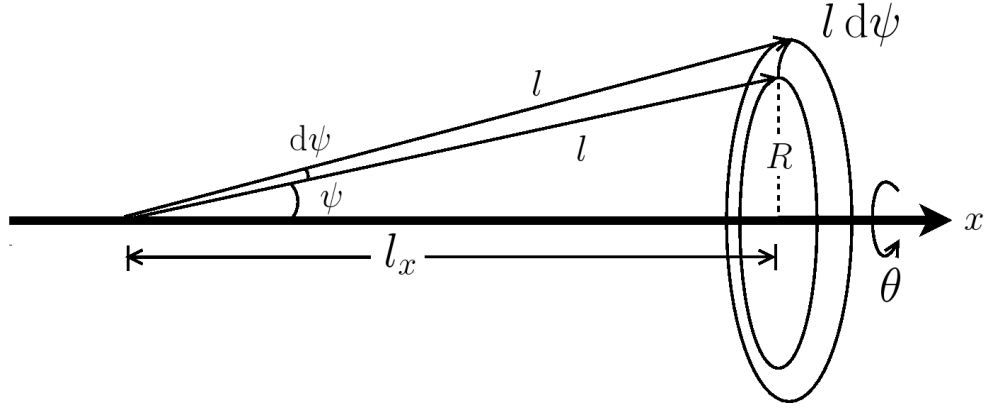


Figura 3.2: Projeção de uma unidade de comprimento l sobre o eixo x .

Da representação na figura 3.2, observamos que $l_x = l \cos \psi$ e que $R = l \sin \psi$. O ângulo sólido correspondente à variação dl_x é dado por $d\Omega = \frac{ds}{l^2}$, onde $ds = 2\pi l^2 \sin \psi d\psi$. Assim, temos que

$$d\Omega = 2\pi \sin \psi d\psi. \quad (3.2)$$

Se todas as direções são igualmente prováveis,

$$p(l_x) dl_x = \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{1}{2} \sin \psi d\psi, \quad (3.3)$$

portanto, a média de l_x será dada por

$$\langle l_x \rangle = \frac{1}{2} \int_0^\pi l \cos \psi \sin \psi d\psi, \quad (3.4)$$

que resulta em

$$\langle l_x \rangle = \frac{1}{2} \left[\frac{\sin^2 \psi}{2} \right]_0^\pi = 0. \quad (3.5)$$

O valor quadrático médio de l_x , que corresponde à projeção de um segmento da cadeia no eixo x , é não nulo e pode ser calculado de maneira similar, resultando em

$$\langle l_x^2 \rangle = \int_0^l l_x^2 p(l_x) dl_x, \quad (3.6)$$

$$\langle l_x^2 \rangle = \frac{1}{2} \int_0^\pi (l \cos \psi)^2 \sin \psi d\psi, \quad (3.7)$$

$$\langle l_x^2 \rangle = \frac{1}{2} l^2 \int_0^\pi \cos^2 \psi \sin \psi d\psi. \quad (3.8)$$

Reescrevendo a integral, de forma que $u = \cos \psi$ e $du = -\sin \psi d\psi$, obtemos

$$\langle l_x^2 \rangle = -\frac{1}{2} l^2 \int_1^{-1} u^2 du, \quad (3.9)$$

$$\langle l_x^2 \rangle = \frac{1}{3} l^2. \quad (3.10)$$

Desta forma a raiz do valor quadrático médio da projeção é dada por

$$\sqrt{\langle l_x^2 \rangle} = \frac{l}{\sqrt{3}}. \quad (3.11)$$

Dada a direção x , a quantidade $W(x) dx$ representa a probabilidade de que cada segmento produza uma contribuição ao longo do eixo x igual, em magnitude, à projeção do valor quadrático médio $\sqrt{\langle l_x^2 \rangle}$.

Considerando n_+ e n_- como os números de ligações que produzem contribuições positivas e negativas, respectivamente, temos que

$$\begin{aligned} x &= (n_+ - n_-) \sqrt{\langle l_x^2 \rangle}, \\ x &= \frac{(n_+ - n_-) l}{\sqrt{3}}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

A probabilidade de ocorrência de um dado valor x reduzir-se-á, portanto, ao cálculo da probabilidade correspondente a um evento do tipo caminho aleatório, como segue.

O caminho aleatório

A expressão que segue representa a probabilidade da ocorrência dos eventos N_1 e N_2 associados a um certo conjunto de eventos N , onde p e q representam a probabilidade de ocorrência de N_1 e N_2 , respectivamente,

$$W(N_1, N_2) = \frac{N!}{N_1!N_2!} p^{N_1} q^{N_2}. \quad (3.13)$$

Para o problema em questão, $N_1 = n_+$ e $N_2 = n_-$, com $n = n_+ + n_-$. Considerando que não há restrição para a configuração da cadeia, n_+ e n_- têm a mesma probabilidade de ocorrência ($p = q = 50\%$). Assim, a equação (3.13), com

$$p^{N_1} q^{N_2} = \left(\frac{1}{2}\right)^n, \quad (3.14)$$

resulta em

$$W(n_+, n_-) = \left(\frac{1}{2}\right)^n \frac{n!}{n_+! n_-!}. \quad (3.15)$$

Definindo $m = n_+ - n_-$, é possível reescrever a equação (3.15),

$$W(n, m) = \left(\frac{1}{2}\right)^n \frac{n!}{\left[\frac{n+m}{2}\right]! \left[\frac{n-m}{2}\right]!}, \quad (3.16)$$

com $n_- = \frac{n-m}{2}$ e $n_+ = \frac{n+m}{2}$. Considerando a aproximação de Stirling, para grandes valores de n ,

$$n! \cong \sqrt{2\pi} \frac{n^{n+\frac{1}{2}}}{e^n}, \quad (3.17)$$

a equação (3.16), a partir de exaustiva manipulação algébrica, toma a forma abaixo,

$$W(n, m) = \sqrt{\frac{2}{\pi n}} \frac{\left[\frac{(1-m/n)}{(1+m/n)}\right]^{m/2}}{\left[1 - \frac{m^2}{n^2}\right]^{(n+1)/2}}. \quad (3.18)$$

Para $\left|\frac{m}{n}\right| \ll 1$ é possível escrever

$$\frac{\left(1 - \frac{m}{n}\right)}{\left(1 + \frac{m}{n}\right)} \cong \left(1 - \frac{m}{n}\right)^2, \quad (3.19)$$

e, portanto, a equação (3.18) resulta em

$$W(n, m) = \sqrt{\frac{2}{\pi n}} \frac{\left[1 - \left(\frac{m}{n}\right)\right]^m}{\left[1 - \left(\frac{m}{n}\right)^2\right]^{(n+1)/2}}. \quad (3.20)$$

O numerador e o denominador da equação (3.20) podem ser reescritos, considerando que $e \cong \left(1 - \frac{1}{x}\right)^x$. Assim, temos que

$$\left[1 - \left(\frac{m}{n}\right)\right]^m = e^{-m^2/n}, \quad (3.21)$$

e também que

$$\left[1 - \left(\frac{m}{n}\right)^2\right]^{(n+1)/2} = \left(e^{-m^2/n^2}\right)^{(n+1)/2}. \quad (3.22)$$

Substituindo os resultados de (3.21) e (3.22) em (3.20) obtemos que

$$W(n, m) \cong \sqrt{\frac{2}{\pi n}} \exp\left\{-\frac{m^2}{2n} + \frac{m^2}{2n^2}\right\}. \quad (3.23)$$

Uma vez que o segundo termo no expoente é muito maior que o primeiro, ou seja, $n^2 \gg n$, a expressão anterior para a distribuição $W(n, m)$ reduz-se à equação que segue,

$$W(n, m) \cong \sqrt{\frac{2}{\pi n}} e^{-m^2/2n}. \quad (3.24)$$

Para estabelecer a conexão com a distribuição $W(x) dx$ para a molécula, que é contínua em x , voltemos à definição de x em (3.12),

$$\begin{aligned} x &= (n_+ - n_-) \frac{l}{\sqrt{3}}, \\ \Delta x &= \Delta m \frac{l}{\sqrt{3}}. \end{aligned} \quad (3.25)$$

É importante observar que m só pode variar de 2 unidades ou em maior valor par, dado que m representa a diferença entre as contribuições positivas e negativas. Quando não há contribuição positiva deverá ocorrer contribuição negativa, mostrando que a diferença entre as contribuições é pelo menos igual a duas unidades ou maior valor par. Como $W(m, n)$ é equivalente a $W(x) \Delta x$, temos que

$$W(x) = \frac{W(n, m)}{\Delta x}. \quad (3.26)$$

Assim, considerando que $\Delta x = \frac{2l}{\sqrt{3}}$, $W(x)$ resulta em

$$\begin{aligned} W(x) &= \sqrt{\frac{2}{\pi n}} \frac{e^{-m^2/2n}}{\Delta x}, \\ W(x) &= \frac{1}{l} \sqrt{\frac{3}{2\pi n}} e^{-3x^2/2nl^2}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Definindo $\delta = \frac{1}{l} \left(\frac{3}{2n} \right)^{\frac{1}{2}}$, e usando que $l^2 = 3 \langle l_x^2 \rangle$, a equação (3.27) toma a forma abaixo,

$$W(x) = \frac{\delta}{\sqrt{\pi}} e^{-\delta^2 x^2}. \quad (3.28)$$

Desta forma, a função distribuição de probabilidade é escrita como

$$W(x) dx = \frac{\delta}{\sqrt{\pi}} e^{-\delta^2 x^2} dx, \quad (3.29)$$

com $\delta = \frac{1}{\sqrt{2n\langle l_x^2 \rangle}}$.

De acordo com esta equação, o valor mais provável ocorre na direção de $x = 0$. Quando x aumenta em magnitude, $W(x) dx$ decresce monotonicamente de um máximo na direção de $x = 0$ - o decréscimo é tão mais rápido quanto maior for o valor de n .

3.1.2 A cadeia livremente articulada em três dimensões

Expressões semelhantes às obtidas na subseção anterior podem ser empregadas para a distribuição de probabilidades $W(y)$ e $W(z)$ para as componentes y e z . Ainda é possível mostrar que $W(y)$ é independente do valor previamente atribuído a x , desde que n seja grande e x seja muito menor que o comprimento nL para toda a extensão da cadeia. Similarmente, $W(z)$ é independente de x e y quando n é grande e as condições $x \ll nl$ e $y \ll nl$ são obedecidas. Assim, para pequenas extensões ao longo da cadeia, é possível considerar que $W(x)$, $W(y)$ e $W(z)$ são funções apenas das respectivas direções associadas.

A probabilidade $W(x, y, z) dx dy dz$ de que as componentes de \vec{r} estejam entre $x + dx$, $y + dy$ e $z + dz$ pode ser obtida a partir do produto das probabilidades separadamente, sob as condições assumidas. Assim, temos que

$$W(x, y, z) dx dy dz = W(x) dx W(y) dy W(z) dz, \quad (3.30)$$

com

$$W(x) dx = \frac{\delta}{\sqrt{\pi}} e^{-\delta^2 x^2} dx, \quad (3.31)$$

$$W(y) dy = \frac{\delta}{\sqrt{\pi}} e^{-\delta^2 y^2} dy, \quad (3.32)$$

$$W(z) dz = \frac{\delta}{\sqrt{\pi}} e^{-\delta^2 z^2} dz. \quad (3.33)$$

Como resultado, obtemos

$$W(x, y, z) dx dy dz = \left(\frac{\delta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\delta^2 r^2} dx dy dz, \quad (3.34)$$

onde $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$.

Se a extremidade de uma cadeia polimérica ideal é colocada na origem de um sistema de coordenadas, como representado na figura 3.3, e a cadeia pode assumir qualquer configuração ao acaso, a probabilidade de que a outra extremidade esteja dentro de um elemento de volume de tamanho $dx dy dz$, localizado em \vec{r} , é dada pela equação (3.34).

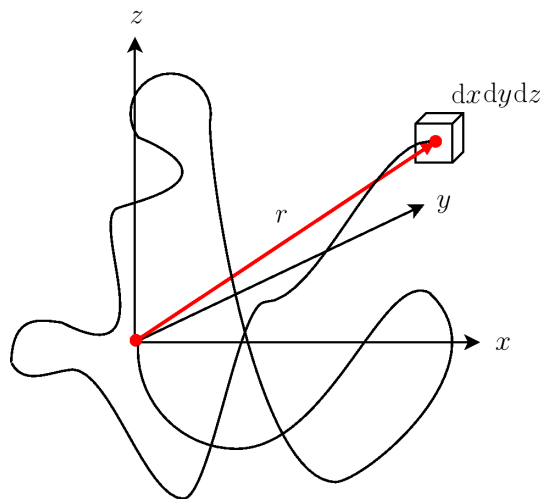


Figura 3.3: Cadeia livremente articulada com uma das extremidades na origem do sistema de coordenadas.

Se os vetores deslocamento das cadeias, para um grande número de moléculas, são colocados saindo da mesma origem, então $W(x, y, z)$ representa também a densidade de distribuição das extremidades desses vetores.

Função distribuição radial

A probabilidade de que \vec{r} assuma certa magnitude entre r e $r+dr$, independentemente da sua direção, é dada pelo produto das probabilidades e o volume total de todos os elementos infinitesimais de volume a uma distância r da origem. Assim,

$$W(r) dr = \left(\frac{\delta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\delta^2 r^2} 4\pi r^2 dr, \quad (3.35)$$

cujo máxim

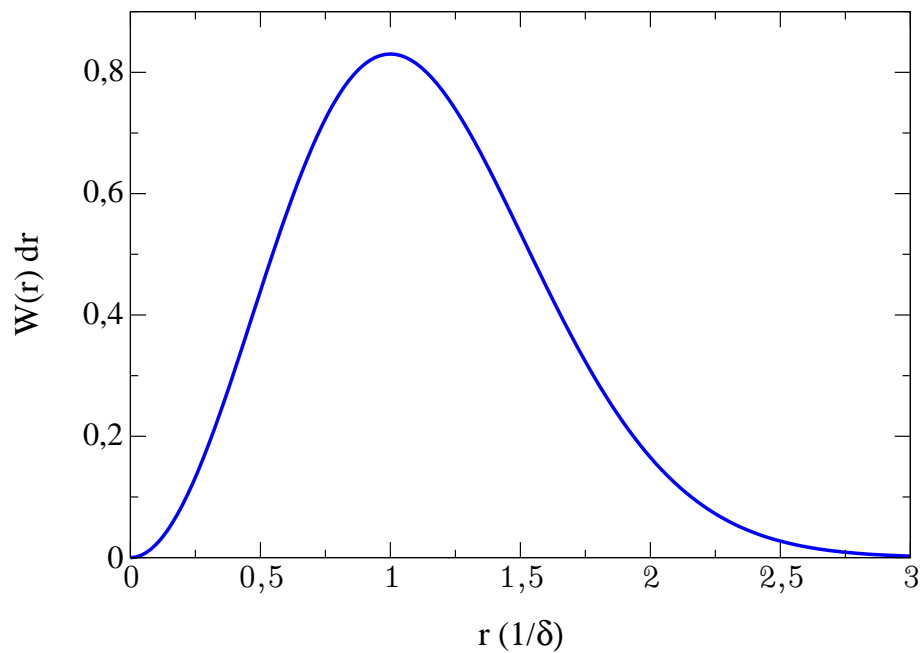


Figura 3.4: Comportamento da função distribuição radial $W(r)dr$ para $\delta = 1$.

Consideremos valores médios de r , que podem ser obtidos a partir equação que segue,

$$\langle r \rangle = \frac{\int_0^\infty r W(r) dr}{\int_0^\infty W(r) dr}, \quad (3.36)$$

em que o denominador resulta unitário uma vez que a função $W(r)$ é normalizada. Introduzindo a função $W(r)$, obtemos

$$\langle r \rangle = 4\pi \left(\frac{\delta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \int_0^\infty r^3 e^{-\delta^2 r^2} dr. \quad (3.37)$$

A integral acima apresenta solução na forma

$$\int_0^\infty x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2}, \quad a = \delta^2, \quad (3.38)$$

portanto, como resultado, temos que

$$\langle r \rangle = \frac{2}{\delta \sqrt{\pi}}. \quad (3.39)$$

De forma similar, o cálculo da distância quadrática média $\langle r^2 \rangle$ é feito a partir de

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^\infty W(r) r^2 dr, \quad (3.40)$$

resultando em

$$\sqrt{\langle r^2 \rangle} = \frac{1}{\delta} \sqrt{\frac{3}{2}}. \quad (3.41)$$

As expressões para $\langle r \rangle$ e $\langle r^2 \rangle$ são características da distribuição gaussiana. Para a cadeia livre ideal, em que $\delta = \frac{1}{l} \left(\frac{3}{2n} \right)^{\frac{1}{2}}$, obtemos que

$$\langle r \rangle = \left(\frac{8}{3\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \ln^{\frac{1}{2}}, \quad (3.42)$$

e

$$\sqrt{\langle r^2 \rangle} = \ln^{\frac{1}{2}}. \quad (3.43)$$

3.2 Obtenção da energia livre de Flory

Sejam consideradas ν cadeias, cada uma com n segmentos de comprimento l . Retomemos as equações (3.31), (3.32), (3.33) e (3.34) escritas para cada uma das cadeias individualmente,

$$W_i = W(x_i, y_i, z_i) \Delta x \Delta y \Delta z, \quad (3.44)$$

com

$$W(x_i, y_i, z_i) = \left(\frac{\delta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\delta^2 r_i^2}, \quad (3.45)$$

onde $r_i^2 = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2$.

Considerando ν_i cadeias com coordenadas no mesmo elemento de volume, a probabilidade de que as componentes de \vec{r} estejam entre $x + dx$, $y + dy$ e $z + dz$ pode ser obtida a partir de

$$\prod_i W_i^{\nu_i}. \quad (3.46)$$

O produto da expressão em (3.46) pelo número de permutações das cadeias ao longo de uma distribuição específica, $\frac{\nu!}{\prod \nu_i!}$, resulta no número total de configurações Ω_1 para uma dada distribuição de valores ν_i ,

$$\begin{aligned} \Omega_1 &= \prod_i W_i^{\nu_i} \frac{\nu!}{\prod \nu_i!}, \\ \Omega_1 &= \nu! \prod_i \frac{W_i^{\nu_i}}{\nu_i!}. \end{aligned} \quad (3.47)$$

Tomando o logaritmo natural da quantidade Ω_1 , obtemos

$$\begin{aligned}\ln \Omega_1 &= \ln \left[\nu! \prod_i \frac{W_i^{\nu_i}}{\nu_i!} \right], \\ \ln \Omega_1 &= \ln \nu! + \sum_i \ln W_i^{\nu_i} - \sum_i \ln \nu_i!.\end{aligned}\quad (3.48)$$

Os termos $\ln \nu!$ e $\ln \nu_i!$ podem ser reescritos com o uso da aproximação de Stirling, para grandes valores de n , apresentada em (3.17), que em primeira ordem retorna

$$\ln n! \cong n \ln n - n, \quad (3.49)$$

resultando em

$$\ln \nu! \cong \nu \ln \nu - \nu, \quad (3.50)$$

e

$$\ln \nu_i! \cong \nu_i \ln \nu_i - \nu_i. \quad (3.51)$$

Assim, a equação (3.48) assume a forma abaixo,

$$\ln \Omega_1 = \nu \ln \nu - \nu + \sum_i \nu_i \ln W_i - \sum_i (\nu_i \ln \nu_i - \nu_i). \quad (3.52)$$

Introduzindo que $\sum_i \nu_i = \nu$, obtemos

$$\ln \Omega_1 = \sum_i \nu_i \ln \left(\frac{W_i \nu}{\nu_i} \right). \quad (3.53)$$

A expressão que segue é importantíssima por considerar a possível deformação da cadeia [17]. Consideremos que o número de cadeias com coordenadas x_i , y_i e z_i após a deformação é dado por

$$\nu_i(x_i, y_i, z_i) = \nu \left(\frac{\delta}{\pi^{1/2}} \right)^3 \frac{\Delta x}{\alpha_x} \frac{\Delta y}{\alpha_y} \frac{\Delta z}{\alpha_z} \exp \left\{ -\delta^2 \left[\left(\frac{x_i}{\alpha_x} \right)^2 + \left(\frac{y_i}{\alpha_y} \right)^2 + \left(\frac{z_i}{\alpha_z} \right)^2 \right] \right\}, \quad (3.54)$$

com

$$x_i = \alpha_x x_0, \quad (3.55)$$

$$y_i = \alpha_y y_0, \quad (3.56)$$

$$z_i = \alpha_z z_0, \quad (3.57)$$

onde α_x , α_y e α_z são os fatores de incremento, dada a deformação. Substituindo x_i por $\alpha_x x_0$, e fazendo o mesmo para outras coordenadas, obtemos a relação correspondente para o estado não-deformado, com coordenadas x_0 , y_0 e z_0 . Introduzindo a expressão para ν_i em (3.53), obtemos a equação abaixo,

$$\begin{aligned} \ln \Omega_1 &= \sum_i \nu \left(\frac{\delta}{\pi^{1/2}} \right)^3 \frac{\Delta x}{\alpha_x} \frac{\Delta y}{\alpha_y} \frac{\Delta z}{\alpha_z} \exp \left\{ -\delta^2 \left[\left(\frac{x_i}{\alpha_x} \right)^2 + \left(\frac{y_i}{\alpha_y} \right)^2 + \left(\frac{z_i}{\alpha_z} \right)^2 \right] \right\} \\ &\times \left\{ \delta^2 \left[x_i^2 \left(\frac{1}{\alpha_x^2} - 1 \right) + y_i^2 \left(\frac{1}{\alpha_y^2} - 1 \right) + z_i^2 \left(\frac{1}{\alpha_z^2} - 1 \right) \right] \right. \\ &\left. + \ln(\alpha_x \alpha_y \alpha_z) \right\}. \end{aligned} \quad (3.58)$$

Transformando cada uma das somas em integrais, obtemos

$$\begin{aligned} \ln \Omega_1 &= \nu \left(\frac{\delta}{\pi^{1/2}} \right)^3 \frac{1}{\alpha_x \alpha_y \alpha_z} \int \int \int dx dy dz e^\tau \\ &\times \left\{ \delta^2 \left[x_i^2 \left(\frac{1}{\alpha_x^2} - 1 \right) + y_i^2 \left(\frac{1}{\alpha_y^2} - 1 \right) + z_i^2 \left(\frac{1}{\alpha_z^2} - 1 \right) \right] \right. \\ &\left. + \ln(\alpha_x \alpha_y \alpha_z) \right\}, \end{aligned} \quad (3.59)$$

onde

$$e^\tau = \exp \left\{ -\delta^2 \left[\left(\frac{x_i}{\alpha_x} \right)^2 + \left(\frac{y_i}{\alpha_y} \right)^2 + \left(\frac{z_i}{\alpha_z} \right)^2 \right] \right\}. \quad (3.60)$$

A equação (3.59) pode ser reescrita, resultando em

$$\begin{aligned} \ln \Omega_1 &= \nu \left(\frac{\delta}{\pi^{1/2}} \right)^3 \frac{1}{\alpha_x \alpha_y \alpha_z} \left\{ \int \int \int e^\tau \delta^2 \left[x^2 \left(\frac{1}{\alpha_x^2} - 1 \right) \right] dx dy dz \right. \\ &+ \int \int \int e^\tau \delta^2 \left[y^2 \left(\frac{1}{\alpha_y^2} - 1 \right) \right] dx dy dz \\ &+ \int \int \int e^\tau \delta^2 \left[z^2 \left(\frac{1}{\alpha_z^2} - 1 \right) \right] dx dy dz \\ &\left. + \ln \alpha_x \alpha_y \alpha_z \int \int \int e^\tau dx dy dz \right\}. \end{aligned} \quad (3.61)$$

As integrais presentes na equação (3.61) são do tipo

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad a = \frac{\beta^2}{\alpha_i^2}, \quad (3.62)$$

e

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a^{3/2}}, \quad a = \frac{\beta^2}{\alpha_i^2}, \quad (3.63)$$

onde i indica a direção do incremento (x, y, z) . Assim, com a solução de cada uma das integrais, a equação (3.61) pode ser escrita como segue,

$$\begin{aligned} \ln \Omega_1 &= \nu \left(\frac{\delta}{\pi^{1/2}} \right)^3 \frac{1}{\alpha_x \alpha_y \alpha_z} \left\{ \delta^2 \left(\frac{1}{\alpha_x^2} - 1 \right) \left[\frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{\alpha_x}{\delta} \right)^3 \frac{\alpha_y}{\delta} \sqrt{\pi} \frac{\alpha_z}{\delta} \sqrt{\pi} \right] \right. \\ &+ \delta^2 \left(\frac{1}{\alpha_y^2} - 1 \right) \left[\frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{\alpha_y}{\delta} \right)^3 \frac{\alpha_x}{\delta} \sqrt{\pi} \frac{\alpha_z}{\delta} \sqrt{\pi} \right] \\ &+ \delta^2 \left(\frac{1}{\alpha_z^2} - 1 \right) \left[\frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{\alpha_z}{\delta} \right)^3 \frac{\alpha_x}{\delta} \sqrt{\pi} \frac{\alpha_y}{\delta} \sqrt{\pi} \right] \\ &\left. + \ln \alpha_x \alpha_y \alpha_z \left[\frac{\alpha_x}{\delta} \sqrt{\pi} \frac{\alpha_y}{\delta} \sqrt{\pi} \frac{\alpha_z}{\delta} \sqrt{\pi} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.64)$$

Os termos podem ser rearranjados resultando em

$$\ln \Omega_1 = -\nu \left[\frac{1}{2}(\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - 3) - \ln \alpha_x \alpha_y \alpha_z \right]. \quad (3.65)$$

Para deformações isotrópicas, $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = \alpha$. Assim, a equação anterior resulta em

$$\ln \Omega_1 = -3\nu \left[\frac{1}{2}(\alpha^2 - 1) - \ln \alpha \right]. \quad (3.66)$$

Conhecida esta expressão, associada ao número de estados acessíveis ao sistema, é possível obter a entropia e a energia livre de Helmholtz, ou energia livre de deformação elástica de Flory. Portanto, se a expressão para entropia tem a forma abaixo,

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega_1, \\ S &= k_B \left\{ -3\nu \left[\frac{1}{2}(\alpha^2 - 1) - \ln \alpha \right] \right\}, \end{aligned} \quad (3.67)$$

a energia livre de deformação de Flory será dada por

$$\begin{aligned} F &= -TS, \\ \beta F_d &= 3\nu \left[\frac{1}{2}(\alpha^2 - 1) - \ln \alpha \right], \end{aligned} \quad (3.68)$$

onde $\beta \equiv (k_B T)^{-1}$.

Uma variável capaz de informar sobre a extensão da cadeia polimérica resulta do módulo da distância r entre as suas extremidades. Considerando uma cadeia com uma das extremidades na origem de um sistema de coordenadas, esta distância é dada pela seguinte expressão,

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2. \quad (3.69)$$

Com as definições para as coordenadas em (3.55), (3.56) e (3.57), considerando a possível deformação da cadeia, a equação anterior pode ser escrita como

$$(\alpha r_0)^2 = (\alpha x_0)^2 + (\alpha y_0)^2 + (\alpha z_0)^2. \quad (3.70)$$

Assim, a quantidade α deve ter a forma abaixo,

$$\alpha = \frac{r}{r_0}, \quad (3.71)$$

onde r_0 refere-se à cadeia no seu estado não-deformado.

A exemplo da equação (3.43), para o valor quadrático médio de r , válida para uma cadeia ideal, consideremos uma expressão genérica do tipo

$$r \equiv l(n-1)^\gamma, \quad (3.72)$$

onde $n-1$ representa a distância entre as extremidades de um polímero de n sítios de tamanho l , e γ é definido como o expoente de extensão da cadeia. Para um grupo de Z monômeros de diâmetro σ , escrevemos

$$r = \sigma(Z-1)^\gamma. \quad (3.73)$$

Esta é uma expressão hipotética para a distância entre as extremidades da cadeia - para o caso de cadeias ideais, $\gamma = 1/2$ e a equação (3.73) reduz-se basicamente ao cálculo do módulo do vetor deslocamento entre as extremidades. A relação entre a deformação da cadeia e o expoente de extensão γ pode ser obtida através da equação (3.71), considerando a razão entre as elongações de uma cadeia genérica e a cadeia ideal,

$$\alpha = n^{\gamma-1/2}. \quad (3.74)$$

Retomando a equação (3.68) para a energia livre de deformação elástica, é possível mostrar que o estado de maior estabilidade implica em $\alpha = 1$ (na ausência de deformação) e $\gamma = \frac{1}{2}$ (o expoente para a cadeia ideal). Calculando $\frac{\partial F_d}{\partial T}$, obtemos o mínimo da função F_d ,

$$\frac{\partial F_d}{\partial T} = 3\nu k_B \left[\frac{1}{2}(\alpha^2 - 1) - \ln \alpha \right] = 0. \quad (3.75)$$

Para a validade da equação anterior é necessário que

$$\frac{1}{2}(\alpha^2 - 1) = \ln \alpha, \quad (3.76)$$

o que somente é verificado quando $\alpha = 1$. Assim, segundo a equação (3.74),

$$n^{\gamma-1/2} = 1, \quad (3.77)$$

resultando em $\gamma = \frac{1}{2}$ para quaisquer valores de n . O gráfico 3.5 ilustra o comportamento da energia livre de acordo com a deformação da cadeia, cujo mínimo é observado em $\alpha = 1$ (estado não-deformado).

Um primeiro ajuste no modelo que desejamos desenvolver é excluir a possibilidade de sobreposição dos monômeros, ou outras espécies, em um mesmo ponto do espaço, com uma abordagem do tipo caminho aleatório auto-excludente ¹.

Consideremos a partir deste ponto, a presença de contraíons e moléculas anfífilicas catiônicas associadas ao polieletrólito, formando um complexo. O termo de volume excluído, ou “hard core”, que descreve a impossibilidade de sobreposição dos sítios do complexo, considerando as espécies associadas, tem a seguinte forma:

¹Tradução para *Self Avoiding Random Walk*, que é correspondente a uma sequência de movimentos em uma rede que não visitam mais de uma vez a mesma célula.

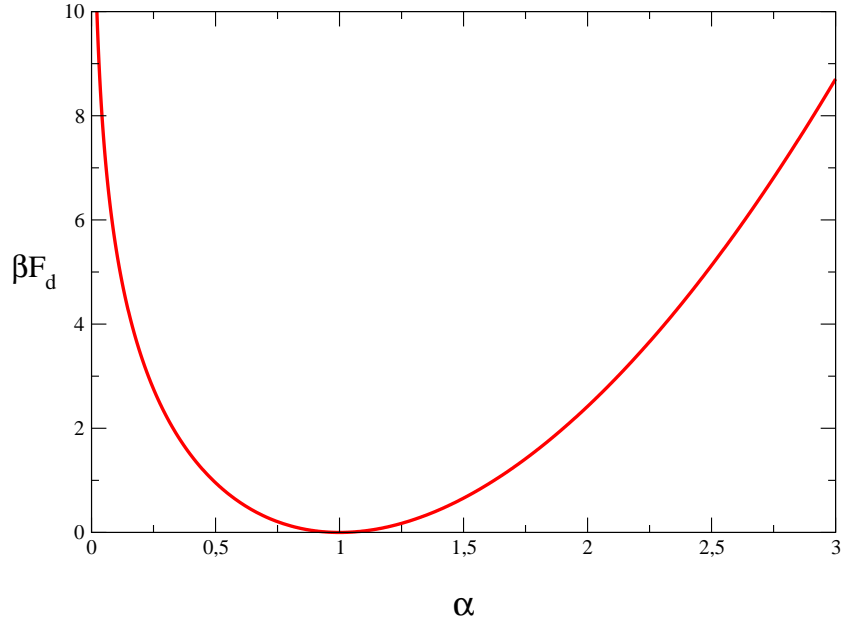


Figura 3.5: Comportamento da energia livre elástica em função da deformação da cadeia.

$$\beta F_{hc}^1 = N_p \frac{2\pi\sigma^3}{3} \frac{Z^2(1 + m_c + m_a)^2}{V_{esf}}, \quad (3.78)$$

em que a quantidade σ representa o diâmetro dos contraíons, bem como o diâmetro das cabeças das moléculas de surfactante, aproximados como equivalentes ao tamanho de cada monômero. Z é o número de sítios de cada polieletrólito, m_c e m_a são as frações de contraíons e anfífilas associadas ao complexo, respectivamente, e V_{esf} é o volume do complexo, aproximado como o volume de uma esfera que o contém,

$$V_{esf} = \frac{4\pi}{3} r^3 \quad , \quad r = \sigma (Z - 1)^\gamma. \quad (3.79)$$

A equação (3.78) é uma expressão aproximada para a energia livre de volume excluído para os monômeros do polieletrólito, os contraíons e as cabeças das moléculas associadas.

Com o acréscimo desta contribuição, o expoente de extensão γ , igual a $1/2$ para cadeias ideais, assume uma maior dimensão (em torno de 0.6). Este resultado já era esperado,

uma vez que incluímos algumas limitações físicas para a configuração da cadeia, ou seja, reduzimos o número de estados acessíveis ao sistema, rejeitando aqueles em que se observa a sobreposição dos segmentos do complexo.

Os capítulos seguintes trazem a descrição das demais contribuições relevantes para este sistema, como as interações de natureza eletrostática e o efeito de hidrofobicidade entre as caudas dos surfactantes associados ao complexo, por exemplo.

Capítulo 4

Interação eletrostática entre as espécies em solução

Neste capítulo, apresentaremos os principais aspectos do tratamento de eletrólitos fortes, com base nos trabalhos de Debye e Hückel [14] e na teoria de Manning [10] para polieletrólitos cilíndricos.

A energia livre eletrostática referente às espécies na solução é descrita através de duas contribuições: a contribuição devido à interação entre os microíons e a interação entre os microíons e a macromolécula de DNA. Para a interação entre os íons, faremos uso da teoria de Debye-Hückel, que é bem estabelecida para o estudo de soluções de eletrólitos fortes. Para a interação entre o DNA e os microíons, a energia livre de Helmholtz será aproximada com base na teoria de Debye-Hückel para soluções carregadas e na teoria de condensação de Manning para polieletrólitos, com algumas modificações a fim de considerar a flexibilidade da macromolécula. Além destas, existe uma outra contribuição de natureza eletrostática para este sistema, originada na repulsão entre os sítios carregados do complexo, descrita na seção 6.4, no capítulo referente a energia livre interna do complexo.

4.1 A teoria de Debye-Hückel

A teoria de Debye-Hückel [14] constitui a base para o tratamento de soluções de eletrólitos, que são substâncias que, em solução aquosa, dissociam-se espontaneamente. Por conveniência, consideremos o Modelo Primitivo Restrito (RPM) para eletrólitos. Assim, o

sistema em estudo pode ser tratado como um conjunto de N íons de diâmetro σ em um volume V , e o solvente pode ser modelado como um meio contínuo de constante dielétrica D . Como resultado do volume finito das espécies, forma-se uma esfera de exclusão para cada íon, gerando duas regiões fisicamente distintas para as quais calculamos o potencial eletrostático, de onde obtemos a energia livre de interação eletrostática.

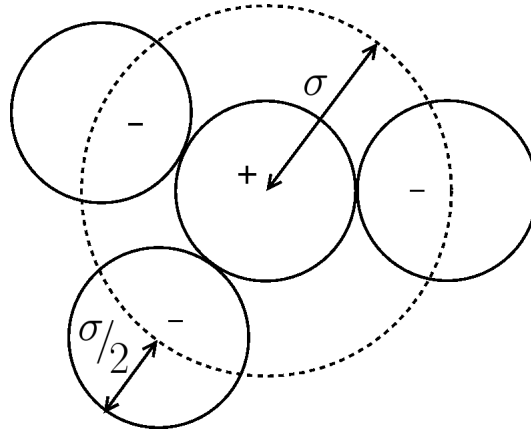


Figura 4.1: A distância de máxima aproximação entre os centros de dois íons é igual a σ , que corresponde ao raio da esfera de exclusão para cada íon, dentro da qual nenhum outro pode penetrar.

Neste modelo, as cargas dos íons não necessitam, *a priori*, serem idênticas, todavia a neutralidade global de cargas é assumida. A energia livre de Helmholtz será obtida a partir do processo de carregamento de Debye [14, 15], discutido na subseção 4.1.2.

Para determinar o potencial eletrostático ao qual estão sujeitos os íons em solução, consideremos um íon n fixo na origem com carga $q^{(n)} = z_n q$, onde z_n é a valência do íon e q corresponde a carga do elétron em módulo. Assim, a distribuição de carga ao redor deste íon, para $r < \sigma$, é descrita por

$$\rho_q^{(n)} = \frac{\delta(r) q^{(n)}}{4\pi r^2} \quad , \quad r < \sigma \quad , \quad (4.1)$$

onde a delta de Dirac se encarrega de representar a densidade de carga em um único ponto. É possível verificar que a equação acima satisfaz o princípio de conservação de carga, uma vez que

$$\int_0^\sigma \rho_q^{(n)} d^3r = q^{(n)}. \quad (4.2)$$

Para $r > \sigma$, a teoria de Debye-Hückel apresenta a sua primeira aproximação ao tratar a distribuição de íons na solução de acordo com um fator de Boltzmann,

$$\rho_q^{(n)} = \sum_j q_j \rho_j e^{-\beta q_j \phi_{ext}^{(n)}}, \quad r > \sigma, \quad (4.3)$$

onde o índice j refere-se à cada uma das espécies em solução e $\phi_{ext}^{(n)}$ representa o potencial eletrostático em $r > \sigma$, que pode ser obtido a partir da solução da equação de Poisson-Boltzmann,

$$\nabla^2 \phi^{(n)} = -\frac{4\pi \rho_q^{(n)}}{D}. \quad (4.4)$$

4.1.1 Análise da distribuição de carga e solução da equação de Poisson-Boltzmann

Para a distribuição de carga em (4.1), quando $r < \sigma$, a equação de Poisson tem a forma abaixo,

$$\nabla^2 \phi^{(n)} = -\frac{\delta(r) q^{(n)}}{D r^2}. \quad (4.5)$$

O termo à esquerda da igualdade na equação, em coordenadas esféricas, é escrito como

$$\nabla^2 \phi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \varphi^2}. \quad (4.6)$$

É esperado que $\phi = \phi(r)$, o que reduz a equação (4.6) à forma que segue,

$$\nabla^2 \phi = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right). \quad (4.7)$$

Introduzindo este resultado na equação (4.5), obtemos a seguinte equação diferencial,

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) = -\frac{\delta(r) q^{(n)}}{D r^2}, \quad (4.8)$$

que após sucessivas integrações retorna o resultado na forma abaixo,

$$\phi_{int}^{(n)} = \frac{A_1}{r} + A_2, \quad r < \sigma, \quad (4.9)$$

onde as constantes A_1 e A_2 podem ser determinadas a partir das condições de contorno.

Para $r > \sigma$, consideremos a distribuição de carga definida em (4.3). Para a justificativa desta “escolha”, consideremos a concentração média de íons da espécie i a uma distância r do íon central j ,

$$\rho_i^j(r) = \rho_i g_{ij}(r) = \rho_i e^{-w_{ij}(r)/k_B T}, \quad (4.10)$$

onde $w_{ij}(r)$ é o potencial de força média. Na análise dos limites assintóticos, quando $r \rightarrow \infty$, é observado que

$$w_{ij}(r) = 0, \quad (4.11)$$

$$g_{ij} = 1, \quad (4.12)$$

e, portanto, que $\rho_i^j(r) = \rho_i$, o que corresponde a concentração média de íons na solução. No entanto, quando $r = \sigma$,

$$\rho_i^j(r) = 0, \quad (4.13)$$

$$w_{ij}(r) = +\infty, \quad (4.14)$$

gerando uma esfera de exclusão em torno de cada íon.

A primeira aproximação presente na teoria de Debye-Hückel consiste em assumir que a densidade $\rho_i^j(r)$ pode ser determinada por um fator de Boltzmann,

$$\rho_i^j = \rho_i e^{-z_i q \phi_j(r)/k_B T}, \quad (4.15)$$

onde $\phi_j(r)$ é o potencial eletrostático a uma distância r do íon j ; da equação anterior temos que $w_{ij}(r) = z_i q \phi_j(r)$, para $r \geq \sigma$.

A substituição da equação (4.3) em (4.4) leva à uma equação diferencial não-linear de difícil resolução, ainda que com o emprego de métodos numéricos. Consideremos apenas os casos em que $z_i q \phi_j(r)/k_B T \ll 1$, para importantes valores de r , para os quais a distribuição exponencial de carga pode ser linearizada sem prejuízo de generalidade se o sistema está no limite da diluição infinita - esta é a segunda aproximação na teoria de Debye-Hückel. Assim, com a linearização da distribuição de carga e considerando que $q_j = z_j q$, a equação (4.3) assume a forma abaixo,

$$\rho_q^{(n)} = \sum_j (z_j q) \rho_j (-\beta z_j q \phi_{ext}^{(n)}), \quad (4.16)$$

$$\rho_q^{(n)} = -\beta q^2 \phi_{ext}^{(n)} \sum_j z_j^2 \rho_j. \quad (4.17)$$

Definindo $\rho_1 = \sum_j z_j^2 \rho_j$, a equação anterior pode ser escrita como segue,

$$\rho_q^{(n)} = -\beta q^2 \phi_{ext}^{(n)} \rho_1, \quad (4.18)$$

e, portanto, a equação (4.4) resulta em

$$\nabla^2 \phi_{ext}^{(n)} = \kappa^2 \phi_{ext}^{(n)}, \quad (4.19)$$

onde

$$\kappa^2 \equiv \frac{4\pi \beta q^2 \rho_1}{D}. \quad (4.20)$$

Da teoria de Debye-Hückel, a quantidade κ corresponde ao inverso do comprimento de blindagem iônica, e é dado por

$$\kappa \equiv \sqrt{\frac{4\pi}{Dk_B T} \sum_i \rho_i q_i^2}, \quad (4.21)$$

denotando a concentração em número da espécie i por ρ_i . Uma vez que $\phi = \phi(r)$, escrevemos

$$\nabla^2 \phi = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) = \kappa^2 \phi_{ext}^{(n)}, \quad (4.22)$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) = \kappa^2 r^2 \phi_{ext}^{(n)}. \quad (4.23)$$

A solução desta equação diferencial tem a seguinte forma,

$$\phi_{ext}^{(n)} = A_3 \frac{e^{-\kappa r}}{r}, \quad (4.24)$$

onde a constante A_3 pode ser determinada.

Considerando que o fluxo do campo elétrico através de uma superfície fechada é proporcional à quantidade de carga contida no interior da superfície, de acordo com a lei de Gauss, temos que

$$\oint_S \vec{E}^{(n)} \cdot d\vec{s} = \frac{4\pi q^{(n)}}{D}, \quad (4.25)$$

onde S é uma superfície qualquer em torno do íon n , com elemento de área ds . Para uma esfera de raio σ , obtemos $A_1 = \frac{q^{(n)}}{D}$. Assim, a equação (4.9) resulta em

$$\phi_{int}^{(n)} = \frac{q^{(n)}}{D r} + A_2 \quad , \quad r < \sigma . \quad (4.26)$$

Para a determinação das constantes A_2 e A_3 consideremos a condição de continuidade do campo e do potencial eletrostático em $r = \sigma$. Neste ponto deve ser verificado que

$$\phi_{int}^{(n)} \Big|_{r=\sigma} = \phi_{ext}^{(n)} \Big|_{r=\sigma} , \quad (4.27)$$

e que

$$\frac{d}{dr} \phi_{int}^{(n)} \Big|_{r=\sigma} = \frac{d}{dr} \phi_{ext}^{(n)} \Big|_{r=\sigma} . \quad (4.28)$$

As variações infinitesimais dos potenciais eletrostáticos em relação a r resultam em

$$\frac{d \phi_{int}^{(n)}}{dr} = -\frac{A_1}{r^2} , \quad (4.29)$$

$$\frac{d \phi_{ext}^{(n)}}{dr} = -A_3 \frac{e^{-\kappa r}}{r^2} - A_3 \kappa \frac{e^{-\kappa r}}{r} . \quad (4.30)$$

Portanto, de acordo com (4.27) e (4.28), é possível escrever

$$\frac{A_1}{\sigma} + A_2 = A_3 \frac{e^{-\kappa \sigma}}{\sigma} , \quad (4.31)$$

e

$$-\frac{A_1}{\sigma^2} = -\frac{A_3}{\sigma^2} \left(e^{-\kappa \sigma} + \kappa \sigma e^{-\kappa \sigma} \right) . \quad (4.32)$$

Substituindo a expressão para A_1 e resolvendo o sistema de equações acima, obtemos

$$A_2 = -\frac{q^{(n)} \kappa \sigma}{D(1 + \kappa \sigma)} , \quad (4.33)$$

$$A_3 = \frac{q^{(n)} e^{\kappa \sigma}}{D(1 + \kappa \sigma)} . \quad (4.34)$$

Assim, no limite em que $\kappa \rightarrow 0$, $A_2 \rightarrow 0$ e $A_3 \rightarrow \frac{q^{(n)}}{D}$. Estabelecidas as constantes advindas do processo de integração, verifica-se que os potenciais eletrostáticos, interno e externo à esfera de exclusão, respectivamente, têm a forma abaixo,

$$\phi_{int}^{(n)} = \frac{q^{(n)}}{D r} - \frac{q^{(n)} \kappa}{D(1 + \kappa\sigma)} \quad , \quad r < \sigma, \quad (4.35)$$

$$\phi_{ext}^{(n)} = q^{(n)} \frac{e^{-\kappa(r-\sigma)}}{D r(1 + \kappa\sigma)} \quad , \quad r > \sigma. \quad (4.36)$$

Com (4.36) em (4.18), obtemos a distribuição de carga para $r > \sigma$,

$$\rho_q^{(n)} = -\beta q^2 \rho_1 \frac{q^{(n)} e^{-\kappa(r-\sigma)}}{D r(1 + \kappa\sigma)}, \quad (4.37)$$

que, com a definição de κ em (4.20), pode ser escrita como segue,

$$\rho_q^{(n)} = -\frac{\kappa^2}{4\pi} \frac{q^{(n)} e^{-\kappa(r-\sigma)}}{r(1 + \kappa\sigma)} \quad , \quad r > \sigma. \quad (4.38)$$

Integrando a distribuição de carga acima em todo o volume externo, obtém-se a carga total em torno do íon n ,

$$\int_V \rho_q^{(n)} dV = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_\sigma^\infty \rho_q^{(n)}(r) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi, \quad (4.39)$$

$$= 4\pi \int_\sigma^\infty \rho_q^{(n)}(r) r^2 dr, \quad (4.40)$$

que resulta em

$$4\pi \int_\sigma^\infty \rho_q^{(n)}(r) r^2 dr = -q^{(n)} \kappa^2 \frac{e^{\kappa\sigma}}{1 + \kappa\sigma} \int_\sigma^\infty r e^{-\kappa r} dr, \quad (4.41)$$

$$= -q^{(n)} \kappa^2 \frac{e^{\kappa\sigma}}{1 + \kappa\sigma} \left[-\frac{r e^{-\kappa r}}{\kappa} \Big|_\sigma^\infty + \int_\sigma^\infty \frac{e^{-\kappa r}}{\kappa} dr \right]. \quad (4.42)$$

Com a integração e aplicação dos limites, a equação anterior toma a forma abaixo,

$$-\frac{q^{(n)} \kappa^2 e^{\kappa\sigma}}{1 + \kappa\sigma} \left[-\frac{\sigma e^{-\kappa\sigma}}{\kappa} + \frac{e^{-\kappa\sigma}}{\kappa^2} \right] = -q^{(n)}. \quad (4.43)$$

ou seja, obtemos que

$$\int_V \rho_q^{(n)} dV = -q^{(n)}, \quad (4.44)$$

resultado que já era esperado em função da neutralidade global de carga na solução.

Outro ponto bastante importante da teoria de Debye-Hückel é a predição da formação de uma nuvem iônica ao redor de cada íon, cuja dimensão pode ser estimada considerando a seguinte função para a distribuição de cargas em torno de um íon i ,

$$p_i(r) = -4\pi r^2 \frac{\rho_q}{q_i}, \quad (4.45)$$

de forma que a soma sobre todo o espaço resulte unitária,

$$\int_{\sigma}^{\infty} p_i dr = 1. \quad (4.46)$$

Com a distribuição de carga para $r > \sigma$ em (4.38), temos que

$$p_i = \kappa^2 r \frac{e^{-\kappa(r-\sigma)}}{1 + \kappa\sigma}. \quad (4.47)$$

Calculando os extremos da função acima, observamos que seu máximo ocorre quando $r = \frac{1}{\kappa}$. Essa quantidade determina a dimensão da nuvem ou “atmosfera” iônica que se forma em torno de um íon qualquer da solução, ou seja, determina a distância para a qual ocorre o máximo da densidade de carga.

4.1.2 Obtenção da energia livre eletrostática a partir do processo de carregamento de Debye

Por definição, a energia livre é dada por

$$e^{-\beta(F-F_0)} = \frac{Z_N}{Z_0} = \frac{\int e^{-\beta U_N} d^N \vec{r}}{\int e^{-\beta U_0} d^N \vec{r}}, \quad (4.48)$$

onde Z_0 é a função de partição do sistema com todas as partículas neutras, Z é a função de partição do sistema com todas as cargas com seu valor real, F_0 corresponde a energia livre de uma solução de partículas neutras e F de uma solução de íons. Analogamente, U_0 representa a energia de interação para o sistema neutro e U_N para o sistema carregado, correspondente a

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{D |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u^{(s)}(r_{ij}). \quad (4.49)$$

O segundo termo desta equação representa a interação de volume excluído, dado o potencial de esferas rígidas. Considerando apenas a energia eletrostática, escrevemos

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N q_j \phi_j(\vec{r}_j), \quad (4.50)$$

onde ϕ_j é o potencial eletrostático atuando sobre o íon j , associado aos demais íons da solução, dado por

$$\phi_j = \sum_{i \neq j} \frac{q_i}{D |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (4.51)$$

O potencial eletrostático médio sobre o íon j pode ser obtido a partir de

$$\langle \phi_j(\vec{r}_j) \rangle = \frac{\int \phi_j(\vec{r}_j) e^{-\beta U_N} d^N \vec{r}}{\int e^{-\beta U_N} d^N \vec{r}}. \quad (4.52)$$

A equação (4.52) é idêntica à obtida pela diferenciação da equação (4.48),

$$\frac{\partial F}{\partial q_j} = \frac{\int \phi_j(\vec{r}_j) e^{-\beta U_N} d^N \vec{r}}{\int e^{-\beta U_N} d^N \vec{r}} = \langle \phi_j(\vec{r}_j) \rangle, \quad (4.53)$$

ou seja,

$$dF = \sum_{j=1}^N \frac{\partial F}{\partial q_j} dq_j = \sum_{j=1}^N \langle \phi_j(\vec{r}_j) \rangle dq_j. \quad (4.54)$$

Para o processo de carregamento de cada partícula do sistema [14, 15], é inserido o parâmetro λ que determinará o valor instantâneo λq de carga. Assim, para $\lambda = 0$, o sistema estará totalmente descarregado e estará completamente carregado quando $\lambda = 1$. Inserindo o parâmetro de carregamento λ , isto é, substituindo todo q_j por λq_j , obtemos

$$dF = \sum_j \langle \phi_j(\lambda) \rangle q_j d\lambda, \quad (4.55)$$

que após integração no intervalo de $\lambda = 0$ até $\lambda = 1$ resulta em

$$F - F_0 = \sum_j q_j \int_0^1 \langle \phi_j(\lambda) \rangle d\lambda. \quad (4.56)$$

Na equação (4.35) para ϕ_{int} , o primeiro termo à direita da igualdade corresponde ao potencial eletrostático devido ao próprio íon n , e o segundo termo representa o potencial médio $\langle \phi_j(\lambda) \rangle$, que é o potencial associado a ação dos demais íons da solução sobre n ,

$$\langle \phi_j(\lambda) \rangle = -\frac{\lambda^2 q^{(n)} \kappa}{D(1 + \lambda \kappa a)}, \quad (4.57)$$

com a devida substituição de $q^{(n)}$ por $\lambda q^{(n)}$. Assim, a energia livre correspondente à interação eletrostática pode ser obtida a partir de

$$F = \sum_n q^{(n)} \int_0^1 \phi^{(n)}(\lambda) d\lambda, \quad (4.58)$$

que com a expressão para $\phi^{(n)}$ toma a seguinte forma,

$$F = -\frac{\kappa}{D} \sum_n q^{(n)2} \int_0^1 \frac{\lambda^2}{1 + \lambda \kappa \sigma} d\lambda. \quad (4.59)$$

Resolvida a integral na equação (4.59), esta resulta em

$$\beta F = -\frac{V}{4\pi\sigma^3} \left[\ln(1 + \kappa\sigma) - \kappa\sigma + \frac{(\kappa\sigma)^2}{2} \right]. \quad (4.60)$$

A expressão acima representa a energia livre de Helmholtz para um sistema de esferas rígidas carregadas, a partir da qual todas as funções termodinâmicas de interesse podem ser obtidas. É importante observar a sua dependência explícita da quantidade κ , associada fortemente a blindagem iônica de cada espécie tratada.

4.2 Interação DNA-solução (F_{pc})

Como mencionado anteriormente, a energia livre de Helmholtz para a interação eletrostática entre políons e microíons é aproximada com base na teoria de Debye-Hückel para soluções carregadas e na teoria de Manning [10] para polieletrólitos cilíndricos.

No sistema em questão, temos polieletrólitos carregados negativamente, como as moléculas de DNA, microíons positivos (contraíons), provenientes da dissociação do DNA e do surfactante negativo, e microíons negativos (coíons), provenientes da dissociação do DNA e do surfactante positivo. Os surfactantes, embora sejam moléculas poliméricas, são considerados também como moléculas móveis, junto com os íons menores, de modo que entram igualmente na blindagem iônica.

Segue um breve resumo da teoria de condensação de Manning, construída para sistemas de polieletrólitos rígidos de comprimento infinito, e da aproximação realizada para sistemas de polieletrólitos flexíveis.

4.2.1 A teoria de condensação de Manning

A teoria de condensação de Manning fornece funções termodinâmicas para soluções de polieletrólitos com e sem sal, considerando que contraíons condensam sobre poliíons até que a densidade de carga sobre o poliíon seja reduzida abaixo de um valor crítico [10].

Os segmentos da cadeia do poliíon têm uma estrutura determinada grandemente pela repulsão eletrostática dos grupos carregados e a cadeia estará, em geral, em uma configuração de máxima extensão. Consideremos uma cadeia de comprimento L com Z grupos carregados, de valência z_p .

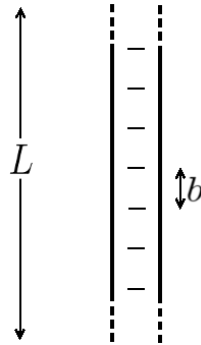


Figura 4.2: Cadeia de comprimento L , dividida em Z sítios carregados, distantes pela quantidade $b \equiv L/Z$.

A densidade linear uniforme de carga sobre a cadeia é dada por

$$\sigma_0 = \frac{z_p q}{b}, \quad (4.61)$$

onde q corresponde à carga do elétron em módulo.

No modelo adotado por Manning [10], a cadeia real é substituída por uma cadeia infinita com densidade de carga uniforme, de forma que os segmentos locais de um poliíon são blindados de outros segmentos sobre o mesmo poliíon. Ocorre também que interações entre dois ou mais poliíons são desprezadas. Outra consideração importante é que, tomando

o limite da diluição infinita, é possível considerar a solução como um meio contínuo, de constante dielétrica D - a constante dielétrica do próprio solvente.

Denotemos por r a distância de um microíon i à linha de carga. Assim, a energia eletrostática associada a um microíon i , de valência z_i , para r suficientemente pequeno, ($r \leq r_0$, onde r_0 é a distância de referência) é dada por

$$U_i = -\frac{2\sigma_0 z_i q}{D} \ln r \quad , \quad r \leq r_0 . \quad (4.62)$$

Portanto, para a função de partição, a contribuição $A_i(r_0)$ para a integral de fase tem a forma

$$A_i(r_0) = f(r_0) \int_0^{r_0} e^{-\beta U_i} 2\pi r \, dr . \quad (4.63)$$

A exponencial pode ser reescrita como

$$e^{-U_i} = \exp\left(\frac{2\sigma_0 z_i q}{D} \ln r\right) = r^{2\sigma_0 z_i q/D} .$$

Assim, tem-se que

$$A_i(r_0) = 2\pi f(r_0) \int_0^{r_0} r^{1+2z_i z_p \xi} \, dr , \quad (4.64)$$

onde a constante ξ corresponde ao parâmetro de carga, definido como

$$\xi \equiv \frac{q^2}{Dk_B T b} . \quad (4.65)$$

Realizando a integral sobre r , obtemos como resultado

$$A_i(r_0) = 2\pi f(r_0) \frac{r^{2+2z_i z_p \xi}}{2+2z_i z_p \xi} \Big|_0^{r_0} . \quad (4.66)$$

Se o íon i é um coíon, o produto entre as valências das espécies interagentes resulta em

$$z_i z_p \geq 0, \quad (4.67)$$

e, portanto, $A_i(r_0)$ é finita. Se o íon i é um contraíon, de carga oposta a do polieletrólito, então $z_i z_p < 0$ e a integral diverge no limite inferior para todo ξ , tal que

$$\xi \geq |z_i z_p|^{-1}. \quad (4.68)$$

Considerando grupos de carga sobre poliíons e microíons monovalentes, tem-se que $\xi \geq 1$. Para o caso em que $\xi = 1$, o espaçamento crítico de cargas é igual ao comprimento de Bjerrum. Considerando água à $T = 25^\circ\text{C}$, com $D = 78,5$, e o valor crítico $\xi = 1$, o espaçamento de cargas será $b = 7,135\text{\AA}$.

Interpretação física

Sistemas caracterizados por $\xi \geq 1$ são sistemas instáveis, de forma que contraíons irão condensar sobre poliíons até reduzir ξ para um valor igual a 1, segundo a teoria de condensação de Manning, tornando o sistema estável. Conforme ocorre a associação de contraíons no polieletrólito (n_c é o número de contraíons associados), a distância média entre os sítios carregados b_{ef} aumenta, pois

$$b_{ef} = \frac{L}{Z - n_c} = \frac{Z b}{Z - n_c}, \quad (4.69)$$

de forma que ξ também é reduzido.

Faz-se necessária a discussão de cada um dos casos separadamente, dada a importância do valor de ξ em torno do valor crítico.

O caso $\xi < 1$

Considerando que a distribuição de carga ao redor do polieletrólito é dada de acordo com um fator de Boltzmann, segundo a teoria de Debye-Hückel, escrevemos o potencial ϕ como uma soma de potenciais de Coulomb blindados dos segmentos infinitesimais de comprimento dz ,

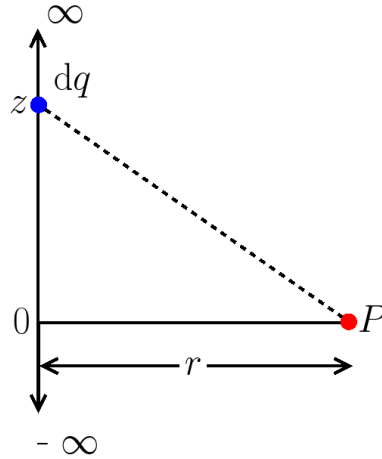


Figura 4.3: Representação de uma linha de cargas de comprimento infinito que interage com um microião no ponto P .

$$\begin{aligned}\phi(r) &= \frac{\sigma_0}{D} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\kappa(r^2+z^2)^{\frac{1}{2}}}}{(r^2+z^2)^{\frac{1}{2}}} dz, \\ \phi(r) &= \frac{2\sigma_0}{D} \int_0^{+\infty} \frac{e^{-\kappa(r^2+z^2)^{\frac{1}{2}}}}{(r^2+z^2)^{\frac{1}{2}}} dz.\end{aligned}\quad (4.70)$$

Definindo $(r^2+z^2)^{\frac{1}{2}} \equiv rt$, com $dz = \frac{rt}{\sqrt{t^2-1}} dt$, temos que

$$\phi(r) = \frac{2\sigma_0}{D} \int_1^{+\infty} \frac{e^{-\kappa rt}}{\sqrt{t^2-1}} dt.\quad (4.71)$$

A solução para esta integral é representada na forma de uma função de Bessel modificada de segunda espécie de ordem zero $K_0(\kappa r)$,

$$\phi(r) = \frac{2\sigma_0}{D} K_0(\kappa r). \quad (4.72)$$

Para κr pequeno, a função $K_0(\kappa r)$ tem a forma abaixo,

$$K_0(\kappa r) \sim -\ln \kappa r \quad , \quad \kappa r \rightarrow 0. \quad (4.73)$$

Retornando à equação para o potencial eletrostático, no limite em que $r \rightarrow 0$, o potencial $\phi(0)$ na posição da linha de carga devido aos íons livres tem a forma abaixo,

$$\phi(0) = -\frac{2\sigma_0}{D} \ln \kappa \quad , \quad \kappa r \rightarrow 0. \quad (4.74)$$

A energia livre $f^{ex} dz$, devida às interações entre os segmentos dz e os microíons livres, pode ser obtida pelo processo de carregamento de Debye, apresentado na subseção 4.1.2, no qual todas as partículas são carregadas simultaneamente desde a carga 0 até a sua carga final (σ_0). Carregando apenas a cadeia, obtemos

$$f^{ex} dz = -\frac{\sigma_0^2}{D} \ln \kappa dz. \quad (4.75)$$

A energia livre de excesso total para a solução será dada por

$$F^{ex} = N_p \int_{-\infty}^{+\infty} f^{ex} dz, \quad (4.76)$$

onde N_p corresponde ao número de poliíons na solução, que resulta em

$$F^{ex} = N_p \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{\sigma_0^2}{D} \right) \ln \kappa dz. \quad (4.77)$$

Substituindo a expressão para a densidade de carga, e considerando grupos de carga monovalentes, obtemos

$$F^{ex} = -N_p \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{q^2}{Db} \right) \frac{1}{b} \ln \kappa \, dz, \quad (4.78)$$

que com a definição do parâmetro de carga em (4.65) toma a forma abaixo,

$$F^{ex} = -N_p \xi k_B T \ln \kappa \frac{1}{b} \int_{-\infty}^{+\infty} dz. \quad (4.79)$$

O termo $\frac{1}{b} \int_{-\infty}^{+\infty} dz$ resulta no número de sítios carregados Z sobre cada poliión, assim a equação anterior resulta em

$$\beta F^{ex} = -N_p Z \xi \ln \kappa. \quad (4.80)$$

Definindo a quantidade $\frac{N_p Z}{V} = \rho_e$, como a concentração equivalente, obtemos

$$\begin{aligned} \beta F^{ex}/V &= -\left(\frac{N_p Z}{V} \right) \xi \ln \kappa, \\ \beta F^{ex}/V &= -\rho_e \xi \ln \kappa, \quad \xi < 1. \end{aligned} \quad (4.81)$$

que é aproximação de Manning para a energia livre de excesso para $\xi < 1$.

O caso $\xi > 1$

Retomando a consideração de que sistemas caracterizados por $\xi \geq 1$ são sistemas instáveis, Manning postula que, ainda que o valor real de ξ seja maior do que um, seu valor efetivo será unitário. Assim, para tornar o sistema estável, contraíons irão condensar sobre poliíons neutrali-

zando a fração $1 - \xi^{-1}$ da carga do poliión. É definido o parâmetro de carga efetivo ξ_{ef} na forma abaixo,

$$\xi_{ef} \equiv \frac{q^2}{Dk_B T b_{ef}} = 1, \quad (4.82)$$

onde a quantidade b , que representa a distância entre as cargas, foi substituída pela distância efetiva b_{ef} , subtraindo de Z a fração de contraíons associados n_c ,

$$b_{ef} \equiv \frac{L}{Z - n_c}. \quad (4.83)$$

O número de contraíons condensados n_c é obtido substituindo (4.83) em (4.82), resultando em

$$n_c = Z \left(1 - \frac{1}{\xi} \right), \quad \xi > 1, \quad (4.84)$$

onde ξ corresponde ao parâmetro de carga real. Se ξ fosse igual a 1, a fração de contraíons associados seria nula e assim, o valor efetivo b_{ef} tornar-se-ia novamente o valor real b .

4.2.2 A teoria de Manning aplicada à polieletrólitos flexíveis

Nesta seção vamos aplicar o procedimento adotado por Manning para polieletrólitos flexíveis de comprimento L . Considerando que a distribuição de carga ao redor do polieletrólito n é dada de acordo com um fator de Boltzmann, a solução para a equação de Poisson tem a forma abaixo,

$$\phi = \frac{q e^{-\kappa r}}{Dr}, \quad (4.85)$$

que para um elemento infinitesimal de carga resulta em

$$d\phi = \frac{e^{-\kappa r}}{Dr} dq. \quad (4.86)$$

Da definição da densidade linear de carga em (4.61), temos que

$$d\phi = \frac{\sigma_0 e^{-\kappa r}}{Dr} ds, \quad (4.87)$$

com $\sigma_0 = (-1+m)\frac{q}{b}$, onde m representa a fração de íons associados que reduzem a valência líquida da cadeia. Assim, o potencial eletrostático num ponto P, ao redor do polieletrólito, será dado por

$$\phi = \frac{\sigma_0}{D} \int_0^L \frac{e^{-\kappa r}}{r} ds. \quad (4.88)$$

Já o potencial eletrostático no mesmo ponto devido somente à molécula, na ausência de íons, é obtido no limite em que $\kappa \rightarrow 0$, resultando no potencial próprio ϕ_{pr} , na forma

$$\phi_{pr}(x, y, z) = \frac{\sigma_0}{D} \int_0^L \frac{1}{r} ds. \quad (4.89)$$

A energia potencial eletrostática para um conjunto de elementos dq , sob a ação de um potencial conhecido, é dada por

$$dU = \psi dq, \quad (4.90)$$

onde ψ corresponde ao potencial eletrostático gerado pelo polieletrólito sobre os íons¹ na solução, ou seja,

$$\psi = \phi - \phi_{pr}. \quad (4.91)$$

Assim, a energia potencial eletrostática U é obtida através de

$$U = \frac{1}{2} \int \psi(x, y, z) dq(x, y, z). \quad (4.92)$$

Com (4.61) em (4.92),

¹Para avaliar o potencial é necessário negligenciar a contribuição da própria molécula (ϕ_{pr}).

$$\begin{aligned}
U &= \frac{1}{2} \int \sigma_0 \psi(x, y, z) \, ds, \\
U &= \frac{\sigma_0^2}{2D} \int_0^L ds \int_0^L ds' \frac{e^{-\kappa r} - 1}{r}.
\end{aligned} \tag{4.93}$$

A energia livre de Helmholtz associada à interação eletrostática é obtida através do processo de carregamento de Debye, no qual todas as partículas são carregadas simultaneamente desde 0 até a sua carga final. Carregando apenas a cadeia, obtemos

$$F_{pc} = \int \frac{2U(\xi)}{\xi} \, d\xi \quad , \quad 0 < \xi < 1, \tag{4.94}$$

$$F_{pc} = \frac{\sigma_0^2}{2D} \int_0^L ds \int_0^L ds' \frac{e^{-\kappa r} - 1}{r}. \tag{4.95}$$

Por definição, $L = \int_0^L ds$, assim, substituindo-se ds por $b \, dt$ onde dt varia de 0 até Z , que corresponde ao número de sítios do polieletrólito, obtemos

$$L = \int_0^L ds = \int_0^Z b \, dt. \tag{4.96}$$

Portanto, a equação anterior assume a seguinte forma,

$$F_{pc} = \frac{\sigma_0^2 b^2}{2D} \int_0^Z dt \int_0^Z dt' \frac{e^{-\kappa r(t-t')} - 1}{r(t-t')}. \tag{4.97}$$

Definindo $x = t - t'$, com $dx = -dt'$, escrevemos

$$\begin{aligned}
F_{pc} &= \frac{\sigma_0^2 b^2}{2D} \int_0^Z dt \int_{t-Z}^t dx \frac{e^{-\kappa r(x)} - 1}{r(x)}, \\
F_{pc} &= \frac{\sigma_0^2 b^2}{D} \int_0^Z dx (Z-x) \frac{e^{-\kappa r(x)} - 1}{r(x)}.
\end{aligned} \tag{4.98}$$

Considerando que $\xi = \frac{\beta q^2}{D b}$ e $\sigma_0 = \frac{z_p q}{b}$, temos que

$$\beta F_{pc} = \xi z_p^2 b \int_0^Z dx (Z - x) \frac{e^{-\kappa r(x)} - 1}{r(x)}. \quad (4.99)$$

A integral acima pode ser reescrita como segue,

$$\mathcal{I} = \int_0^Z dx Z \frac{e^{-\kappa r(x)}}{r(x)} - \int_0^Z dx x \frac{e^{-\kappa r(x)}}{r(x)} - \int_0^Z dx \frac{Z}{r(x)} + \int_0^Z dx \frac{x}{r(x)}. \quad (4.100)$$

Da teoria de elasticidade de Flory, apresentada no capítulo 3, a quantidade r pode ser definida como $r(x) = bx^\gamma$, onde γ é o expoente de extensão da cadeia. Incluindo a nova variável g como $g = kr = kbx^\gamma$, temos que

$$x = \left(\frac{g}{kb} \right)^{\frac{1}{\gamma}}, \quad (4.101)$$

$$\frac{dx}{dg} = \frac{1}{\gamma (kb)^{\frac{1}{\gamma}}} g^{\frac{1}{\gamma}-1}. \quad (4.102)$$

Com as devidas substituições, obtemos

$$\begin{aligned} \mathcal{I} = & \frac{Z\kappa}{\gamma (kb)^{\frac{1}{\gamma}}} \int_0^{kbZ^\gamma} dg g^{-2+\frac{1}{\gamma}} e^{-g} + \frac{Z\kappa}{\gamma (kb)^{\frac{1}{\gamma}}} \int_0^{kbZ^\gamma} dg g^{-2+\frac{1}{\gamma}} \\ & + \frac{\kappa}{\gamma (kb)^{\frac{2}{\gamma}}} \int_0^{kbZ^\gamma} dg g^{-2+\frac{2}{\gamma}} e^{-g} + \frac{\kappa}{\gamma (kb)^{\frac{2}{\gamma}}} \int_0^{kbZ^\gamma} dg g^{-2+\frac{2}{\gamma}}. \end{aligned} \quad (4.103)$$

A segunda e a quarta integral presentes em (4.103) são solúveis exatamente. Para a primeira e a terceira integral, consideremos a função γ incompleta [19], definida por

$$\gamma_{inc}(\alpha, x) = \int_0^x dg e^{-g} g^{\alpha-1}, \quad R_e \alpha > 0, \quad (4.104)$$

de forma que \mathcal{I} resulta em

$$\mathcal{I} = \frac{Z^{2-\gamma}}{b(1-\gamma)} + \gamma_{inc}\left(-1 + \frac{1}{\gamma}, kbZ^\gamma\right) + \frac{Z^{2-\gamma}}{(2-\gamma)b} + \gamma_{inc}\left(-1 + \frac{2}{\gamma}, kbZ^\gamma\right). \quad (4.105)$$

Assim, a energia livre eletrostática, considerando a flexibilidade das moléculas, para N_p polieletrólitos terá a forma abaixo,

$$\beta F_{pc} = N_p \xi z_p^2 b \mathcal{I}. \quad (4.106)$$

Considerando que a quantidade b é equivalente a dimensão σ de cada sítio, de valência z_p unitária, e a definição do parâmetro de carga em termos do comprimento de Bjerrum λ_B ,

$$\xi = \frac{\lambda_B}{\sigma}, \quad (4.107)$$

a equação anterior pode ser escrita como segue,

$$\beta F_{pc} = N_p \lambda_B \mathcal{I}. \quad (4.108)$$

Esta é uma expressão aproximada para a energia livre de interação eletrostática entre os polieletrólitos e os microíons em solução, dependente da fração de íons associados e também do expoente de extensão γ , presente na integral representada por \mathcal{I} .

Capítulo 5

A energia livre de volume excluído para esferas rígidas

Trataremos, neste capítulo, a impossibilidade de duas ou mais espécies em solução ocuparem a mesma posição no espaço. Para tal, incluímos na energia livre global do sistema, um termo referente às interações de curto alcance repulsivas, ou “hard core”, entre as espécies livres.

O trabalho de Carnahan e Starling para o tratamento de fluidos densos [16] é derivado originalmente da observação de que valores numéricos dos coeficientes de virial poderiam ser aproximados e, através de um ajuste, resultar numa expressão algébrica simplificada para a equação de estado para um sistema de partículas semelhante ao nosso.

Para um sistema de esferas rígidas não atrativas, consideremos a seguinte equação de estado, na forma de uma série de potências [16],

$$Z = 1 + 4y + 10y^2 + 18y^3 + 28y^4 + 40y^5, \quad (5.1)$$

em que a quantidade y é a fração de empacotamento para uma única espécie, e é definida como

$$y = \frac{\pi \sigma^3}{6} \rho, \quad (5.2)$$

onde σ representa o diâmetro de cada esfera rígida e ρ a densidade desta espécie. Os coeficientes da equação (5.1) podem ser calculados a partir da relação abaixo,

$$B_n = (n^2 + n - 2) \quad , \quad n \geq 2, \quad (5.3)$$

de forma que a equação (5.1) pode ser expressa na seguinte forma:

$$Z = \frac{pV}{Nk_B T} = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} (n^2 + n - 2) y^{n-1}, \quad (5.4)$$

equivalente a

$$Z = \frac{pV}{Nk_B T} = 1 + \sum_{n=0}^{\infty} (n^2 + 3n) y^n, \quad (5.5)$$

com a variação do limite inferior na soma.

Para o tratamento da equação (5.5), consideremos uma função S na seguinte forma,

$$S \equiv \sum_{n=0}^{\infty} y^n, \quad (5.6)$$

de maneira que

$$S' = \sum_{n=0}^{\infty} n y^{n-1}, \quad (5.7)$$

$$S'' = \sum_{n=0}^{\infty} n(n-1) y^{n-2}. \quad (5.8)$$

Multiplicando a equação (5.7) pela quantidade $3y$, obtemos

$$3y S' = \sum_{n=0}^{\infty} 3n y^{n-1}, \quad (5.9)$$

e multiplicando a equação (5.8) pela quantidade y^2 temos que

$$y^2 S'' = \sum_{n=0}^{\infty} n^2 y^n - \sum_{n=0}^{\infty} n y^n, \quad (5.10)$$

que recai em

$$\begin{aligned}y^2 S'' &= \sum_{n=0}^{\infty} n^2 y^n - y S', \\y^2 S'' + y S' &= \sum_{n=0}^{\infty} n^2 y^n.\end{aligned}\tag{5.11}$$

Com as equações (5.9) e (5.11) em (5.5), obtemos a equação abaixo,

$$Z = 1 + y^2 S'' + 4y S' .\tag{5.12}$$

Usando que

$$\sum_{k=1}^n a q^{k-1} = \frac{a(q^n - 1)}{q - 1} , \quad q \neq 1 ,\tag{5.13}$$

temos que

$$\sum_{k=1}^n a q^{k-1} = \frac{a}{1 - q} ,\tag{5.14}$$

para $q < 1$ e $n \rightarrow \infty$. Assim, se S pode ser aproximado como

$$S = \frac{1}{1 - y} ,\tag{5.15}$$

obtemos que

$$S' = \frac{1}{(1 - y)^2} ,\tag{5.16}$$

e que

$$S'' = \frac{2}{(1 - y)^3} ,\tag{5.17}$$

permitindo que a equação (5.12) pode ser escrita na forma abaixo,

$$Z = 1 + \frac{2y^2}{(1-y)^3} + \frac{4y}{(1-y)^2}, \quad (5.18)$$

que resulta em

$$Z = 1 + \frac{y(4-2y)}{(1-y)^3}. \quad (5.19)$$

Para o caso ideal $Z = 1$, de forma que o segundo termo à direita da igualdade na equação (5.19) está associado especificamente ao tratamento de esferas rígidas. A pressão correspondente a este termo pode ser obtida a partir de

$$\frac{pV}{N k_B T} = \frac{y(4-2y)}{(1-y)^3}, \quad (5.20)$$

resultando em

$$p_{cs} = k_B T \rho \frac{y(4-2y)}{(1-y)^3}. \quad (5.21)$$

De acordo com a definição da fração de empacotamento em (5.2), temos que $\rho = \frac{6y}{\pi\sigma^3}$, assim, a equação (5.21) pode ser escrita como

$$p_{cs} = 6 \frac{k_B T}{\pi \sigma^3} \frac{y^2(4-2y)}{(1-y)^3}. \quad (5.22)$$

Definindo a quantidade $a \equiv \frac{\pi\sigma^3}{6}$, temos, por consequência, que

$$y = \frac{Na}{V}, \quad (5.23)$$

e, portanto, a equação (5.22) toma a seguinte forma,

$$\beta p_{cs} = \frac{1}{a} \frac{N^2 a^2}{V^2} \frac{4 - 2N a/V}{(1 - N a/V)^3}, \quad (5.24)$$

que recai em

$$\beta p_{cs} = N^2 a \frac{4V - 2N a}{(V - N a)^3}. \quad (5.25)$$

A energia livre referente ao tratamento de esferas rígidas pode ser obtida a partir de

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N}. \quad (5.26)$$

Faz-se, portanto, o cálculo da seguinte integral,

$$\begin{aligned} \beta p_{cs} &= - \int_{Tcte} dV N^2 a \frac{4V - 2N a}{(V - N a)^3}, \\ \beta p_{cs} &= -4N^2 a \int \frac{V dV}{(V - N a)^3} + \int \frac{2N^3 a^2 dV}{(V - N a)^3}. \end{aligned} \quad (5.27)$$

A primeira integral à direita da igualdade na equação (5.27), tem solução do tipo

$$\int \frac{V dV}{(V - N a)^3} = \frac{N a - 2V}{2(V - N a)^2}, \quad (5.28)$$

e a segunda integral resulta em

$$\int \frac{dV}{(V - N a)^3} = -\frac{1}{2(V - N a)^2}. \quad (5.29)$$

Assim, a energia livre correspondente será dada por

$$\beta F = -4N^2 a \frac{N a - 2V}{2(V - N a)^2} + 2N^3 a \frac{(-1)}{2(V - N a)^2}, \quad (5.30)$$

$$\beta F = \frac{N^2 a}{V} \frac{4 - 3(N a)/V}{(1 - (N a)/V)^2}. \quad (5.31)$$

Por fim, com a definição de y em (5.23), a equação (5.31) pode ser escrita como

$$\beta F_{cs} = N y \frac{4 - 3y}{(1 - y)^2}. \quad (5.32)$$

Para o sistema em estudo, considerando apenas os microíons e moléculas de surfactantes livres, a energia livre de volume excluído dentro do complexo terá a forma abaixo,

$$\beta F_{cs} = (N_+ + N_- + N_{a,1}^f + N_{a,2}^f) g(y), \quad (5.33)$$

onde os termos N_+ , N_- , $N_{a,1}^f$ e $N_{a,2}^f$ representam as diferentes espécies em solução - N_+ e N_- designam os números de íons positivos e negativos e $N_{a,1}^f$ e $N_{a,2}^f$ representam os números de moléculas anfílicas catiônicas e aniônicas livres na solução, respectivamente, e a função $g(y)$ tem a seguinte forma:

$$g(y) = y \frac{(4 - 3y)}{(1 - y)^2}, \quad (5.34)$$

onde y , a fração de empacotamento, é definida em termos das densidades de contraíons, coíons e surfactantes catiônicos e aniônicos,

$$y = \frac{\pi}{6} (\rho_+ + \rho_- + \rho_{a,1}^f + \rho_{a,2}^f) \bar{\sigma}^3. \quad (5.35)$$

Na equação anterior o comprimento $\bar{\sigma}$ representa o diâmetro efetivo de todas as espécies, definido como

$$\bar{\sigma} = \frac{\rho_+ \sigma + \rho_- \sigma + \rho_{a,1}^f s_{a,1} + \rho_{a,2}^f s_{a,2}}{\rho_+ + \rho_- + \rho_{a,1}^f + \rho_{a,2}^f}. \quad (5.36)$$

e as quantidades $s_{a,i}$ definem o diâmetro das moléculas anfílicas ($i = 1$ para o surfactante catiônico e $i = 2$ para o aniônico),

$$s_{a,i} = 2r_{a,i},$$

em termos dos raios das moléculas que, por definição, são obtidos a partir de

$$r_{a,i} = \left(\frac{3v_{a,i}}{4\pi} \right)^{1/3},$$

onde $v_{a,i}$ é o volume de cada uma delas,

$$v_{a,i} = (z_{a,i} + 1) \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{2} \right)^3.$$

A quantidade $z_{a,i}$ informa a dimensão das caudas das moléculas anfifílicas em termos do número de carbonos na sua estrutura. Considerando um dos trabalhos experimentais que serve de motivação para o nosso estudo [1], temos que, para o surfactante catiónico na solução, o DTAB, $z_{a,1} = 12$, e para os surfactantes aniônicos $z_{a,2} = 8$ para o SOS e $z_{a,2} = 12$ para o SDS. Se o agente descompactante for um sal iônico [2], que consideramos como uma esfera, a exemplo dos contraíons, temos $z_{a,2} = 0$ e o tratamento aplicado é basicamente o mesmo.

Capítulo 6

A energia livre para o complexo

Neste capítulo descreveremos as interações relevantes para o complexo - formado pelo polieletrólito, surfactante catiônico e contraíons. Será incorporada uma das contribuições mais importantes para a transição conformacional observada experimentalmente, que é a interação hidrofóbica entre as caudas dos surfactantes associados.

Como forma de reduzir o gasto entrópico associado à sua posição espacial, as moléculas anfifílicas mantêm-se próximas, de forma a proteger as suas caudas apolares do contato com a solução aquosa; este comportamento determina fortemente o colapso do complexo, ou *surfoplexo* [3], formado pelas anfifílicas e o poliíon. A atração entre as caudas destas moléculas é representada de acordo com a teoria de van der Waals para energias de curto alcance [17], de onde também se obtém a energia livre de volume excluído para as caudas das moléculas associadas, contribuições descritas na seção 6.1.

O acréscimo da segunda espécie é capaz de desfazer o complexo formado, alterando a hierarquia das contribuições capazes de determinar a sua conformação, ou seja, o peso da contribuição eletrostática é suficientemente capaz de estabelecer uma conformação de maior extensão, a que denominamos de estado estendido para o complexo. A contribuições eletrostáticas serão descritas nas seções 6.2 e 6.4, intermediadas pela seção 6.3, em que discutimos o gasto energético associado aos diferentes arranjos para as espécies associadas.

6.1 Teoria de van der Waals para energias de curto alcance

Uma das contribuições mais importantes para o nosso sistema advém da associação cooperativa entre as caudas dos surfactantes catiônicos associados ao polieletrólito. Esta interação atrativa aumenta a associação de anfifílicas no poliíon, comparada à proporção de íons associados, devido à hidrofobicidade das caudas orgânicas.

Trataremos este fenômeno com base na teoria de van der Waals [17] para esferas rígidas que interagem por um potencial atrativo de curto alcance. Deve ser esclarecido que esta teoria será empregada para estimar o termo hidrofóbico dentro do complexo polieletrólito-surfactante, ou seja, o volume do sistema será o volume de uma molécula de DNA; outro ponto importante é a inclusão de um potencial do tipo poço quadrado para representar a interação entre as caudas dos surfactantes associados. Além do termo referente à interação hidrofóbica, será obtido, a partir desta teoria, o termo de volume excluído, ou “hard-core”, para as caudas das moléculas agregadas ao complexo.

Segue, primeiramente, uma pequena revisão da teoria de van der Waals, que se utiliza do potencial de Lennard-Jones para descrever a interação atrativa entre as partículas em função da distância entre elas. Na sequência, é apresentado o potencial arbitrário ε para a intensidade da interação hidrofóbica dentro do complexo e os cálculos que levam à equação de estado de van der Waals são apresentados para este novo potencial, resultando na nossa proposta de energia livre hidrofóbica para o sistema em estudo.

6.1.1 O potencial atrativo de Lennard-Jones e a equação de estado de van der Waals

Consideremos um sistema composto por N moléculas sobre o qual não agem forças externas. Se não há potencial associado, a função de partição canônica é dada por

$$Q = \frac{q_1^N}{N!}, \quad (6.1)$$

com

$$q_1 = \frac{V}{\Lambda^3}, \quad (6.2)$$

que é a função de partição para partícula única, que se move num volume V , onde Λ é o comprimento de onda térmico de de Broglie, definido como

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (6.3)$$

onde $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J.S é a constante de Planck, m é a massa das moléculas, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do sistema.

Num fluido com moléculas interagentes, cada molécula se move independentemente sob a ação de um potencial uniforme, proveniente da interação com outras moléculas. A energia potencial para um par de moléculas é dada por

$$u = \begin{cases} +\infty & , \quad r < r^* \\ -\varepsilon \left(\frac{r^*}{r}\right)^6 & , \quad r \geq r^* \end{cases}$$

onde r^* corresponde ao raio de corte para a interação. O mínimo deve ocorrer quando $u(r) = \varepsilon$, ou seja, quando $r = r^*$.

Devem ser consideradas algumas correções na função de partição canônica q_1 , dada a independência das moléculas:

- O volume disponível para cada molécula é denominado volume livre, e será representado por V_f ;
- Surge o termo $e^{-\varphi/2k_B T}$ para dar conta do potencial intermolecular que age sobre uma dada molécula em movimento; $\varphi(N/V)$ é a energia potencial de interação entre qualquer molécula e todas as demais.

Assim, a função de partição q_1 deve ser escrita como

$$q_1 = \frac{V_f}{\Lambda^3} e^{-\varphi/2k_B T}. \quad (6.4)$$

Para r entre $r = 0$ e $r = r^*$, ou seja, na vizinhança, a densidade de outras moléculas é nula, e para r entre $r = r^*$ e $r = \infty$, a densidade tem o valor constante N/V , dada a distribuição aleatória das moléculas. Entre r e $r + dr$, para $r \geq r^*$, existem $\frac{N}{V} 4\pi r^2 dr$ outras moléculas. Como $u = -\varepsilon \left(\frac{r^*}{r}\right)^6$, a energia potencial tem a forma abaixo,

$$\begin{aligned} \varphi &= - \int_{r^*}^{\infty} \varepsilon \left(\frac{r^*}{r}\right)^6 \frac{N}{V} 4\pi r^2 dr, \\ &= -\frac{4\pi N}{3} \frac{\varepsilon r^{*3}}{V}. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Definindo-se $a_v = \frac{2\pi \varepsilon r^{*3}}{3}$, a energia potencial pode ser escrita como segue,

$$\varphi = -2a_v \frac{N}{V}. \quad (6.6)$$

O volume livre V_f é definido como a diferença entre o volume disponível e o volume ocupado por N moléculas esféricas. O fator $1/2$ é acrescido considerando que a interação ocorre sempre entre um par de moléculas. Assim,

$$V_f = V - N \left(\frac{2\pi}{3} r^{*3}\right). \quad (6.7)$$

Definindo b como $\frac{2\pi}{3} r^{*3}$, temos que

$$V_f = V - Nb. \quad (6.8)$$

Esta aproximação para o volume livre é válida para baixas densidades, e é importante porque evita a sobreposição de partículas no sistema.

Por definição, a energia livre de Helmholtz F é obtida de

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln Q(N, V, T), \quad (6.9)$$

em que o termo com o logaritmo natural pode ser reescrito separadamente,

$$\ln Q = N \ln q_1 - \ln N!. \quad (6.10)$$

Para N suficientemente grande, é possível escrever

$$\ln N! = N \ln N - N, \quad (6.11)$$

tal que o termo $\ln q_1$ resulta em

$$\begin{aligned} \ln q_1 &= \ln \left(\frac{V_f}{\Lambda^3} e^{a_v N / V k_B T} \right), \\ &= \ln V_f - \ln \Lambda^3 - \frac{a_v N}{V k_B T}. \end{aligned} \quad (6.12)$$

Portanto, a equação (6.10) toma a forma abaixo,

$$\begin{aligned} \ln Q &= N \left[\ln V_f - \ln \Lambda^3 - \frac{a_v N}{V k_B T} \right] - N \ln N + N, \\ &= N \ln \frac{V_f}{\Lambda^3} - \frac{N^2 a_v}{V k_B T} - N \ln N + N. \end{aligned} \quad (6.13)$$

Assim, a energia livre de Helmholtz, definida na equação (6.9), será dada por

$$\beta F = N \ln \frac{V_f}{\Lambda^3} - \frac{N^2 a_v}{V k_B T} - N \ln N + N. \quad (6.14)$$

Calculando a pressão a partir da variação da energia livre em função do volume total, fixada a temperatura e o número de moléculas do sistema,

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N}, \quad (6.15)$$

obtemos a equação de estado de van der Waals,

$$\left(p + \frac{N^2 a_v}{V^2} \right) (V - Nb) = Nk_B T. \quad (6.16)$$

A equação de estado de van der Waals introduz duas correções importantes na lei dos gases perfeitos ao considerar que as moléculas têm um volume não-nulo e incompressível, o volume excluído, e também a existência de forças de atração intermoleculares.

Utilizamos o mesmo procedimento para a obtenção da energia livre hidrofóbica e a energia livre de volume excluído dentro do complexo, a partir do potencial arbitrário ε , apresentadas na próxima seção.

6.1.2 O potencial poço quadrado

Uma vez que a interação hidrofóbica é tipicamente de curto alcance, o potencial tipo poço quadrado é uma escolha razoável para a representação da interação atrativa. Consideremos o potencial definido como

$$u = \begin{cases} +\infty & , \quad r < \sigma_{ef,1} \\ -\varepsilon & , \quad \sigma_{ef,1} < r < \lambda \sigma_{ef,1} \\ 0 & , \quad r > \lambda \sigma_{ef,1} \end{cases}$$

onde $\sigma_{ef,1}$ corresponde ao diâmetro efetivo de uma esfera com o mesmo volume do surfactante, incluindo a sua cauda, ε representa a intensidade da interação hidrofóbica, ou a profundidade do poço, e λ o seu alcance - fixado em 1.5 [15], que é referente à largura do poço quadrado. Assim, se

$$u(r) = -\varepsilon(\sigma_{ef,1} \rightarrow \lambda\sigma_{ef,1}), \quad (6.17)$$

a energia potencial φ neste intervalo será dada por

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= - \int_{\sigma_{ef,1}}^{\lambda\sigma_{ef,1}} \varepsilon \frac{N}{V} 4\pi r^2 dr, \\ &= -\frac{4\pi N}{3} \frac{N}{V} |\varepsilon| \sigma_{ef,1}^3 (\lambda^3 - 1). \end{aligned} \quad (6.18)$$

Retornemos à equação (6.13), deixando implícita a energia potencial,

$$\ln Q = N \ln \frac{V_f}{\Lambda^3} - \frac{N\varphi}{2k_B T} - N \ln N + N, \quad (6.19)$$

que pode ser reescrita como

$$\ln Q = N \ln \left(\frac{V - Nb}{\Lambda^3} \right) - \frac{N\varphi}{2k_B T} - N \ln N + N. \quad (6.20)$$

Assim, a energia livre de Helmholtz terá a forma abaixo,

$$\beta F = -N \ln \left(\frac{V - Nb}{\Lambda^3} \right) + \frac{N\varphi}{2k_B T} + N \ln N - N. \quad (6.21)$$

Reescrevendo o primeiro termo, a equação anterior resulta em

$$\begin{aligned} \beta F &= -N \ln \left(\frac{V(1 - Nb/V)}{\Lambda^3} \right) + \frac{N\varphi}{2k_B T} + N \ln N - N, \\ &= -N \ln \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) - N \ln(1 - b\rho) + \frac{N\varphi}{2k_B T} + N \ln N - N. \end{aligned} \quad (6.22)$$

Considerando que

$$-N \ln \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) + N \ln N = N \ln(\rho\Lambda^3),$$

a energia livre correspondente pode ser escrita como

$$\beta F = N \ln [\rho \Lambda^3] - N \ln [1 - b\rho] + \frac{N\varphi}{2k_B T} - N. \quad (6.23)$$

A equação acima, obtida a partir da teoria de van der Waals para energias de curto alcance, fornece a energia livre que pode ser subdividida em dois grupos, além da energia livre ideal, descritos na sequência.

6.1.3 O termo de volume excluído dentro do complexo (F_{hc})

A energia livre de volume excluído dentro do complexo, ou “hard core”, é representada pelo segundo termo na equação (6.23), por carregar o parâmetro b da definição de volume livre,

$$\beta F_{hc}^2 = -N \ln(1 - b\rho). \quad (6.24)$$

Empregaremos este termo para estimar a energia livre de volume excluído referente às caudas orgânicas das moléculas agregadas ao complexo. Assim, para o nosso sistema, a equação anterior pode ser escrita como segue,

$$\beta F_{hc}^2 = -N_p Z m_a z_{a,1} \ln(1 - B), \quad (6.25)$$

onde N_p é o número de polieletrólitos e o produto $Z m_a$ identifica o número de moléculas associadas, uma vez que Z é o número de sítios do complexo e m_a é a fração de anfífilas agregadas. A quantidade $z_{a,1}$ informa a dimensão da cauda hidrofóbica em termos do número de carbonos que a compõe e B é definido pela expressão abaixo,

$$B = b \frac{Z m_a z_{a,1}}{V_{esf}}, \quad (6.26)$$

em que V_{esf} corresponde ao volume do complexo, definido em (3.79).

6.1.4 O termo de interação hidrofóbica (F_h)

A energia livre de interação hidrofóbica é descrita pelo termo da equação (6.23) que envolve a energia potencial de interação φ ,

$$\beta F_h = \frac{N\varphi}{2k_B T}. \quad (6.27)$$

Com a expressão para φ , definida em (6.18), a equação anterior é escrita como

$$\beta F_h = \beta \frac{N}{2} \left[-\frac{4\pi N}{3V} |\varepsilon| \sigma_{ef,1}^3 (\lambda^3 - 1) \right]. \quad (6.28)$$

Reorganizando a equação anterior, obtemos

$$\beta F_h = -\beta \varepsilon N^2 \frac{2\pi}{3} (\lambda^3 - 1) \frac{\sigma_{ef,1}^3}{V_{esf}}, \quad (6.29)$$

onde volume V_{esf} é o volume da esfera que contém o polieletrólito e $\sigma_{ef,1}$ corresponde ao diâmetro efetivo da molécula anfifílica catiônica, considerando o número de carbonos na sua cauda ($z_{a,1}$), e é dado por

$$\sigma_{ef,1}^3 = z_{a,1}^{1/3} \sigma. \quad (6.30)$$

Na equação (6.29), N corresponde ao número de surfactantes associados n_a . Assim, considerando N_p polieletrólitos, a equação (6.29) resulta em

$$\beta F_h = -N_p \beta \varepsilon (Z m_a)^2 \frac{2\pi}{3} (\lambda^3 - 1) \frac{\sigma_{ef,1}^3}{V_{esf}}. \quad (6.31)$$

Existe uma grande dificuldade associada à representação do efeito hidrofóbico a partir de uma modelagem simples, uma vez que esta interação é fortemente dependente da água, que não é explicitamente incluída neste modelo. No tratamento que propomos, a interação

hidrofóbica é representada pelo parâmetro ε , associado à intensidade do efeito. Este será o nosso parâmetro de ajuste para a comparação com um dos resultados experimentais para sistemas deste tipo [1]. Uma outra possibilidade consiste em fixar a intensidade da interação e variar o seu alcance λ , que passa a ser tratado como o novo parâmetro de ajuste.

Como mencionado anteriormente, este efeito é um dos mais importantes na descrição do fenômeno de transição conformacional do complexo formado pelo poliion, anfifílicas e contraíons.

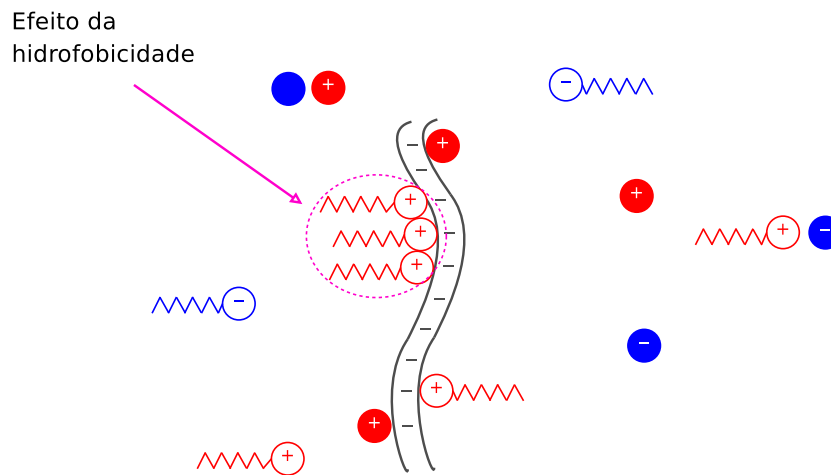


Figura 6.1: O forte efeito de hidrofobicidade é capaz de determinar o colapso do complexo.

Enquanto a associação de contraíons no complexo é capaz, apenas, de neutralizar a valência dos seus sítios, resultando numa menor ou maior extensão da cadeia, a interação atrativa entre as caudas hidrofóbicas das moléculas anfifílicas determina fortemente a conformação, sobretudo o colapso do complexo.

6.2 A energia livre de associação iônica

A linearização da equação de Poisson-Boltzmann apresentada na seção 4.1.1 diminui relativamente o peso das contribuições nas quais dois íons estão suficientemente próximos para formar um par iônico, que são características do ponto crítico para baixas temperaturas.

Uma possível solução para incluir a formação de dipolos, mantendo a linearidade da equação (4.17) para a distribuição de carga, é postular a existência de dipolos, cuja concentração será determinada pela lei de ação de massas [20]. Assim, a energia livre de interação eletrostática entre duas cargas separadas por uma distância r , em um meio dielétrico, é dada por

$$U = -\frac{z_i z_j q^2}{4\pi D r}, \quad (6.32)$$

onde z_i e z_j são as valências dos íons i e j , q é o valor da carga elétrica em módulo e D é a constante dielétrica do meio. Inserindo a quantidade $\beta \equiv (k_B T)^{-1}$, a equação (6.32) pode ser reescrita como

$$\beta U = -\frac{z_i z_j}{r} \lambda_B, \quad (6.33)$$

onde λ_B é o comprimento de Bjerrum,

$$\lambda_B = \frac{\beta q^2}{4\pi D}. \quad (6.34)$$

A contribuição desta interação para a função de partição interna é obtida a partir de

$$\zeta_2 \equiv \int d^3 r e^{-\beta U}. \quad (6.35)$$

Inserindo (6.33) em (6.35), obtemos

$$\zeta_2 = 4\pi \int_{\sigma}^R r^2 dr e^{z_i z_j \lambda_B / r}. \quad (6.36)$$

Os limites σ e R representam, respectivamente, a menor e maior distância para as quais dois íons podem ser considerados associados - σ é o raio da esfera de exclusão de cada íon

e R será o raio de corte que, segundo Bjerrum [21], corresponde ao ponto de inflexão da função $f(r)$ em (6.36),

$$f(r) = r^2 e^{z_i z_q \lambda_B / r}. \quad (6.37)$$

Quando $\frac{df(r)}{dr} = 0$, obtemos

$$2r e^{z_i z_q \lambda_B / r} + r^2 e^{z_i z_q \lambda_B / r} \frac{(-1) z_i z_q \lambda_B}{r^2} = 0, \quad (6.38)$$

que resulta em

$$R = z_i z_j \frac{\lambda_B}{2}. \quad (6.39)$$

Esta quantidade pode ser interpretada como a probabilidade de encontrar dois íons de cargas opostas à uma distância relativa r . Definindo $a \equiv z_i z_j \lambda_B$ e $x = 1/r$, de forma que $R = a/2$ e $dr = -\frac{dx}{x^2}$, a integral em (6.36) resulta em

$$\zeta = -4\pi \int_{1/\sigma}^{2/a} \frac{dx}{x^4} e^{ax}. \quad (6.40)$$

Definindo as novas variáveis $u \equiv e^{ax}$ e $dv = \frac{dx}{x^4}$, temos que

$$\zeta_2 = -4\pi \left\{ -\frac{e^{ax}}{3x^3} \Big|_{1/\sigma}^{2/a} + \int_{1/\sigma}^{2/a} \frac{1}{3x^3} e^{ax} a dx \right\}, \quad (6.41)$$

que com a aplicação dos limites no primeiro termo resulta em

$$\zeta_2 = \frac{4\pi}{3} \left\{ \frac{a^3 e^2}{8} - \sigma^3 e^{a/\sigma} - \int_{1/\sigma}^{2/a} \frac{e^{ax}}{x^3} dx \right\}. \quad (6.42)$$

A integral presente nesta equação tem solução na forma abaixo [22],

$$\int \frac{e^{ax}}{x^3} dx = -\frac{e^{ax}}{2x^2} - \frac{a e^{ax}}{2x} + \frac{a^2}{2} E_i(ax), \quad (6.43)$$

onde a função exponencial integral $E_i(x)$ é definida como [22],

$$E_i(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^t}{t} dt. \quad (6.44)$$

Assim, a integral presente em (6.42) pode ser escrita como segue,

$$\int_{1/\sigma}^{2/a} \frac{e^{ax}}{x^3} dx = \left[-\frac{e^{ax}}{2x^2} - \frac{a e^{ax}}{2x} + \frac{a^2}{2} E_i(ax) \right]_{1/\sigma}^{2/a}, \quad (6.45)$$

resultando em

$$\int_{1/\sigma}^{2/a} \frac{e^{ax}}{x^3} dx = -\frac{a^2 e^2}{8} - \frac{a^2 e^2}{4} + \frac{a^2}{2} E_i(2) + \frac{\sigma^2 e^{a/\sigma}}{2} + \frac{a \sigma e^{a/\sigma}}{2} - \frac{a^2}{2} E_i(a/\sigma). \quad (6.46)$$

Portanto, a equação (6.42) assume a forma abaixo,

$$\zeta_2 = \frac{4\pi}{3} \left\{ \frac{1}{2} a^3 e^2 - e^{a/\sigma} \left[\sigma^3 + \frac{1}{2} a \sigma^2 + \frac{1}{2} a^2 \sigma \right] + \frac{a^3}{2} [E_i(a/\sigma) - E_i(2)] \right\}. \quad (6.47)$$

Considerando que $z_i = z_j = 1$ para grupos de íons monovalentes e que, portanto, $a = \lambda_B$, a equação anterior reduz-se a seguinte forma,

$$\zeta_2 = \frac{4\pi}{3} \left\{ \frac{1}{2} \lambda_B^3 e^2 - e^{\lambda_B/\sigma} \left[\sigma^3 + \frac{1}{2} \lambda_B \sigma^2 + \frac{1}{2} \lambda_B^2 \sigma \right] + \frac{1}{2} \lambda_B^3 [E_i(\lambda_B/\sigma) - E_i(2)] \right\}. \quad (6.48)$$

Definindo a variável t , de maneira que $\frac{\lambda_B}{\sigma} = \frac{1}{t}$, obtemos

$$\zeta_2 = \frac{4\pi}{3} \sigma^3 \left\{ \frac{1}{2t^3} e^2 - e^{1/t} \left[1 + \frac{1}{2t} + \frac{1}{2t^2} \right] + \frac{1}{2t^3} [E_i(1/t) - E_i(2)] \right\}, \quad (6.49)$$

que é a função de partição interna para dipolos. Considerando N_p polieletrólitos com Z sítios ionizados cada, sendo m_a e m_c as frações de anfílicas e contraíons associados, respectivamente, a contribuição para a energia livre global, relativa à associação de íons tem a forma abaixo,

$$\beta F_a = -N_p Z [(m_c + m_a) \ln \zeta_2],$$

a exemplo da equação (2.1).

6.3 A energia livre entrópica

A energia livre entrópica representa o gasto energético associado aos diferentes arranjos possíveis de um sistema, que pode ser obtida a partir do número de configurações acessíveis Ω . Escrevemos esta contribuição levando em consideração o número de sítios disponíveis para associação e as quantidades de anfílicas catiônicas e contraíons associados.

O número de configurações acessíveis é obtido através de

$$\Omega = \frac{Z!}{n_a! n_c! (Z - n_a - n_c)!}, \quad (6.50)$$

onde Z representa o número de sítios carregados de um polieletrólito, n_a é o número de moléculas anfílicas associadas e n_c é o número de contraíons associados. Assim, para a obtenção da energia livre de Helmholtz a partir da entropia do sistema, escrevemos o logaritmo natural do número Ω ,

$$\ln \Omega = \ln \left[\frac{Z!}{n_a! n_c! (Z - n_a - n_c)!} \right]. \quad (6.51)$$

Rearranjando a expressão anterior obtemos

$$\ln \Omega = \ln Z! - \ln n_a! - \ln n_c! - \ln(Z - n_a - n_c)!. \quad (6.52)$$

Fazemos uso da aproximação de Stirling,

$$n! \cong \frac{\sqrt{2\pi n} n^n}{e^n}, \quad (6.53)$$

que em primeira ordem retorna

$$\ln n! \cong n \ln n - n, \quad (6.54)$$

tal que a equação (6.52) resulta em

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= Z \ln Z - Z - n_a \ln n_a + n_a - n_c \ln n_c + n_c \\ &\quad - (Z - n_a - n_c) \ln(Z - n_a - n_c) + (Z - n_a - n_c). \end{aligned} \quad (6.55)$$

De outra forma, podemos escrever

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= Z \ln Z - n_a \ln n_a - n_c \ln n_c - (Z - n_a - n_c) \ln(Z - n_a - n_c), \\ \ln \Omega &= Z \left[\ln Z - \frac{n_a}{Z} \ln n_a - \frac{n_c}{Z} \ln n_c \right] \\ &\quad - \left[Z \left(1 - \frac{n_a}{Z} - \frac{n_c}{Z} \right) \right] \ln Z \\ &\quad - \left[Z \left(1 - \frac{n_a}{Z} - \frac{n_c}{Z} \right) \right] \ln \left[Z \left(1 - \frac{n_a}{Z} - \frac{n_c}{Z} \right) \right]. \end{aligned} \quad (6.56)$$

As razões $\frac{n_a}{Z}$ e $\frac{n_c}{Z}$ representam as frações de moléculas anfífilas e contra-íons associados, m_a e m_c , respectivamente. Rearranjando a equação anterior, obtemos

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= Z[(-m_a \ln n_a - m_c \ln n_c) + (m_a + m_c) \ln Z \\ &\quad - (1 - m_a - m_c) \ln(1 - m_a - m_c)], \end{aligned} \quad (6.57)$$

que é equivalente a

$$\ln \Omega = -Z [m_a \ln m_a + m_c \ln m_c + (1 - m_a - m_c) \ln(1 - m_a - m_c)] . \quad (6.58)$$

Assim, a entropia resulta em

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega \\ S &= -Z k_B [m_a \ln m_a + m_c \ln m_c \\ &\quad + (1 - m_a - m_c) \ln(1 - m_a - m_c)] , \end{aligned} \quad (6.59)$$

e a energia livre de Helmholtz, aqui denominada energia livre entrópica, ou de mistura, assume a forma

$$F = -TS \quad (6.60)$$

$$\begin{aligned} \beta F &= Z [m_a \ln m_a + m_c \ln m_c \\ &\quad + (1 - m_a - m_c) \ln(1 - m_a - m_c)] . \end{aligned} \quad (6.61)$$

Considerando N_p polieletrólitos, obtemos

$$\begin{aligned} \beta F_{ent} &= N_p Z [m_a \ln m_a + m_c \ln m_c \\ &\quad + (1 - m_a - m_c) \ln(1 - m_a - m_c)] , \end{aligned} \quad (6.62)$$

como a energia livre referente ao gasto entrópico associado aos diferentes arranjos permitidos para as espécies sobre o complexo.

6.4 A energia livre de repulsão eletrostática entre os sítios do complexo

O último termo que incluiremos no nosso modelo, discutido nesta seção, refere-se à interação eletrostática entre os sítios carregados do políon, que é puramente de natureza

coulombiana. A interação eletrostática entre os Z sítios ionizados da cadeia pode ser expressa na forma

$$U = \frac{1}{2} \sum'_{i,j=1}^Z \frac{q_i q_j}{D r_{ij}} \quad , \quad r_{ij} = \sigma |i - j|^\gamma \quad , \quad (6.63)$$

onde o símbolo $'$ indica que na soma dupla sobre os índices i e j devemos omitir o caso em que $i = j$; r_{ij} é a distância entre dois sítios interagentes i e j , função do expoente de extensão γ da cadeia. A quantidade de carga q_i é correspondente a

$$q_i = -q(1 - m_c - m_a) \quad , \quad (6.64)$$

$$q_i = pq \quad , \quad (6.65)$$

onde p é a valência de cada sítio e m_c e m_a são as frações de contraíons e moléculas anfífilas associadas. Assim, a equação anterior pode ser reescrita como segue,

$$U = \frac{(pq)^2}{D\sigma} \left\{ \frac{1}{2} \sum'_{i,j=1}^Z \frac{1}{|i - j|^\gamma} \right\} \quad . \quad (6.66)$$

Com o propósito de transformar a soma dupla em um soma simples, consideremos a relação abaixo,

$$\frac{1}{2} \sum'_{i,j=1}^Z f(|i - j|) = \sum_{i=1}^{Z-1} f(i) (Z - i) \quad . \quad (6.67)$$

Uma vez que

$$f(|i - j|) = (|i - j|^\gamma)^{-1} \quad , \quad (6.68)$$

de acordo com a equação (6.66), temos que $f(i) = (i^\gamma)^{-1}$ e, assim, a equação (6.67) resulta em

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^Z \frac{1}{|i-j|^\gamma} = \sum_{i=1}^{Z-1} \frac{Z-i}{i^\gamma}. \quad (6.69)$$

Aproximando o somatório em uma integral através da soma de Euler, escrevemos

$$S = \sum_{i=1}^{Z-1} f(i) \cong \int_1^{Z-1} dx F(x) + \frac{1}{2}F(1) - \frac{1}{12}F'(1) + \frac{1}{720}F^{(3)}(1). \quad (6.70)$$

Com base na nova função $f(i)$, $F(x)$ deve ter a seguinte forma,

$$F(x) = \frac{Z-x}{x^\gamma}. \quad (6.71)$$

Assim, a integral em (6.70) tem a forma e resultado apresentados abaixo,

$$\int_1^{Z-1} \frac{Z-x}{x^\gamma} dx = \frac{Z}{1-\gamma} [(Z-1)^{1-\gamma} - 1] - \frac{1}{2-\gamma} [(Z-1)^{2-\gamma} - 1]. \quad (6.72)$$

As funções $F'(x)$ e $F^{(3)}(x)$ resultam em

$$F'(x) = -\gamma(Z-x)x^{-(\gamma+1)} - x^{-\gamma}, \quad (6.73)$$

$$F^{(3)}(x) = -\gamma(Z-x)x^{-(\gamma+1)} - x^{-\gamma}, \quad (6.74)$$

e, portanto, para $x = 1$,

$$F(1) = Z - 1, \quad (6.75)$$

$$F'(1) = \gamma - 1 - Z\gamma, \quad (6.76)$$

$$F^{(3)}(1) = \gamma(\gamma+1)[\gamma-1-Z(\gamma+2)]. \quad (6.77)$$

Com as equações (6.72), (6.75), (6.76) e (6.77), a soma S na equação (6.70) resulta em

$$\begin{aligned}
S &= \frac{Z}{1-\gamma} [(Z-1)^{1-\gamma} - 1] - \frac{1}{2-\gamma} [(Z-1)^{2-\gamma} - 1] \\
&+ \frac{1}{2} (Z-1) - \frac{1}{12} (\gamma-1 - Z\gamma) \\
&+ \frac{1}{720} \gamma(\gamma+1) [\gamma-1 - Z(\gamma+2)].
\end{aligned} \tag{6.78}$$

Substituindo $Z-1$ por Z ,

$$\begin{aligned}
S &= \frac{Z}{1-\gamma} [(Z)^{1-\gamma} - 1] - \frac{1}{2-\gamma} [(Z^{2-\gamma}) - 1] \\
&+ \frac{1}{2} Z - \frac{1}{12} (\gamma-1 - Z\gamma) \\
&+ \frac{1}{720} \gamma(\gamma+1) [\gamma-1 - Z(\gamma+2)].
\end{aligned} \tag{6.79}$$

Reunindo as equações (6.66), (6.67) e (6.69), obtemos que

$$U = \frac{(pq)^2}{D\sigma} S, \tag{6.80}$$

e, portanto, que

$$\begin{aligned}
U &= \frac{(pq)^2}{D\sigma} \left\{ \frac{Z}{1-\gamma} [(Z)^{1-\gamma} - 1] - \frac{1}{2-\gamma} [(Z^{2-\gamma}) - 1] \right. \\
&+ \frac{1}{2} Z - \frac{1}{12} (\gamma-1 - Z\gamma) \\
&\left. + \frac{1}{720} \gamma(\gamma+1) [\gamma-1 - Z(\gamma+2)] \right\}.
\end{aligned} \tag{6.81}$$

Assim, a energia livre eletrostática, ou iônica, em (6.81), considerando N_p polieletrólitos, assume a forma abaixo,

$$\begin{aligned}
F_{ion} &= N_p p^2 \frac{\lambda_B}{\sigma} \left\{ \frac{Z}{1-\gamma} [(Z)^{1-\gamma} - 1] - \frac{1}{2-\gamma} [(Z^{2-\gamma}) - 1] \right. \\
&+ \frac{1}{2} Z - \frac{1}{12} (\gamma-1 - Z\gamma) \\
&\left. + \frac{1}{720} \gamma(\gamma+1) [\gamma-1 - Z(\gamma+2)] \right\},
\end{aligned} \tag{6.82}$$

onde λ_B é o comprimento de Bjerrum, definido em (6.34).

A contribuição eletrostática para a conformação do complexo reflete-se grandemente na determinação de uma estrutura linear, por conta da repulsão coulombiana entre os seus sítios carregados.

Capítulo 7

Resultados e discussão

Consideremos, em primeira instância, apenas uma solução de poliíons aniônicos em meio aquoso. Em função do elevado grau de ionização dos sítios do polieletrólito, a repulsão coulombiana é responsável pela estruturação linear da sua cadeia. O acréscimo de surfactante catiônico à solução, que se associa ao poliion, determina a sua conformação espacial em função da associação cooperativa de moléculas anfifílicas, além de diminuir a valência média do complexo, ou *surfoplexo* [3], reduzindo, portanto, a sua distância de ponta-a-ponta.

Com o acréscimo de surfactante aniônico são doados à solução conjuntos de microíons positivos, que também se associam ao polieletrólito. O que foi observado experimentalmente é a distensão da cadeia com o aumento da concentração de surfactante negativo [1], o que também é verificado se a segunda espécie, a que chamamos de agente descompactante, é um sal [2]. Os surfactantes presentes no sistema que estudamos são de dois tipos: um catiônico, o Brometo de Dodecil Trimetilamônio (DTAB), com 12 carbonos em sua cauda, e o outro aniônico, o Dodecil Sulfato de Sódio (SDS), com 12 carbonos, ou o Octocil Sulfato de Sódio (SOS), com 8 carbonos em sua cauda hidrofóbica.

Com o objetivo de descrever o comportamento termodinâmico desta solução, conhecidas as interações relevantes, minimizamos a energia livre de Helmholtz com relação a três parâmetros que determinam a conformação dos complexos: o expoente γ de conformação da cadeia e as frações de contraíons e moléculas anfifílicas associadas ao complexo, m_c e

m_a respectivamente. A energia livre de Helmholtz é dada por uma soma das contribuições das interações relevantes,

$$F_{tot} = F_{id} + F_{int} + F_d + F_{pc} + F_{cs} + F_{dh}, \quad (7.1)$$

onde F_{int} contém os termos referentes à função de partição interna do complexo, formado pelo polieletrólito, moléculas anfifílicas e contraíons,

$$F_{int} = F_a + F_{ent} + F_{ion} + F_h + F_{hc}. \quad (7.2)$$

Para a minimização da equação 7.1, construímos um programa em Fortran77, com o uso de subrotinas Slatec, com o propósito de percorrer um conjunto de valores de γ , m_c e m_a , à procura das configurações de equilíbrio, associadas ao mínimo da energia livre. Um procedimento mais apurado consistiria no cálculo das derivadas das energias livres em relação a estes parâmetros, todavia, acreditamos que os métodos resultam compatíveis.

Para a construção dos gráficos abaixo, consideramos um sistema em que as densidades de monômeros e de anfifílicas associadas são fixadas em $\rho_m = 1\mu\text{M}$ e $\rho_{a,1} = 3.16 \times 10^{-4}\text{M}$, respectivamente, à uma temperatura de 25°C , de acordo com a nossa referência experimental [1]. O diâmetro dos microíons é de 3\AA e cada polieletrólito tem $Z = 128$ sítios; ainda que este número não represente verdadeiramente o nosso sistema, a densidade de monômeros é bastante realística.

O gráfico 7.1 mostra a variação da fração de moléculas anfifílicas m_a em função do aumento da concentração do agente descompactante, neste caso os surfactantes negativos SDS e SOS, com doze e oito carbonos na constituição da cauda apolar, nesta ordem.

O que podemos observar é a redução significativa de anfifílicas associadas; este fenômeno pode ser explicado levando-se em conta que, em decorrência do acréscimo de anfifílicas aniônicas, tem-se um aumento do número de contraíons lançados na solução que estarão livres para se associar ao poliion, e que efetivamente o fazem.

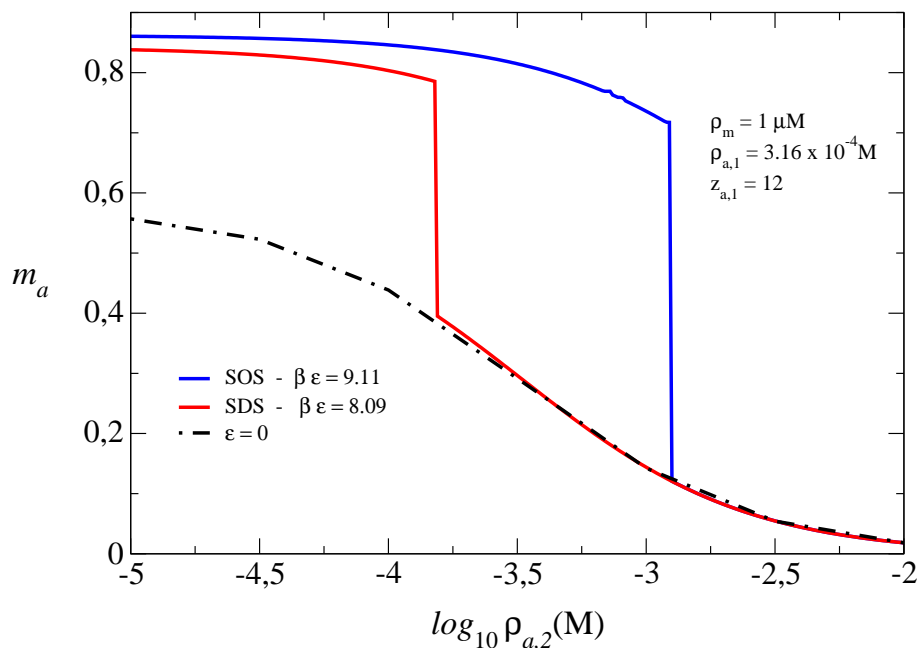


Figura 7.1: Redução da fração de moléculas anfífilas associadas ao complexo em função do aumento da concentração de surfactante aniônico.

Verificamos que para baixas concentrações de surfactante negativo ($\leq 10^{-5}\text{M}$), a maior parte dos sítios, em torno de 82% deles, estará ocupada por moléculas anfífilas catiônicas. Esta razão diminui bruscamente em função do acréscimo de surfactante aniônico, quase anulando-se para a densidade molar de anfífilas do tipo 2 na ordem de 10^{-2}M , independentemente do tipo de surfactante (SOS ou SDS).

Enquanto a fração de moléculas anfífilas catiônicas associadas diminui, a concentração de contraíons condensados no complexo aumenta, como mostra o gráfico 7.2.

Quanto aos contraíons, poucos deles, em torno de menos de 1%, estarão associados ao políon para baixas concentrações do agente descompactante. No entanto, quando a densidade molar aproxima-se de 10^{-2}M esta fração chega a até 55% de ocupação dos sítios.

O salto observado em ambos os gráficos, registrados para a densidade molar de anfífilas aniônicas entre 10^{-4} e 10^{-3} , aproximadamente, decorre em função da forte contribuição da interação hidrofóbica entre caudas dos surfactantes catiônicos associados no complexo, tanto que, anulando a intensidade da interação, como na curva para $\epsilon = 0$, a transição

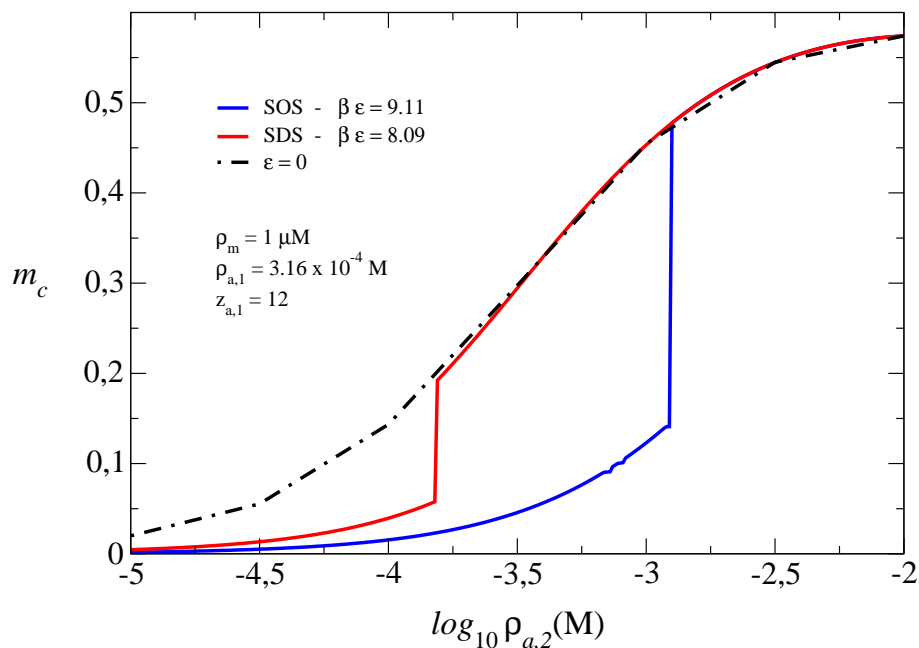


Figura 7.2: Aumento da fração de contrações associados ao complexo em função da variação crescente da concentração de surfactante aniônico.

conformacional é contínua e já não representa os resultados experimentais.

A transição colapsado-estendido pode ser observada no gráfico 7.3, que ilustra a variação do comprimento de ponta-a-ponta da cadeia, em termos do expoente de extensão γ . Com a crescente dissociação das moléculas de surfactante catiônico, ilustrada pelo gráfico 7.1, o efeito hidrofóbico deixa de determinar a conformação colapsada do complexo, que passa descontinuamente para um estado de maior extensão.

Um dos nossos resultados mais importantes é a sobreposição das regiões em que se observa a variação abrupta do expoente γ no experimento [1] e no nosso modelo, com uma escolha adequada do valor de ε , que é o nosso parâmetro de ajuste.

Apresentamos, finalmente, no gráfico 7.4 uma espécie de diagrama de fases para os estados colapsado e estendido do complexo, em torno de um valor médio $\gamma = 0.65$. Este gráfico identifica, para o nosso sistema, as densidades de surfactante aniônico para as quais se observa a transição de acordo com ε . Observamos que quanto maior é a intensidade da interação hidrofóbica, maior deve ser a concentração de surfactante aniônico para a

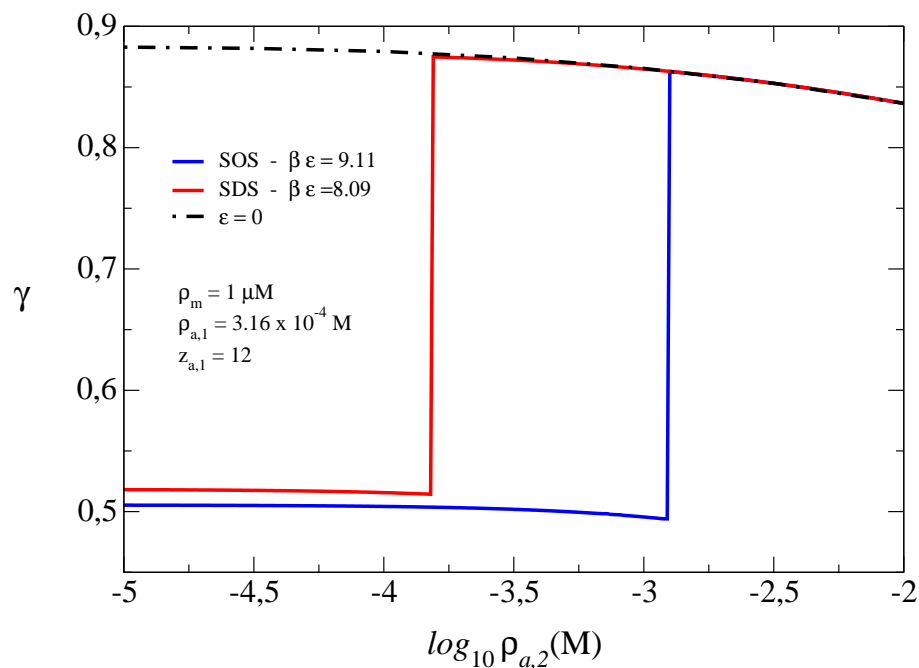


Figura 7.3: *Varição do comprimento de ponta-a-ponta da cadeia (γ) em função da variação crescente da concentração de surfactante aniônico.*

obtenção da transição conformacional para o complexo.

É importante esclarecer que, neste estudo, negligenciamos qualquer contribuição advinda da associação de surfactantes iônicos entre si, como a formação de micelas. Este é um comportamento esperado para as moléculas que desassociam do poliión, a partir de uma certa concentração, conhecida como concentração micelar crítica (CMC). Para o DTAB, o CMC é estimado na faixa de 15.1mM e para o SDS, está em torno de 8.1mM [23], um dos surfactantes aniônicos do sistema. Este fenômeno de formação de arranjos micelares para este sistema foi verificado experimentalmente [1, 2]. Um trabalho semelhante que inclui esta contribuição, para o efeito de sal monovalente na conformação de complexos polieletrólito-surfactante [4], incorpora um termo aproximado para descrever este efeito na solução. Uma correção possível para o nosso modelo consiste em incluir este fenômeno através do parâmetro ε como um parâmetro efetivo de hidrofobicidade. A inclusão de uma teoria de micelização capaz de complementar a descrição física do sistema que estudamos

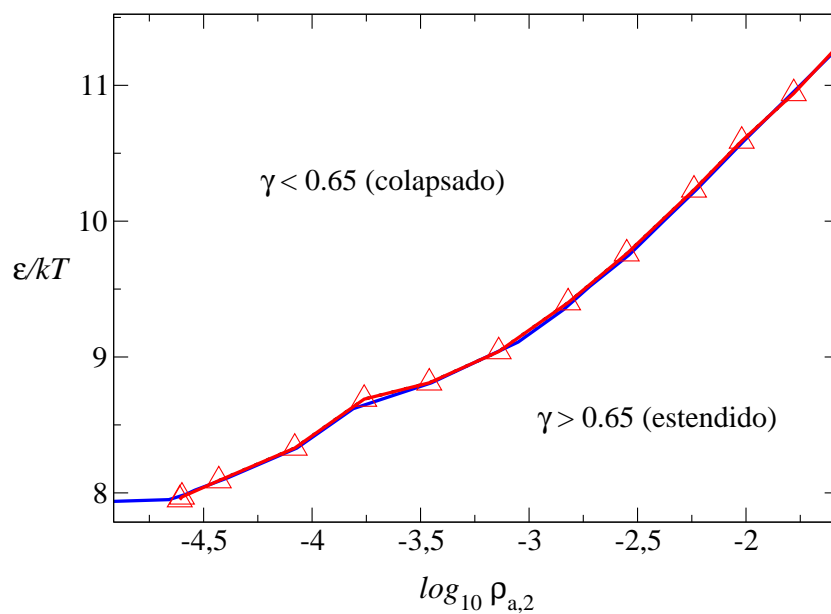


Figura 7.4: Diagrama de fases para os estados colapsado e estendido em função da intensidade da interação hidrofóbica entre as caudas dos surfactantes catiônicos associados.

corresponde a uma extensão natural e desejável do nosso trabalho.

Capítulo 8

Conclusões

É conhecido que a adição de diferentes espécies em soluções de polieletrólitos, como moléculas de DNA, pode provocar a formação espontânea de complexos [1, 2, 4, 24]. Neste trabalho, apresentamos uma proposta de energia livre para descrever a transição conformacional para o complexo, que é observada experimentalmente neste tipo de solução.

Na tentativa de descrever o comportamento termodinâmico deste sistema, obtemos a energia livre de Helmholtz correspondente como uma soma das contribuições das interações relevantes, aproximações à parte:

$$F_{tot} = F_{id} + F_{int} + F_d + F_{pc} + F_{cs} + F_{dh}, \quad (8.1)$$

onde F_{int} contém os termos referentes à função de partição interna do complexo, formado pelo polieletrólito, moléculas anfifílicas e contraíons:

$$F_{int} = F_a + F_{ent} + F_{ion} + F_h + F_{hc}. \quad (8.2)$$

O primeiro termo na equação (8.1) representa a energia livre ideal (F_{id}) considerando todas as espécies envolvidas, obtida diretamente da função de partição para energia de interação nula entre as moléculas.

As interações coulombianas entre as diferentes espécies iônicas - poliíons, contraíons e surfactantes - aparecem em F_{dh} e F_{pc} , que são as contribuições referentes às interações

entre os microíons livres e entre o polieletrólito aniônico e contraíons, respectivamente. As interações entre microíons foram descritas de acordo com a teoria de Debye e Hückel [14], e a interação entre poliíons e contraíons é aproximada com base na teoria de Debye-Hückel para soluções carregadas e na teoria de Manning [10] para polieletrólitos cilíndricos.

Para a descrição da flexibilidade das macromoléculas de DNA, escrevemos um termo para a deformação elástica de Flory [12] (F_d), acrescido de uma contribuição de volume excluído para seus sítios (F_{hc}^1). Obtemos também a energia livre de volume excluído para as espécies livres na solução, segundo o trabalho de Carnahan e Starling para o tratamento de fluidos densos [16].

É incorporado ainda à F_{int} um termo entrópico, ou energia livre de mistura F_{ent} , associado aos diferentes arranjos possíveis para as espécies no complexo e também um termo referente à repulsão eletrostática entre os seus sítios carregados (F_{ion}).

Para incluir o efeito de hidrofobicidade entre caudas dos surfactantes catiônicos associados ao complexo incluímos o termo F_h , obtido a partir da teoria de van der Waals para energias de curto alcance [17], onde a intensidade da interação hidrofóbica é representada pelo parâmetro ε , correspondente a intensidade de um potencial do tipo poço quadrado. Este é o nosso parâmetro de ajuste para a obtenção da transição experimental. Ainda, a partir da mesma teoria, escrevemos um termo de volume excluído para as caudas das moléculas anfifílicas dentro do complexo (F_{hc}^2).

Propusemos, com este modelo, a descrição da transição conformacional de um complexo formado por uma macromolécula de DNA, moléculas de DTAB, um surfactante catiônico, e microíons, numa solução com moléculas de surfactante aniônico, o SOS ou SDS.

Os resultados que apresentamos no capítulo 7 nos fazem crer que esta modelagem é suficientemente capaz de descrever este fenômeno a partir de algumas aproximações, como a empregada para descrever o efeito hidrofóbico entre as caudas dos surfactantes associados à macromolécula. Com a inclusão de um parâmetro de ajuste para a transição experimental, este modelo é capaz de recriar a transição conformacional para o complexo polieletrólito-surfactante, para as mesmas faixas de variação do agente descompactante.

Referências Bibliográficas

- [1] DIAS, R. S.; LINDMAN, B.; MIGUEL, M. G. Compactation and decompactation of dna in the presence of catanionic amphiphile mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, p. 12608–12612, 2002.
- [2] MEL'NIKOV, S. M.; SERGEYEV, V. G.; YOSHIKAWA, K.; TAKAHASHI, H.; HATTA, I. Cooperativity or phase transition? unfolding transition of dna cationic surfactant complex. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 107, n. 17, p. 6917–6924, 1997.
- [3] KUHN, P. S.; BARBOSA, M. C.; LEVIN, Y. Complexation of dna with cationic surfactant. *Physica A*, Amsterdam, v. 269, p. 278–284, 1999.
- [4] DIEHL, A.; KUHN, P. S. Effect of monovalent salt on the conformation of polyelectrolyte-surfactant complexes. *Phys. Rev. E*, v. 79, 2009.
- [5] DIEHL, A.; KUHN, P. S. Flexible polyelectrolyte conformation in the presence of oppositely charged surfactants. *Phys. Rev. E*, v. 76, n. 041807, 2007.
- [6] KUHN, P. S.; BARBOSA, M. C. Flexible polyelectrolytes with monovalent salt. *Physica A*, Amsterdam, v. 357, 2005.
- [7] von Ferber, C.; LÖWEN, H. Polyelectrolyte–surfactant complex: phases of self-assembled structures. *Faraday Discuss*, v. 128, n. 389, 2005.
- [8] von Ferber, C.; LÖWEN, H. Complexes of polyelectrolytes and oppositely charged ionic surfactants. *J. Chem. Phys.*, v. 118, n. 10774, 2003.

- [9] KUHN, P. S.; BARBOSA, M. C.; LEVIN, Y. Effects of hydrophobicity in dna surfactant complexation. *Physica A*, Amsterdam, v. 283, 2000.
- [10] MANNING, G. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 51, n. 3, p. 924–933, 1969.
- [11] GUYTON, A. C.; HALL, J. E. *Tratado de fisiologia médica*. 9. ed. Travessa do Ouvidor 11, Rio de Janeiro, RL: Guanabara Koogan, 1997.
- [12] FLORY, P. J. *Principles of polymer chemistry*. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1953.
- [13] DE GENNES, P.-G. *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell University Press, 1979.
- [14] DEBYE, P. W.; HÜCKEL, E. *Phys. Zeits*, , n. 24, p. 185–206, 1923.
- [15] MCQUARRIE, D. A. *Statistical mechanics*. USA: Viva Books Private Limited, 2005.
- [16] CARNAHAN, N. F.; STARLING, K. E. Equation of state for nonattracting rigid spheres. *The Journal of Chemical Physics*, v. 51, n. 2, p. 635–636, 1969.
- [17] HILL, T. L. *An introduction to statistical thermodynamics*. New York: Dover Publications, 1986.
- [18] NELSON, D. L.; COX, M. M. *Lehninger: Princípios de bioquímica*. 4. ed. Sarvier, 2006.
- [19] ARFKEN, G. *Mathematical methods for physicists*. 3. ed. Academic Press, Inc., 1985.
- [20] LEVIN, Y. Electrostatic correlations: from plasma to biology. *Reports on Progress in Physics*, v. 65, p. 1577–1632, 2002.
- [21] BJERRUM, N. *Mat.-Fys. Medd.*, v. 7, n. 1, 1926.

- [22] GRADSHTEYN, I. S.; RYZHIK, I. M. *Table of integrals, series and products*. 5. ed. Academic Press, 1994.
- [23] WYDRO, P.; PALUCH, M. Miscibility and interaction of dodecyl sulfobetaine with anionic, cationic and nonionic surfactants. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 286, 2005.
- [24] LANGEVIN, D. Complexation of oppositely charged polyelectrolytes and surfactants in aqueous solutions. a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 147, p. 170–177, 2009.