

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“ESTUDO TEÓRICO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E
ELÉTRICAS DE FILMES AUTOMONTADOS DE MOLÉCULAS
ORGÂNICAS”**

Ranylson Marcello Leal Savedra*

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de
concentração: FÍSICO-QUÍMICA

Orientador: Prof. Dr. André Farias de Moura

*** bolsista CAPES**

**São Carlos - SP
2014**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S266et Savedra, Ranylson Marcello Leal.
Estudo teórico de propriedades estruturais e elétricas de filmes automontados de moléculas orgânicas / Ranylson Marcello Leal Savedra. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
102 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Físico-química. 2. Dinâmica molecular. 3. Monocamada de ácido esteárico. 4. Simulação computacional. 5. Estrutura elétrica em interface. I. Título.

CDD: 541.3 (20^a)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de Doutor em Ciências do candidato Ranylson Marcello Leal Savedra, realizada em 21/11/2014:

Prof. Dr. Andre Farias de Moura
UFSCar

Prof. Dr. Alejandro Lopez Castillo
UFSCar

Prof. Dr. Antonio Raul Junior
UNICAMP

Prof. Dr. Leonardo José Amaral de Siqueira
Unifesp

Prof. Dr. Luciano Tavares da Costa
UFF

Agradecimentos

A conclusão desse trabalho foi possível graças à colaboração e ajuda de pessoas, grupos de discussão e de agências de fomento à pesquisa. Agradeço especialmente os citados abaixo, cuja ausência tornaria a execução desse trabalho impraticável.

Ao Prof. Dr. André Farias de Moura pela oportunidade e parceria no projeto;

Aos colegas e amigos do laboratório de Química Quântica e Termodinâmica dos Líquidos e ao grande amigo André Oliveira, pelo aprendizado diário;

Ao Eduardo Martins Lopes, meu amigo e entusiasta deste projeto, que foi de fundamental importância no processo de desenvolvimento;

À CAPES pela bolsa e pelos auxílios financeiros concedidos;

A toda minha família, em especial aos meus pais;

À minha esposa Melissa Savedra, a pessoa mais encantadora e generosa que conheci, por todo o suporte;

Ao DQ-UFSCar, sou grato pela boa convivência com os colegas de Pós-graduação; ao corpo docente, em especial aos Professores: Carlos Ventura D'Alkaine, Luiz Carlos Gomide de Freitas e Emerson Camargo, e as secretárias do Programa de Pós-Graduação de Química (PPGQ-UFSCar);

Ao Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta pela parceria desde de 2002;

A comunidade Linux e aos fóruns de discussão do GROMACS, LATEX, MacPorts, NAMD e PLUMED;

Aos Doutores: Cauê Ribeiro de Oliveira, José Fernando Bachega, Rommel B. Viana e Edson Barbosa da Costa.

Aos citados e não citados, dedico esse trabalho, as intervenções e sugestões de vocês fazem parte desse resultado final. Meus sinceros agradecimentos.

Lista de abreviaturas e símbolos

PA	ácido palmítico.
DOPG	ânion dioleoil-fosfatidil-diglicerol.
A	Área ocupada por molécula.
AMBER	Assisted Model Building with Energy Refinement.
aerosol-OT	bis(2-etil-1-hexil)-sulfusuccinato de sódio.
e	Carga elementar.
μ_1	Componente normal do momento de dipolo da água em relação à interface.
μ_2	Componente normal do momento de dipolo do grupo polar do surfactante em relação à interface.
μ_3	Componente normal do momento de dipolo da cauda hidrofóbica do surfactante em relação à interface.
$c_i(x)$	Concentração do íon i ao longo da direção x .
k_B	Constante de Boltzmann.
F	Constante de Faraday.
R	Constante universal dos gases.
γ	Tensão superficial do líquido recoberto pelo filme de Langmuir.
Π	Pressão de superfície.
μ_n	Momento de dipolo efetivo.
γ_0	Tensão superficial do líquido puro.
ΔV	Potencial de superfície de uma monocamada.
μ_{PQ}	Potencial químico.
μ_α	Momento de dipolo atribuído à interface filme/água.
μ_ω	Momento de dipolo atribuído à interface filme/ar.
DPPE	dipalmitoil-fosfatidil-colina.
GROMOS	Groningen Molecular Simulation.
GROMACS	Groningen Machine for Chemical Simulations
POPC	palmitoil-oleoil-fosfatidil-colina.
POPG	di-palmitoil-oleoil-fosfatidil-glicerol.
SP-B ₁₋₂₅	resíduos de 1 ao 25 da proteína B.
z_i	Estado de oxidação do íon i .
ϵ_0	Permissividade elétrica no vácuo.
ϵ_1	Constante dielétrica efetiva da região na qual os μ_1 estão inseridos.

ε_2	Constante dielétrica efetiva da região na qual os μ_2 estão inseridos.
ε_3	Constante dielétrica efetiva da região na qual os μ_3 estão inseridos.
ε_r	Constante dielétrica relativa.
ρ	Densidade de carga.
ψ	Potencial elétrico ao longo de uma direção.
R_C	Raio de Corte
SPC	<i>Simple point charge.</i>
NC	Número de coordenação.
$g_{ij}(\mathbf{r})$	Função de distribuição radial
$C_{\mu}(t)$	Função de autocorrelação do momento de dipolo elétrico.
$C(t)$	Função de autocorrelação da ligação de hidrogênio.

Lista de Tabelas

TABELA 4.1– Composição química dos modelos de filmes estudados e tempo da trajetória de análise.	31
TABELA 4.2 – Parâmetros não ligados dos átomos de ácido esteárico e dos íons monovalentes de estearato e de sódio. A numeração adotada está apresentada na FIGURA 4.2.....	33
TABELA 4.3 – Parâmetros de ligação OPLS-AA.	34
TABELA 4.4 – Parâmetros angulares OPLS-AA.	34
TABELA 4.5 – Parâmetros torcionais para o ácido esteárico e ânion estearato	35
TABELA 4.6 – Parâmetros do modelo de água SPC.	35
TABELA 6.1 – Densidade em massa dos componentes do filme simulado. .	49
TABELA 6.2 – Número de coordenação (NC) das moléculas água nas duas primeiras camadas de solvatação dos átomos da cabeça polar do ácido esteárico. r_1 e r_2 são respectivamente os raios da primeira e da segunda camada de coordenação.....	58
TABELA 6.3 – Tempos de vida médio das moléculas de água em torno dos átomo de oxigênio das moléculas de ácido esteárico e água. A distância r define a primeira camada de solvatação.	63
TABELA 6.4 – Tempo de reorientação médio das moléculas de água e do ácido esteárico da monocamada e da água sem a presença do ácido esteárico.	72
TABELA 6.5 – Número de coordenação das moléculas de água da primeira camada de coordenação em torno do Na^+ . A distância r que define a primeira camada de solvatação foi de 0,32 nm para todos os sistemas.....	78
TABELA 6.6 – Tempo de vida médio das correlações entre os átomos de oxigênio das moléculas orgânicas e as moléculas de água da primeira camada de coordenação. A distância r define a primeira camada de solvatação.	86
TABELA 6.7 – Tempo de reorientação do momento de dipolo elétrico médio da água nos modelos estudados e o da água SPC.....	88
TABELA 6.8 – Concentração de Na^+ no plano médio entre as duas monocamadas.....	93

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 – Representação esquemática de uma monocamada. As esferas em azul representam a cabeça polar, a linha cinza em “zig-zag” representa a cauda apolar da molécula do surfactante, e as moléculas de água estão representadas pelas esferas brancas (H) e vermelhas (O).....	3
FIGURA 1.2 – Diagrama esquemático de uma cuba de Langmuir.	5
FIGURA 1.3 – Isoterma de uma monocamada de Langmuir. Adaptado de KAGANER et al. (1999).	6
FIGURA 1.4 – Modelo de capacitor de três camadas de DEMCHAK e FORT para uma monocamada de Langmuir.....	9
FIGURA 1.5 – Dupla camada elétrica de um surfactante iônico. Adaptado de ISRAELACHVILI (2011).	11
FIGURA 3.1 – Representação esquemática de um sistema bidimensional de uma caixa quadrada com condições periódicas de contorno.	27
FIGURA 4.1 – Estrutura inicial do filme de Langmuir de ácido esteárico. (a) Coordenadas iniciais do sistema, no centro da caixa está o paralelepípedo de água e em verde são as caldas do ácido esteárico, o retângulo em azul representa a célula de simulação em contato com as replicas nos extremos esquerdo e direito e o sistema ortogonal de referência e (b) a configuração hexagonal da fase orgânica.....	29
FIGURA 4.2 – Estrutura molecular do ácido esteárico (acima) e do ânion estearato (embaixo). A numeração apresentada na cadeia principal do ânion estearato foi adotada para ambas estruturas. Os átomos de hidrogênio do grupo CH ₂ da cadeia carbônica foram omitidos.....	32
FIGURA 4.3 – Molécula de água, as bolas vermelha e brancas indicam o oxigênio e os hidrogênios respectivamente.....	36
FIGURA 6.1 – Configurações inicial e final de monocamadas de ácido esteárico/água. (a) Estrutura do filme de ácido esteárico equilibrada após 20 ns de simulação (b) Configuração final do filme de ácido esteárico após 100 ns de simulação. A linha azul representa o limite lateral da caixa de simulação.	45

FIGURA 6.2 – Área por molécula do filme de ácido esteárico/água no decorrer da simulação. Os valores em preto são os valores instantâneos da trajetória analisada; a linha vermelha é o valor médio sobre segmentos de 0,1 ns.....	46
FIGURA 6.3 – Pressão de superfície do filme de ácido esteárico simulado em função do tempo de simulação.	47
FIGURA 6.4 – Possíveis estruturas presentes em um filme sólido insolúvel. Adaptado de ISRAELACHVILI (1994).	49
FIGURA 6.5 – Perfil do número de densidade da água, da cabeça e da cauda do ácido esteárico. A linha azul representa o perfil da água, a vermelha da cabeça e a preta da cauda.	50
FIGURA 6.6 – Distribuição radial de pares entre os átomos de oxigênio hidroxílico do ácido esteárico e os átomos da molécula de água. Em preto para o par oxigênio hidroxílico do ácido esteárico e oxigênio da água e em azul para o par oxigênio hidroxílico do ácido esteárico e hidrogênio da água.	51
FIGURA 6.7 – Distribuição radial de pares entre os átomos de oxigênio carbonílico do ácido esteárico e os átomos da molécula de água. Em preto para o par oxigênio carbonílico e oxigênio da água e em azul para o par oxigênio carbonílico e hidrogênio da água.	53
FIGURA 6.8 – Distribuição radial de pares entre os átomos de hidrogênio hidroxílico do ácido esteárico e os átomos da molécula de água. Em preto para o par hidrogênio hidroxílico do ácido esteárico e oxigênio da água e em azul para o par hidrogênio hidroxílico do ácido esteárico e hidrogênio da água.....	55
FIGURA 6.9 – Distribuição radial de pares entre os átomos de carbono da carboxila e o átomo de oxigênio da água.	56
FIGURA 6.10 – Número de coordenação dos átomos de oxigênio da água em torno dos átomos de oxigênio da hidroxila (linha preta), em torno do oxigênio da carbonila (linha azul), do hidrogênio da hidroxila (linha vermelha) e do carbono da carboxila (linha amarela) da cabeça do ácido esteárico.	57
FIGURA 6.11 – Função de distribuição dos átomos de oxigênio em torno dos quatro átomos de carbono da cauda mais próximos da carboxila.	59
FIGURA 6.12 – Funções de distribuição intermolecular entre os átomos de oxigênio da cabeça do ácido esteárico.	60

- FIGURA 6.13 – Função de autocorrelação entre o (linha preta) oxigênio hidroxílico do ácido esteárico e a primeira camada de coordenação da água; (linha vermelha) oxigênio carbonílico e a primeira camada de coordenação da água e (linha azul) oxigênio da água e a primeira camada de coordenação da água..... 62
- FIGURA 6.14 – Função de autocorrelação entre os oxigênios da carbonila da primeira camada de coordenação do oxigênio da hidroxila intermolecular do grupo polar do ácido esteárico..... 64
- FIGURA 6.15 – Orientação e distribuição das moléculas de ácido esteárico sobre a subfase aquosa. (a) Orientação das moléculas de ácido esteárico onde o comprimento da molécula indica a direção do dipolo elétrico sobre a interface; (b) distribuição do ácido esteárico sobre a subfase, que indica a densidade de dipolo sobre a interface, vista superior do plano xy..... 65
- FIGURA 6.16 – Representação esquemática do $\cos(\theta)$ do momento de dipolo das águas em relação à direção z da caixa de simulação. (a) plano xz da caixa de simulação do modelo de monocamada não ionizado, (b) $\cos(\theta)$ em relação à direção z ao longo da caixa de simulação. 66
- FIGURA 6.17 – Distribuição do cosseno do ângulo entre o momento de dipolo e a direção z da caixa de simulação. Distribuição em azul para água e preto para o ácido esteárico. 67
- FIGURA 6.18 – Densidade de cargas através do filme, visualização da metade da caixa de simulação. Densidade de cargas total (linha preta); densidade de cargas da água (linha azul), densidade de cargas do ácido esteárico (linha vermelha) e a região onde a água reduz a carga parcial do ácido esteárico (linha vertical tracejada)..... 68
- FIGURA 6.19 – Potencial elétrico ao longo da direção perpendicular à interface. (a) Perfil do potencial elétrico do filme (linha preta); da fase aquosa (linha azul) e do ácido esteárico (linha vermelha); (b) Contribuição do potencial elétrico da água (linha azul), da cauda (linha amarela) e da cabeça (linha verde)..... 69
- FIGURA 6.20 – Função de autocorrelação do momento de dipolo das moléculas de água. (linha preta) análise das moléculas de água da monocamada; (linha vermelha) análise das moléculas de água de uma caixa de água com 33222 moléculas de água SPC..... 70
- FIGURA 6.21 – Função de autocorrelação do momento de dipolo do ácido esteárico do sistema..... 71

- FIGURA 6.22 – Estrutura final do filme com 35 % do ácido esteárico ionizado. As moléculas de água foram omitidas para a visualização dos íons; (esferas azuis) íons Na^+ , (esferas vermelhas) átomos de oxigênio das moléculas orgânicas; (esferas verdes) átomos de carbono e (esferas brancas) átomos de hidrogênio, (retângulo azul) arestas da caixa no plano xz. 74
- FIGURA 6.23 – Número de coordenação (linhas tracejadas) e a distribuição do Na^+ em torno dos oxigênio da carbonila do ácido esteárico (linhas contínuas). No esquema molecular, as cores vermelho, verde, branca e azul representam respectivamente os átomos oxigênio, carbono, hidrogênio e sódio. 75
- FIGURA 6.24 – Número de coordenação (linha tracejada) e a distribuição do Na^+ em torno dos oxigênio da hidroxila do ácido esteárico (linhas contínuas). No esquema molecular, as cores vermelho, verde, branca e azul representam respectivamente os átomos oxigênio, carbono, hidrogênio e sódio. 76
- FIGURA 6.25 – Número de coordenação (linhas tracejadas) e a distribuição do Na^+ em torno dos oxigênio do carboxilato do estearato (linhas contínuas). No esquema molecular, as cores vermelho, verde, branca e azul representam respectivamente os átomos oxigênio, carbono, hidrogênio e sódio. 77
- FIGURA 6.26 – Número de coordenação e a função de distribuição radial entre o Na^+ e o oxigênio da água, para todos os sistemas com moléculas ionizadas. No esquema molecular, as cores vermelho, branca e azul representam respectivamente os átomos oxigênio, hidrogênio e sódio. 79
- FIGURA 6.27 – Número de coordenação e a distribuição radial das moléculas de água em torno do oxigênio da carbonila do ácido esteárico. No esquema molecular, as cores vermelho, verde e branca representam respectivamente os átomos oxigênio, carbono e hidrogênio. 80
- FIGURA 6.28 – Número de coordenação (linhas tracejadas) e a função de distribuição radial das moléculas de água em torno do oxigênio da hidroxila do ácido esteárico (linhas contínuas). No esquema molecular, as cores vermelho, verde e branca representam respectivamente os átomos oxigênio, carbono e hidrogênio. 81
- FIGURA 6.29 – Número de coordenação e a Função de distribuição radial entre pares do oxigênio do carboxilato e do oxigênio da água. No esquema molecular, as cores vermelho, verde e branca representam respectivamente os átomos oxigênio, carbono e hidrogênio. 82

FIGURA 6.30 – Função de autocorrelação entre o oxigênio carbonílico (ácido esteárico) e as moléculas de água para primeira camada de solvatação.....	83
FIGURA 6.31 – Função de autocorrelação entre o oxigênio da hidroxila (ácido esteárico) e as moléculas de água para primeira camada de solvatação.	84
FIGURA 6.32 – Função de autocorrelação entre o oxigênio do carboxilato (estearato) e as moléculas de água para primeira camada de solvatação.	85
FIGURA 6.33 – Função de autocorrelação do momento de dipolo das moléculas de água do modelos estudados e para uma caixa de água SPC com 33.222 moléculas.	87
FIGURA 6.34 – Perfil do potencial elétrico ao longo da direção normal à interface formada para monocamadas com diferentes concentrações de ácido esteárico ionizados.	89
FIGURA 6.35 – Perfil da densidade de carga através da monocamada. (linha preta) densidade de cargas total; (linha vermelha) do estearato; (linha verde) do ácido esteárico; (linha azul) da água e (linha amarela) Na^+ . Os valores de percentagem representam a ionização das moléculas orgânicas dos modelos.	90
FIGURA 6.36 – Representação esquemática da inclinação do momento de dipolo efetivo da água ao longo da direção z da caixa de simulação. (a) Modelo contendo 30 % de estearato na fase orgânica e (b) cosseno do ângulo formado entre o dipolo efetivo da água e a direção z da caixa de simulação.	91
FIGURA 6.37 – Perfil da concentração do Na^+ ao longo da direção perpendicular da interface.	92
FIGURA 6.38 – Perfil da concentração do Na^+ ao longo da direção perpendicular da interface para o sistema com 15 % do ácido esteárico ionizado. (linha preta) Dinâmica molecular (linha vermelha) Poisson-Boltzmann.....	94
FIGURA 6.39 – (a) Densidade da água ao longo da direção perpendicular à interface; (b) ampliação da região entre 5 e 10 nm da caixa de simulação para uma melhor descrição do perfil da densidade da água.	95

Resumo

ESTUDO TEÓRICO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELÉTRICAS DE FILMES AUTOMONTADOS DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS. Modelos de monocamadas de Langmuir compactas de ácido esteárico ionizados e não ionizado adsorvido sobre água, foram simulados por dinâmica molecular atomística. As propriedades eletrostática, estrutural e dinâmica das moléculas dos modelos foram estudadas ao longo do tempo avaliando as trajetórias calculadas. As análises estruturais indicam um aumento significativo da densidade de água na interface das monocamadas parcialmente ionizadas em comparação ao interior da fase aquosa, também observou-se que as águas na interface orientam os hidrogênios preferencialmente em direção à interface. A distribuição das moléculas de água na interface neutraliza parcialmente as cargas do grupo polar do ácido esteárico, provocando à redução da contribuição desse grupo no potencial eletrostático do monocamada. As análises das densidades de cargas, indicaram dois possíveis mecanismos de neutralização parcial das cargas na cabeça do ácido esteárico. Em baixas concentrações de estearato, as moléculas de água apresentaram a maior contribuição de densidade de carga positiva na interface. Contudo, a densidade de carga positiva é predominantemente proveniente dos íons monovalentes de sódio da dupla camada elétrica, para as monocamadas com mais de 30 % de estearato na fase orgânica. Observou-se ainda que as moléculas de água apresentam mobilidade relativamente menor na interface do que no seio da fase aquosa, em especial as que se coordenaram aos grupos carbonila e estearato da fase orgânica.

Abstract

THEORETICAL STUDY OF STRUCTURAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF SELF-ASSEMBLED FILMS OF ORGANIC MOLECULES. Compact models of ionized and nonionized Langmuir monolayers of stearic acid adsorbed on the water were simulated by means of atomistic molecular dynamics. The electrostatic, structural and dynamic properties of the molecules of models were studied throughout time evaluating the calculated trajectory. The structural analyses indicate a significant increase of the water density at the interface in comparison to the bulk aqueous phase. These results also showed that the water molecules near the interface orient hydrogen atoms toward to organic phase. The distribution of water molecules at interface neutralizes partially the charges of the polar group of stearic acid, reducing the contribution of this group of the electrostatic potential in the monolayer. The charge densities indicated two possible mechanisms of partial charges neutralization on the head of stearic acid. At low stearate concentrations, the water had the highest positive charge density contribution at the interface. However, the positive charge density is predominantly derived from monovalent ions of sodium at electrical double layer, for the monolayers with more than 30 % of the stearate in the organic phase. It was observed that water molecules at the interface have lower mobility than the bulk aqueous phase, especially those coordinating around the carbonyl group and the stearate of the organic phase.

Sumário

1-	Introdução	1
1.1-	Monocamadas de moléculas anfifílicas ou filmes de Langmuir.....	2
1.1.1-	Histórico	3
1.2-	Isoterma de pressão de superfície.....	4
1.3-	Potencial de superfície	6
1.3.1-	Potencial elétrico de monocamadas não ionizadas	7
1.3.2-	Potencial elétrico de monocamadas ionizadas	10
1.4-	Simulação computacional aplicada em monocamadas	13
2-	Objetivo.....	21
3-	Método	22
3.1-	Simulação por dinâmica molecular	23
3.2-	Campo de força.....	24
3.3-	Condições periódicas de contorno.....	26
4-	Detalhes computacionais	28
4.1-	Monocamada molecular de ácido esteárico parcialmente ionizadas .	30
4.2-	Parâmetros do ácido esteárico, estearato e do Na ⁺	32
4.3-	Modelo de água SPC.....	35
5-	Análises	37
5.1-	Função de distribuição radial	37
5.2-	Número de coordenação.....	38
5.3-	Pressão de Superfície	39
5.4-	Potencial eletrostático	40
5.5-	Função de autocorrelação temporal.....	41
5.5.1-	Função de autocorrelação da ligação de hidrogênio	41
5.5.2-	Função de autocorrelação do momento de dipolo elétrico.....	42
5.6-	Orientação do momento de dipolo elétrico efetivo da água	43

6- Resultados e Discussões	44
6.1- Propriedades estruturais, dinâmicas e elétricas de um filme de Langmuir de ácido esteárico.....	44
6.1.1- Pressão de superfície e área por molécula	45
6.1.2- Densidade	49
6.1.3- Funções de distribuição radial de pares	50
6.1.3.1- Hidratação da cabeça	50
6.1.3.2- Hidratação da cauda.....	58
6.1.3.3- Correlação entre os átomos de oxigênio da cabeça do ácido esteárico	59
6.1.4- Funções de autocorrelação temporal	60
6.1.4.1- Funções de autocorrelação entre os oxigênios da carbonila e da hidroxila do grupo polar	63
6.1.5- Potencial eletrostático	64
6.1.6- Autocorrelação do momento de dipolo elétrico.....	70
6.1.7- Conclusões.....	72
6.2- O efeito da ionização parcial da fase orgânica sobre a fase aquosa... 74	
6.2.1- Função de distribuição radial	75
6.2.1.1- Distribuição radial do Na ⁺ em torno dos oxigênios das moléculas orgânicas	75
6.2.1.2- Distribuição radial da água em torno dos oxigênios das moléculas orgânicas	79
6.2.2- Função de autocorrelação.....	83
6.2.2.1- Função de autocorrelação do momento de dipolo para água	86
6.2.3- Potencial eletrostático de superfície	88
6.2.4- Momento de dipolo efetivo da água	91
6.2.5- Densidade	92
6.2.5.1- Densidade da água	94
6.2.6- Conclusões.....	95
Referências bibliográficas	97

1-Introdução

Estudos de superfícies aquosas cobertas por surfactantes neutros e ionizados apresentam implicações práticas em muitos processos químicos e biológicos importantes, bem como em aplicações industriais. Para exemplificar alguns usos desses materiais, pode-se citar: a ação detergente e lubrificante desses materiais, a função de automontagem molecular, a estabilidade das espumas e das microemulsões e a formação de vesículas (GELBART e BEN-SHAUL, 1996). Em sistemas biológicos, as bicamadas lipídicas apresentam propriedades de interface semelhantes as observadas pelas superfícies aquosas recobertas por surfactantes, que são responsáveis pelos processos de adsorção e pelas propriedades estruturais das células.

Surfactantes ou moléculas anfifílicas em contato com a água podem formar variadas estruturas, como: micelas, bicamadas, micelas reversas, etc. A formação desses agregados moleculares dependem da temperatura, pressão e da concentração dos diferentes componentes do sistema (AHLSTRÖM e BERENDSEN, 1993). Muitos desses agregados também apresentam estruturas e números de agregação mal definidos, tornando-os de difícil estudo tanto experimentalmente quanto teoricamente (AHLSTRÖM e BERENDSEN, 1993). Entretanto, várias simulações computacionais de micelas (BERNARDINO e DE MOURA, 2013; DE MOURA et al., 2011) e de bicamadas (MORROW et al., 2013; PAN et al., 2014) foram realizadas. Esses estudos mostram que em geral a estrutura dos agregados moleculares formados são mais irregulares, e também apresentam propriedades dinâmicas relativamente mais complexas que os previstos em modelos simplificados descritos em ensaios experimentais (TIELEMAN et al., 2000).

Dentre as estruturas formadas pela mistura entre surfactantes e água, as monocamadas tem sido intensivamente investigadas nas últimas duas décadas. Isso pode ser atribuído a algumas vantagens experimentais sobre os

outros tipos de agregados formados por surfactantes em água como: o controle da geometria e da pressão paralela da monocamada, além de fornecer modelos físicos moleculares comparativamente mais simples que as outras estruturas formadas (GINER-CASARES et al., 2013). Essas estruturas são utilizadas experimentalmente como modelos físicos de interfaces para bicamadas e também são precursoras de filmes Langmuir-Blodgett, que são monocamadas ordenadas com potencial aplicação para revestimentos e de eletrônica orgânica (STEFANIU et al., 2014; OLIVEIRA JR, 1992). Para a melhor compreensão das monocamadas de Langmuir, neste capítulo serão discutidos alguns aspectos termodinâmicos e eletrostáticos das monocamadas e também será apresentada uma revisão bibliográfica dos estudos dessas estruturas por simulação computacional.

1.1- Monocamadas de moléculas anfifílicas ou filmes de Langmuir

Monocamadas ou filmes de Langmuir são agregados moleculares formados a partir de moléculas anfifílicas adsorvidas na superfície de líquidos de alta tensão superficial. O material formado apresenta-se como um filme cuja espessura é definida pelo tamanho do surfactante utilizado para a formação da monocamada.

Moléculas orgânicas anfifílicas são substâncias que apresentam em sua estrutura molecular duas partes distintas em relação à água, uma região é hidrofílica enquanto a outra é hidrofóbica, ou seja enquanto a primeira região apresenta afinidade pela água, a segunda tende a se afastar da mesma. As moléculas com essas características, em geral, apresentam como grupo hidrofóbico, longas cadeias de hidrocarbonetos com caráter apolar, que são frequentemente denominadas como cauda da molécula. Já o grupo hidrofílico é formado por uma região contendo um grupo polar, estes podem ser constituídos por funções químicas polares ou por íons, e essa região é denominada como cabeça. Quando as cadeias apolares são hidrofóbicas o

suficiente, o sistema forma monocamadas insolúveis, FIGURA 1.1. Essas moléculas também são conhecidas como surfactantes ou agentes tensoativos, isso é devido à propriedade de adsorção em diferentes interfaces, provocando alterações nas propriedades interfaciais do líquido.

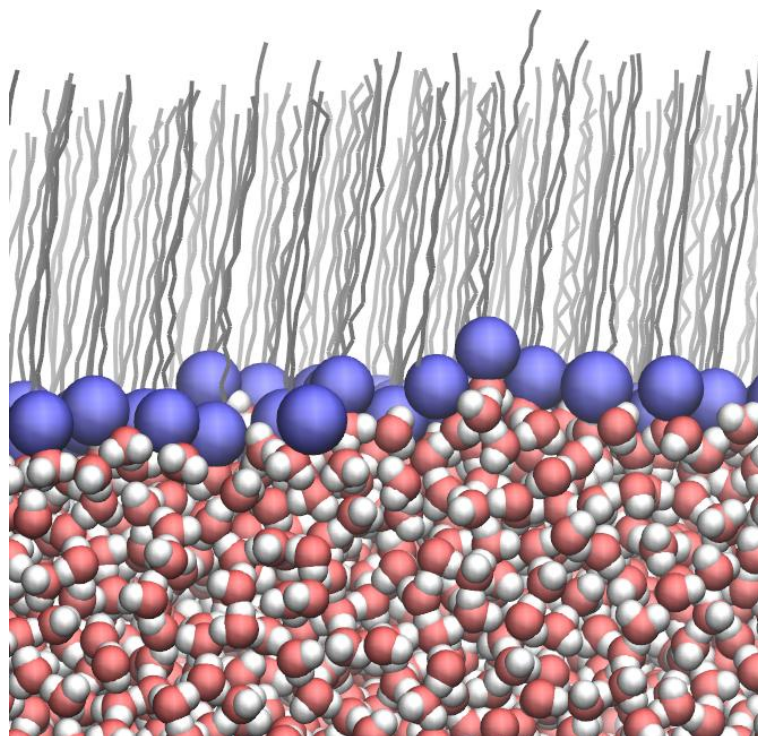


FIGURA 1.1 – Representação esquemática de uma monocamada. As esferas em azul representam a cabeça polar, a linha cinza em “zig-zag” representa a cauda apolar da molécula do surfactante, e as moléculas de água estão representadas pelas esferas brancas (H) e vermelhas (O).

1.1.1- Histórico

Historicamente é atribuído a Benjamin Franklin o primeiro estudo dos efeitos de monocamadas sobre superfícies aquosas. A primeira propriedade observada por ele, foi que o óleo tende a se espalhar por uma grande área na superfície da água. Ele também notou que o petróleo provocava um efeito de amortecimento em ondas. Lord Rayleigh foi quem quantificou a espessura destas camadas de petróleo e determinou que elas fossem da ordem de nanômetros. Posteriormente, quando o tamanho dos átomos foi proposto pela primeira vez no início dos anos 1900, os cientistas

utilizaram os resultados de Lord Rayleigh como evidência para apoiar esta nova teoria, o tamanho estimado das moléculas de petróleo apresentou a mesma ordem de grandeza que a espessura das camadas de petróleo sobre a água, como previsto por Rayleigh (GILES et al., 1990).

No final dos anos 1800, Agnes Pockels tomou as medidas de pressão de superfície de surfactantes utilizando um aparato conhecido atualmente como cuba de Langmuir (POCKELS, 1891; GILES et al., 1990). Estas experiências determinaram, qualitativamente, a pressão de superfície em função da concentração de monocamadas de Langmuir na superfície da água. Irving Langmuir, foi um cientista que estudou extensivamente monocamadas e surfactantes. Ele foi quem primeiro reuniu dados experimentais e teóricos e apresentou informações importantes a respeito da estrutura molecular de monocamadas, além disso, ele também desenvolveu uma técnica de deposição do filme sob um substrato sólido em conjunto com sua assistente Katherine Blodgett (GILES et al., 1990). Por isso filmes monomoleculares são também conhecidos como filmes de Langmuir, uma forma de homenagear o cientista. Em 1932, Irving Langmuir foi laureado com o prêmio Nobel de química por suas contribuições em química de superfícies.

1.2- Isoterma de pressão de superfície

A pressão de superfície (Π) é uma propriedade extensamente estudada em monocamadas; ela mede a diferença entre tensão superficial do líquido puro (γ_0) e a tensão superficial do líquido recoberto (γ) pelo filme de Langmuir. Como em filmes de Langmuir as moléculas tendem a se expandir para que ocupem toda a área acessível da superfície da subfase essa propriedade é sempre positiva. Uma curva de pressão de superfície versus área por molécula é o análogo bidimensional de uma isoterma pressão-volume. Nelas podem ser definidas várias fases para a monocamada.

Moléculas anfifílicas em contato com a água tendem a se

espalhar espontaneamente por toda a área acessível da superfície da fase aquosa. Em uma cuba de Langmuir (FIGURA 1.2) essa propriedade pode ser controlada com uma barreira móvel, através de um simples impedimento mecânico que limita a área disponível da solução na qual o surfactante pode acessar, e como consequência altera a tensão superficial da água em contato com o filme. A compressão do filme, através da barreira móvel, promove a orientação das moléculas orgânicas que direcionam a cauda para uma posição perpendicular à interface de água. Ocorrem várias mudanças estruturais devido as interações provocadas pela redução ou aumento da área acessível para as moléculas de surfactante, e esse comportamento será discutido nesta seção.

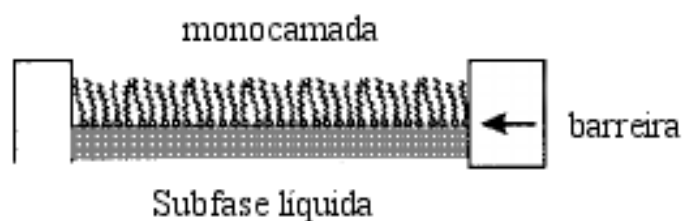


FIGURA 1.2 – Diagrama esquemático de uma cuba de Langmuir.

Como mencionado anteriormente, em uma condição controlada é possível analisar as diferentes fases de um filme com o auxílio de uma cuba de Langmuir. Na situação onde se forma uma monocamada muito diluída, onde as moléculas se distribuem sobre a superfície na qual as moléculas de surfactantes não interagem entre si, elas podem ser descritas como um gás bidimensional. Com a redução da área por molécula, a monocamada avança para a região conhecida tradicionalmente como líquido expandida, e presume-se que as cabeças do surfactante estão transladando na superfície da subfase e as cadeias apolares apresentam grande desordem conformacional (KAGANER et al., 1999).

Uma compressão posterior da monocamada da fase líquido expandido provoca a mudança para a fase condensada, na qual as moléculas

estão dispostas de forma organizada em um filme denso, que normalmente é evidenciado pela mudança de tendência na isoterma de pressão de superfície (KAGANER et al., 1999). Após atingir a fase condensada, se o filme continuar sendo compactado, as moléculas podem formar regiões altamente densas, com mais de uma monocamada, provocando o fenômeno denominado de colapso do filme (KAGANER et al., 1999; DYNAROWICZ-ŁĄTKA et al., 2001). A FIGURA 1.3 apresenta o perfil típico da isoterma de um ácido graxo (KAGANER et al., 1999).

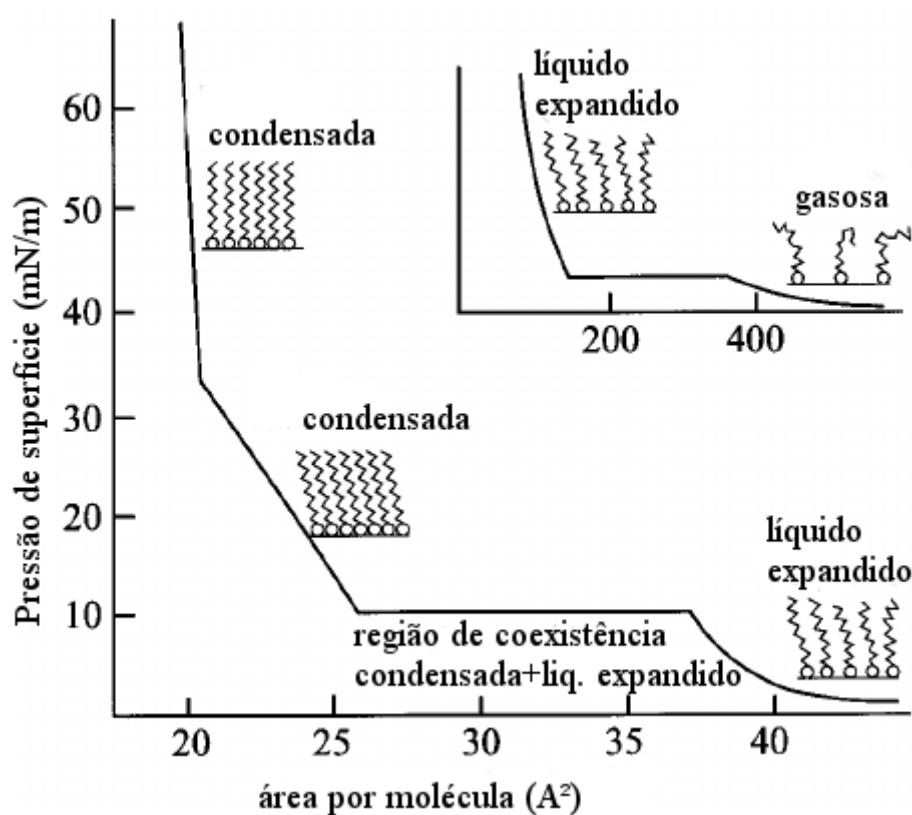


FIGURA 1.3 – Isoterma de uma monocamada de Langmuir. Adaptado de KAGANER et al. (1999).

1.3- Potencial de superfície

Outra interessante propriedade mensurada em monocamadas de Langmuir é o potencial eletrostático de superfície. Essa propriedade permite acessar informações sobre fases, transições de fase e possibilita acessar informações eletrostáticas da interface da monocamada em ensaios alterando o pH da fase aquosa. A natureza deste potencial ainda não é totalmente

compreendida, entretanto, elas são abordadas como contribuições do dipolo elétrico efetivo em sistemas não iônicos, e em sistemas ionizados ou contendo íons na fase aquosa, o potencial eletrostático é baseado no modelo de dupla camada elétrica. (BROCKMAN, 1994; AGUILELLA et al., 2000) O potencial de superfície de uma monocamada, ΔV , é definido como a diferença de potencial entre uma subfase coberta pela monocamada e uma subfase pura, sem a presença de outros componentes.

Como foi mencionado, as monocamadas podem ser formadas por moléculas anfifílicas neutras ou ionizadas. E o potencial eletrostático de superfície da monocamada dependerá da natureza do surfactante que compõe a monocamada. Exemplificando, se o surfactante utilizado for um álcool ou uma amida, a monocamada formada é não iônica, e os momentos de dipolo elétrico decorrentes da orientação das moléculas orgânicas e das moléculas de água na interface do sistemas apresentam as principais contribuições para descrever o potencial eletrostático de superfície das monocamadas. Contudo, se o surfactante utilizado para formar a monocamada for moléculas ionizadas, como o estearato, o potencial eletrostático da interface é analisado de forma que a principal contribuição dessa propriedade seja atribuído aos íons presentes no sistema. Nesta seção, essa propriedade será apresentada de forma independente para os dois tipos de monocamadas, ionizadas e não ionizadas.

1.3.1- Potencial elétrico de monocamadas não ionizadas

As moléculas anfifílicas das monocamadas apresentam momento de dipolo elétrico permanente, assim como as moléculas de água. Devido à orientação assumida pelas moléculas orgânicas sobre a interface de água, o sistema pode ser considerado como uma camada de dipolos e o filme formado pode ser tratado como um dielétrico e um capacitor. Alguns modelos teóricos foram propostos para relacionar quantitativamente os potenciais medidos com os momentos de dipolo das moléculas das monocamadas formadas. Esses modelos baseiam-se na equação Helmholtz, EQUAÇÃO 1.1, na qual a

monocamada é considerada como um capacitor de placas paralelas (OLIVEIRA JR et al., 1992; TAYLOR, 2000).

$$\Delta V = \frac{\mu_n}{A\varepsilon_r\varepsilon_0} \quad (1.1)$$

onde as variáveis μ_n é o momento de dipolo efetivo, A é a área ocupada por cada molécula, ε_r é a constante dielétrica relativa e ε_0 é a permissividade no vácuo.

Através da EQUAÇÃO 1.1 o potencial de superfície de experimentos poderia ser estimado conhecendo-se as propriedades moleculares dos surfactantes e da água em filmes em sua fase condensada, onde ocorre o máximo empacotamento dos surfactantes na monocamada. Contudo, os valores calculados pela equação de Helmholtz, a partir do momento de dipolo das moléculas de surfactantes tradicionais, como ácido graxo, alcoóis e ésteres, são superiores aos medidos experimentalmente (VOGEL e MÖBIUS, 1988a). A impossibilidade de se explicar os resultados experimentais quantitativamente levou pesquisadores a desenvolver modificações no modelo de Helmholtz, para poder estimar o potencial eletrostático de superfície. Essas modificações foram propostas levando-se em conta contribuições do momento de dipolo de distintos grupos nas moléculas que compõem o filme.

Historicamente, são atribuídos a DAVIES e RIDEAL (1955) as primeiras melhorias no modelo de Helmholtz (TAYLOR, 2000). Eles propuseram que o momento de dipolo do filme formado fosse dividido em três contribuições referentes à cabeça hidrofílica, à cauda apolar e à reorientação das moléculas na subfase aquosa. Posteriormente, esse modelo foi refinado por DEMCHAK e FORT (1974), que descreveram um filme monomolecular de Langmuir como um capacitor de três camadas, onde se atribuiu uma constante dielétrica local para cada uma das camadas, o que permitiu quantificar o potencial elétrico da monocamada, segundo a EQUAÇÃO 1.2.

$$\Delta V = \frac{1}{A\epsilon_0} \left[\frac{\mu_1}{\epsilon_1} + \frac{\mu_2}{\epsilon_2} + \frac{\mu_3}{\epsilon_3} \right] \quad (1.2)$$

onde o termo μ_1 é a contribuição da componente normal do momento de dipolo das moléculas de água reorientadas devido a presença da monocamada, μ_2 é a contribuição da componente normal do momento de dipolo do grupo polar do surfactante na interface da monocamada, μ_3 é a contribuição da componente normal do momento de dipolo da cauda hidrofóbica na interface monocamada/ar. ϵ_1 é a constante dielétrica efetiva da região na qual os μ_1 estão inseridos, ϵ_2 é a constante dielétrica efetiva da região na qual os μ_2 estão inseridos e ϵ_3 é a constante dielétrica efetiva da região na qual os μ_3 estão inseridos. A FIGURA 1.4 representa esquematicamente a descrição apresentada.

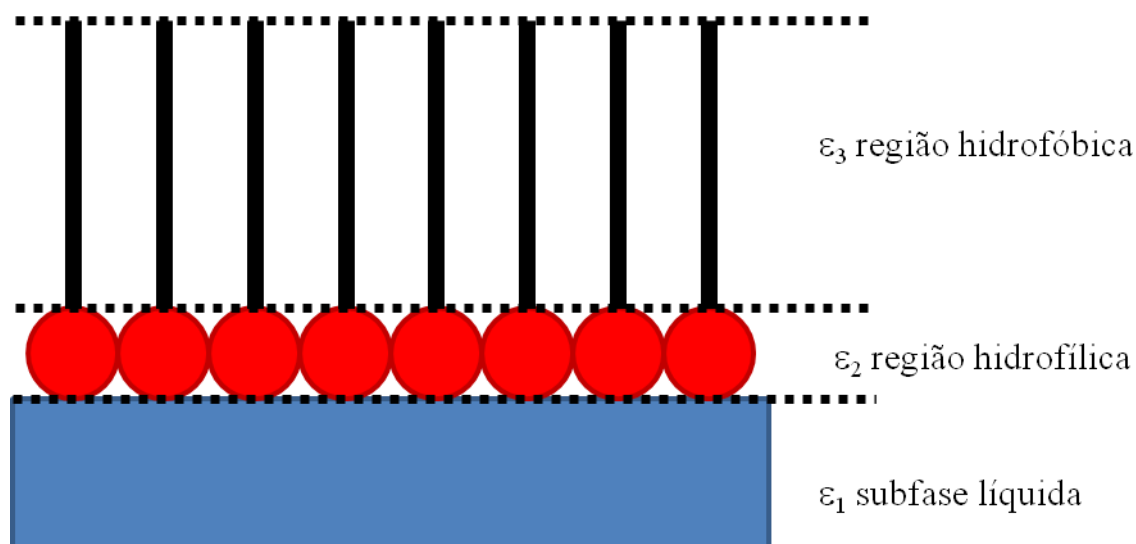


FIGURA 1.4 – Modelo de capacitor de três camadas de DEMCHAK e FORT para uma monocamada de Langmuir.

Outro modelo reportado trata os filmes de Langmuir como um capacitor de duas camadas (VOGEL e MÖBIUS, 1988a). Ele considera uma constante dielétrica para cada região, uma entre o ar e o filme e a outra entre o filme e a subfase. Esse modelo apresenta como principal vantagem a eliminação do parâmetro referente a reorientação das moléculas água, uma vez que ele é desconhecido, e é obtido de ajustes experimentais. Porém, a simplificação do modelo de DEMCHAK e FORT (1974) elimina a possibilidade de analisar as contribuições separadas das cabeças hidrofílicas,

cujos os momentos de dipolos são conhecidos e tabelados. Para esse modelo os autores assumem que o momento de dipolo efetivo (μ_n) pode ser estimado a partir da EQUAÇÃO 1.3.

$$\mu_n = \mu_\alpha + \mu_\omega \quad (1.3)$$

onde os termos μ_α é o momento de dipolo atribuído à interface filme/água e μ_ω é o momento de dipolo atribuído à interface filme/ar. Vale ressaltar que as constantes dielétricas não aparecem explicitamente na parametrização do momento de dipolo, porque elas são tratadas como efetivas.

Comparando esse modelo com o modelo de capacitor de três camadas, verifica-se que a contribuição da interface ar/filme equivale a contribuição μ_3/ε_3 do modelos de três camadas, e a contribuição da interface filme/água equivale a $\mu_1/\varepsilon_1 + \mu_2/\varepsilon_2$.

1.3.2- Potencial elétrico de monocamadas ionizadas

Em monocamadas formadas por surfactantes iônicos o potencial eletrostático é relativamente mais complexo do que as monocamadas não ionizadas, devido às contribuições do momento de dipolo das moléculas do sistema na interface e também devido a presença das interações eletrostáticas de longo alcance de íons presentes e, em particular, a formação da dupla camada elétrica de Gouy-Chapman que se forma na vizinhança da interface monocamada/água (GUAN et al. 2014; TICIANELLI e GONZALEZ, 1998; TAYLOR, 2000). No modelo de dupla camada elétrica de Gouy-Chapman assume-se que os íons presentes na solução migrarão para as regiões vizinhas à superfície carregada, para que a carga líquida do filme seja compensada. Entretanto, esses íons não estão efetivamente alinhados a uma distância fixa da superfície mencionada, mas formam parte de uma camada volumétrica difusa. Uma representação desse ambiente está apresentada na FIGURA 1.5. O tratamento matemático desse modelo introduz várias aproximações, (TICIANELLI e GONZALEZ, 1998) que estão listadas a seguir:

- (a) os íons que formam a camada difusa foram assumidos como cargas pontuais;
- (b) as interações desses íons com a superfície carregada são governadas por forças puramente eletrostática. Ou seja, íons com cargas de sinais opostos são atraídos e íons com a mesma carga são repelidos, resultando em uma distribuição heterogênea de cargas e potencial elétrico ao longo da direção perpendicular à interface. A equação de Poisson foi utilizada para estabelecer a variação do potencial elétrico em função da distância da superfície;
- (c) o solvente é considerado um meio contínuo e suas propriedades foram consideradas somente através da constante dielétrica;
- (d) o perfil da concentração iônica em função da distância ou do potencial elétrico foi descrito utilizando a lei de distribuição de Boltzmann;
- (e) a superfície carregada é um plano impenetrável e uniformemente carregado.

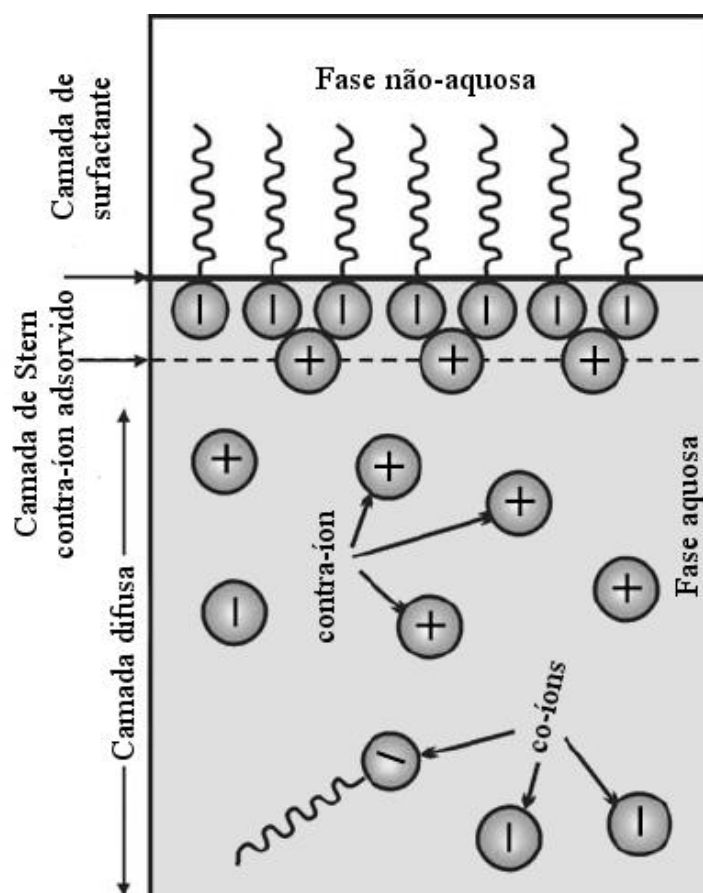


FIGURA 1.5 – Dupla camada elétrica de um surfactante iônico. Adaptado de ISRAELACHVILI (2011).

As descrições matemáticas apresentadas nesta seção foram baseadas em TICIANELLI e GONZALEZ (1998), e ISRAELACHVILI (2011). O potencial elétrico em função da distância da superfície carregada pode ser obtido a partir da equação de Poisson em uma dimensão.

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0} \quad (1.4)$$

onde ψ é o potencial elétrico ao longo da direção x , ρ a densidade de carga à distância x da superfície carregada e ϵ é a constante dielétrica do solvente. A densidade de carga é dada pela lei de Faraday:

$$\rho = \sum z_i F c_i(x) \quad (1.5)$$

onde $c_i(x)$ é a concentração do íon i à distância x da superfície carregada, z_i é o estado de oxidação do íon e F é a constante de Faraday. A somatória se estende a todas as espécies iônicas presentes na solução. A concentração $c_i(x)$ é obtida através da equação de Boltzmann, EQUAÇÃO 1.6

$$c_i(x) = c_i^0 \exp\left(\frac{-z_i F \psi(x)}{RT}\right) \quad (1.6)$$

onde c_i^0 é a concentração volumétrica do íon i na subfase.

Combinando-se as EQUAÇÕES 1.4, 1.5 e 1.6 e a identidade matemática $\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{d\psi} \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2$, obtêm-se a EQUAÇÃO 1.7. Cujas integração fornece a derivada do potencial elétrico.

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = -\frac{8\pi}{\epsilon} \sum z_i F c_i^0 \exp(-z_i f \psi) d\psi \quad (1.7)$$

onde $f = F/RT$, sendo R a constante dos gases e T é a temperatura absoluta.

ISRAELACHVILI (2011) mostra que em situações na qual apenas os contra-íons estão presentes na solução, o potencial químico (μ_{PQ}) de qualquer íon pode ser escrito, segundo a EQUAÇÃO 1.8.

$$\mu_{PQ} = ze\psi + k_B T \ln(c) \quad (1.8)$$

onde e é a carga elementar e c é o número de densidade do íon com estado de oxidação z em qualquer ponto x entre duas superfícies e k_B é a constante de Boltzmann. Como apenas as diferenças de potencial apresentam significado

físico, pode-se definir que o potencial eletrostático no plano médio (ψ_0) seja zero, e também $c = c_0$.

Na condição de equilíbrio, a EQUAÇÃO 1.8. fornece a distribuição de Boltzmann dos contra-íons em qualquer ponto.

$$c = c_0 \exp(-ze\psi(x)/k_B T) \quad (1.9)$$

Ao combinar a EQUAÇÃO 1.9 com a equação de Poisson, dado por $zec = -\varepsilon\varepsilon_0(d^2\psi/dx^2)$ fornece a equação de Poisson-Boltzmann, apresentada na EQUAÇÃO 1.10.

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{zec}{\varepsilon\varepsilon_0} = -\frac{zec_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \exp\left(-\frac{ze\psi}{k_B T}\right) \quad (1.10)$$

onde ε é a constante dielétrica relativa do meio ε_0 é a permissividade no vácuo.

1.4- Simulação computacional aplicada em monocamadas

Nas últimas décadas, um aumento significativo de simulações computacionais sobre comportamento molecular de monocamadas foi observado, o que possibilitou novas interpretações a respeito da dinâmica estrutural do sistema ou mesmo acessar informações complementares aos resultados experimentais. Nesta seção, alguns trabalhos típicos de monocamadas de Langmuir serão apresentados para que se tenha uma visão geral da aplicação da simulação molecular nesses sistemas.

GANG et al. (2011) estudaram a influência da concentração interfacial de surfactinas protonadas, um biosurfactante com elevada atividade superficial, adsorvida na interface ar/água utilizando dinâmica molecular. A orientação do surfactante em diferentes pressões de superfície são analisadas, fornecendo como resultado a isoterma pressão de superfície em função da área por molecular (isoterma Π -A). Os autores também discutiram os possíveis empacotamento das moléculas de surfactina na interface para vários pontos da isoterma simulada. Todas as conclusões, basearam-se em análises dos 6,0 ns finais de trajetórias de 8,0 ns. A grande dificuldade nos estudos de

isotermas Π -A por simulação computacional consiste em gerar as trajetórias nos estados líquido expandido e gasoso, porque em monocamadas onde há grandes áreas por moléculas o grupo polar do surfactante apresenta grande mobilidade, sendo necessário longas trajetórias para se obter informações precisas sobre a distribuição dos surfactantes na interface.

DUNCAN e LARSON (2010) propuseram um elegante estudo sobre a dinâmica de monocamadas com misturas de surfactantes no estado líquido expandido, explorando a função dos surfactantes pulmonares no armazenamento e fornecimento de lipídios para os pulmões, durante os processos de compressão e expansão da respiração. Utilizando os parâmetros do campo de força MARTINI (MONTICELLI et al., 2008) para descrever as monocamadas contendo di-palmitoil-fosfatidil-colina (DPPC), di-palmitoil-oleoil-fosfatidil-glicerol (POPG), ácido palmítico (PA) e peptídeos. Em seus resultados eles relatam a observação de dois mecanismos que ocorrem no processo de respiração: a nucleação em torno de defeitos e a nucleação em torno das ondulações. A principal dificuldade nesse sistema envolve a grande variação da pressão de superfície, uma vez que o sistema apresenta grande flexibilidade nos movimentos translacionais no plano sobre a superfície aquosa.

HUYNH et al. (2014), recentemente simularam a isoterma Π -A de monocamada de palmitoil-oleoil-fosfatidil-colina (POPC) utilizando o campo de força AMBER. Os resultados desse trabalho, mostraram grande concordância com os resultados experimentais. Eles também apresentaram informações estruturais da monocamada em diferentes pressões de superfícies. Nesse artigo também foi reportado pela primeira vez, evidências da formação de agregados entre as cadeias de palmitoil e entre as cadeias de oleoil em monocamadas de POPC.

Um interessante estudo sobre o comportamento estrutural e da dinâmica molecular na interface de uma monocamada Langmuir de

monodecil-hexaetileno-glicol foi apresentado por CHANDA e BANDYOPADHYAY (2005). Nesse trabalho foram analisadas várias funções de autocorrelação que indicaram que as moléculas de água próximas à interface apresentam movimentos restritos tanto de translação quanto de rotação. Essas análises permitiram que os autores fornecessem informações importantes sobre o tempo de vida médio da ligação de hidrogênio e o tempo de reorientação das moléculas de água próximas à interface. Entretanto, em seus estudos observa-se que as funções de autocorrelação não haviam convergido para zero, obrigando os autores a introduzirem aproximações para estimar o comportamento da estrutura dinâmica das moléculas de água na interface.

AHLSTRÖM e BERENDSEN (1993) apresentaram simulações computacionais de dinâmica molecular atomística de monocamadas do fosfolípido L-didecanoil-lectina na forma de *zwitterion* sobre água. Nesse trabalho os autores compararam os resultados de pressão de superfície, do potencial eletrostático, e também analisaram propriedades estruturais e dinâmicas, como a difusão do grupo polar dos fosfolípidos das monocamadas, utilizando três diferentes parâmetros no campo de força GROMOS87. Como principal resultado, os autores mostram que os resultados mais realísticos de estrutura são obtidos quando as cargas dos surfactantes são reduzidas pela metade, imitando um ambiente com constante dielétrica $\epsilon = 4$, e também modificando o potencial de diedros segundo RYCKAERT e BELLEMANS (1975) e RYCKAERT e BELLEMANS (1978). Os autores também reportaram que as monocamadas são altamente flexíveis com grandes flutuações de área superficial provocando ondulações na interface fosfolípido/água e penetração dos fosfolípidos na fase aquosa, observou-se essa característica em todas as simulações executadas, indicando que essa tendência seja uma propriedade intrínseca das monocamadas de L-didecanoil-lectina.

SIEPMANN et al. (1994) apresentaram uma metodologia empregando o método de Monte Carlo. Esse procedimento possibilitou a observação da coexistência dos estados líquido expandido e gasoso em modelos de monocamadas de Langmuir de ácido pentadecanóico. Os resultados indicaram concordância qualitativa com relação aos resultados experimentais uma vez que a fase líquida expandida apresentou densidade vinte e cinco por cento maior do que as obtidas experimentalmente, o que provocou o deslocamento da temperatura crítica para valores mais elevados.

YI et al. (2008) aplicaram o modelo de Gouy-Chapman para a dupla camada elétrica para prever a distribuição de íons em torno da interface de uma membrana formada pelo ânion dioleoil-fosfatidil-diglicerol (DOPG), para testar a validade dessa teoria em simulações computacionais de bicamadas lipídicas. Nesse trabalho foram comparados os perfis das densidades de íons da fase aquosa ao longo da direção perpendicular à membrana, calculados segundo a teoria de Gouy-Chapman e os calculados por simulação computacional de dinâmica molecular. Foram empregados como contra-íons dos fosfolipídios os cátions sódio e potássio, em simulações independentes, também foram adicionados à fase aquosa sais de cloreto de sódio e de cloreto de potássio aos sistemas com os mesmos cátions. Nas análises desse trabalho, fica demonstrado que a teoria de Gouy-Chapman apresenta boa concordância com os resultados calculados por simulações de dinâmica molecular, entretanto, esses resultados não são quantitativos, em especial para o ânion cloreto.

CASCALES et al. (2003) investigaram a variação de densidade de filmes de polipirróis sobre água, nos estados reduzido e oxidado. Nesse trabalho os autores estudaram por simulação de dinâmica molecular, modelos de monocamadas onde a cadeia principal de oligômeros contendo dez unidades de pirrol orientam-se na direção perpendicular à interface de água. Foram analisados os perfis de densidades parciais das moléculas do sistema

ao longo da direção perpendicular à interface bem como o perfil do potencial eletrostático nessa mesma direção. Nas análises apresentadas é constatada a migração de cloreto para a matriz de polipirrol oxidado. Foi observada a perda das camadas de solvatação dos ânions durante a migração para a fase orgânica, e como consequência direta ocorre a repulsão dos ânions dentro da matriz polimérica provocando o distanciamento das moléculas de polipirróis oxidados em comparação com os polipirróis reduzidos. As análises eletrostáticas também indicaram que as moléculas de água apresentam maior ordenamento nas interfaces de polipirróis reduzidos devido a neutralização das cargas dos polipirróis oxidados pelos cloretos que migraram para a matriz polimérica, reduzindo os efeitos eletrostáticos dos oligômeros sobre a interface.

CHANDA et al. (2005) investigaram o comportamento das moléculas de água em torno dos átomos de oxigênios do grupo sulfonato e do grupo carboxil do surfactante aniônico bis(2-etil-1-hexil)-sulfusuccinato de sódio (aerosol-OT) em uma simulação de dinâmica molecular desse surfactante adsorvido em uma interface ar/água. É reportado que a diferença de tempo de relaxação da água na primeira esfera de coordenação do grupo polar do surfactante pode ser vinte vezes maior do que o comportamento das moléculas de água sem a presença da monocamada de aerosol-OT. A presença do surfactante altera a dinâmica translacional e de libração das moléculas de água aumentando o tempo de residência das moléculas de água na primeira camada de coordenação dos átomos dos grupos polares estudados, devido às ligações de hidrogênio entre a água e aos átomos de oxigênio do grupo polar formadas. Nesse trabalho são mencionados também que o surfactante apresenta apreciável difusão no plano da interface, enquanto que a difusão dessas moléculas na direção perpendicular é mais restrita.

SKIBINSKY et al. (2005) analisaram trajetórias de dinâmica molecular de bicamadas lipídicas de dipalmitoil-fosfatidil-colina (DPPC)

completamente hidratada e monocamadas de DPPC adsorvida na interface água/ar e estudaram os efeitos estruturais em monocamadas e bicamadas com diferentes valores de pressão de superfície provocados pelo dissacarídeo trealose. Como principal resultado, foi apresentado que a presença do açúcar desloca moléculas de água das interfaces das monocamadas e das bicamadas, permitindo uma maior interação entre as duas fases orgânicas. Também foi reportado que a cauda do DPPC é relativamente diferente entre as bicamadas e as monocamadas, e a presença do dissacarídeo na fase aquosa não perturba as propriedades dessa região, entretanto os grupos polares mantiveram propriedades semelhantes na região polar do surfactante fornecendo características similares tanto nas monocamadas quanto nas bicamadas de DPPC.

RAUT et al. (2005) desenvolveram um peptídeo modelo do tipo G_4-X-G_4 , onde G é a glicina e X é um resíduo qualquer, para determinar a contribuição do resíduo X para a energia livre de adsorção sobre uma monocamada auto-organizada de alcanotóis com ouro. Nesse trabalho comparou-se os resultados de energia livre de adsorção do peptídeo sobre a interface a partir de trajetórias de dinâmica molecular com os obtidos experimentalmente por ressonância plasmônica de superfície. As principais conclusões desse trabalho, indicam que os parâmetros do potencial do campo de força apresentaram resultados com grande concordância com o experimental, entretanto, foi necessário remover os movimentos dos átomos da superfície para se obter os resultados satisfatórios. Os resultados indicam que a energia de interação entre o peptídeo e a interface são desprezíveis, assim como a energia livre de adsorção simulada, entretanto, as interações hidrofóbicas entre o peptídeo e o CH_2 das caudas das moléculas de alcanotóis da superfície auto-organizada ocorreram mesmo com a restrição de movimentos dos átomos das monocamadas, levando o peptídeo a adsorver-se na superfície, contrariando as interpretações experimentais. Essa análise

sugeriu que os parâmetros do campo de força GROMOS (OOSTENBRINK et al., 2004) não descrevem corretamente as interações hidrofóbicas entre peptídeos e interfaces auto-organizadas.

JEDLOVSZKY et al. (2004) apresentaram resultados de simulações de Monte Carlo que descrevem a adsorção de moléculas de 1-octanol na superfície de água livre. O objetivo deste estudo foi compreender a capacidade de formação de ligações de hidrogênio entre a água e o octanol para determinar as propriedades da camada de adsorção. Nesse trabalho mostrou-se que as ligações de hidrogênio são as principais responsáveis pela adsorção do octanol na superfície livre de água e também que as ligações de hidrogênio entre octanóis são importantes na estabilidade da monocamada formada. Nesse estudo foi apresentado que em concentrações superficiais de octanol maiores que $1,7 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ocorre um espessamento da monocamada de octanol para melhor acomodar as moléculas de água na interface. O aumento da concentração do octanol também altera a estrutura da água na interface do sistema.

LEE et al. (2005) realizaram várias simulações computacionais de dinâmica molecular de monocamadas de ácido palmítico em soluções aquosas do surfactante pulmonar SP-B₁₋₂₅, um modelo molecular simplificado da proteína B. No protocolo proposto foram analisadas várias trajetórias partindo de distintas orientações do peptídeo em relação à interface. Os resultados indicaram que a presença do peptídeo desorienta parcialmente a monocamada de ácido palmítico e as interações com o peptídeo promovem o deslocamento de algumas moléculas de ácido palmítico para fora da monocamada. Além disso, há indicativos de que as argininas 12 e 17 do SP-B₁₋₂₅ interagem fortemente por meio de ligações de hidrogênio com a monocamada de ácido palmítico ionizado e que essas interações são essenciais para redução dos movimentos translacionais do peptídeo em relação à monocamada. Outras interações relevantes entre o peptídeo e a

monocamada são referentes ao resíduos de tirosina-7 e a glutamina-19 que ajudam a controlar a inclinação do peptídeo com relação à interface através de interações com o grupo polar do ácido palmítico.

A análise geral dos trabalhos apresentados nesta seção mostraram que a simulação molecular de monocamadas foram empregadas principalmente para obter informação a cerca da morfologia dos filmes e fornecer informações termodinâmicas, que trata principalmente da distribuição das moléculas na fase orgânica do sistema (BAOUKINA e TIELEMAN, 2013). Poucos estudos exploram a influência das moléculas subfase nesses sistemas, embora elas estejam envolvidas em processos como a difusão e a reorientação molecular devido às forças indutivas que as moléculas da fase orgânica exercem sobre elas. É nesse contexto que esse trabalho foi investigado.

2-Objetivo

O principal objetivo deste trabalho foi correlacionar as propriedades eletrostáticas de superfície com o comportamento molecular nas interfaces de monocamadas. Com o propósito de estimar os efeitos elétricos indutivos que as moléculas da fase orgânica exercem sobre as moléculas de água. Para isso, foram analisadas as distribuições das moléculas e íons em modelos de monocamadas de ácido esteárico, ionizado e não ionizado, adsorvidos sobre água.

3-Método

Com o rápido avanço em técnicas espectroscópicas tem sido possível acessar com maior detalhe o comportamento microscópico da matéria condensada. Contudo, muitos experimentos são de difícil interpretação devido à complexidade do sistema. Nesse contexto, a simulação molecular computacional tem se constituído em uma ferramenta essencial para a compreensão dos fenômenos físico-químicos existentes na matéria condensada, porque ela pode fornecer detalhes moleculares inacessíveis que complementam a análise do experimento a partir de modelos de sistemas físicos.

Existem atualmente vários métodos de simulação atomística que se distinguem pelo tipo de modelo físico empregado. Em uma aproximação clássica para simulações de dinâmica molecular, as moléculas são tratadas como objetos clássicos semelhantes a um sistema massa-mola e as leis da mecânica de Newton definem a dinâmica do sistema, onde a massa poderia ser um átomo e a mola é a ligação química que mantém os átomos unidos por meio de potenciais de interações (HAILE, 1992). A simulação por dinâmica molecular quântica, ou de primeiros princípios, torna as ligações químicas de natureza quântica, onde a descrição dos elétrons nas ligações é calculada a partir das equações da mecânica quântica, enquanto a dinâmica dos núcleos são calculadas classicamente (MARX e HUTTER, 2009). Contudo, a utilização desses métodos é limitada principalmente pelo elevado esforço computacional. Os métodos baseados na Mecânica Clássica podem simular sistemas da ordem de 10^6 partículas na escala de tempo de dezenas ou centenas de nanossegundos, enquanto que a dinâmica molecular quântica são possíveis simulações de sistemas com centenas de átomos na escala de tempo de poucos picossegundos. Esse último é geralmente empregado para estudos onde ocorrem reações químicas uma vez que a dinâmica molecular clássica

não trata os elétrons explicitamente.

Neste capítulo serão apresentadas as principais características do método de dinâmica molecular clássica, que foi empregada na geração das trajetórias dos modelos moleculares propostos.

3.1- Simulação por dinâmica molecular

O principal objetivo do método de dinâmica molecular é observar a evolução do sistema dado através da determinação do movimento das partículas individuais. Devido às interações entre partículas, o sistema é capaz de manter tanto o equilíbrio mecânico quanto o térmico, e no caso de perturbações externas o sistema pode atingir uma nova configuração de equilíbrio (RINO e STUDART, 2001).

Em dinâmica molecular a evolução do tempo de um conjunto de partículas é resolvida segundo a solução das equações de movimento de Newton, EQUAÇÃO 3.1 e EQUAÇÃO 3.2. Conhecendo a configuração inicial em um determinado tempo inicial, as soluções das equações clássicas das N partículas interagindo através de um potencial conhecido tornam possível conhecer todas as configurações sucessivas para uma sequência de tempos posteriores. A força no átomo i é denotada por \mathbf{F}_i e o tempo por t , $\mathbf{r}_i(t) = (x_i(t), y_i(t), z_i(t))$ é o vetor posição da partícula i no tempo t e massa m_i e $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ é o potencial da partícula i .

$$\frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} m_i = \mathbf{F}_i \quad (3.1)$$

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = -\left(\frac{\partial U}{\partial x_i}, \frac{\partial U}{\partial y_i}, \frac{\partial U}{\partial z_i}\right) \quad (3.2)$$

O método de dinâmica molecular exige cálculos do gradiente da energia potencial, $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, e portanto ele deve ser uma função diferenciável das coordenadas atômicas, \mathbf{r}_i . A integração da EQUAÇÃO 3.1 é realizada em pequenos intervalos de tempos, Δt , tipicamente de 1 fs para sistemas moleculares. As trajetórias de dinâmica molecular são definidas

pelos vetores posição e velocidade e eles descrevem o tempo de evolução do sistema no espaço de fase. Conseqüentemente, a posição e a velocidade são propagadas em um intervalo de tempo finito usando integradores numéricos. A posição de cada partícula no espaço é definida por $\mathbf{r}_i(t)$, enquanto que a velocidade, $\mathbf{v}_i(t)$, determina a energia cinética e a temperatura no sistema. O movimento das partículas na trajetória podem então ser visualizados e analisados, fornecendo propriedades médias dos eventos moleculares.

3.2- Campo de força

O campo de força descreve a energia do sistema físico como uma função das posições dos átomos (partículas) que compõem esse sistema. Trata-se de uma forma analítica da energia potencial interatômica, $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, e um conjunto de parâmetros usados na equação. Os parâmetros são obtidos a partir de cálculos de primeiros princípios ou de ajustes de dados experimentais, como difração de raios X e de elétrons, espectroscopia Raman e de nêutrons. Com esse procedimento uma molécula é descrita como um conjunto de átomos que se mantêm unidos por forças elásticas (potenciais harmônicos). Embora esta aproximação seja simples ela é suficiente para reproduzir propriedades coletivas do sistema de estudo. Em geral, as interações atômicas nos campos de força são representadas como uma soma de diversos potenciais de natureza distinta. Essa aproximação permite descrever vários fenômenos físicos, entretanto, os campos de força tradicionais não são capazes de reproduzir efeitos quânticos.

A EQUAÇÃO 3.3 descreve o potencial aplicado pelo campo de força *Optimized Potentials for Liquid Simulations-All Atom* (OPL-AA) (JORGENSEN et al., 1996), que foi o campo de força utilizado para o desenvolvimento deste trabalho. Ele é dado por uma soma de termos de diferentes interações que estão descritos na equação mencionada.

$$\begin{aligned}
U = & \sum_{\text{ligação}} k_b (r - r_0)^2 + \sum_{\text{ângulo}} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \\
& \sum_i \left\{ \frac{V_1^i}{2} [1 + \cos(\phi_i + f_i1)] + \frac{V_2^i}{2} [1 - \cos(2\phi_i + f_i2)] \right\} \\
& \left. + \frac{V_3^i}{2} [1 + \cos(3\phi_i + f_i3)] \right\} \quad (3.3) \\
& + \sum_i \sum_j \left[4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} e^2 \right] f_{ij}
\end{aligned}$$

Fisicamente, os dois primeiros termos descrevem as energias de deformação do comprimento de ligação, r , e do ângulo de ligação, θ , dos seus respectivos valores de equilíbrio r_0 e θ_0 . Os termos k_b e k_θ na EQUAÇÃO 3.3 são as constantes de força para os modos de estiramento de ligação e de deformação angular, respectivamente. Os termos que apresentam descrições trigonométricas descrevem a energia de torção do ângulo diedro, onde ϕ_i é o ângulo diedro, V_1 , V_2 e V_3 são coeficientes na série de Fourier e $f1$, $f2$ e $f3$ são ângulos de fase. Todos esses termos descrevem o potencial de interação ligado (JORGESSEN et al., 1996). Os demais termos da EQUAÇÃO 3.3, descrevem as interações não ligadas entre os átomos do sistema. O penúltimo termo descreve as forças interatômicas repulsiva e atrativa de van der Waals, na forma de um potencial de Lennard-Jones 6-12, e o último termo é o potencial eletrostático de Coulomb, que descreve as interações entre as cargas q_i e q_j dos sítios atômicos e f_{ij} é um fator de escala.

Os parâmetros do potencial de Lennard-Jones, distância na qual o potencial é nulo (σ_{ij}) e a profundidade do poço potencial (ε_{ij}) foram obtidos por meio das regras de combinação $\sigma_{ij} = (\sigma_{ii}\sigma_{jj})^{1/2}$ e $\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{1/2}$. Para as interações intramoleculares de Coulomb e de Lennard-Jones entre os átomos do ácido esteárico e do ânion estearato separados por três ligações (interação 1-4) aplicou-se um fator de escala (f_{ij}) igual a 0,5 (JORGESSEN et al., 1996).

3.3- Condições periódicas de contorno

Um relevante problema existente em simulação de sistemas na fase condensada refere-se ao número de átomos e moléculas presentes nos sistemas reais e o poder computacional da simulação. Qualquer sistema físico macroscópico apresenta pelo menos frações do número de Avogadro (10^{23} partículas) em número de átomos na sua composição, enquanto o poder computacional disponível permite tratar sistemas atomísticos por períodos de tempo em torno de uma centena de nanossegundos, com número de partículas da ordem de 10^6 . Nessas condições, o número de partículas presente nas bordas do sistema não pode ser desprezado e efeitos de superfície não podem ser ignorados. A forma tradicional de minimizar esse problema é adotar as condições periódicas de contorno e a convenção da mínima imagem.

As condições periódicas de contorno consistem na replicação da caixa de simulação do sistema de interesse em todas as direções do espaço. O efeito provocado na simulação é que o átomo ao mover-se na caixa original, também se move na imagem periódica de forma idêntica. Na situação onde átomo sai da caixa, um outro átomo de uma caixa adjacente entra pela face oposta com a mesma velocidade. Com essa aproximação o número total de partículas nas caixas e no sistema permanece constante. Uma representação esquemática de um sistema bidimensional é apresentado na FIGURA 3.1.

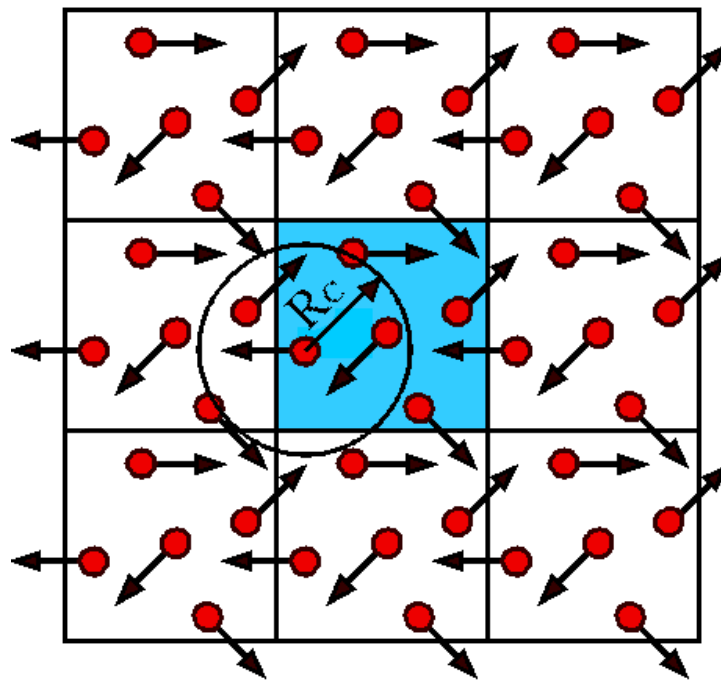


FIGURA 3.1 – Representação esquemática de um sistema bidimensional de uma caixa quadrada com condições periódicas de contorno.

Na convenção de mínima imagem ou princípio da imagem mais próxima, o raio de corte entre as interações (R_C) é escolhido de forma que uma partícula consiga interagir somente com a sua imagem mais próxima em cada instante da simulação. Essa condição implica que o R_C não pode ser maior que a metade da menor largura da caixa de simulação.

4- Detalhes computacionais

Neste trabalho o método de dinâmica molecular clássica foi aplicado para estudar as propriedades estruturais, dinâmicas e eletrostáticas na interface de monocamadas de ácido esteárico não ionizados e de monocamadas compostas de ácido esteárico não ionizado e ionizado (ânion estearato) adsorvido sobre água. Os sistemas moleculares estudados, consistem de duas monocamadas de ácido esteárico depositadas com os grupos polares direcionada para a fase aquosa.

Para o sistema não ionizado, cada monocamada foi formada com 128 moléculas de ácido esteárico que foram posicionadas em faces opostas de um paralelepípedo contendo 6152 moléculas de água, que separaram as monocamadas por 8,0 nm de distância, FIGURA 4.1. As moléculas de ácido esteárico apresentaram empacotamento compacto hexagonal com área por molécula de $20,0 \text{ \AA}^2$. Para descrever a geometria e os parâmetros de interação do ácido esteárico foi empregado o campo de força OPLS-AA (JORGESEN et al., 1996) e foi utilizado o modelo de água SPC (BERENDESEN et al., 1987). Este sistema foi simulado em uma caixa cujas arestas iniciais foram de $x = 3,70 \text{ nm}$, $y = 6,50 \text{ nm}$ e $z = 20,0 \text{ nm}$. Aplicando condições periódicas de contorno ao modelo. As interações de longo alcance foram truncadas com raio de corte igual a 1,0 nm, e o método *Particle Mesh Ewald* (DARDEN et al., 1993) foi utilizado para tratar o potencial de Coulomb para distâncias maiores que o raio de corte.

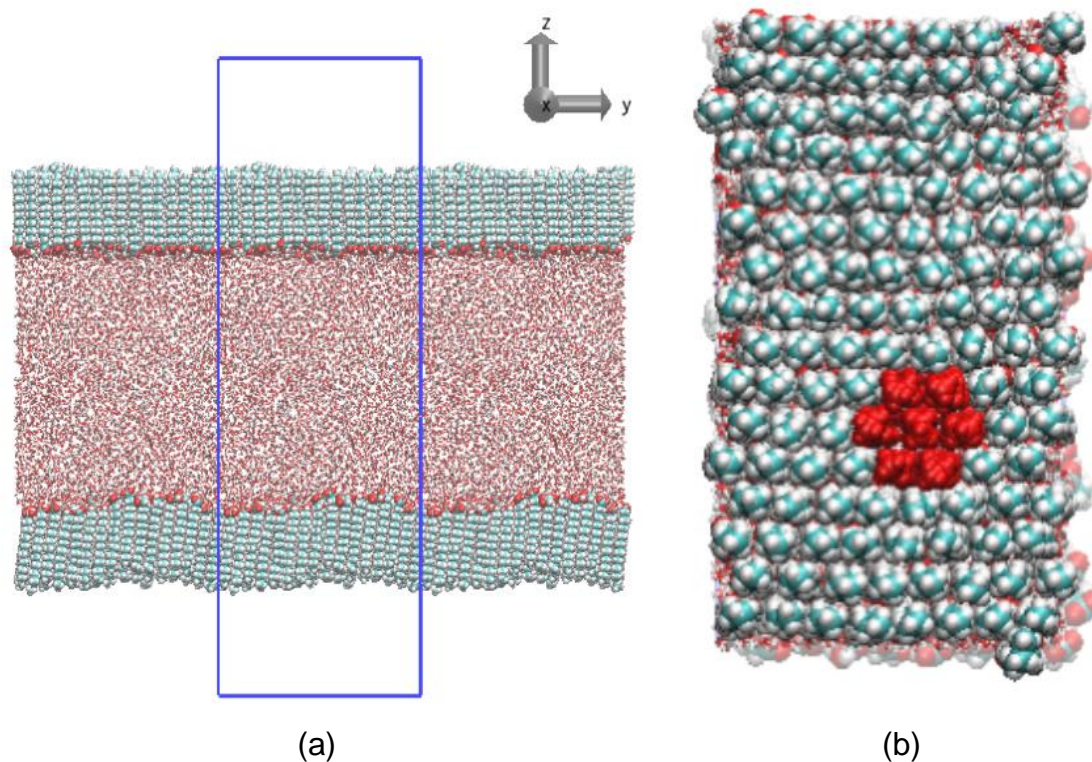


FIGURA 4.1 – Estrutura inicial do filme de Langmuir de ácido esteárico. (a) Coordenadas iniciais do sistema, no centro da caixa está o paralelepípedo de água e em verde são as caldas do ácido esteárico, o retângulo em azul representa a célula de simulação em contato com as réplicas nos extremos esquerdo e direito e o sistema ortogonal de referência e (b) a configuração hexagonal da fase orgânica.

O algoritmo *steepest descent* foi utilizado para minimizar a energia da estrutura inicial do modelo gerado. Esse procedimento foi executado em duas etapas. Na primeira etapa, foi permitido o movimento apenas dos átomos das moléculas de água. Na etapa seguinte, utilizando a estrutura de menor energia obtida na primeira etapa, removeu-se as restrição de movimento dos átomos de ácido esteárico para obtenção da estrutura de menor energia do sistema. Para cada etapa foram executados 3.000.000 passos de minimização de energia.

A trajetória de dinâmica molecular foi produzida utilizando como estrutura inicial o resultado obtido do procedimento de minimização de

energia. A temperatura foi mantida constante a 300 K acoplando os componentes do sistema ao termostato de Berendsen (BERENDSEN et al., 1984) com um tempo de relaxação de 0,1 ps. Utilizou-se o barostato de Berendsen (BERENDSEN et al., 1984) com constante de acoplamento de 0,5 ps, com o tratamento de tensão superficial para as superfícies paralelas ao plano xy. O sistema de compressibilidade foi indicado como $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ nas direções laterais e zero na direção normal à interface. Nessas condições, foi gerada uma trajetória de 100 ns do modelo molecular, FIGURA 4.1, integrando as equações de movimento com o algoritmo *leap-frog* com o passo de tempo de 1 fs, e atualizando a lista de vizinho a cada 10 passos. As coordenadas foram salvas em intervalos de tempo de 1,0 ps. Todos os procedimentos apresentados foram calculados utilizando o pacote de simulação computacional GROMACS versão 4.0.7 e analisados com a versão 4.5.5 (HESS et al., 2008; VAN DER SPOEL et al., 2005).

4.1- Monocamada molecular de ácido esteárico parcialmente ionizadas

Os sistemas moleculares parcialmente ionizados foram construídos a partir da estrutura final do filme de ácido esteárico, extraída da trajetória de dinâmica molecular. Estes modelos foram formados pela mistura de ácido esteárico e o ânion estearato na monocamada. Os ânions estearatos foram adicionados às monocamadas de forma aleatória, nesta etapa moléculas de ácido esteárico foram sorteadas e posteriormente foram ionizadas, removendo o hidrogênio do grupo carboxila. Esse procedimento foi executado simultaneamente nas duas monocamadas dos sistemas, para que ambas monocamadas apresentassem a mesma carga elétrica. Para manter a eletroneutralidade no modelo, moléculas de água foram substituídas por cátions monovalentes de sódio (Na^+) em igual número de estearato. Para

descrever a geometria e os parâmetros de interação do ácido esteárico e do ânion estearato foi empregado o campo de força OPLS-AA (JORGESEN et al., 1996), também foi utilizado o modelo de água SPC (BERENDESEN et al., 1987) e a descrição do cátions sódio em solução foi descrita pelos parâmetros de Åqvist (ÅQVIST, 1990). Todos os modelos gerados foram submetidos ao procedimento de minimização de energia de modo análogo ao apresentado para o filme não ionizado, contudo na primeira etapa desse procedimento, foi permitido o movimento dos átomos das moléculas de água e dos cátions sódio. As trajetórias de dinâmica molecular foram geradas de forma análoga a descrita para o modelo de filme não ionizado, onde se utilizou como estrutura inicial os resultados obtidos do procedimento de minimização de energia. Com esses procedimento, foram gerados oito modelos com diferentes composições que estão apresentados em percentagem de ânions estearato para cada um dos sistemas estudados na TABELA 4.1. Nela também está listada a duração de cada trajetória produzida. Para todas as trajetórias, foram descartados os 20 ns iniciais, com esse procedimento visou-se eliminar o tempo de relaxação do sistema.

TABELA 4.1– Composição química dos modelos de filmes estudados e tempo da trajetória de análise.

Percentagem de estearato no sistema	Água (n° de moléculas)	Na ⁺ (n° de íons)	Ác. Esteárico (n° de moléculas)	Estearato (n° de ânions)	Tempo (ns)
0 %	6152	0	256	0	100
15 %	6114	38	218	38	40
20 %	6100	52	204	56	100
25 %	6088	64	184	64	100
27 %	6082	70	186	70	40
30 %	6076	76	180	76	40
35 %	6062	90	166	90	100
40 %	6050	102	154	102	100
50 %	6024	128	128	128	40

4.2- Parâmetros do ácido esteárico, estearato e do Na⁺

Na SEÇÃO 4.1 foi mencionado que o potencial de interação entre os átomos do ácido esteárico e estearato, FIGURA 4.2, dos modelos foram descritos pelos parâmetros do campo de força OPLS-AA (JORGESSEN et al., 1996) para descrever as propriedades da água foi empregado o modelo SPC (BERENDESEN et al., 1987). Os cátions monovalentes de sódio presentes nas monocamadas contendo estearatos, foram simulados com os parâmetros de Åqvist (ÅQVIST, 1990), porque eles descrevem com maior concordância resultados experimentais e evidências teóricas as propriedades do Na⁺ em simulações de micelas, que os parâmetros do campo de força OPLS (DE MOURA e FREITAS, 2004; DE MOURA, 2004).

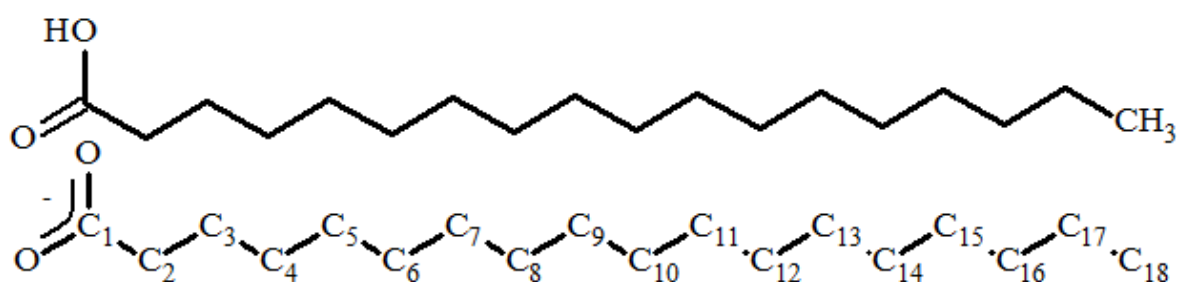


FIGURA 4.2 – Estrutura molecular do ácido esteárico (acima) e do ânion estearato (embaixo). A numeração apresentada na cadeia principal do ânion estearato foi adotada para ambas estruturas. Os átomos de hidrogênio do grupo CH₂ da cadeia carbônica foram omitidos.

A TABELA 4.2 lista os parâmetros não ligados do ácido esteárico, estearato e Na⁺. O número dos átomos utilizados para descrever o ácido esteárico e o estearato foram os mesmos apresentados nas estruturas moleculares da FIGURA 4.2.

TABELA 4.2 – Parâmetros não ligados dos átomos de ácido esteárico e dos íons monovalentes de estearato e de sódio. A numeração adotada está apresentada na FIGURA 4.2.

Molécula	Tipo de átomo	Carga parcial (<i>e</i>)	σ_{ij} (nm)	ϵ_{ij} (kJ·mol ⁻¹)
Ácido esteárico	C ₁	0,520	3,75·10 ⁻¹	
	C _{<i>i</i>} *	-0,120	3,50·10 ⁻¹	2,76·10 ⁻¹
	C ₁₈	-0,180	3,50·10 ⁻¹	2,76·10 ⁻¹
	H (cadeia carbônica)	0,060	2,50·10 ⁻¹	1,26·10 ⁻¹
	H(grupo OH)	0,450	0,00	0,00
	O (grupo C=O)	-0,440	2,96·10 ⁻¹	8,79·10 ⁻¹
	O (grupo OH)	-0,530	3,00·10 ⁻¹	7,11·10 ⁻¹
Estearato	C ₁	-0,700	3,75·10 ⁻¹	4,39·10 ⁻¹
	C ₂	-0,220	3,50·10 ⁻¹	2,76·10 ⁻¹
	C _{<i>i</i>} *	-0,120	3,50·10 ⁻¹	2,76·10 ⁻¹
	C ₁₈	-0,180	3,50·10 ⁻¹	2,76·10 ⁻¹
	H	0,060	2,50·10 ⁻¹	1,26·10 ⁻¹
	O	-0,800	2,96·10 ⁻¹	8,79·10 ⁻¹
Na ⁺	Na ⁺	1,00	3,33·10 ⁻¹	1,16·10 ⁻²

* *i* = 3, 4, ..., 17, corresponde aos átomos de carbono do ácido esteárico e estearato na Figura 4.2.

As TABELAS 4.3, 4.4 e 4.5, listam respectivamente os parâmetros dos comprimentos de ligação, angulares e torcionais para a molécula do ácido esteárico e do ânion estearato.

TABELA 4.3 – Parâmetros de ligação OPLS-AA.

Ligação	<i>r</i> (nm)	<i>k_b</i> (10⁻³·kJmol⁻¹nm⁻²)
C-H	0,109	284,512
C-C	0,153	224,262
C-O(OH)	0,136	376,650
C=O	0,123	476,976
C ₁ -C ₂	0,152	265,265
O-H	0,094	462,750

TABELA 4.4 – Parâmetros angulares OPLS-AA.

Átomos da ligação	<i>θ</i> (°)	<i>k_θ</i> (kJmol⁻¹nm⁻¹)
H-C-H	107,8	276,14
C-C-C	112,7	458,27
C-O-H	108,5	460,24
C-C-O(OH)	108,0	585,76
C-C=O	120,4	669,44
O-C=O	121,0	669,44
O-C-O (estearato)	126,0	669,44

TABELA 4.5 – Parâmetros torcionais para o ácido esteárico e ânion estearato

Diedros	$V_1(\text{kJmol}^{-1})$	$V_2(\text{kJmol}^{-1})$	$V_3(\text{kJmol}^{-1})$
C-C-C-O(OH)	4,18	2,28	1,88
C-C-C=O	0,00	2,28	0,00
C-C-C-H	0,00	0,00	1,26
C-C-C-C	5,44	-0,21	0,84
H-C-C-H	0,01	0,00	1,26
C-C-O(OH)-H	6,28	23,01	0,00
$C_1-C_2-C_3-C_4^*$	-13,33	-3,45	2,06
$C_1-C_2-C_3-H^*$	0,00	0,00	-0,94
$C-C-C-O^*$	0,00	3,43	0,00
$H-C-C-O^*$	0,00	0,00	0,00

* Parâmetros torcionais específicos para o ânion estearato.

4.3- Modelo de água SPC

As propriedades das moléculas de água dos sistemas investigados, foram calculadas a partir do modelo *simple point charge* (SPC), FIGURA 4.3. Esse modelo utiliza três sítios para descrever as interações eletrostáticas, localizadas sobre os átomos da molécula. As cargas parciais positivas dos átomos de hidrogênios estão neutralizadas por uma carga negativa localizada sobre o átomo de oxigênio. Além das forças eletrostáticas, o modelo SPC apresenta um único sítio de interação de longo alcance descrito por um potencial do tipo Lennard-Jones centrado sobre o átomo de oxigênio. A TABELA 4.6 lista alguns parâmetros do modelos de água SPC.

TABELA 4.6 – Parâmetros do modelo de água SPC.

Modelo	$r(\text{OH})$	$\alpha_{(\text{HOH})}$	$q(\text{O})$	$q(\text{H})$	σ_{ij} (nm)	ϵ_{ij} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
SPC	1,0 Å	109,47	-0,82 e	0,41 e	0,3166	0,650

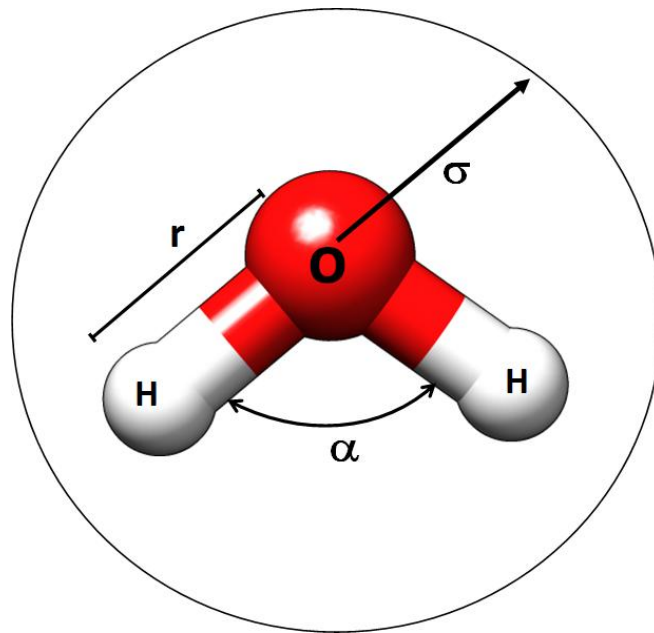


FIGURA 4.3 – Molécula de água, as bolas vermelha e brancas indicam o oxigênio e os hidrogênios respectivamente.

5- Análises

5.1- Função de distribuição radial

As funções de distribuição radial de pares $g(r)$ fornecem uma maneira conveniente de se estudar a estrutura de líquidos e soluções. Essa função mede a correlação espacial entre os sítios i e j . Matematicamente, a função de distribuição radial, $g_{ij}(r)$, entre os átomos i e j de um par pode ser definido segundo a EQUAÇÃO 5.1 (ALLEN e TILDESLEY, 1987a; BARLETTE e FREITAS, 1999).

$$g_{ij}(r) = \frac{N_{ij}(r, r + \Delta r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho_j} \quad (5.1)$$

onde r é a separação entre os átomos, $N_{ij}(r; r + \Delta r)$ é o número médio de átomos j encontrados na camada esférica entre r e $r + \Delta r$ centrada no átomo i , $4\pi r^2 \Delta r$ é o elemento de volume da camada esférica e ρ_j é a densidade numérica média de átomos j no líquido.

As correlações nas posições das partículas i e j são decorrentes do potencial $u(r)$ gerado pela partícula i na presença da partícula j na posição r . Então a $g_{ij}(r)$ pode ser igualada à lei de distribuição de Boltzmann, EQUAÇÃO 5.2.

$$g_{ij}(r) = e^{-\frac{u(r)}{k_B T}} \quad (5.2)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em kelvin.

Essa descrição da $g_{ij}(r)$ é interessante porque permite correlacionar as interações entre os átomos i e j com os picos da função de distribuição radial. Em posições onde a interação entre os átomos são desprezíveis $u(r) = 0$ a $g_{ij}(r)$ tende a 1, ou seja, a presença do átomo i não

influencia a distribuição das partículas em torno dele, comportando-se como um gás ideal. Em posições onde $u(r)$ é significativo, a densidade local diferencia-se da densidade média do sistema. Contudo, em sistemas onde há diferentes fases, a distribuição radial não tende a um porque as diferentes fases existentes no modelo representam um volume excluído para as demais.

Neste trabalho também foi calculada a função de distribuição radial bidimensional, nesse caso a EQUAÇÃO 5.1 é modificada substituindo o elemento de volume, $4\pi r^2 \Delta r$, por $2\pi r \Delta r$, e a densidade ρ_j é calculada apenas no plano xy. Com esse procedimento é analisado como as partículas se distribuem sobre um plano.

5.2- Número de coordenação

Os máximos das funções de distribuição radial representam as distâncias médias entre os vizinhos e, no caso de líquidos, são associados às camadas de solvatação. A integração da EQUAÇÃO 5.1 fornece estimativas do número de vizinhos, ou número de coordenação (NC). Para se determinar o número de coordenação de uma camada de coordenação é necessário identificar o pico de interesse da função de distribuição radial de pares e localizar as posições de mínimo em torno do pico. As posições de mínimo definem o intervalo de integração da camada de coordenação de interesse. Nesse caso o número de coordenação pode ser calculado segundo a EQUAÇÃO 5.3.

$$NC_{ij}(r) = 4\pi\rho_j \int_{r_1}^{r_2} g_{ij}(r)r^2 dr \quad (5.3)$$

onde r_1 e r_2 são as posições de mínimos que definem o pico de interesse da função de distribuição radial de pares que representa a camada de solvatação.

5.3- Pressão de Superfície

A pressão de superfície é uma das propriedades mais estudadas experimentalmente para filmes de Langmuir porque sabendo-se a área por molécula da monocamada, pode-se determinar em qual fase a monocamada se encontra. Essa propriedade varia fortemente com a densidade de surfactantes na interface em uma temperatura fixa, e em geral ela é reportada como isoterma de pressão de superfície em função da área por molécula (isoterma Π -A). A pressão de superfície é definida como a diferença da tensão superficial de uma subfase na ausência de moléculas anfifílicas (γ_0) e a tensão superficial de uma subfase com a monocamada de moléculas anfifílicas (γ) (FERREIRA, 2005), como representado na EQUAÇÃO 5.4.

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad (5.4)$$

Quando a interface é perpendicular ao eixo z , a tensão superficial pode ser calculada segundo a EQUAÇÃO 5.5:

$$\gamma = -\int (p'(z) - p) dz \quad (5.5)$$

onde $p'(z)$ é a pressão lateral, p é a pressão do interior da fase aquosa, e a integral é definida sobre a região de interface. Entretanto, com duas interfaces perpendiculares ao eixo z , como é o caso deste trabalho, a tensão superficial é dada pela EQUAÇÃO 5.6 (TIELEMAN e BERENDSEN, 1996).

$$\gamma = -\frac{1}{2} \left(\frac{p_x + p_y}{2} - p_z \right) L_z \quad (5.6)$$

onde p_x , p_y , p_z , são as pressões nas direções x , y e z , respectivamente, e L_z é o comprimento da caixa na direção z .

As pressões laterais são calculadas a partir dos componentes diagonais do tensor de pressão, que são obtidas resolvendo a EQUAÇÃO 5.7 (VAN BUUREN et al., 1993).

$$P_{\alpha\beta} = -\frac{1}{V} \left(\sum_{i=1}^N m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \mathbf{F}_{ij\alpha} \mathbf{r}_{ij\beta} \right) \quad (5.7)$$

onde $P_{\alpha\beta}$ é um elemento no tensor de pressão, α e β são as componentes (x , y ou z), V é o volume, m_i é a massa da partícula i , $v_{i\alpha}$ é a velocidade na direção α , $F_{ij\alpha}$ é a componente da força total na componente α na partícula i devido a partícula j e $r_{ij\beta}$ é o componente β do vetor $r_i - r_j$. A contribuição cinética é dada pelo primeiro termo da EQUAÇÃO 5.7, e a contribuição do virial é dado pelo segundo termo.

5.4- Potencial eletrostático

Para avaliar o comportamento elétrico no sistema, o potencial elétrico do filme simulado foi calculado ao longo da direção perpendicular à interface ácido esteárico/água. Conhecendo-se a densidade de cargas, $\rho(z)$, o potencial elétrico pode ser medido através da equação de Poisson, EQUAÇÃO 1.4.

O potencial elétrico pode então ser calculado integrando duas vezes a EQUAÇÃO 1.4 sobre as seguintes condições de contorno: $\Psi(-\infty) = 0$ e $E(-\infty) = 0$, isto é, tanto para o potencial elétrico quanto para o campo elétrico no vácuo, $E(-\infty)$, é atribuído o valor zero. Essa escolha elimina a constante de integração e o potencial elétrico pode ser obtido pela EQUAÇÃO 5.8.

$$\Psi(z) = -\frac{1}{\epsilon_0} \int_{-\infty}^z dz' \int_{-\infty}^{z'} \rho(z'') dz'' \quad (5.8)$$

Dessa forma é possível separar as contribuições do potencial elétrico de cada componente do filme. Esse procedimento é implementado dividindo a caixa em finas fatias ao longo do eixo z e a densidade de carga de cada fatia é determinada como a carga parcial de todos os átomos dentro da fatia dividido pelo volume da fatia. Essas densidades de cargas são

numericamente integradas sobre toda a caixa de simulação com as condições de contorno descritas. A primeira integração das densidades de cargas fornece o campo elétrico, e ao integrar esse resultado obtêm-se o potencial elétrico ao longo da caixa.

5.5- Função de autocorrelação temporal

As funções de autocorrelação temporal são eficazes métodos de análises de propriedades dependentes do tempo. Essas análises são complementares às funções de correlação espacial, que tem por finalidade descrever como a estrutura do sistema está organizada, enquanto as funções de autocorrelação revelam a duração desses processos. Essa metodologia foi aplicada para estimar o tempo de vida médio das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e o grupo polar dos surfactantes e também para estimar o tempo de reorientação das moléculas de água baseado no redirecionamento do momento de dipolo elétrico.

5.5.1- Função de autocorrelação da ligação de hidrogênio

Para estudar a dinâmica da ligação de hidrogênio entre a água e os grupos hidroxila e carbonila do ácido esteárico, calculou-se a função de correlação temporal ou função de autocorrelação, $C(t)$, entre os átomos de oxigênio da carboxila do ácido esteárico e as moléculas de água da primeira camada de solvatação desses átomos. Para determinar a ligação de hidrogênio dois critérios geométricos foram impostos: (i) Os átomos de oxigênio da água permanecem na primeira camada de solvatação do oxigênio do grupo polar de referência; e (ii) o ângulo formado entre o hidrogênio do grupo doador e o oxigênio do grupo doador e o oxigênio do grupo aceptor (A) não seja superior à 35° . As funções que serão apresentadas foram calculadas da seguinte maneira: a partir dos resultados de distribuição radial de pares entre duas

espécies, definiu-se a camada de coordenação através de um pico na função de distribuição de pares, $g(r)$. O pico é definido pelos mínimos locais laterais (DE MOURA, 2004). Se o átomo estiver dentro dos limites que definem a camada de coordenação de interesse em um instante qualquer, deseja-se saber se ele continuará nesta mesma região em instantes futuros da trajetória. Assumindo esses critérios geométricos, o átomo de oxigênio da água é monitorado ao longo de toda a trajetória, definindo-se uma função binária, isto é, para um átomo presente em uma camada de coordenação é atribuído o valor um se ele mantiver sua posição dentro dos limites da camada de solvatação; caso contrário, se este átomo deixar de pertencer à referida camada de coordenação, ele recebe o valor igual a zero (ALLEN e TILDESLEY, 1987b).

As contribuições de todos os pares atômicos equivalentes são somadas em um único histograma e normalizadas, resultando em uma função que decresce monotonicamente de um até zero. O ponto em que a função $C(t)$ se torna nula equivale à duração temporal da ligação de hidrogênio mais estável encontrada ao longo da trajetória (DE MOURA, 2004). Além disso, a integral da função $C(t)$ fornece o tempo vida médio da ligação de hidrogênio (ELOLA e LADANYI, 2006).

5.5.2- Função de autocorrelação do momento de dipolo elétrico

A função de correlação do momento de dipolo de uma molécula i , $C_{\mu}(t)$, pode ser calculada aplicando a EQUAÇÃO 5.10, que é média do produto escalar do vetor momento de dipolo normalizado, $\vec{\mu}_i$, para cada molécula i do sistema (ALLEN e TILDESLEY, 1989b; NYMAND e LINSE, 2000; WILLIAMS, 1971). Essa função permite estimar a função de autocorrelação de reorientação da molécula i . A função de autocorrelação do momento de dipolo foi calculada para estimar o tempo de vida médio de reorientação do dipolo elétrico das moléculas do sistema. Devido ao forte caráter eletrostático das forças de interações entre as moléculas da fase aquosa

e na interface do sistema, a autocorrelação do momento é uma maneira de avaliar o tempo médio que as moléculas permanecem induzidas em campos elétricos diferentes. Ao integrar a EQUAÇÃO 5.10, estima-se o tempo de reorientação médio das moléculas de interesse no sistema (ALLEN e TILDESLEY, 1989b).

$$C_{\mu}(t) \equiv \langle \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i(t) \cdot \vec{\mu}_i(0) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \cos \theta_i(t) \rangle \quad (5.10)$$

onde $\theta_i(t)$ é o ângulo entre $\vec{\mu}_i(t)$ e $\vec{\mu}_i(0)$.

Os processos dinâmicos do momento de dipolo elétrico para este trabalho é relevante nas investigações acerca do tempo de reorientação das moléculas na interface de monocamadas (ITO et al., 2009; EISENTHAL, 1996) e a dinâmica do dipolo elétrico está fortemente relacionada às propriedades dielétricas de sistemas complexos (SYLVESTER et al., 2014) e aos movimentos rotacionais das moléculas do sistema (LINSE e KARLSTRÖM, 2011a; LINSE e KARLSTRÖM, 2011b).

5.6- Orientação do momento de dipolo elétrico efetivo da água

A orientação do momento de dipolo efetivo das moléculas de água, foi estimado dividindo a caixa de simulação em 200 fatias de igual espessura ao longo da direção perpendicular a interface do sistema modelo. Cada fatia representa um elemento do volume, e a soma dos dipolos elétricos das moléculas de água em cada fatia fornece o momento de dipolo efetivo local. A partir desse resultado, o sentido e a direção do momento de dipolo efetivo foi calculada tomando como referencial o sentido crescente do eixo z da caixa de simulação. Com esse procedimento pode-se estimar as propriedades elétricas médias das fatias ao longo da direção de interesse, contudo, deve-se ter em mente que esta propriedade é volumétrica e análises moleculares são de difíceis interpretações.

6- Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentadas simulações de dinâmica molecular atomística de monocamadas de ácido esteárico e de monocamadas de ácido esteárico parcialmente ionizadas sobre uma subfase aquosa. Para a melhor descrição dos resultados, esse capítulo foi dividido em duas seções. Na primeira seção serão discutidas as propriedades elétricas e estruturais de um filme de ácido esteárico sobre a superfície aquosa, e na segunda seção será analisado o comportamento das moléculas e dos íons da subfase aquosa em presença da superfície parcialmente ionizada do ácido esteárico da fase orgânica de nove sistemas com diferentes densidades de cargas na interface.

6.1- Propriedades estruturais, dinâmicas e elétricas de um filme de Langmuir de ácido esteárico

As estruturas inicial e final da monocamada do ácido esteárico da trajetória analisada, estão apresentadas na FIGURA 6.1. A comparação entre as estruturas indicam que o sistema apresenta estabilidade mecânica na escala de tempo empregada. Observou-se que nessas condições os filmes são insolúveis e impermeáveis, e durante toda a trajetória não foram observadas a migração de moléculas de ácido esteárico para a fase aquosa. Com esses resultados também é possível constatar que nas regiões de interface, as estruturas são relativamente diferentes, a inspeção visual da trajetória do sistema revela variações da rugosidade na região de interface desse sistema e que as posições do ácido esteárico modificam-se durante toda a trajetória analisada, indicando a ocorrência de uma estrutura flexível e estável.

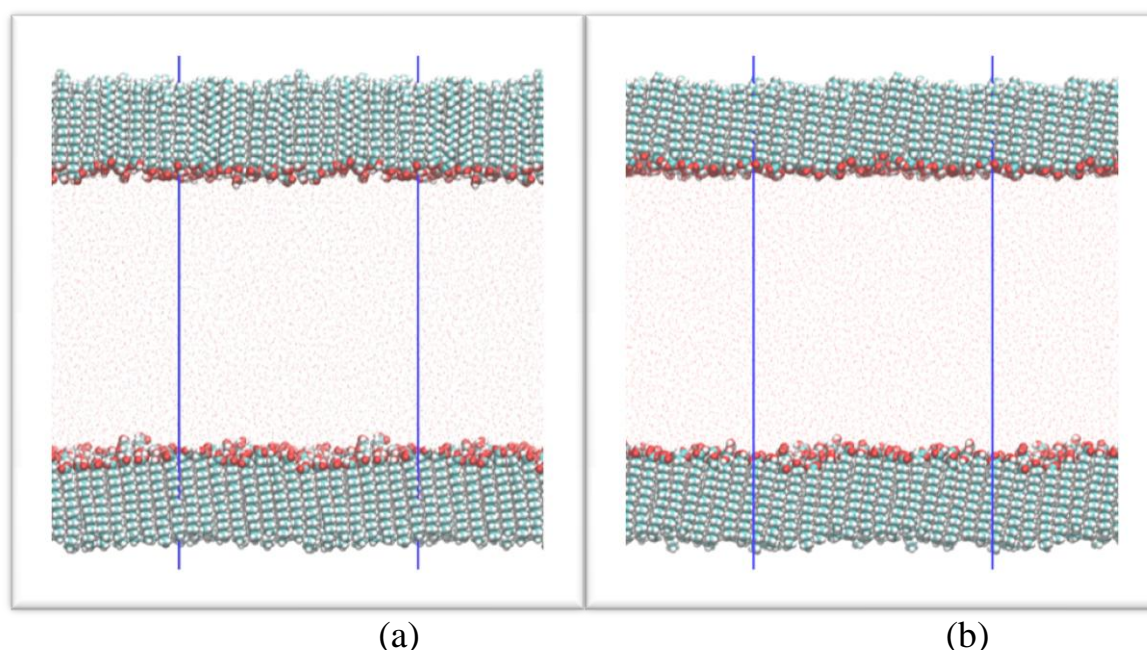


FIGURA 6.1 – Configurações inicial e final de monocamadas de ácido esteárico/água. (a) Estrutura do filme de ácido esteárico equilibrada após 20 ns de simulação (b) Configuração final do filme de ácido esteárico após 100 ns de simulação. A linha azul representa o limite lateral da caixa de simulação.

6.1.1- Pressão de superfície e área por molécula

As flutuações estruturais observadas na interface entre as fases orgânica e aquosa do sistema, puderam ser evidenciadas monitorando a área por molécula do sistema, FIGURA 6.2. Esse resultado foi calculado dividindo-se o produto das arestas do plano xy do sistema, ao longo da trajetória, pelo número de moléculas de ácido esteárico e pelo número de interfaces ácido esteárico/água existente. A estrutura inicial dos filmes de ácido esteárico foi gerada com área por molécula de aproximadamente 20 \AA^2 , entretanto após os procedimentos de minimização de energia e equilibração do sistema, o valor médio observado durante a simulação foi de $18,6 \text{ \AA}^2$ por molécula, como pode ser visualizado na FIGURA 6.2. Pequenas variações da área por molécula em torno da média em foram observadas, entretanto, todas de baixa amplitude, o que pode explicar a mudanças estruturais observadas na

FIGURA 6.1. As flutuações observadas são inferiores à $0,3 \text{ \AA}^2$ por molécula em relação ao valor médio de área por molécula, o que representa uma variação percentual em torno de 2 % em relação ao valor médio de área por molécula.

Em isothermas Π -A experimentais de filmes de Langmuir de ácido esteárico e surfactantes similares (DYNAROWICZ-ŁĄTKA et al., 2001), o valor mínimo de área por molécula observado na fase condensada é de 20 \AA^2 por molécula, esse valor corresponde a área mínima ocupada por uma cauda de ácido esteárico, ou seja, o de empacotamento máximo do surfactante (FERREIRA et al., 2005). Embora o valor médio observado para o filme de Langmuir de ácido esteárico simulado seja relativamente menor, o sistema permaneceu estável durante toda a simulação garantindo que as propriedades do sistema pudessem ser analisadas.

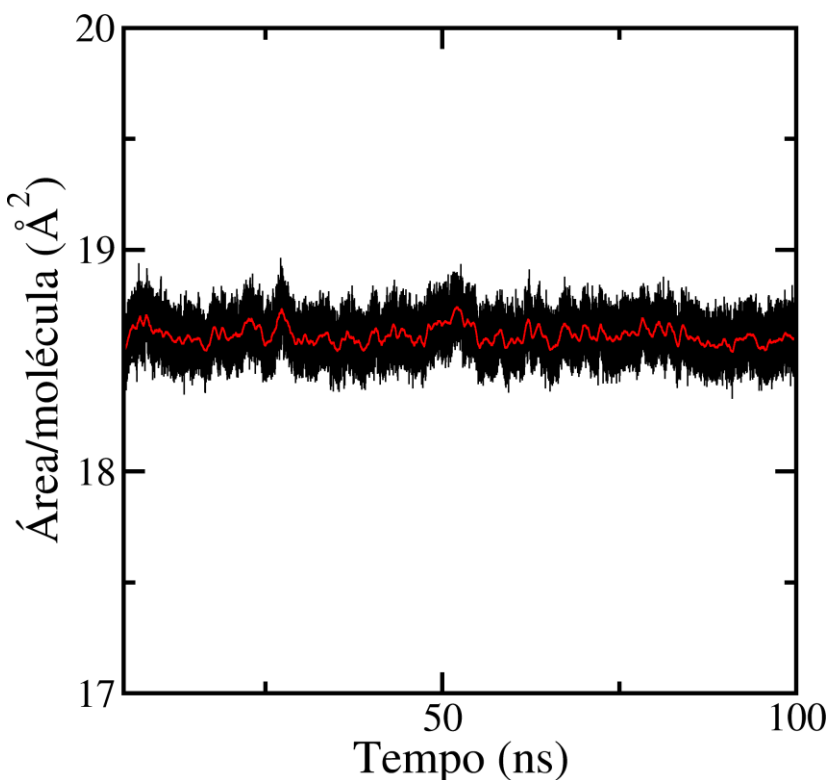


FIGURA 6.2 – Área por molécula do filme de ácido esteárico/água no decorrer da simulação. Os valores em preto são os valores instantâneos da trajetória analisada; a linha vermelha é o valor médio sobre segmentos de 0,1 ns.

A pressão de superfície foi calculada ao longo da trajetória do filme de ácido esteárico, FIGURA 6.3. Essa propriedade foi calculada segundo a EQUAÇÃO 5.4, onde foi utilizado o valor experimental da tensão superficial da água, $71,2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (LIDE, 2002a) subtraída da tensão superficial calculada para as duas monocamadas de ácido esteárico simuladas, segundo a EQUAÇÃO 5.6. O emprego da tensão superficial da água experimental em substituição aos calculados pelo modelo, foi necessário porque os valores de tensão superficial dos principais modelos de água não descrevem quantitativamente os valores experimentais dessa propriedade (VEGA e MIGUEL, 2007).

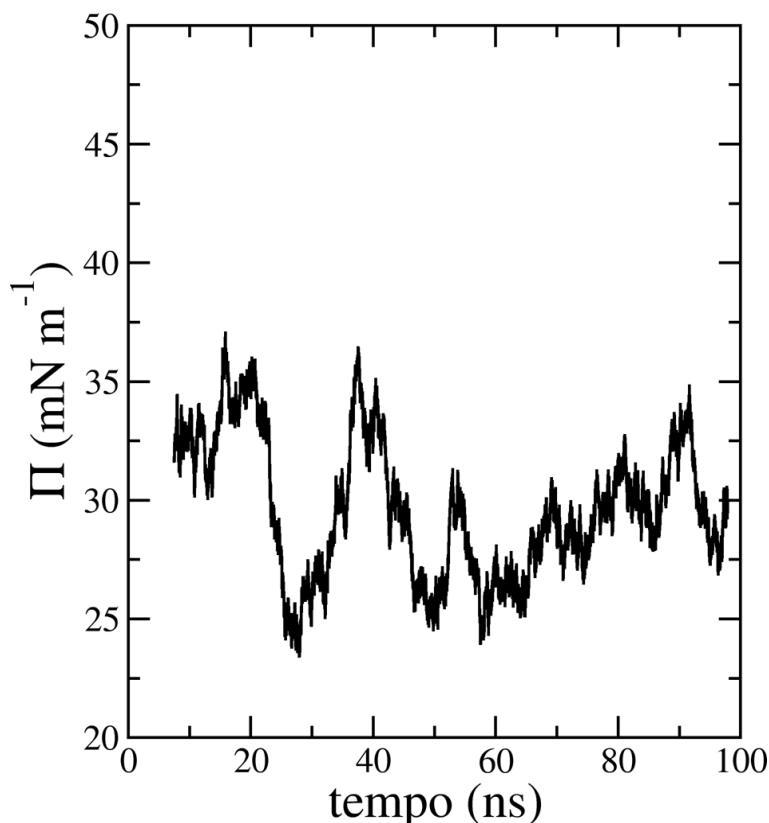


FIGURA 6.3 – Pressão de superfície do filme de ácido esteárico simulado em função do tempo de simulação.

Para um filme de ácido esteárico cuja área por molécula é de 20 \AA^2 , o valor experimental de pressão de superfície à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ é de aproximadamente $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (DYNAROWICZ-ŁĄTKA et al., 2001), o valor

médio obtido para a pressão de superfície da monocamada calculada foi de $(28 \pm 2) \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Esses resultados indicam que o comportamento médio do filme compacto do modelo com área por molécula de 18 \AA^2 corresponde ao filme compacto real com área por molécula de 20 \AA^2 , quando se comparam os valores de pressão de superfície. As variações de pressão de superfície observadas oscilam na mesma região onde a pressão de superfície do filme de Langmuir de ácido esteárico descreve um comportamento na fase condensada (DYNAROWICZ-ŁĄTKA et al., 2001; FERREIRA et al., 2005), na qual as moléculas apresentam baixa compressibilidade.

As variações de área por molécula e pressão de superfície durante toda a trajetória indicam que processos moleculares, como a repulsão estérica entre as caudas, a difusão e a reorientação molecular, estão ocorrendo constantemente. KATO et al. (1991) observaram flutuações em isotermas experimentais e sugeriram que a fase condensada pudessem ser interpretada como uma fase de transição na qual coexistissem sólidos e líquidos bidimensionais. ISRAELACHVILI (1994) para explicar esse comportamento de filmes Langmuir insolúveis na fase condensada, propôs a partir de análises termodinâmicas, que as caudas hidrofóbicas dessas moléculas tendem a se aproximar devido às interações atrativas decorrentes das interações de van der Waals existente entre elas, enquanto as cabeças que apresentam cargas localizadas e de mesmo sinal tendem a se afastar tanto quanto possível uma das outras, devido às repulsões eletrostáticas. A questão essencial envolvida em monocamadas na fase condensada é que devido a área por molécula reduzida as cabeças ficariam restritas em pequenas regiões o que favoreceria a formação de pelo menos duas estruturas diferentes, essas duas possíveis estruturas seriam um agregado de tamanho finito semelhante a uma lente e o filme infinito, FIGURA 6.4.

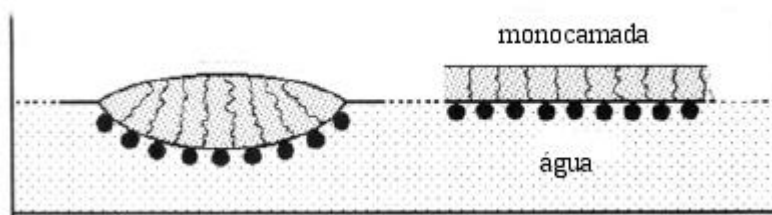


FIGURA 6.4 – Possíveis estruturas presentes em um filme sólido insolúvel. Adaptado de ISRAELACHVILI (1994).

6.1.2- Densidade

Os perfis de densidade parcial dos componentes da monocamada ao longo da direção perpendicular à interface estão apresentados na FIGURA 6.5. Para uma descrição mais precisa, o ácido esteárico foi dividido em duas regiões, a cabeça que representa o grupo polar ($\text{O}=\text{C}-\text{OH}$) e a cauda que é constituída pelo grupo heptadecil ($(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3$) da molécula. Com esse resultado identificam-se as posições onde cada componente do sistema está localizado no eixo z da caixa de simulação. Verifica-se nesse resultado que os átomos da cabeça do ácido esteárico apresentam contato com a fase aquosa, indicando a interpenetração entre as duas fases do sistema. Também se observa que apenas uma pequena região da cauda apresenta contato com a fase aquosa. Os valores das densidades em massa, das regiões de maior densidade, para cada um dos componentes estão apresentados na TABELA 6.1, e mostram que a fase orgânica apresenta valores semelhantes aos observados para o ácido esteárico puro, $940 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (LIDE, 2002b).

TABELA 6.1 – Densidade em massa dos componentes do filme simulado.

Molécula	Densidade ($\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
Água	990
Cabeça (ácido esteárico)	1080
Cauda (ácido esteárico)	970

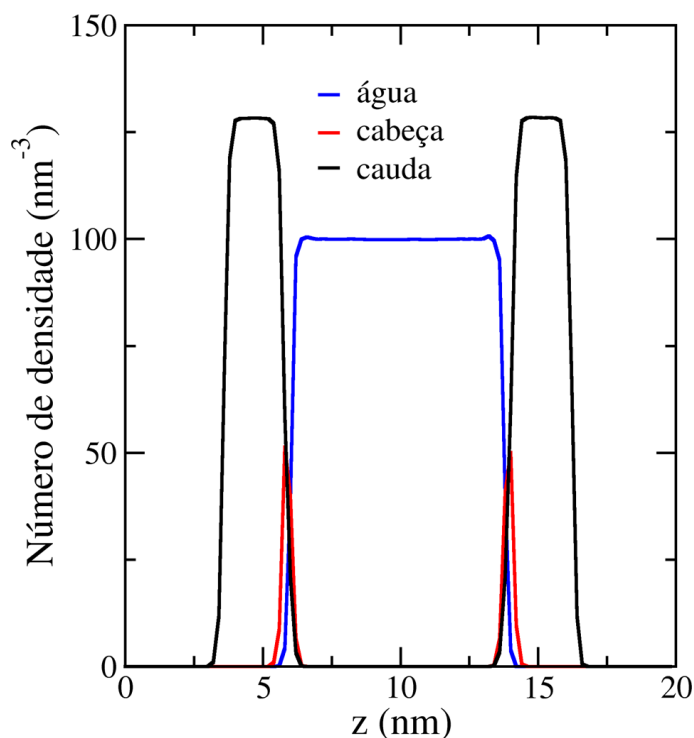


FIGURA 6.5 – Perfil do número de densidade da água, da cabeça e da cauda do ácido esteárico. A linha azul representa o perfil da água, a vermelha da cabeça e a preta da cauda.

6.1.3- Funções de distribuição radial de pares

Para estudar a hidratação do ácido esteárico na monocamada formada, foram calculadas as funções de distribuição radial de pares entre os átomos da cabeça do ácido esteárico ($\text{O}=\text{C}-\text{OH}$) e os átomos da água. Essa análise também foi realizada para as correlações entre os átomos de carbono da cauda do ácido esteárico e os oxigênios da água. Com esse procedimento foi possível caracterizar a vizinhança de cada átomo estudado com relação aos átomos da água. A caracterização consiste em definir o número de coordenação, que informa o número de moléculas de água que estão em torno de cada átomo e os raios de hidratação, definido como as posições dos mínimos locais que definem os picos das funções de distribuição radial de pares.

6.1.3.1- Hidratação da cabeça

As funções de distribuição radial entre os átomos da água em

torno do oxigênio hidroxílico do ácido esteárico estão apresentadas na FIGURA 6.6. A função de distribuição entre o oxigênio da água (O_W) em torno do oxigênio hidroxílico do ácido esteárico (O_{OH}) apresentam três picos onde apenas o primeiro é bem definido, que apresentam máximos na função de distribuição radial distantes do oxigênio hidroxílico em 0,26 nm, 0,47 nm e 0,70 nm. Nota-se que a correlação entre os oxigênios hidroxílicos e o oxigênio da água são relativamente maiores na primeira camada de coordenação em comparação com os outros picos, provavelmente devido às ligações de hidrogênio existentes entre o oxigênio hidroxílico e a água da primeira camada de coordenação. Os vários picos na função de distribuição radial indicam que as moléculas de água estão estruturadas na região da interface do modelo.

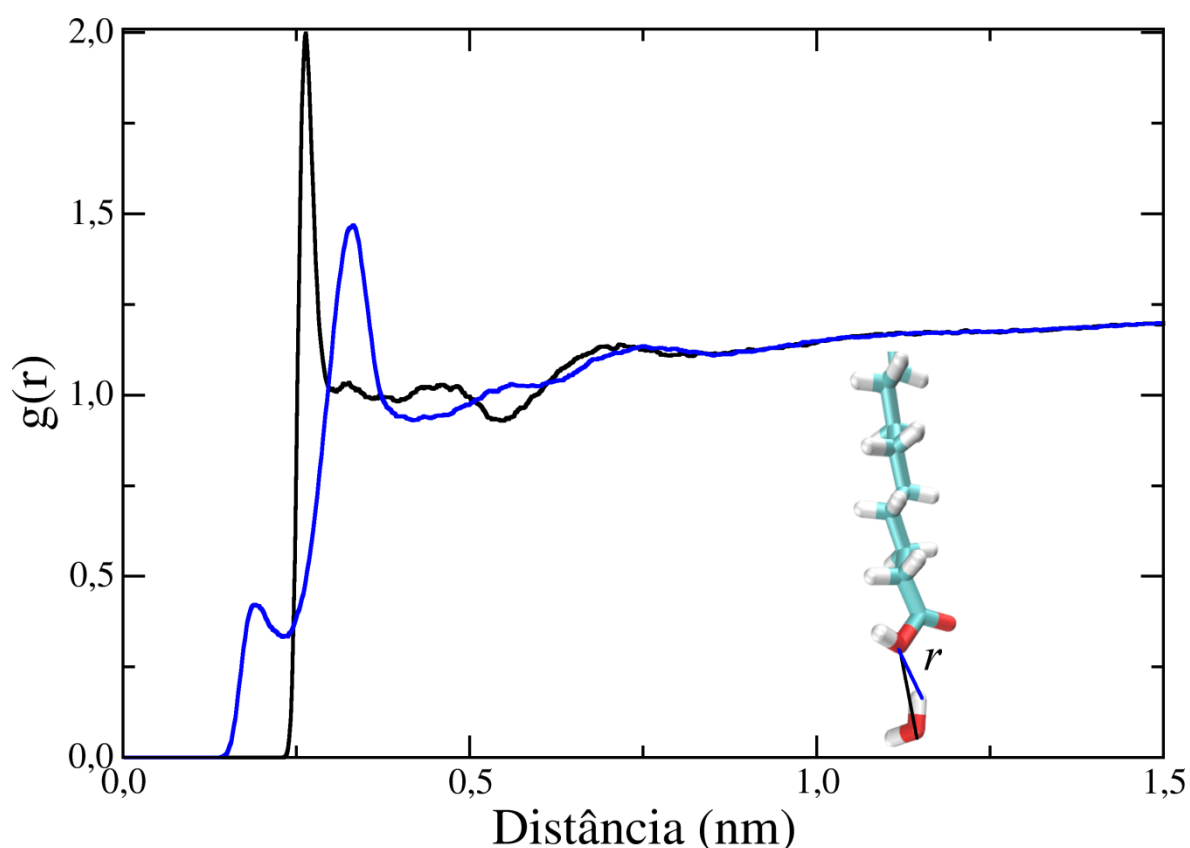


FIGURA 6.6 – Distribuição radial de pares entre os átomos de oxigênio hidroxílico do ácido esteárico e os átomos da molécula de água. Em preto para o par oxigênio hidroxílico do ácido esteárico e oxigênio da água e em azul para o par oxigênio hidroxílico do ácido esteárico e hidrogênio da água.

A função de distribuição radial dos átomos de hidrogênio da água (H_W) em torno dos átomos de oxigênio hidroxílico do ácido esteárico também apresenta pelo menos três picos bem definidos, corroborando que a água na região da interface apresentam algum ordenamento, distantes até 0,7 nm do átomo de oxigênio hidroxílico do ácido esteárico. Nota-se nesta função que os átomos de hidrogênio da água da segunda camada de coordenação estão mais correlacionados com os átomos de oxigênio hidroxílico que os da primeira camada de coordenação, indicando que a interação na segunda camada de coordenação é mais provável que a da primeira camada de coordenação. A primeira camada de coordenação pode ser interpretada como as correlações com as moléculas de água que estão interagindo com o oxigênio hidroxílico por meio de ligação de hidrogênio. A segunda camada de coordenação dos átomos de hidrogênio da água em torno do oxigênio hidroxílico indica que as moléculas estruturadas na interface do filme de ácido esteárico não são devido às interações do tipo ligações de hidrogênio, uma vez que esses átomos encontram-se distantes entre si 0,33 nm. Em uma típica ligação de hidrogênio a distância média entre o hidrogênio e o oxigênio receptor é de aproximadamente 0,20 nm (LUZAR e CHANDLER, 1993), sugerindo que a interação do tipo ligação de hidrogênio entre esses dois átomos seja improvável.

As funções de distribuição radial dos átomos da água em torno do oxigênio carbonílico (O_{CO}) estão apresentadas na FIGURA 6.7. A função de distribuição radial dos átomos de oxigênio da água em torno do átomo de oxigênio carbonílico apresentam dois picos bem definidos, cujos valores de máximo estão em 0,29 nm e 0,35 nm distantes do oxigênio carbonílico. Verifica-se também que as moléculas de água correlacionam-se com maior frequência na segunda camada de coordenação, uma vez que essa camada apresenta maior intensidade de pico que a primeira camada de coordenação para essa correlação. Nota-se também que os picos apresentam intensidades

menores que a função de distribuição radial para longas distâncias, configurando uma interação pouco favorável entre os oxigênios da água e o oxigênio carbonílico.

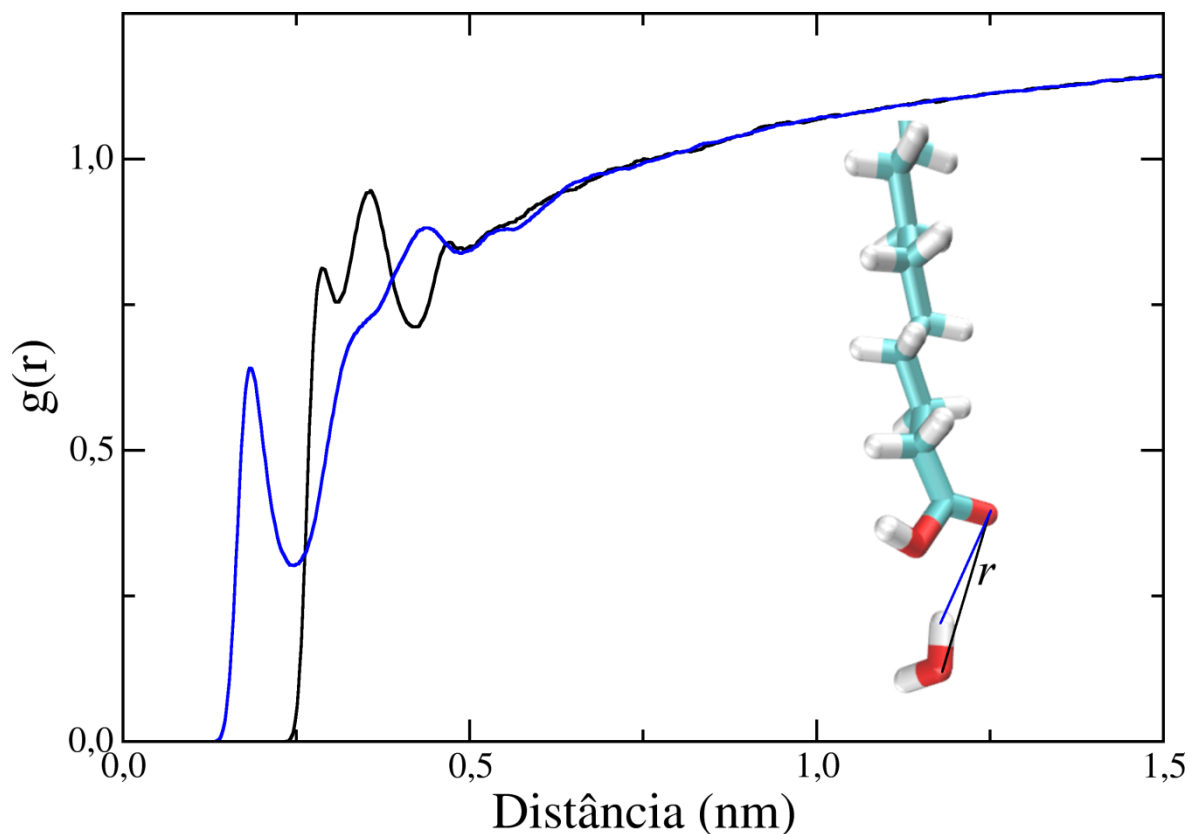


FIGURA 6.7 – Distribuição radial de pares entre os átomos de oxigênio carbonílico do ácido esteárico e os átomos da molécula de água. Em preto para o par oxigênio carbonílico e oxigênio da água e em azul para o par oxigênio carbonílico e hidrogênio da água.

A função de distribuição radial entre o oxigênio carbonílico e o hidrogênio da água apresentam resultados qualitativos semelhantes aos discutidos para a função de distribuição radial dos hidrogênios da água em torno do oxigênio hidroxílico, nessa função são observados dois picos bem definidos que correlacionam esses dois átomos em distâncias curtas do oxigênio carbonílico. Nota-se também que as interações entre esses átomos são pouco favoráveis por apresentar os picos das camadas de coordenação menores que os valores da função de distribuição radial para longas distâncias. Com essa função, também pode-se inferir que as ligações de hidrogênio entre

o oxigênio carbonílico e a água são mais favoráveis que essa interação entre o oxigênio hidroxílico e a água, devido a intensidade de pico da primeira camada de coordenação da função de distribuição radial entre o oxigênio carbonílico e hidrogênio da água ser relativamente maior do que a observada para a função de distribuição radial entre o oxigênio hidroxílico e hidrogênio da água.

A função de distribuição radial entre os átomos de hidrogênio hidroxílico do ácido esteárico (H_{OH}) e os átomos da molécula de água estão apresentadas na FIGURA 6.8. Nesse resultado observa-se o comportamento esperado para uma ligação de hidrogênio entre um hidrogênio do grupo carboxila e a água, verifica-se que a água se coordena em torno desse átomo direcionando o oxigênio para sua proximidade, afastando os hidrogênios e reduzindo a repulsão eletrostática entre as moléculas. Pode-se observar também que pelo menos duas camadas de solvatação são bem definidas em torno do átomo de hidrogênio do ácido esteárico. A primeira camada de solvatação apresenta um pico estreito com valor de máxima correlação distante do hidrogênio da hidroxila em 0,16 nm, enquanto o segundo máximo local é observado em torno de 0,37 nm. Diferentemente das outras funções de distribuição dos átomos de hidrogênio da água em torno dos átomos do ácido esteárico apresentadas, a função de distribuição entre os hidrogênios da água em torno dos átomos de hidrogênios hidroxílicos estão altamente correlacionados em relação às outras funções, nessa função as interações entre os hidrogênios hidroxílicos e os da água apresentam picos com intensidade superiores aos valores que a função tende para longas distâncias, indicando a alta probabilidade de ocorrência dessas interações.

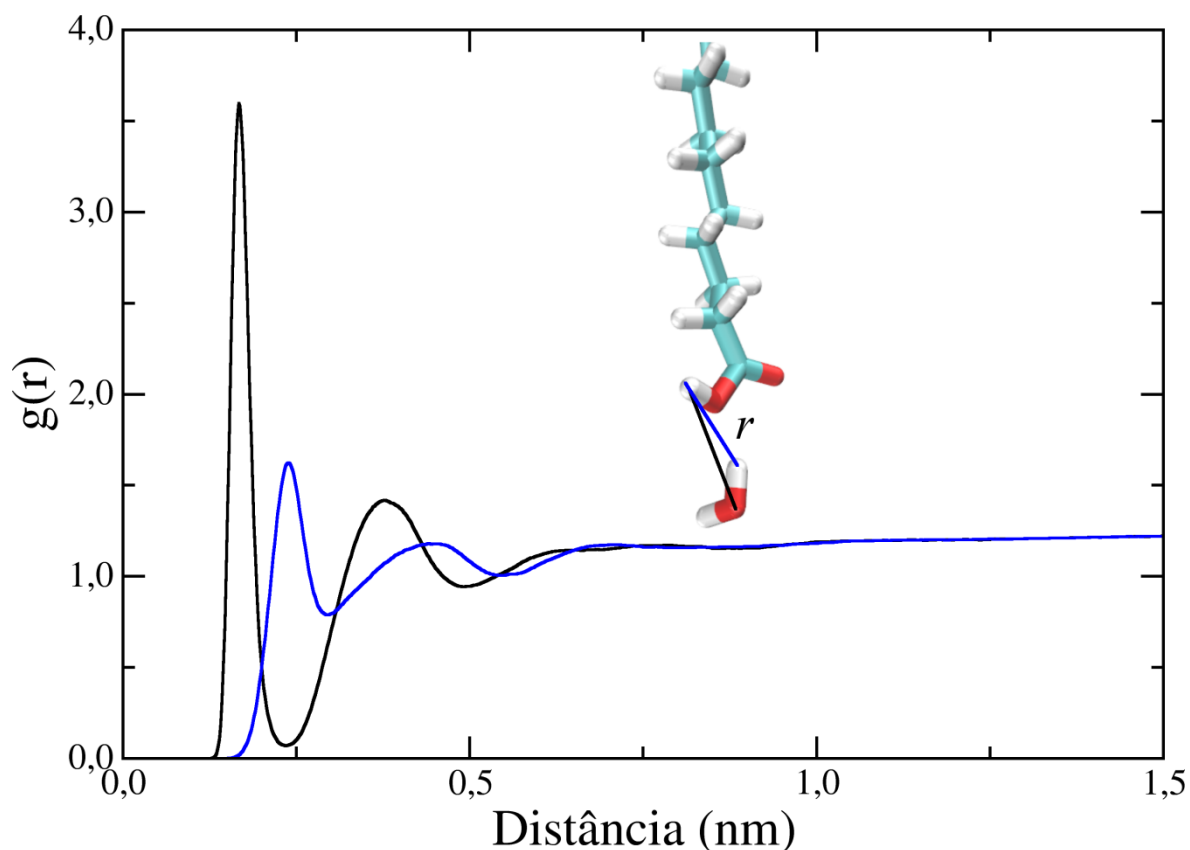


FIGURA 6.8 – Distribuição radial de pares entre os átomos de hidrogênio hidroxílico do ácido esteárico e os átomos da molécula de água. Em preto para o par hidrogênio hidroxílico do ácido esteárico e oxigênio da água e em azul para o par hidrogênio hidroxílico do ácido esteárico e hidrogênio da água.

Na FIGURA 6.9 é apresentada a função de distribuição radial dos átomo de oxigênio da água em torno do carbono da carboxila (C_{COOH}). O pico bem definido e com intensidade maior que o valor que a função tende para longas distâncias, indicam que água interage com o carbono da carboxila favoravelmente. A distância do ponto de máximo da função é relativamente maior do que as observadas para as primeiras camadas de coordenação das correlações existentes entre os oxigênios da água e do ácido esteárico.

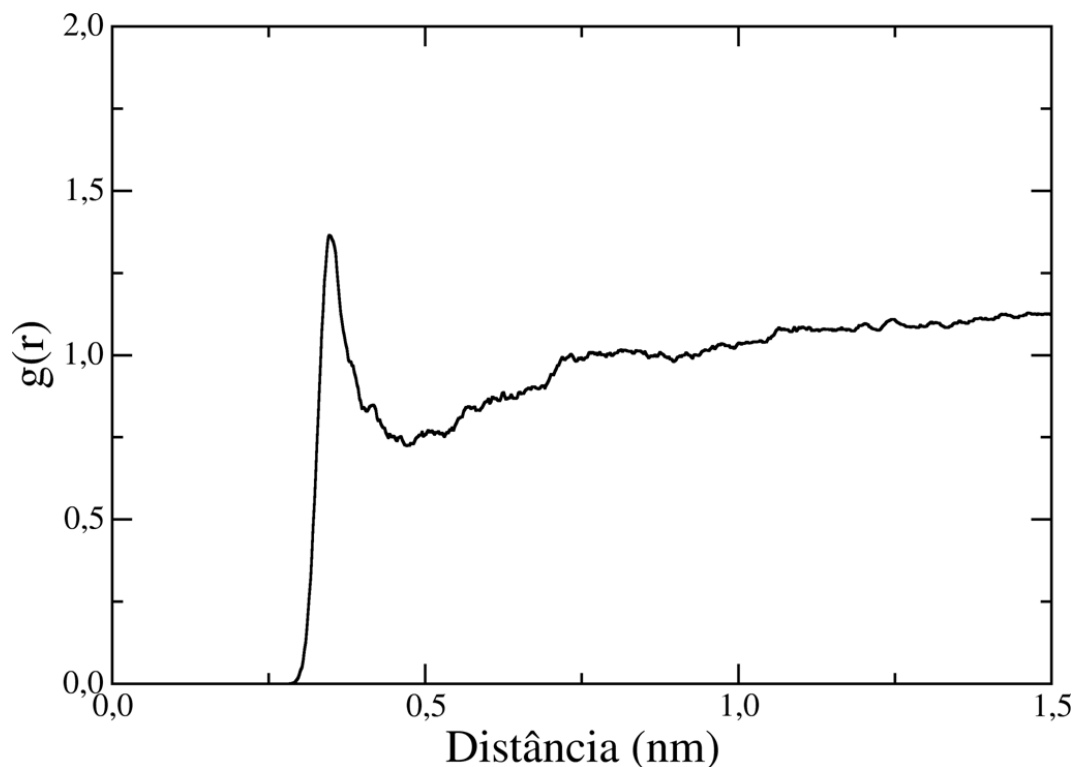


FIGURA 6.9 – Distribuição radial de pares entre os átomos de carbono da carboxila e o átomo de oxigênio da água.

O número de coordenação (NC) de água em cada camada de coordenação foi estimado calculando a integral das funções de distribuição radial dos oxigênios da água em torno dos átomos da carboxila ($\text{O}=\text{C}-\text{OH}$). Esse resultado foi apresentado como gráficos do número de coordenação em função da distância dos átomos, FIGURA 6.10. Cada camada de coordenação foi definida como a região existente entre dois mínimos locais consecutivos da função de distribuição radial, como discutido na SEÇÃO 5.2. Na TABELA 6.2 estão listados o números de coordenação da água nas duas primeiras camadas de coordenação, bem definidas, calculadas a partir das funções de distribuição radial dos átomos de oxigênio em torno dos átomos do grupo carboxila. Avaliando o número de coordenação de água para a primeira camada de coordenação para os átomos do grupo polar do ácido esteárico, verificou-se que o carbono da carboxila é o tipo atômico que possui maior número de moléculas de água coordenadas em sua primeira camada de

coordenação, isso se deve ao raio da camada de coordenação ser relativamente maior do que os observados para as demais funções de distribuição radial calculadas e também porque as moléculas de água apresentaram correlações favoráveis para essa interação. Essa análise também mostrou que na primeira camada de coordenação do oxigênio hidroxílico o número de coordenação da água é o dobro do oxigênio carbonílico.

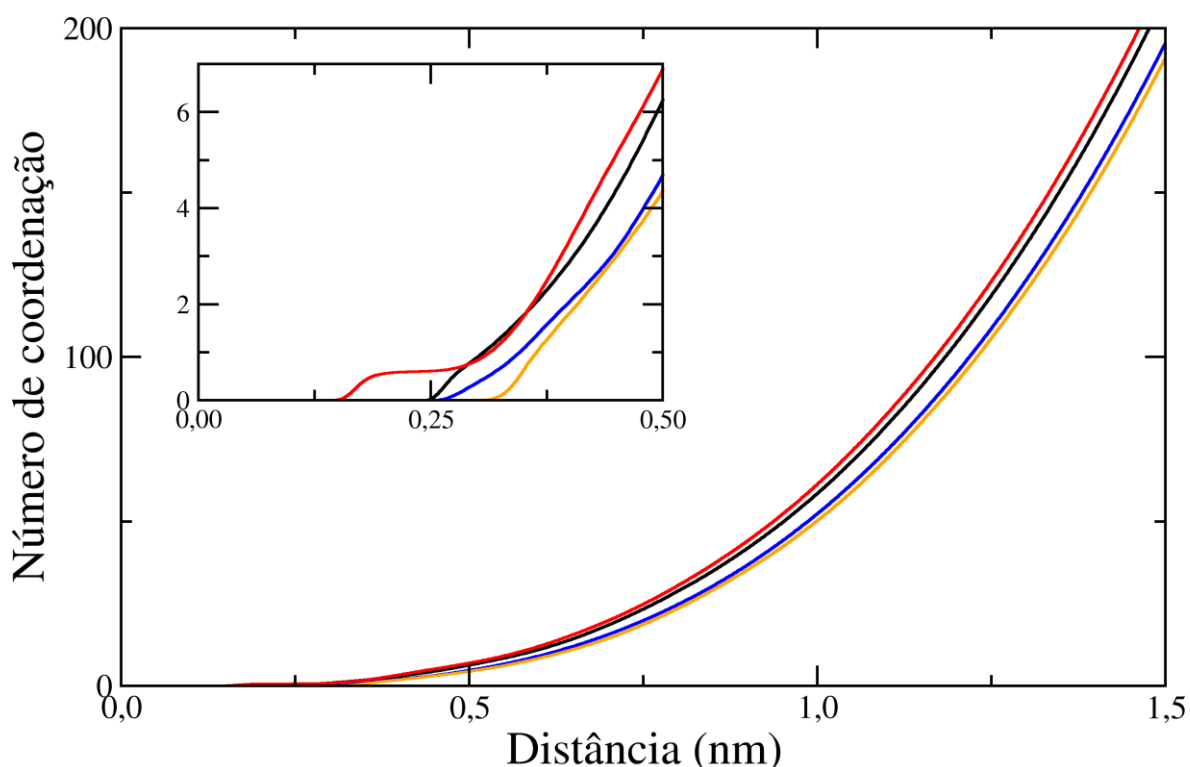


FIGURA 6.10 – Número de coordenação dos átomos de oxigênio da água em torno dos átomos de oxigênio da hidroxila (linha preta), em torno do oxigênio da carbonila (linha azul), do hidrogênio da hidroxila (linha vermelha) e do carbono da carboxila (linha amarela) da cabeça do ácido esteárico.

O número de coordenação da segunda camada de coordenação do oxigênio carbonílico e do hidrogênio hidroxílico foram calculados por apresentar o referido pico bem definido nas funções de distribuição radial. Esse resultado ilustra que o número de água coordenada na segunda camada de coordenação do hidrogênio é quase quatro vezes maior que na camada de coordenação equivalente do oxigênio carbonílico. Na TABELA 6.2 estão

listados os números de coordenação da água nas duas primeiras camadas de coordenação, bem definidas, calculadas a partir das funções de distribuição radial dos átomos de oxigênio em torno dos átomos do grupo carboxila.

TABELA 6.2 – Número de coordenação (NC) das moléculas água nas duas primeiras camadas de solvatação dos átomos da cabeça polar do ácido esteárico. r_1 e r_2 são respectivamente os raios da primeira e da segunda camada de coordenação.

Átomos da cabeça do ácido esteárico	r_1 (nm)	r_2 (nm)	NC da água da 1 ^a camada de coordenação	NC da água da 2 ^a camada de coordenação
O _{OH}	0,30	-	1,0	-
O _{CO}	0,31	0,41	0,5	1,6
H _{OH}	0,23	0,49	0,6	5,8
C _{COOH}	0,47	-	3,5	-

6.1.3.2- Hidratação da cauda

As funções de distribuição radial entre os carbonos da cauda e o oxigênio foram calculadas para estimar o comportamento entre a água na interface e os átomos da cauda. Esses resultados estão apresentados na FIGURA 6.11. Picos de correlação entre o oxigênio da água e os átomos de carbono são observados até o quarto carbono da cadeia alifática do ácido esteárico. Todas as camadas de coordenação das funções de distribuição radial calculadas apresentam baixa correlação, uma vez que apresentam intensidade de pico menores que a densidade de água no interior da fase aquosa do sistema. Duas características chamam atenção nesses resultados, os picos apresentam intensidades diferentes e os átomos de carbono mais afastados da carboxila apresentam picos em distâncias relativamente maiores que os carbonos próximos ao grupo polar. Esse comportamento é devido à orientação do ácido esteárico sobre a interface, em um filme na fase sólida os átomos da cauda tendem a se afastar da fase aquosa, o que levaria os átomos de carbono

do grupo hidrofóbico a interagir a longas distâncias com a água.

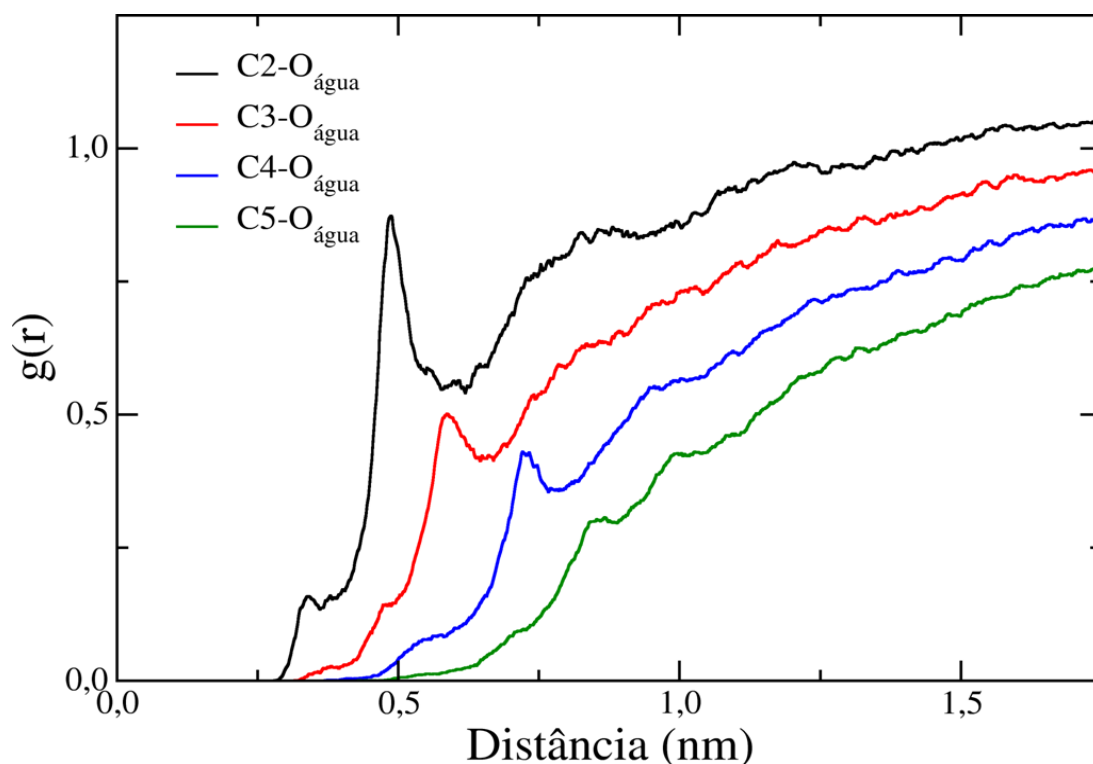


FIGURA 6.11 – Função de distribuição dos átomos de oxigênio em torno dos quatro átomos de carbono da cauda mais próxima da carboxila.

6.1.3.3- Correlação entre os átomos de oxigênio da cabeça do ácido esteárico

Funções de distribuição radial bidimensional foram empregadas para descrever as correlações entre os átomos de oxigênio do grupo carboxila do ácido esteárico, FIGURA 6.12. Essa análise foi empregada porque a carboxila do ácido esteárico está disposta em uma região quase planar na interface do sistema. Todas as funções de distribuição radial calculadas apresentam picos cuja correlação é maior que um, indicando que essas interações são favorecidas em relação ao comportamento médio dos átomos analisados na interface. O pico em 0,25 nm da função de distribuição radial bidimensional entre os oxigênios carbonílicos e hidroxílicos é devido à formação de ligação de hidrogênio entre essas duas espécies atômicas.

Observa-se que para as funções de distribuição radial bidimensional entre oxigênios do mesmo tipo os picos de correlação são observados em distâncias quase duas vezes maior quando comparados com a função de distribuição radial entre oxigênios carbonílicos e hidroxílicos, indicando que os átomos da cabeça se distribuem sobre a interface favorecendo a formação de ligação de hidrogênio entre os ácidos esteáricos da monocamada.

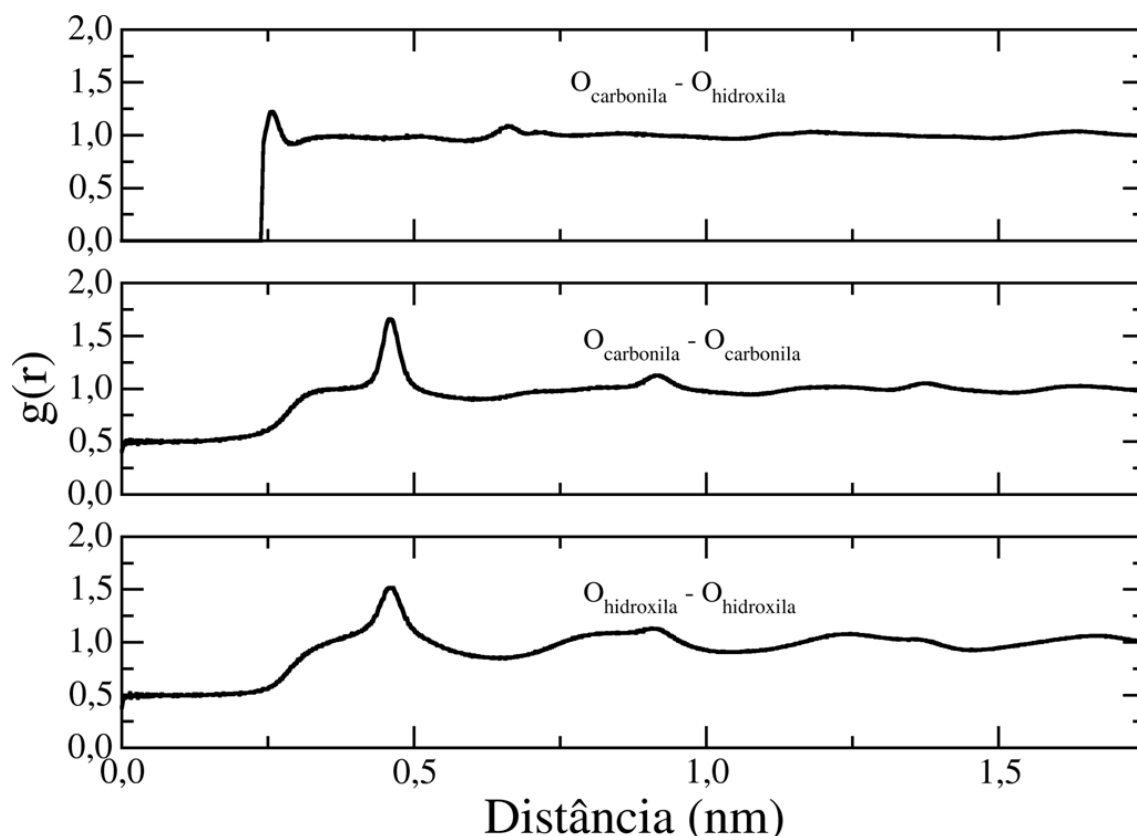


FIGURA 6.12 – Funções de distribuição intermolecular entre os átomos de oxigênio da cabeça do ácido esteárico.

6.1.4- Funções de autocorrelação temporal

As funções de autocorrelação entre os átomos de oxigênio do ácido esteárico e as águas da primeira camada de coordenação dos átomos foram calculadas para estimar o tempo de vida médio da ligação de hidrogênio entre a água e os oxigênios hidroxílicos e carbonílicos. Esses resultados foram comparados com a função de autocorrelação das águas da

primeira camada de coordenação do oxigênio da água, fornecendo o comportamento da água no interior da fase aquosa do sistema. Todos os cálculos foram realizados sobre os 10 ns finais da trajetória. Julgou-se que esse tempo fosse suficiente para calcular essa propriedade, uma vez que as ligações de hidrogênio são estimadas em escalas de tempo da ordem de picossegundos (ELOLA e LADANYI, 2006; LUZAR e CHANDLER, 1996; VAN DER SPOEL et al., 2006). Todos os gráficos apresentam duração máxima de 5000 ps, porque não são consideradas significativas funções de autocorrelação maiores que a metade da extensão máxima do conjunto de dados (ALLEN e TILDESLEY, 1987b, ELOLA e LADANYI, 2006).

As funções de autocorrelação calculadas estão apresentadas na FIGURA 6.13. Ao comparar as funções de autocorrelação observa-se nitidamente que a função de autocorrelação que descreve as interações entre o oxigênio carbonílico e as moléculas de água na primeira camada de coordenação desse átomo apresenta uma taxa de decaimento relativamente menor que as outras funções de autocorrelação calculadas, indicando que a água vizinhas ao oxigênio carbonílico apresentam ligações de hidrogênio com tempo de vida relativamente maiores do que em torno da água no interior da fase aquosa do sistema e do oxigênio hidroxílico. Esse comportamento indica que as moléculas de água em torno do oxigênio carbonílico permanecem orientadas por tempos relativamente maiores do que em ligações de hidrogênio entre moléculas de água. Observa-se também que o comportamento entre as moléculas de água em torno dos oxigênios hidroxílico apresentam comportamentos similares no que se refere à taxa de decaimento.

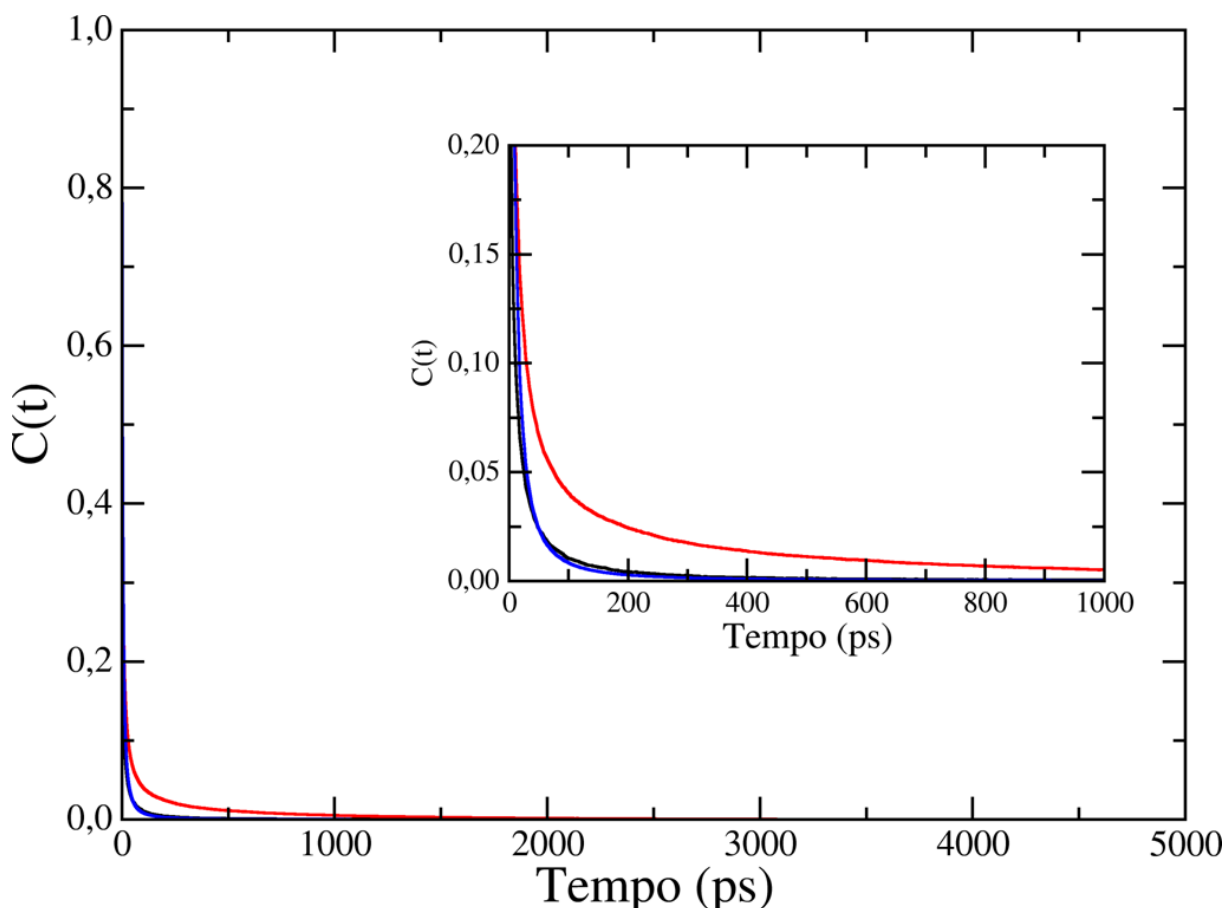


FIGURA 6.13 – Função de autocorrelação entre o (linha preta) oxigênio hidroxílico do ácido esteárico e a primeira camada de coordenação da água; (linha vermelha) oxigênio carbonílico e a primeira camada de coordenação da água e (linha azul) oxigênio da água e a primeira camada de coordenação da água.

A integração das funções de autocorrelação das ligações de hidrogênios fornecem o tempo de vida médio, τ_{IH} , dessas interações (ELOLA e LADANYI, 2006). A partir dessa definição o tempo de vida médio das ligações de hidrogênio para cada função de autocorrelação foi calculado. Esses resultados estão listados na TABELA 6.3. A avaliação comparativa dessa propriedade indica que as moléculas de água residem na primeira camada de coordenação do oxigênio da carbonila por um tempo médio três vezes maior do que o calculado para o oxigênio da hidroxila. Esses resultados confirmam que a estrutura dinâmica das ligações de hidrogênio entre a água e o oxigênio da hidroxila da carboxila são similares as calculadas entre as moléculas de água no interior da subfase.

TABELA 6.3 – Tempos de vida médio das moléculas de água em torno dos átomo de oxigênio das moléculas de ácido esteárico e água. A distância r define a primeira camada de solvatação.

Átomo	r (nm)	τ_{IH} (ps)
O (OH)	0,30	7,3
O (C=O)	0,31	25,7
O (HOH)	0,32	8,8

6.1.4.1- Funções de autocorrelação entre os oxigênios da carbonila e da hidroxila do grupo polar

A dinâmica das ligações de hidrogênio entre os grupos ácidos da molécula do ácido esteárico foram avaliadas, aplicando a metodologia para determinar as funções de autocorrelação e o tempo de vida médio, de maneira análoga ao apresentado anteriormente. Essa análise foi realizada sobre os 80 ns finais da trajetória simulada.

A função de autocorrelação entre os oxigênios da carbonila e da hidroxila do ácido esteárico intermolecular, FIGURA 6.14, indica que entre esses oxigênios podem formar ligações de hidrogênio que duram por volta de 20500 ps, nesse tempo a função de autocorrelação se anula. Embora exista ligações de hidrogênios com tempo de vida grande, essa função também mostra um rápido decrescimento dessa interação nos instantes iniciais, que pode ser observado com maior clareza no gráfico ampliado na região da origem, em destaque na FIGURA 6.14. Esse resultado afeta diretamente o tempo de vida médio das ligações de hidrogênio envolvidas entre a carbonila e a hidroxila. A integração da função, fornece que o tempo de vida média dessas interações é de 61,3 ps. Com esse resultado pode-se inferir que embora o filme simulado esteja altamente empacotado os átomos da cabeça estão, em média, em constante movimento, seja ele vibracional ou libracional, quebrando as ligações de hidrogênio existentes entre os átomos do grupo

polar.

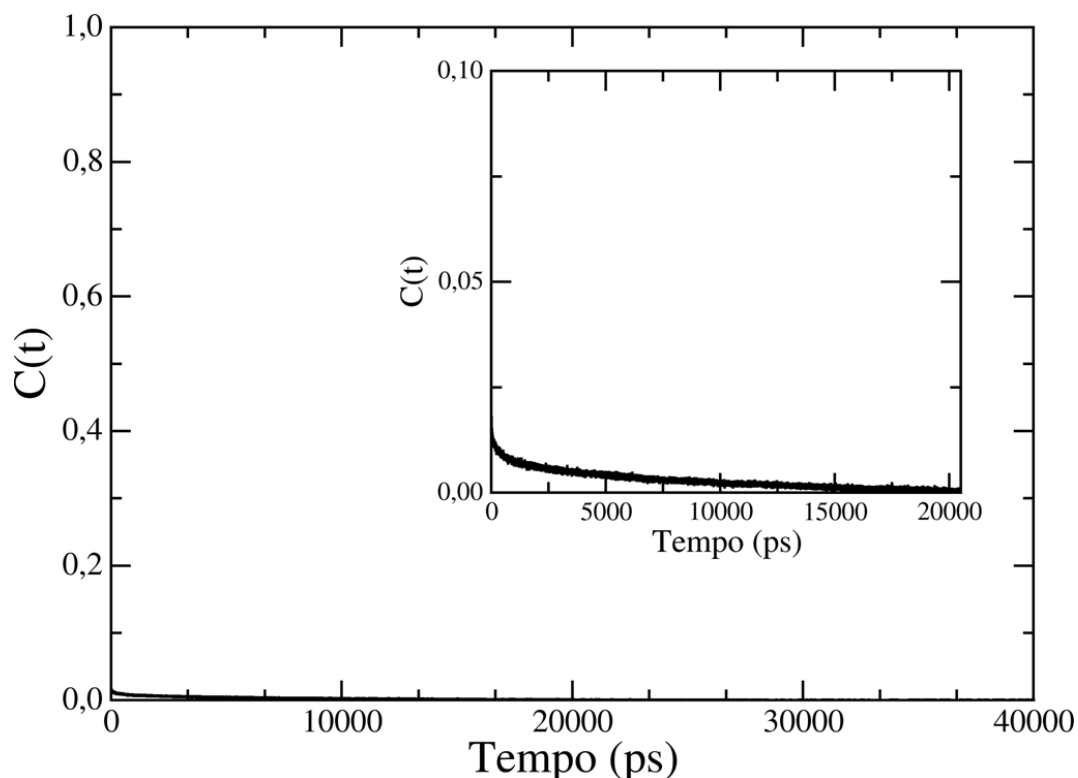


FIGURA 6.14 – Função de autocorrelação entre os oxigênios da carbonila da primeira camada de coordenação do oxigênio da hidroxila intermolecular do grupo polar do ácido esteárico.

6.1.5- Potencial eletrostático

O potencial eletrostático de superfície, ΔV , em monocamadas não ionizadas originam-se a partir do momento de dipolo efetivo das moléculas, e conseqüentemente, são sensíveis à distribuição das moléculas na interface do sistema (TAYLOR e BAYES, 1999). Os principais modelos experimentais assumem que o potencial elétrico de uma monocamada pode ser interpretado como capacitores carregados de duas (VOGEL e MÖBIUS, 1988b) ou três camadas (DEMCHAK e FORT JR, 1974; OLIVEIRA JR et al., 1992) sendo necessário várias aproximações. Os detalhes dos modelos foram apresentados na SEÇÃO 1.3.

A visualização da estrutura final do sistema modelo, mostra que as moléculas orgânicas apresentam ordenamento preferencial em relação à direção normal da interface molecular, FIGURA 5.15. O momento de dipolo efetivo da fase orgânica é decorrente da monocamada de ácido esteárico e está orientado no sentido interface-vácuo do sistema estudado, FIGURA 6.15 (a). Também é observado uma pequena inclinação do ácido esteárico em relação ao eixo z da caixa de simulação, indicando que apenas uma fração do momento de dipolo do ácido esteárico contribui para o potencial eletrostático de superfície. A FIGURA 6.15 (b), ilustra a distribuição homogênea das moléculas orgânicas sobre a interface do modelo, o que permite aproximar a interface do sistema a uma superfície equipotencial.

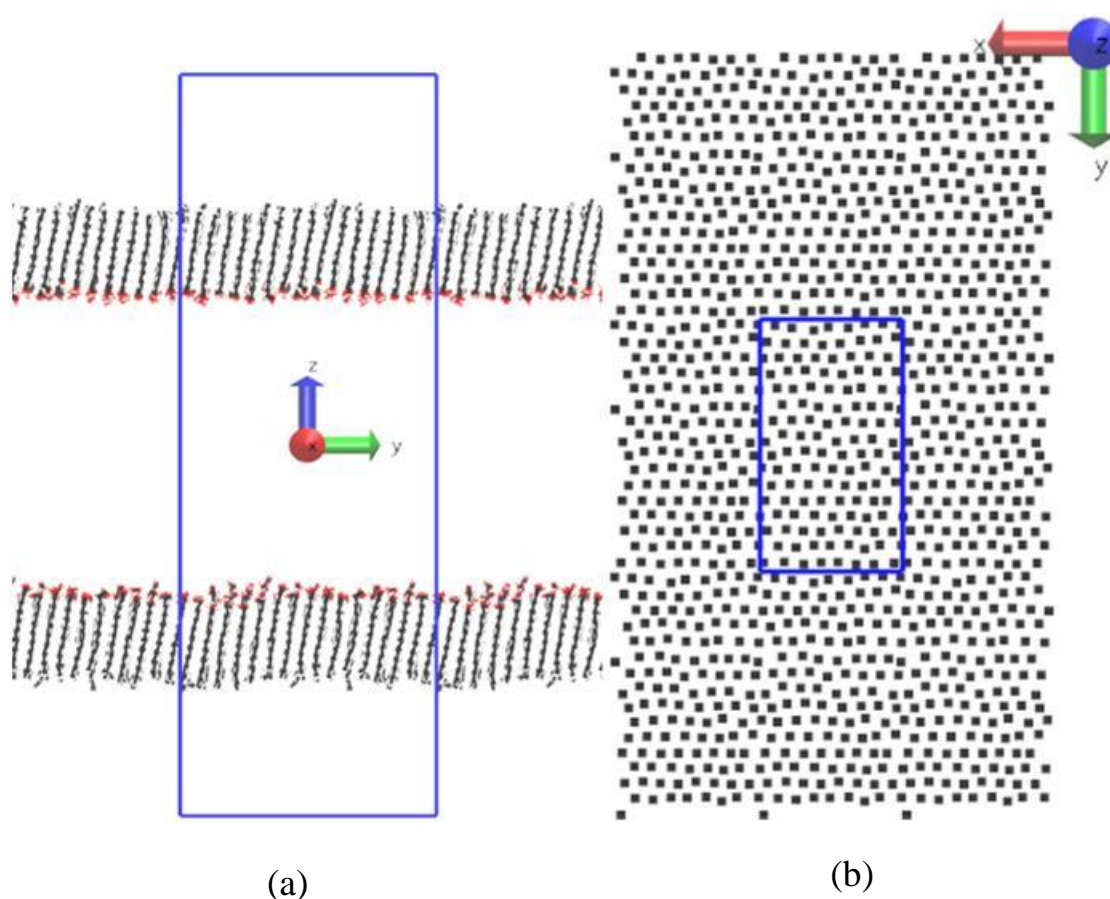


FIGURA 6.15 – Orientação e distribuição das moléculas de ácido esteárico sobre a subfase aquosa. (a) Orientação das moléculas de ácido esteárico onde o comprimento da molécula indica a direção do dipolo elétrico sobre a interface; (b) distribuição do ácido esteárico sobre a subfase, que indica a densidade de dipolo sobre a interface, vista superior do plano xy.

A representação esquemática apresentada na FIGURA 6.16, indica que na interface do modelos as moléculas de água apresentam orientação preferencial, caso contrário apresentariam momento de dipolo efetivo nulo como observado no centro da caixa de simulação, região no interior da fase aquosa, onde se espera que o meio seja isotrópico. Nota-se que o momento de dipolo efetivo da água na interface orienta-se no sentido contrário ao momento de dipolo do ácido esteárico, devido ao comportamento dielétrico da água.

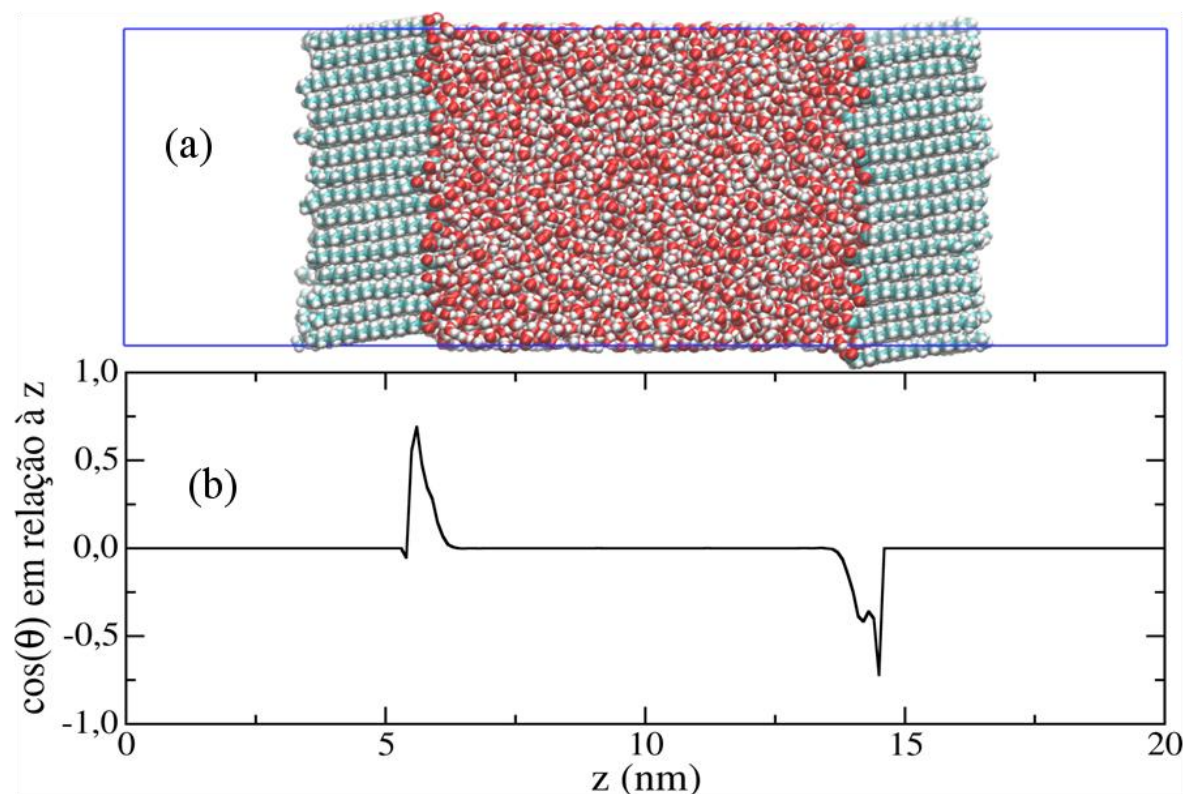


FIGURA 6.16 – Representação esquemática do $\cos(\theta)$ do momento de dipolo das águas em relação à direção z da caixa de simulação. (a) plano xz da caixa de simulação do modelo de monocamada não ionizado, (b) $\cos(\theta)$ em relação à direção z ao longo da caixa de simulação.

A projeção do momento de dipolo total das moléculas de água sobre o eixo z da caixa de simulação ao longo da trajetória, indicam que os dipolos da água apresentam maior probabilidade de se orientar à 45° do eixo de referência, FIGURA 6.17. Provavelmente as moléculas ordenadas nesta

direção estejam na região da interface, uma vez que o resultado apresentado na FIGURA 6.16, mostra que as moléculas água na região central do modelo estudado apresentam distribuição isotrópica, ou seja as moléculas não apresentam orientação preferencial. Em análise semelhante, feita para o ácido esteárico, observa-se que o ângulo formado entre o dipolo do ácido esteárico e o eixo z é de 69° . Ambos resultados estão apresentados na FIGURA 6.17.

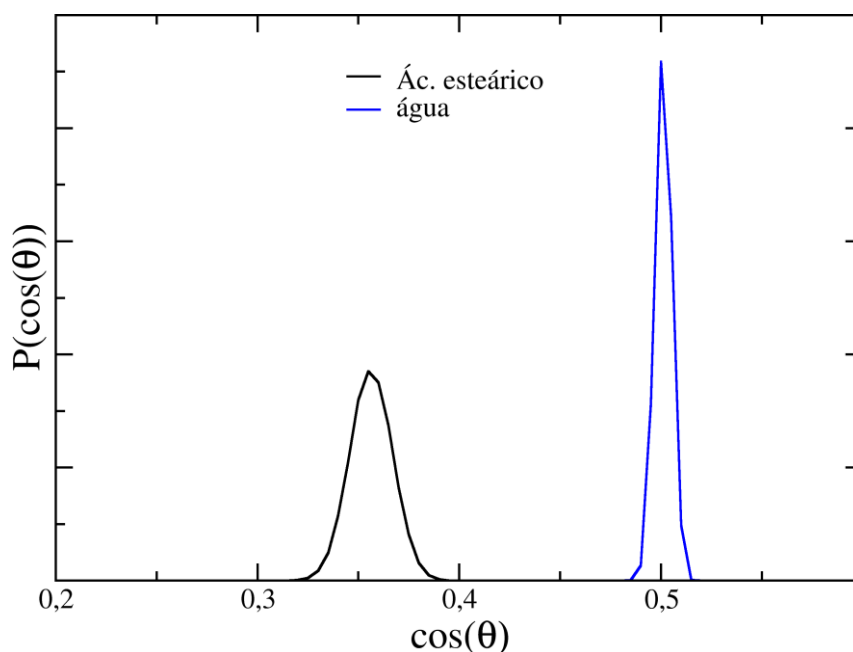


FIGURA 6.17 – Distribuição do cosseno do ângulo entre o momento de dipolo e a direção z da caixa de simulação. Distribuição em azul para água e preto para o ácido esteárico.

Ao analisar as densidades de cargas ao longo da direção z da caixa de simulação, FIGURA 6.18, observam-se picos positivos e negativos na fase orgânica e na região onde as fases orgânicas e aquosa coexistem. Comparando a densidade de cargas total do sistema com as contribuições da água e do ácido esteárico independentemente, pode-se concluir que o pico negativo de densidade de carga total na região de coexistência entre as fases são provavelmente originados do excesso de oxigênio da água. O pico positivo dessa mesma região, pode ser devido a presença dos carbonos da carboxila. Uma constatação interessante é que o excesso de hidrogênio das

moléculas de água geram uma densidade de carga positiva que torna quase nula a densidade de carga dos oxigênios da carboxila. A densidade de cargas das moléculas de água também indicam que na interface, haja um excesso de moléculas de água com os átomos de hidrogênio direcionados para a interface, sugerindo uma orientação preferencial para a molécula de água. Os picos positivos e negativos observados na região referente à fase orgânica, são respectivamente as contribuições do hidrogênio e do carbono da metila do grupo hidrofóbico do ácido esteárico.

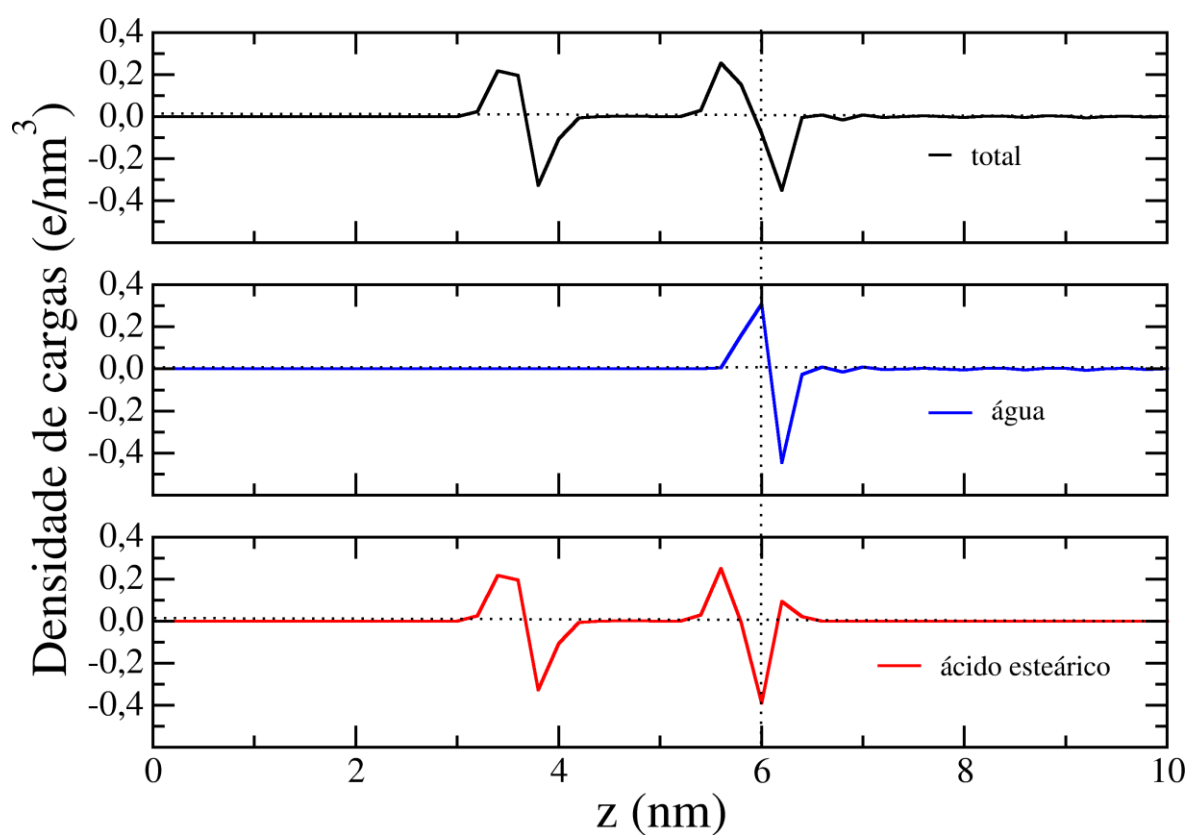


FIGURA 6.18 – Densidade de cargas através do filme, visualização da metade da caixa de simulação. Densidade de cargas total (linha preta); densidade de cargas da água (linha azul), densidade de cargas do ácido esteárico (linha vermelha) e a região onde a água reduz a carga parcial do ácido esteárico (linha vertical tracejada).

O perfil do potencial eletrostático derivado da densidade de cargas ao longo da direção z da caixa de simulação, FIGURA 6.19, indica que um potencial menos negativo na interface vácuo/filme e apresenta valor

mínimo na região da interface filme/água. Ao analisar o potencial eletrostático da água e do ácido esteárico observa-se que a fase orgânica é a que mais contribui para o potencial eletrostático do sistema. Para maior detalhamento, as contribuições do potencial eletrostático do ácido esteárico foi dividida em potencial eletrostático da cabeça e da cauda, observa-se que a cauda apresenta a maior contribuição para essa propriedade, seguida da água e por fim os átomos da cabeça. Baseado nesse resultado e no perfil de densidades de cargas do ácido esteárico, FIGURA 6.18, pode-se inferir que o potencial eletrostático depende principalmente da carga do CH_3 e da distância da interface, uma vez que os grupos CH_2 não apresentaram contribuições para a densidade de carga do sistema. Entretanto deve-se frisar que as contribuições da água e cabeça embora menores não são desprezíveis.

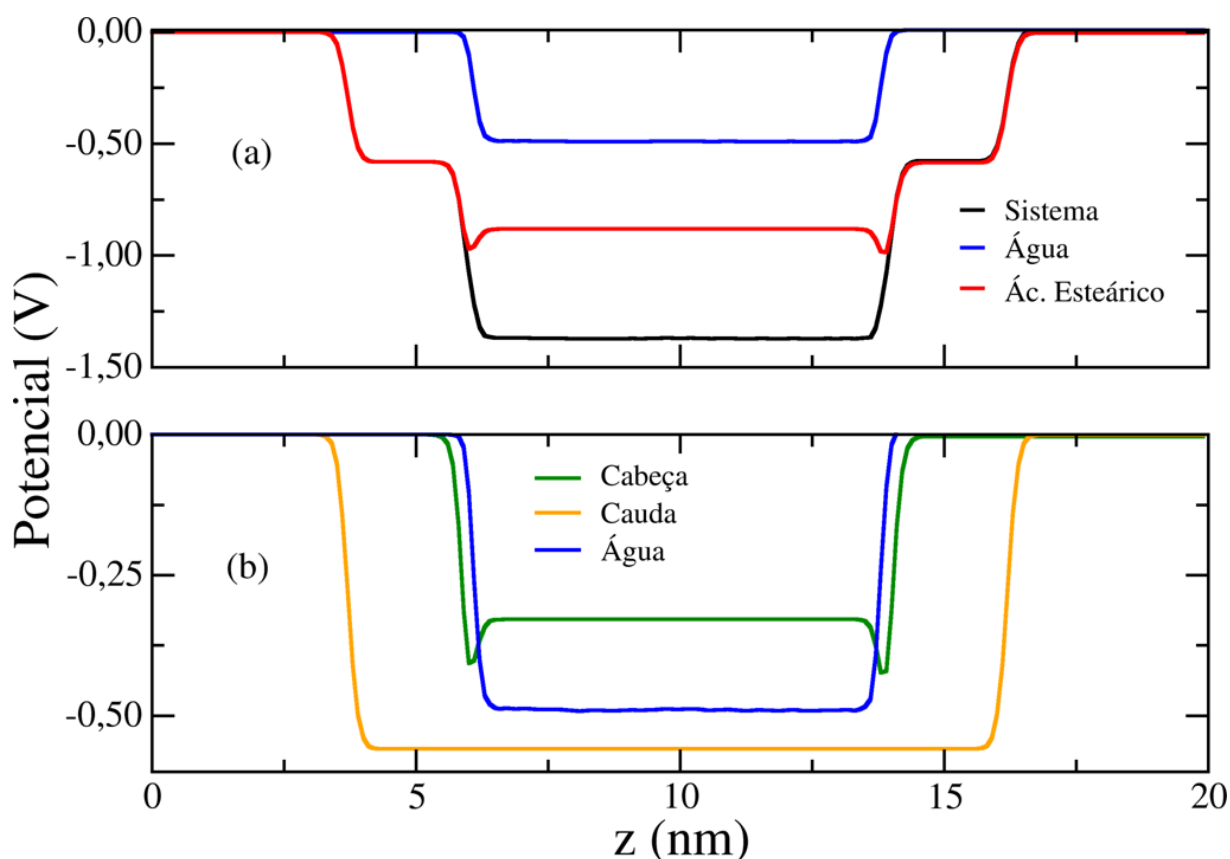


FIGURA 6.19 – Potencial elétrico ao longo da direção perpendicular à interface. (a) Perfil do potencial elétrico do filme (linha preta); da fase aquosa (linha azul) e do ácido esteárico (linha vermelha); (b) Contribuição do potencial elétrico da água (linha azul), da cauda (linha amarela) e da cabeça (linha verde)

6.1.6- Autocorrelação do momento de dipolo elétrico

A função de autocorrelação do momento de dipolo da água do sistema investigado foi comparada com a função de autocorrelação de uma caixa contendo 33.222 moléculas de água SPC, FIGURA 6.20. Essa comparação teve como principal interesse estimar a reorientação das moléculas de água induzidas pela interface e compará-las com as reorientações das águas do interior de um sistema aquoso. Para essa propriedade foram analisados os 5000 ps finais das trajetórias da caixa com água e do filme modelo de ácido esteárico. Observa-se que as curvas apresentam rápido decaimento nos tempos iniciais para ambas funções de autocorrelação do momento de dipolo da água. Também é observado no gráfico em destaque na FIGURA 6.20, o tempo no qual as duas funções de autocorrelação se diferenciam, indicando que no modelo de filme de Langmuir de ácido esteárico existem moléculas de água com tempo de reorientação semelhantes as do interior de um sistema monofásico de água.

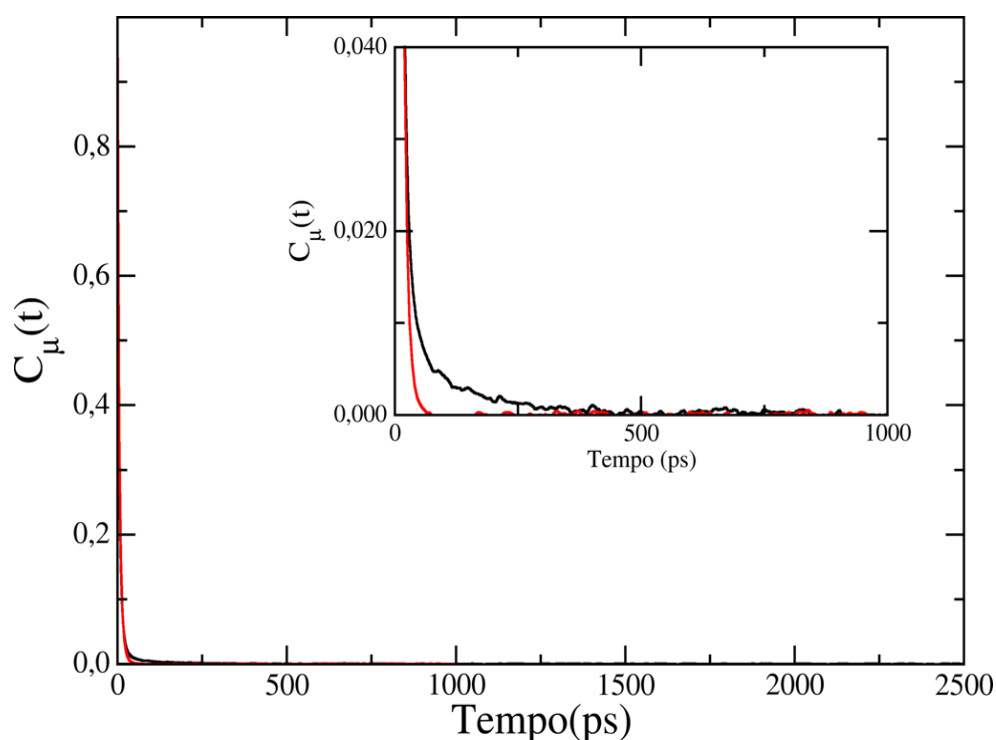


FIGURA 6.20 – Função de autocorrelação do momento de dipolo das moléculas de água. (linha preta) análise das moléculas de água da monocamada; (linha vermelha) análise das moléculas de água de uma caixa de água com 33222 moléculas de água SPC.

A função de autocorrelação do momento de dipolo foi calculada também para o ácido esteárico, FIGURA 6.21. A análise dessa propriedade foi avaliada sobre 80 ns finais da trajetória do sistema. Fica claro nesse resultado que a reorientação do momento de dipolo do ácido esteárico é relativamente lenta em comparação com o tempo de reorientação das moléculas de água apresentadas na FIGURA 6.20, indicando que as moléculas de ácido esteárico reorientam-se em tempos bem maiores que os observados para as moléculas de água do sistema.

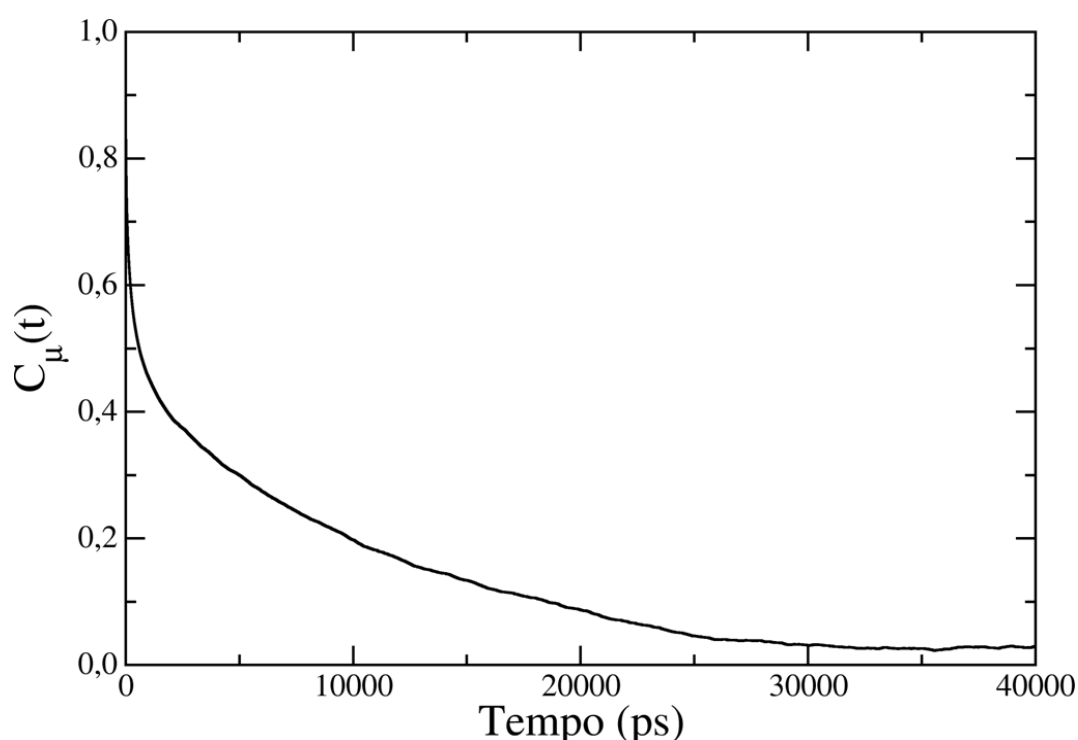


FIGURA 6.21 – Função de autocorrelação do momento de dipolo do ácido esteárico do sistema.

O tempo de reorientação médio foi calculado integrando as funções de autocorrelação do momento de dipolo calculadas nesta seção, esses valores estão reportados na TABELA 6.4. Com esse resultado fica claro que as moléculas de água na presença de monocamadas são eletricamente induzidas e como consequência permanecem orientadas em uma direção por mais tempo que as moléculas de água no interior da fase aquosa, aumentando o tempo reorientação médio das moléculas de água cerca de 10 %. O tempo

de reorientação médio do ácido esteárico mostra-se pelo menos três ordens de grandeza maior que observado para água.

TABELA 6.4 – Tempo de reorientação médio das moléculas de água e do ácido esteárico da monocamada e da água sem a presença do ácido esteárico.

Molécula	τ_{μ} (ps)
Água confinada do sistema	6,4
Água	5,9
Ácido esteárico do filme	3886

6.1.7- Conclusões

Com as análises da simulação do filme de Langmuir modelo estudado, foi possível fornecer caracterizações moleculares acerca das interações na região de interface entre as fases orgânica e aquosa. As análises de distribuição radial mostraram que as moléculas de água direcionam os hidrogênios em direção a interface para formar ligações de hidrogênio com os oxigênios do grupo polar. Esse comportamento é confirmado ao analisar a densidade de carga da água ao longo da direção perpendicular à interface, onde se observa um pico positivo de carga na vizinhança do grupo polar do ácido esteárico.

O potencial eletrostático do sistema tem sua principal contribuição da cadeia alifática do ácido esteárico, seguida do potencial eletrostático da água. Verificou-se que a densidade de cargas do oxigênios do grupo polar do ácido esteárico é parcialmente neutralizada pelos hidrogênios da água, o que explicaria a menor contribuição desse grupo para o potencial eletrostático do sistema.

A análises dinâmicas do sistema mostraram que as moléculas de água permanecem orientadas em uma mesma direção em tempos

relativamente maiores aos observados para água do interior da fase aquosa. As análises das funções de autocorrelação das ligações de hidrogênio da água da primeira camada em torno dos átomos de oxigênio do ácido esteárico indicaram que o comportamento das interações entre a água e o oxigênio carbonílico do ácido esteárico apresentam tempo de correlação maiores que os observados para as análises correspondentes entre as moléculas de água no sistema, e também entre as moléculas de água da primeira camada de coordenação do oxigênio da hidroxila do ácido esteárico, indicando que o aumento no tempo de reorientação pode ser atribuído principalmente às interações entre a água e o oxigênio carbonílico do ácido esteárico.

6.2- O efeito da ionização parcial da fase orgânica sobre a fase aquosa

As propriedades estruturais, elétricas e dinâmicas de filmes de ácido esteárico parcialmente ionizados serão comparadas com as propriedades do filme de ácido esteárico não ionizado, apresentados na SEÇÃO 6.1. A FIGURA 6.22 é a estrutura tipicamente observada para os modelos de filme de ácido esteárico parcialmente ionizados. Nela se observa que os contraíons na fase aquosa distribuem-se preferencialmente na interface do sistema. A área por molécula dos sistemas parcialmente ionizados foi em média $(18,5 \pm 2) \text{ \AA}^2$, esse comportamento é similar ao observado para o sistema não ionizado cuja área por molécula é $18,6 \text{ \AA}^2$. Todas as monocamadas ionizadas apresentaram pressão de superfície médias de $(27 \pm 2) \text{ mN}\cdot\text{m}^2$, indicando que a ionização parcial não altera essa propriedade em relação ao filme não ionizado cujo valor médio calculado foi $(28 \pm 2) \text{ mN}\cdot\text{m}^2$.

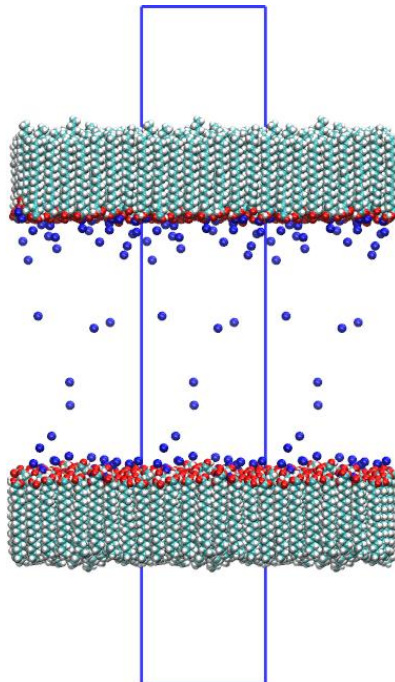


FIGURA 6.22 – Estrutura final do filme com 35 % do ácido esteárico ionizado. As moléculas de água foram omitidas para a visualização dos íons; (esferas azuis) íons Na^+ , (esferas vermelhas) átomos de oxigênio das moléculas orgânicas; (esferas verdes) átomos de carbono e (esferas brancas) átomos de hidrogênio, (retângulo azul) arestas da caixa no plano xz.

6.2.1- Função de distribuição radial

6.2.1.1- Distribuição radial do Na^+ em torno dos oxigênios das moléculas orgânicas

O número de coordenação e a função de distribuição radial do Na^+ em torno do oxigênio carbonílico, FIGURA 6.23, indicam que os cátions sódio estão relativamente estruturados na vizinhança da fase orgânica do modelo em relação aos íons mais afastados da interface. Todos os sistemas estudados apresentam somente o primeiro pico de coordenação bem definido, exceto o sistema com 50 % dos ácidos esteárico ionizados no qual são observados três picos de coordenação bem definidos. Esses resultados indicam que o Na^+ da fase aquosa se distribui preferencialmente nas vizinhanças da interface de monocamadas. Observa-se também, que o Na^+ coordenado ao oxigênio carbonílico na primeira camada de coordenação aumenta com o crescente aumento de estearato na monocamada.

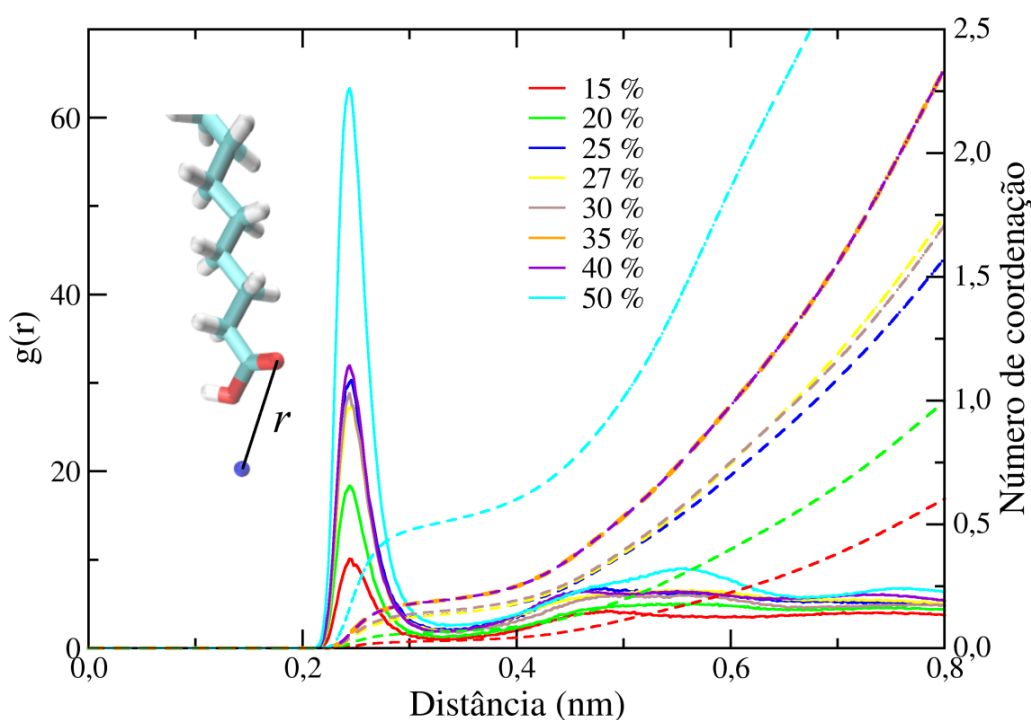


FIGURA 6.23 – Número de coordenação (linhas tracejadas) e a distribuição do Na^+ em torno dos oxigênio da carbonila do ácido esteárico (linhas contínuas). No esquema molecular, as cores vermelho, verde, branca e azul representam respectivamente os átomos oxigênio, carbono, hidrogênio e sódio.

A função de distribuição radial do Na^+ em torno do oxigênio hidroxílico do ácido esteárico, FIGURA 6.24, indicam claramente que há formação de pelo menos duas camadas de coordenação de Na^+ bem definidas em torno do oxigênio hidroxílico e para os sistemas com mais de 30 % dos ácidos esteáricos ionizados observa-se três camadas de coordenação bem definidas. Novamente, esses resultados confirmam que os cátions sódio apresentam-se bem estruturados em torno das monocamadas de ácido esteárico. Observa-se que a intensidade de máximo da primeira camada de coordenação das funções de distribuição radial são relativamente menores que as observadas para as funções de distribuição radial do Na^+ em torno da oxigênio carbonílico, indicando que o cátion Na^+ coordena-se favoravelmente em torno do oxigênio carbonílico. Esse comportamento pode ser explicado pela presença do hidrogênio hidroxílico do ácido esteárico que devido à sua densidade de carga positiva tende a repelir eletrostaticamente o Na^+ de sua vizinhança.

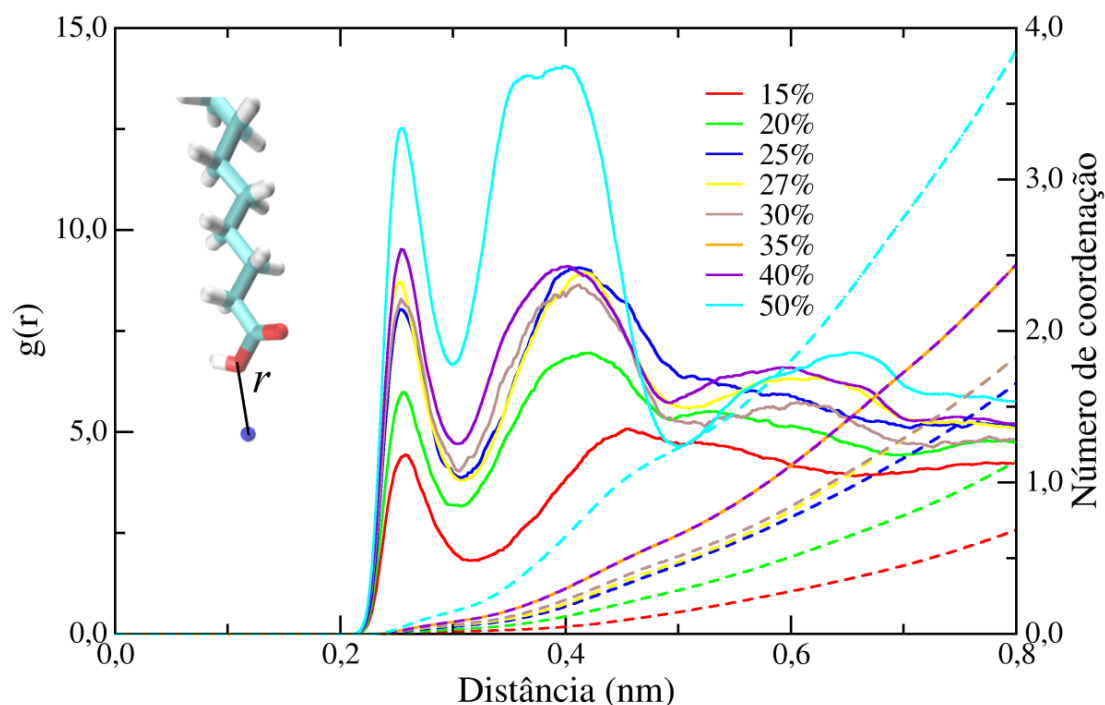


FIGURA 6.24 – Número de coordenação (linha tracejada) e a distribuição do Na^+ em torno dos oxigênio da hidroxila do ácido esteárico (linhas contínuas). No esquema molecular, as cores vermelho, verde, branca e azul representam respectivamente os átomos oxigênio, carbono, hidrogênio e sódio.

A função de distribuição radial do Na^+ em torno do oxigênio do carboxilato, FIGURA 6.25, apresentam dois picos bem definidos para todas as funções de distribuição radial calculadas para esse par. A intensidade dos picos das camadas de coordenação indicam que o Na^+ encontra-se altamente coordenado quando comparado com as funções de distribuição radial do Na^+ em torno dos oxigênios do ácido esteárico. Esse comportamento se deve pelo grupo carboxilato ser um ânion que atrai eletrostaticamente o cátion Na^+ . O aumento da concentração dos íons no sistema aumenta a intensidade do pico da camada de coordenação, exceto para o sistema com 40 % de ácido esteárico ionizado, que ao analisar os máximos das camadas de coordenação apresentou intensidade de ambos picos ligeiramente maior, indicando que a coordenação do sódio nessa condição seja mais favorável que no sistema de 50 % de ácido esteárico ionizado.

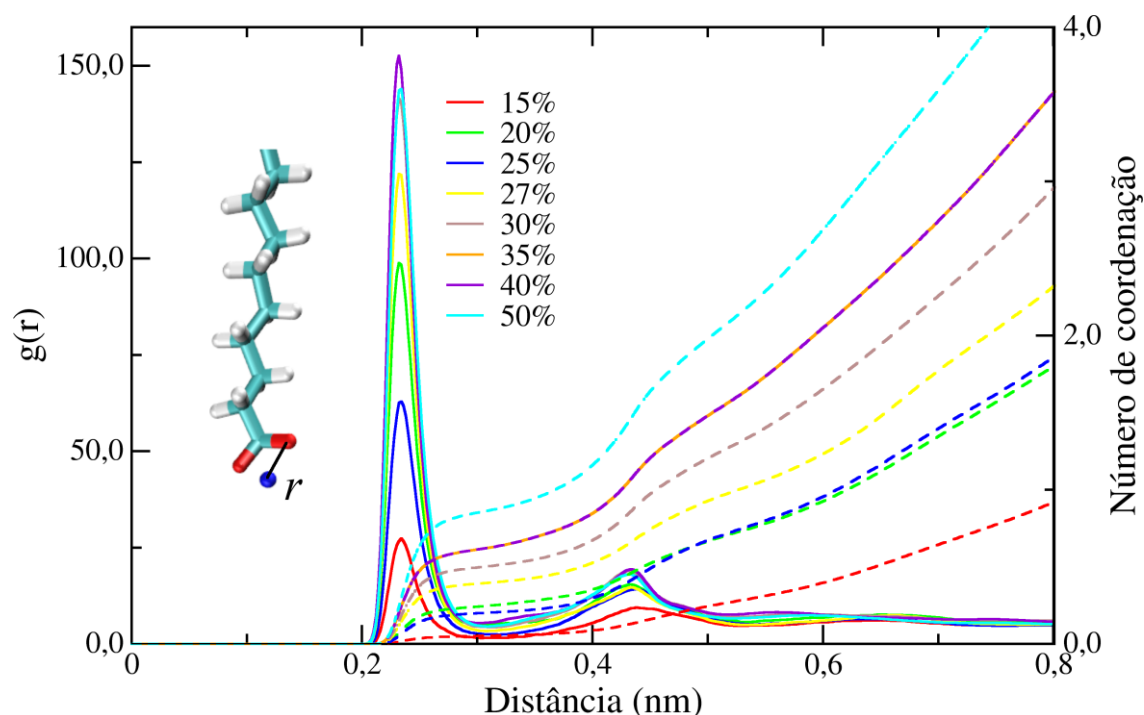


FIGURA 6.25 – Número de coordenação (linhas tracejadas) e a distribuição do Na^+ em torno dos oxigênio do carboxilato do estearato (linhas contínuas). No esquema molecular, as cores vermelho, verde, branca e azul representam respectivamente os átomos oxigênio, carbono, hidrogênio e sódio.

As funções de distribuição radial das moléculas de água em torno do Na^+ , FIGURA 6.26, apresentam dois picos bem definidos que caracterizam a camada de solvatação do cátion Na^+ . Nesses resultados são observados que os sistemas com a fase orgânica mais ionizada apresentam os menores picos de máximo em ambas camadas de coordenação, indicando que os cátions Na^+ dos sistemas com maior ionização dos ácidos esteáricos apresentam menor afinidade pela fase aquosa do sistema que os sistemas com menor concentração de estearato nas monocamadas. Os números de coordenação de água da primeira camada em torno do cátion Na^+ , apresentados TABELA 6.5, confirmam as tendências das análises apresentadas. Esses resultados mostram que o sistema mais concentrado distribui os cátions Na^+ no sistema de maneira que provoque à perda de aproximadamente duas moléculas de água da primeira camada de coordenação do cátion em relação ao sistema com 15 % de estearato nas monocamadas, o equivalente a uma desidratação de 36 % da primeira camada de coordenação da água do sistema mais ionizado em relação ao menos ionizado.

TABELA 6.5 – Número de coordenação das moléculas de água da primeira camada de coordenação em torno do Na^+ . A distância r que define a primeira camada de solvatação foi de 0,32 nm para todos os sistemas.

Porcentagem de íons nas monocamadas	Número de coordenação
15 %	5,4
20 %	4,9
25 %	4,9
27 %	4,6
30 %	4,4
35 %	4,2
40 %	4,2
50 %	3,6

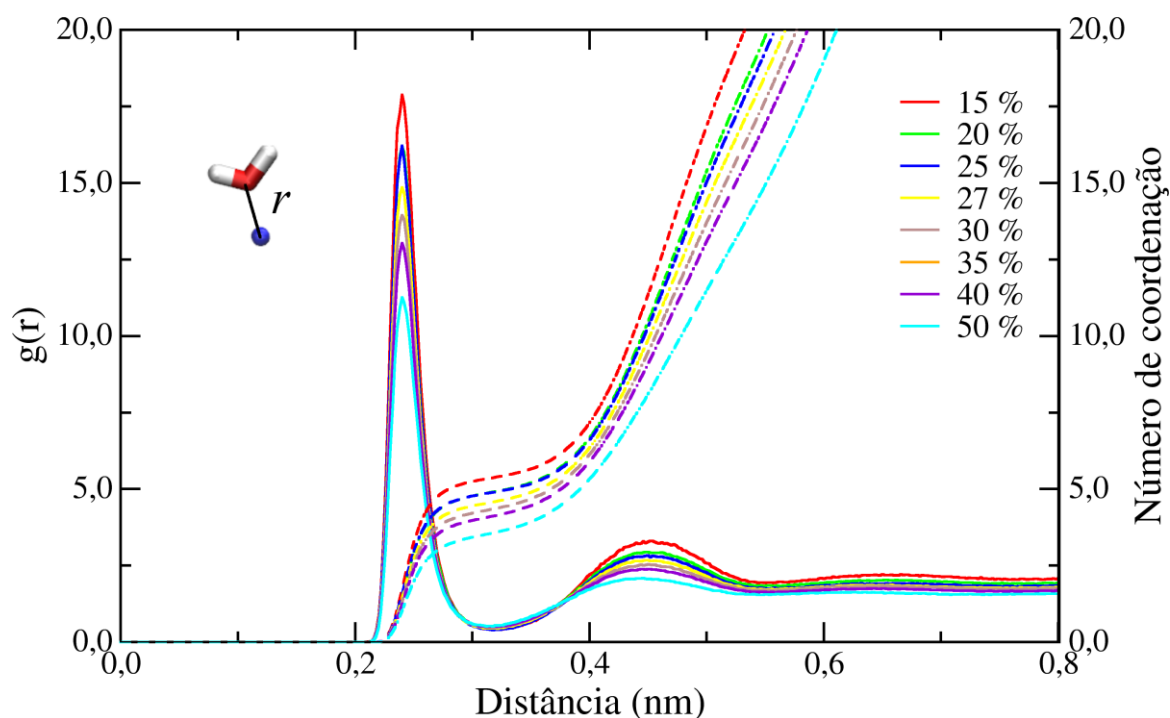


FIGURA 6.26 – Número de coordenação e a função de distribuição radial entre o Na^+ e o oxigênio da água, para todos os sistemas com moléculas ionizadas. No esquema molecular, as cores vermelho, branca e azul representam respectivamente os átomos oxigênio, hidrogênio e sódio.

6.2.1.2- Distribuição radial da água em torno dos oxigênios das moléculas orgânicas

A comparação entre as funções de distribuição radial do oxigênio da água em torno do oxigênio carbonílico do ácido esteárico, FIGURA 6.27, apresentam perfis de curvas mais estruturadas que o sistema não ionizado. Nota-se a formação de duas camadas de coordenação de água em torno do oxigênio carbonílico para o sistema não ionizado e de apenas de uma para as monocamadas ionizadas. Entretanto, o pico intenso da primeira camada de coordenação da água em todas as funções de distribuição radial para todos os modelos ionizados, indicam que as moléculas de água da interface estão mais correlacionadas com o oxigênio carbonílico do que o modelo não ionizado. A intensidade do pico de máximo é maior para as maiores concentrações de íons na interface, exceto para o sistema com 50 % das moléculas orgânicas ionizadas. O sistema com as monocamadas mais ionizadas apresenta um

perfil diferente de distribuição radial, onde a correlação com a água é relativamente menor do que para os outros sistemas ionizados, porém maior que o sistema não ionizado.

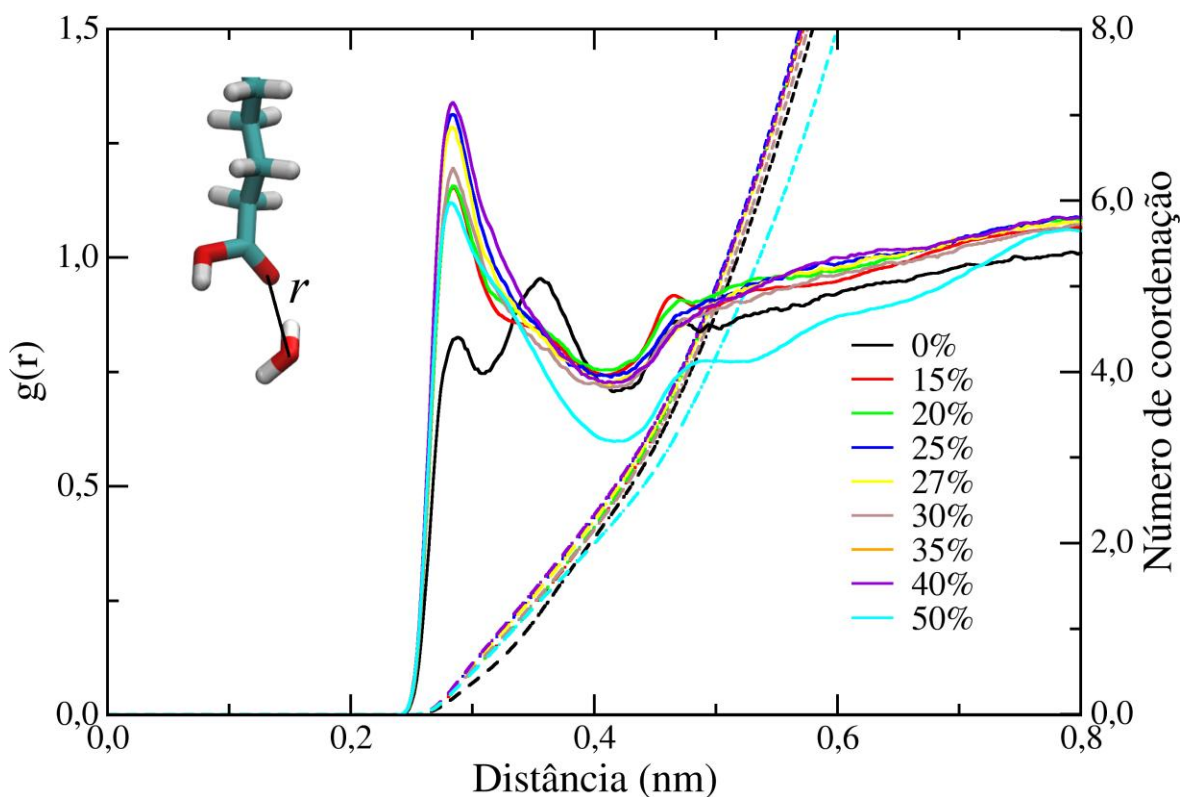


FIGURA 6.27 – Número de coordenação e a distribuição radial das moléculas de água em torno do oxigênio da carbonila do ácido esteárico. No esquema molecular, as cores vermelho, verde e branca representam respectivamente os átomos oxigênio, carbono e hidrogênio.

A função de distribuição radial da água em torno do oxigênio hidroxílico dos sistemas ionizados apresentam perfis bem diferentes do sistema não ionizado, FIGURA 6.28. Os sistemas ionizados apresentam dois picos de solvatação em torno do oxigênio hidroxílico bem definidos, deslocados para distâncias maiores quando comparado com a monocamada não ionizada. Também são observadas que as intensidades do picos da primeira camada de coordenação dos sistemas ionizados são relativamente menores que o sistema não ionizado, indicando que as moléculas de água estão menos correlacionadas com os oxigênios hidroxílicos dos sistemas ionizados do que no sistema não ionizado. Uma tendência bem definida dos

máximos de coordenação das funções de distribuição radial da água em torno do oxigênio carbonílico para os sistemas ionizados não é nítida, contudo, verificou-se que as intensidades apresentam-se próximas umas das outras para o sistemas de 20 % a 40 %. A monocamada menos ionizada, além do pico deslocado em relação ao sistema não ionizado, apresenta uma primeira camada de coordenação semelhante à monocamada não ionizada, porém, com menor intensidade do pico de correlação que a monocamada não ionizada.

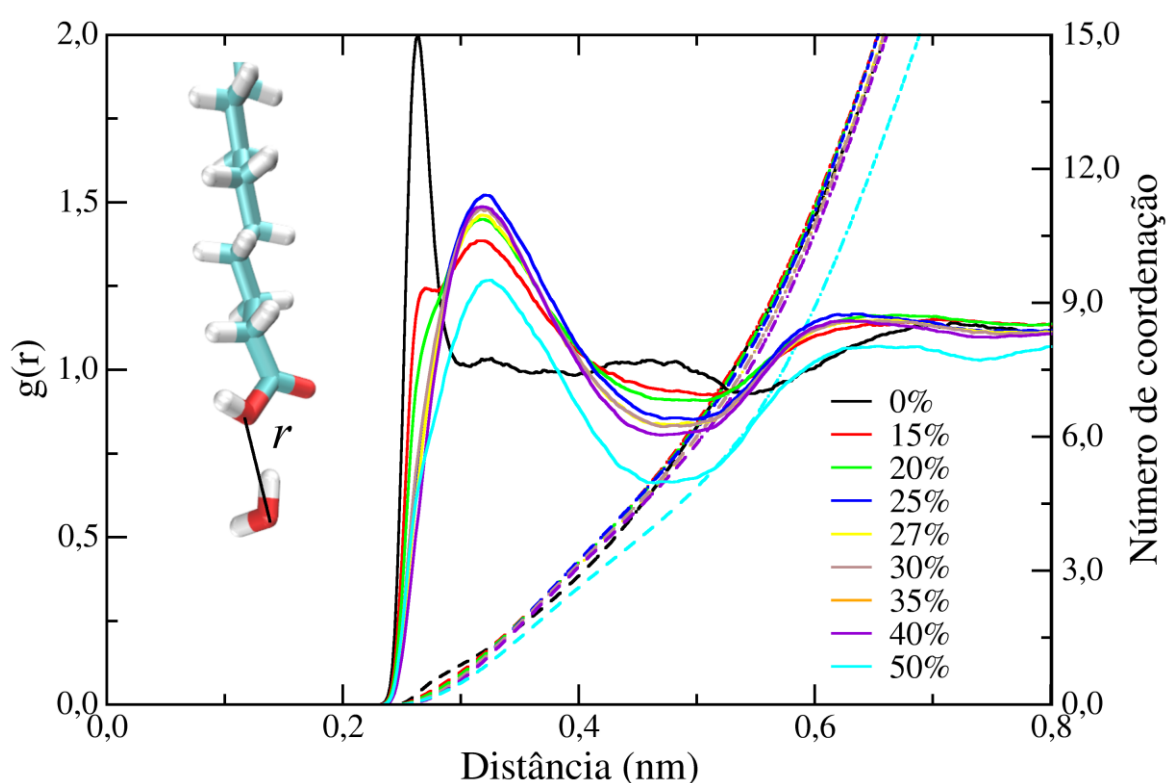


FIGURA 6.28 – Número de coordenação (linhas tracejadas) e a função de distribuição radial das moléculas de água em torno do oxigênio da hidroxila do ácido esteárico (linhas contínuas). No esquema molecular, as cores vermelho, verde e branca representam respectivamente os átomos oxigênio, carbono e hidrogênio.

A função de distribuição radial entre o oxigênio do carboxilato e o oxigênio da água, FIGURA 6.29, apresentam duas camadas de coordenação bem definidas da água em torno do oxigênio do carboxilato indicando que as moléculas de água estão estruturadas na região próximas à interface das

monocamadas. O intenso pico da primeira camada de coordenação das funções de distribuição radial calculadas, indicam que as moléculas de água estão favoravelmente correlacionadas com os oxigênios do carboxilato, indicando que a água na interface apresentam forte correlação estrutural com o estearato das monocamadas mais ionizadas. Observam-se nesses resultados que a intensidade dos picos da primeira camada de coordenação dos sistemas mais ionizados são relativamente maiores que os picos equivalentes para as monocamadas menos ionizadas. O mesmo se observa para a segunda camada de coordenação das funções de distribuição radial calculadas, exceto para a monocamada com 40 % dos ácidos esteáricos ionizados, que apresentou máxima correlação da água menores que o sistema com 30 % de ionização.

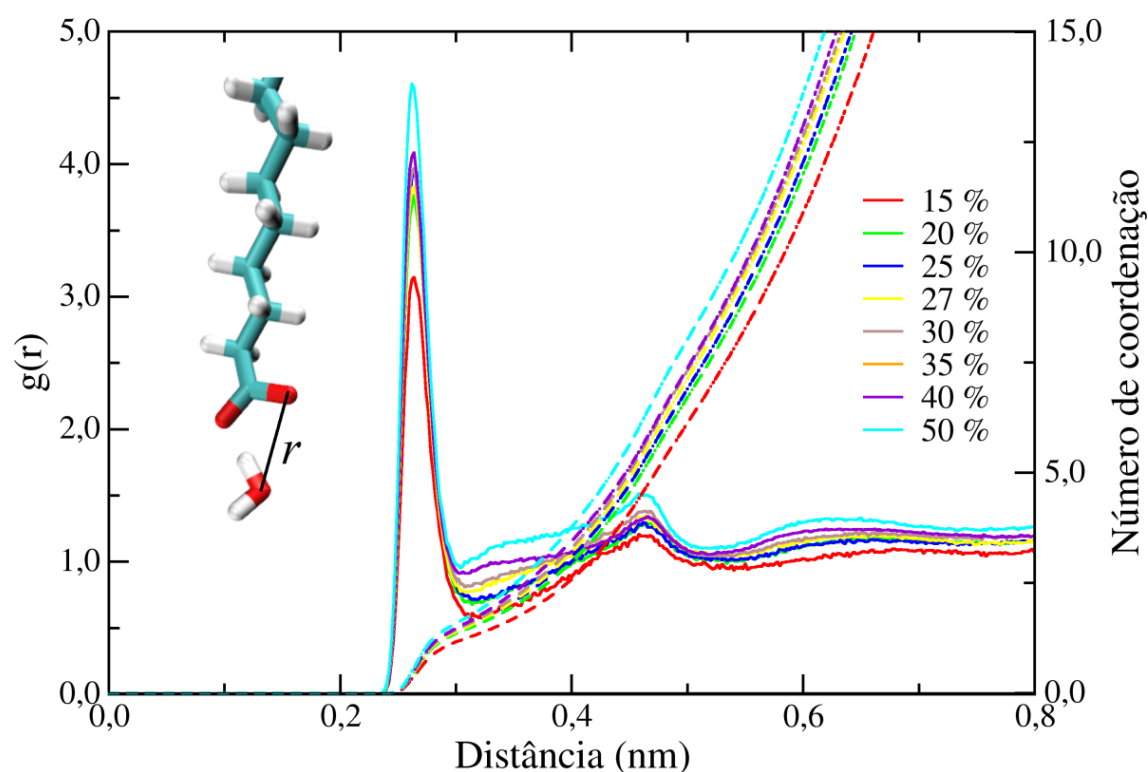


FIGURA 6.29 – Número de coordenação e a Função de distribuição radial entre pares do oxigênio do carboxilato e do oxigênio da água. No esquema molecular, as cores vermelho, verde e branca representam respectivamente os átomos oxigênio, carbono e hidrogênio.

6.2.2- Função de autocorrelação

A dinâmica da ligação de hidrogênio entre a água na interface e o grupo polar do ácido esteárico e do estearato, foi estimado a partir das funções de autocorrelação das moléculas de água da primeira camada de coordenação dos oxigênios do grupo polar do ácido esteárico e do ânion estearato calculadas nos 10 ns finais das trajetórias de cada sistema. Ao analisar as funções de autocorrelação das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água da primeira camada de coordenação do oxigênio carbonílico do ácido esteárico, FIGURA 6.30, observa-se que os sistemas ionizados apresentam taxas de decaimento das correlações relativamente menores que o sistema não ionizado, indicando que o tempo de vida dessas interações são maiores que no sistema não ionizado. Esses resultados indicam de que quanto maior a concentração de íons nas monocamadas, mais duradoura são as ligações de hidrogênio entre a água e o oxigênio carbonílico do ácido esteárico.

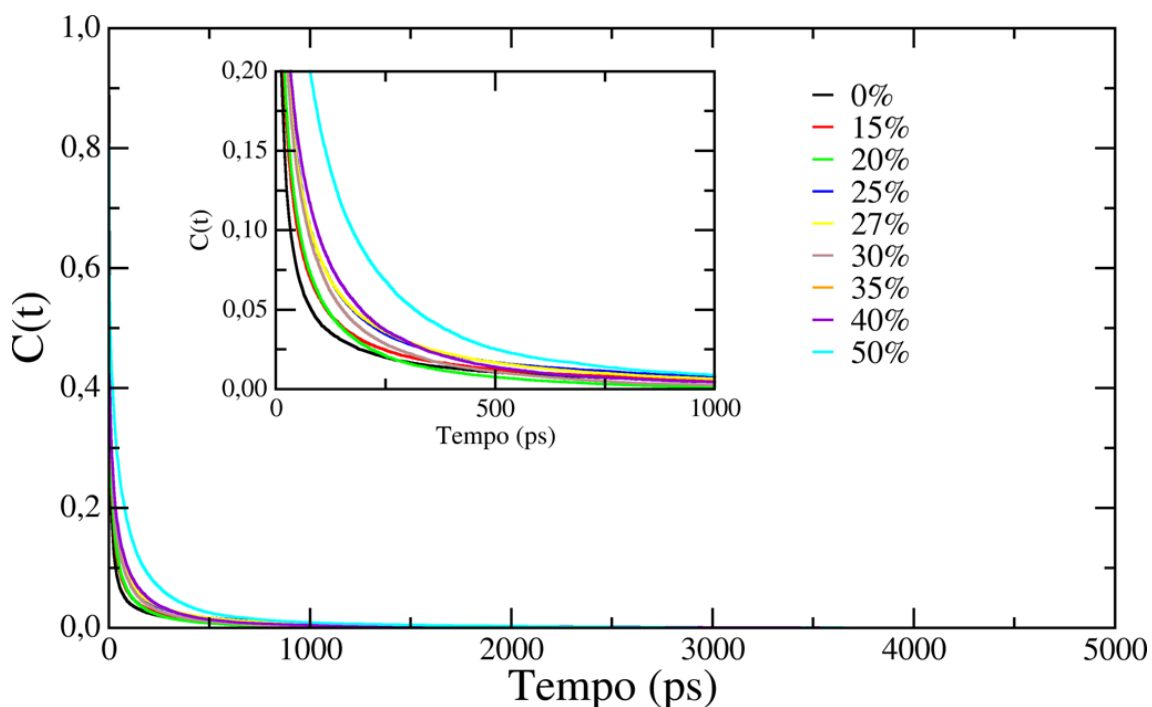


FIGURA 6.30 – Função de autocorrelação entre o oxigênio carbonílico (ácido esteárico) e as moléculas de água para primeira camada de solvatação.

As funções de autocorrelação da água da primeira camada de coordenação do oxigênio hidroxílico, FIGURA 6.31, também indicam que as

moléculas de água em torno do oxigênio hidroxílico dos sistemas ionizados interagem por mais tempo do que no sistema não ionizado. As funções de autocorrelação calculadas para os sistemas ionizados apresentam taxa de decaimento das correlações semelhantes, quase coincidentes, exceto o sistema com 50 % da fase orgânica ionizada, que apresenta a menor taxa de decaimento das funções calculadas. Ao comparar esses resultados com as funções de autocorrelação apresentadas na FIGURA 6.30, observar-se que a taxa de decaimento das correlações das funções apresentadas na FIGURA 6.31 são mais acentuadas que as observadas para a água no entorno do oxigênio carbonílico, indicando que as ligações de hidrogênio apresentam menor tempo de vida em torno da hidroxila do ácido esteárico.

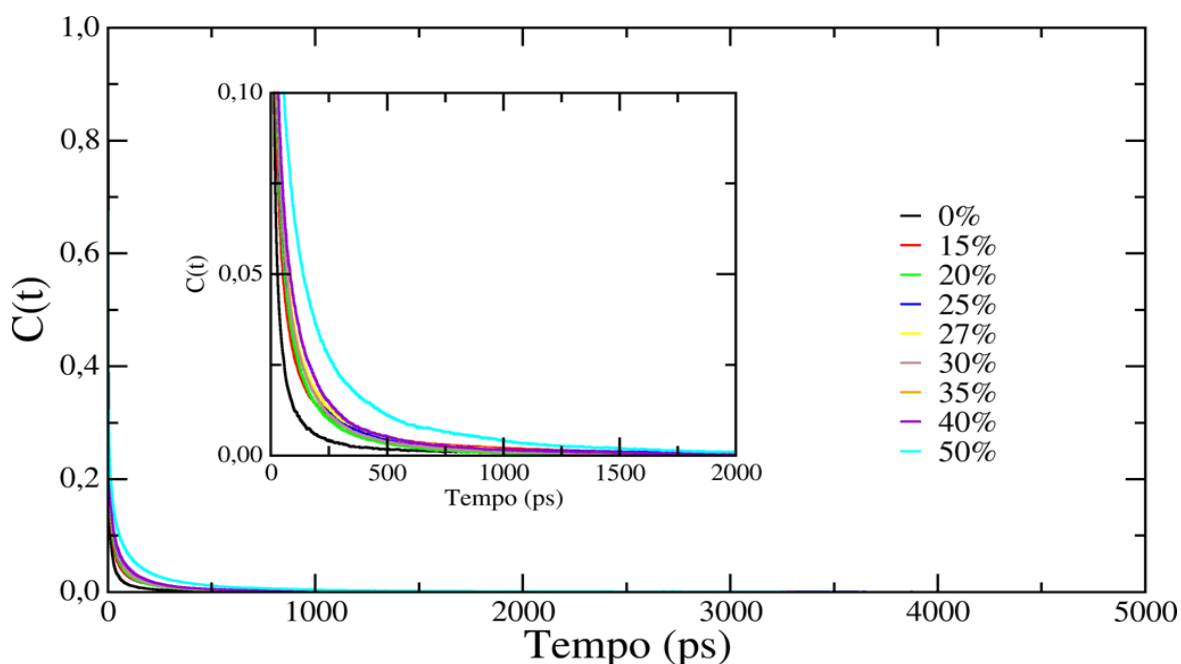


FIGURA 6.31 – Função de autocorrelação entre o oxigênio da hidroxila (ácido esteárico) e as moléculas de água para primeira camada de solvatação.

Ao analisar as funções de autocorrelação das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água da primeira camada de coordenação do oxigênio do carboxilato, FIGURA 6.32, observa-se que o decaimento das correlações das ligações de hidrogênio entre a água e o oxigênio do carboxilato é relativamente lento quando comparados com as funções de

autocorrelação da água em torno dos oxigênios do ácido esteárico. Indicando que as moléculas de água em torno dos oxigênios do ânion interagem por mais tempo com os ânions devido as ligações de hidrogênio que esses dois sítios formam. Observa-se que os sistemas com 15 % das moléculas das monocamadas ionizadas apresenta o menor tempo de vida das ligações de hidrogênio, e que de modo geral os sistemas mais ionizados apresentam as ligações de hidrogênio com maior tempo de vida.

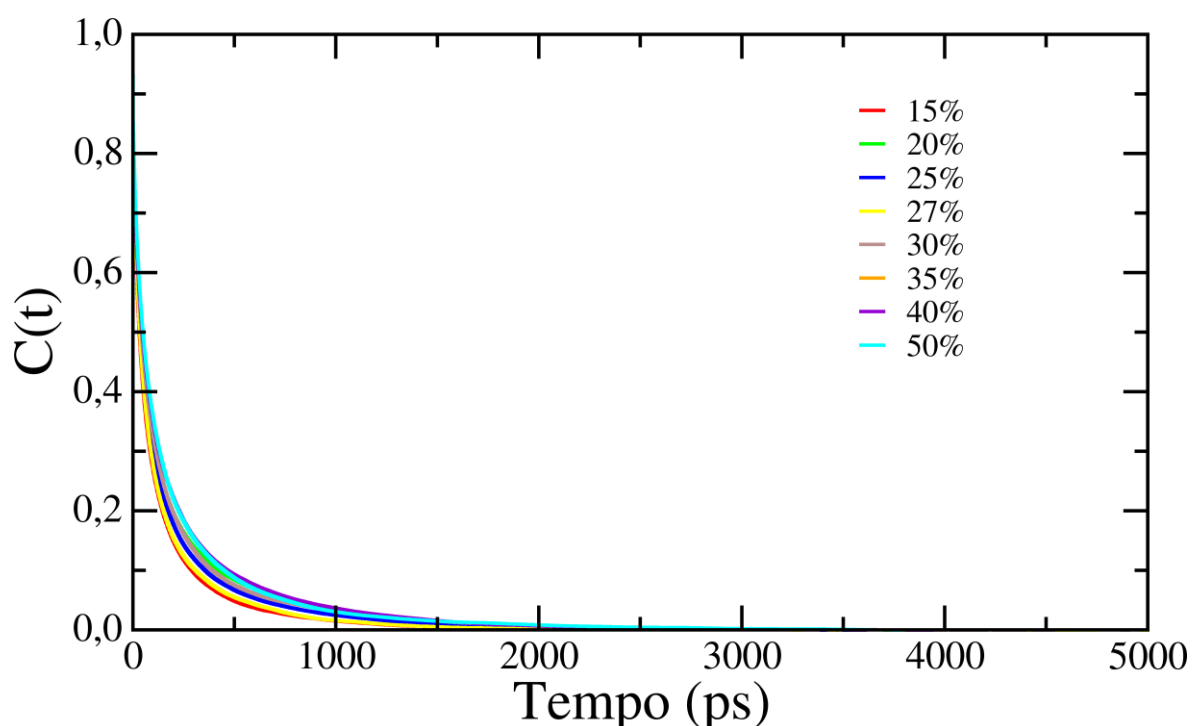


FIGURA 6.32 – Função de autocorrelação entre o oxigênio do carboxilato (estearato) e as moléculas de água para primeira camada de solvatação.

A TABELA 6.6 lista os tempos de vida médio das ligações de hidrogênio entre a água na interface e os oxigênios do ácido esteárico e o ânion estearato, calculados a partir da integral das funções de autocorrelação das ligações de hidrogênios apresentadas, FIGURA 6.30, FIGURA 6.31 e FIGURA 6.32. Esses resultados indicam que, em média, as monocamadas ionizadas apresentam tempos de vida de ligações de hidrogênio entre a água e os oxigênios do ácido esteárico maiores do que o sistema não ionizado, indicando que as moléculas de água na interface apresentam maior tempo de

residência na primeira camada de coordenação dos átomos de oxigênio do ácido esteárico das monocamadas ionizadas do que no sistema não ionizado. Observa-se também que o tempo de vida da interação entre a água e o oxigênio carbonílico é relativamente maior do que o tempo correspondente para o oxigênio hidroxílico. Os grupos ionizados apresentam tempo de vida médio de correlação superiores a 100 ps para todas as trajetórias apresentadas, indicando a tendência que as moléculas de água apresentam maior estabilidade dinâmica em torno de íons e sistemas eletricamente carregados.

TABELA 6.6 – Tempo de vida médio das correlações entre os átomos de oxigênio das moléculas orgânicas e as moléculas de água da primeira camada de coordenação. A distância r define a primeira camada de solvatação.

Porcentagem de íons nas monocamadas	t (ps)			r (nm)		
	O([COO] ⁻)	O(O=C)	O(OH)	O([COO] ⁻)	O(O=C)	O(OH)
0%	-	27,5	9,8	-	0,31	0,30
15%	113,8	31,2	15,3	0,31	0,41	0,46
20%	160,3	25,7	14,0	0,31	0,41	0,46
25%	139,5	44,4	16,9	0,31	0,41	0,46
27%	117,5	42,0	17,1	0,30	0,41	0,46
30%	157,0	32,7	15,7	0,30	0,41	0,46
35%	172,6	42,5	18,6	0,30	0,41	0,46
40%	172,5	44,4	18,6	0,30	0,41	0,46
50%	169,6	70,3	30,4	0,30	0,41	0,46

6.2.2.1- Função de autocorrelação do momento de dipolo para água

As análises das funções de autocorrelação do momento de dipolo das moléculas de água dos sistemas ionizados investigados, FIGURA 6.33, mostram perfis de decaimento semelhantes. Esses resultados também indicam que em monocamadas ionizadas as moléculas de água podem permanecer induzidas por tempos relativamente maiores que os observados para

monocamadas não ionizadas, resultando no aumento do tempo de reorientação das moléculas de água. Essa análise contribui também para o entendimento do maior tempo de vida média das ligações de hidrogênio entre a água e o oxigênio do grupo polar das monocamadas ionizadas em relação à monocamada não ionizada, SEÇÃO 6.2.2. Embora as funções apresentem comportamento semelhantes é possível notar que as correlações do momento de dipolo elétrico da água são maiores para as monocamadas com maior número de íons.

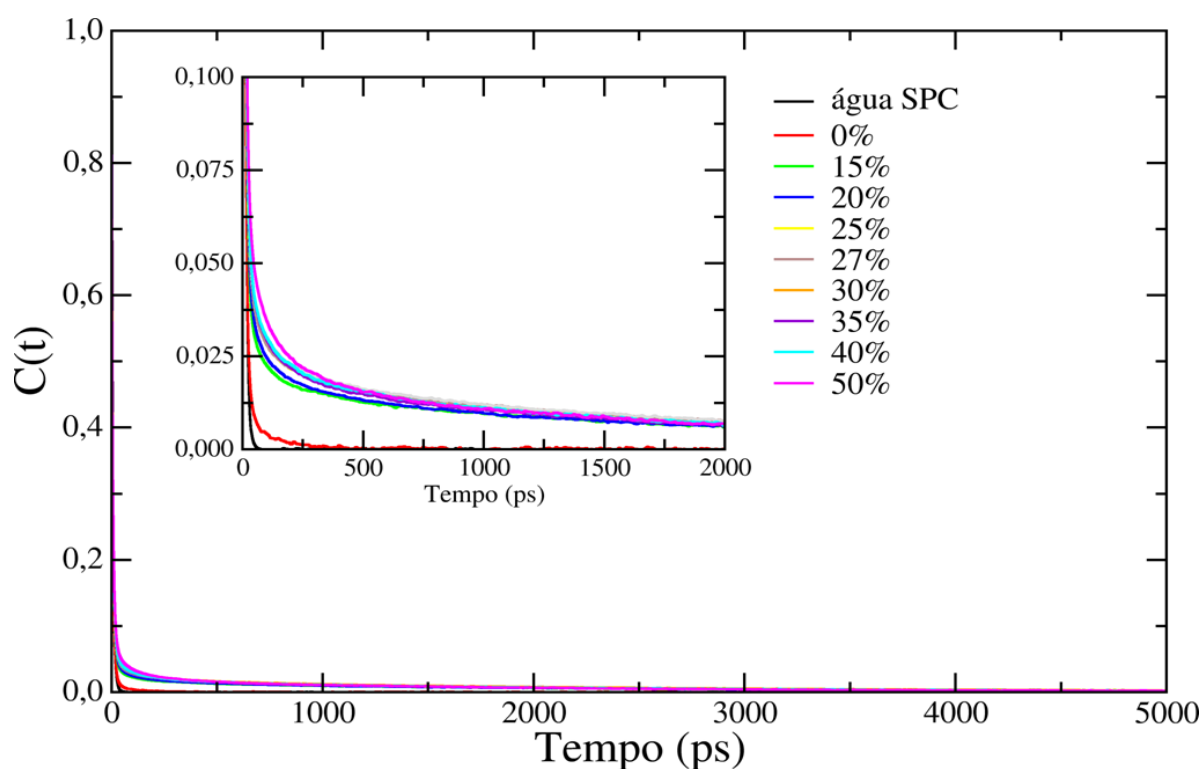


FIGURA 6.33 – Função de autocorrelação do momento de dipolo das moléculas de água do modelos estudados e para uma caixa de água SPC com 33.222 moléculas.

Os tempos de reorientação médio das moléculas de água foram estimados calculando a integral das funções de autocorrelação do momento de dipolo da água para todos os sistemas estudados, TABELA 6.7. Com esses resultados verifica-se que as monocamadas ionizadas aumentam o tempo de reorientação médio das moléculas de água em pelo menos seis vezes, em relação à monocamada não ionizada. Nota-se também que dentre os filmes

ionizados os sistemas com 15 %, 20 % e 25 % apresentaram os menores tempos de reorientação, enquanto os sistemas de 27 % e 30 % tendem a valores máximos decrescendo para os sistemas posteriores oscilando o tempo de reorientação médio em torno de 44 ps.

TABELA 6.7 – Tempo de reorientação do momento de dipolo elétrico médio da água nos modelos estudados e o da água SPC.

Sistemas	τ_{μ} (ps)
Água SPC	5,6
0 %	6,4
15 %	37,8
20 %	42,0
25 %	43,8
27 %	46,8
30 %	49,4
35 %	44,6
40 %	44,2
50 %	44,7

6.2.3- Potencial eletrostático de superfície

O potencial eletrostático ao longo da direção perpendicular à interface, FIGURA 6.34, indica que a ionização das monocamadas produzem um aumento do potencial eletrostático localizado na fase aquosa, decorrente dos cátions Na^+ presentes na subfase dos sistemas ionizados. Nota-se que as monocamadas mais ionizadas apresentam maior potencial eletrostático na região da subfase dos sistemas, exceto para a monocamada com 27 % dos ácidos esteáricos ionizados que apresentou potencial eletrostático relativamente maior que o sistema com 30 % de ionização nas monocamadas. As oscilações do potencial eletrostático na região da interface indicam que a variação da densidade de carga na vizinhança da interface, decorrente dos

cátions Na^+ e das moléculas de água que podem se coordenar favoravelmente aos oxigênios dos ácidos esteáricos e do ânion estearato, discutido previamente na SEÇÃO 6.2.1. As orientações das moléculas de água na interface também influenciam para a descrição desse comportamento uma vez que as propriedades dielétricas dependem do momento de dipolo da água, indicando que essa propriedade não é homogênea ao longo da direção perpendicular à interface.

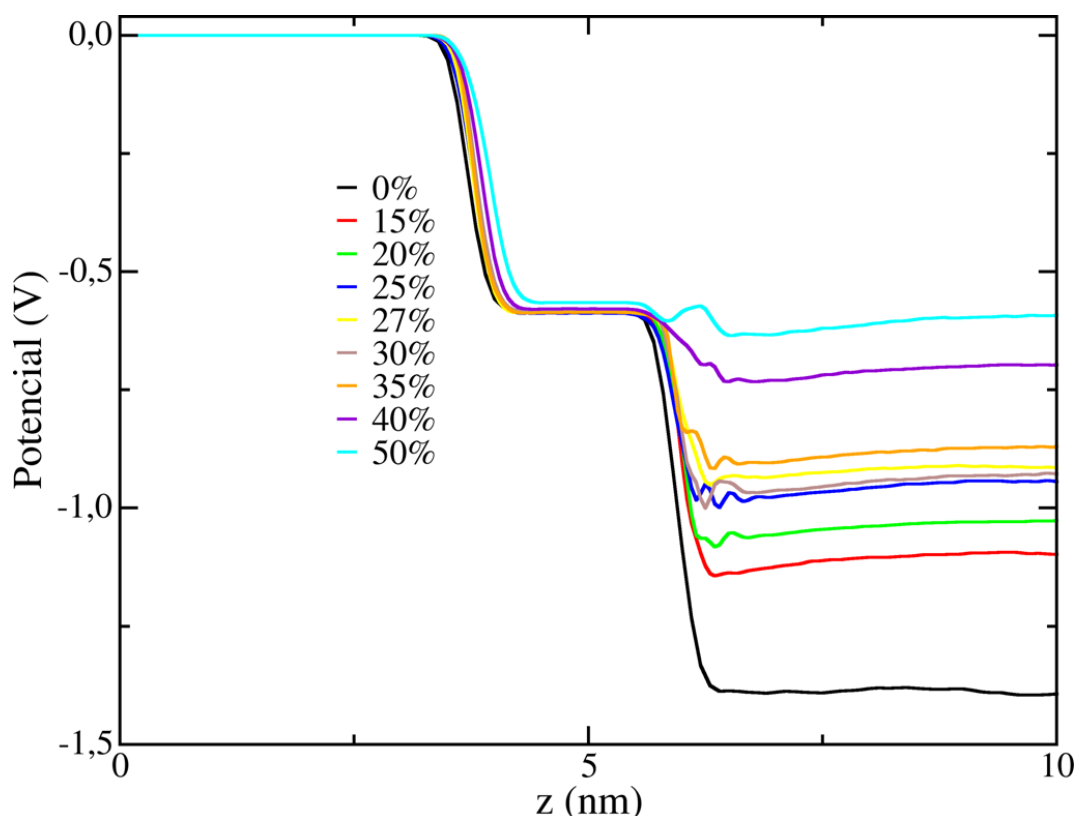


FIGURA 6.34 – Perfil do potencial elétrico ao longo da direção normal à interface formada para monocamadas com diferentes concentrações de ácido esteárico ionizados.

Os perfis das densidades de carga do sistema ao longo da direção perpendicular à interface, apresentados na FIGURA 6.35, apresentam na fase orgânica do sistema picos positivos e outro negativo de baixa intensidade decorrentes das densidades dos hidrogênios e do carbono, ambos da metila do ácido esteárico e do ânion estearato, observado no lado esquerdo em todos os gráficos da FIGURA 6.35. Um interessante comportamento é observado na região de interface, lado direito dos gráficos apresentados na FIGURA 6.35,

embora haja a presença de íons nesse região as curvas de densidade de carga total dos sistemas (curvas pretas) apresentam pequenas intensidades de densidade de cargas, observa-se em todos os resultados que a principal contribuição para as cargas negativas são originadas do ânion estearato que é parcialmente neutralizada pela densidade de cargas da água na interface para as monocamadas com ionização de 15 à 30 %. Para as demais monocamadas ionizadas a principal contribuição de densidade de cargas positivas são originadas do cátion Na^+ . Esse resultado sugere que para as monocamadas pouco ionizadas o momento de dipolo elétrico apresenta maior contribuição para a estabilização eletrostática que os cátions adsorvidos na interface, entretanto, as monocamadas altamente ionizadas apresentam como principal mecanismo de neutralização de cargas na interface a adsorção dos cátions na interface do sistema.

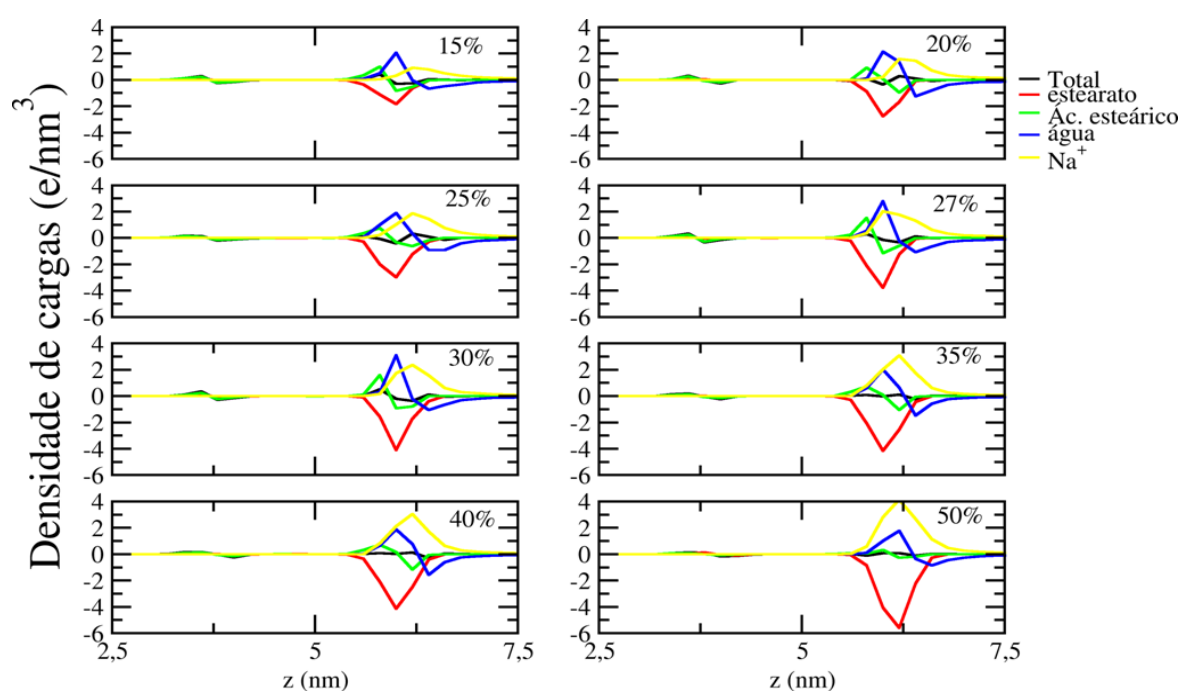


FIGURA 6.35 – Perfil da densidade de carga através da monocamada. (linha preta) densidade de cargas total; (linha vermelha) do estearato; (linha verde) do ácido esteárico; (linha azul) da água e (linha amarela) Na^+ . Os valores de porcentagem representam a ionização das moléculas orgânicas dos modelos.

6.2.4- Momento de dipolo efetivo da água

Analisando os momentos de dipolos efetivos dos sistemas parcialmente ionizados, FIGURA 6.36, nota-se que de modo geral, essa propriedade orienta-se no sentido oposto ao observado para o sistema não ionizado na região de interface. Isso indica que na interface dos sistemas carregados as moléculas de água distribuem-se em arranjos diferentes do sistema não ionizado, provocando efeitos eletrostáticos contrários. Nota-se também que a presença de íons impõe que as moléculas mantenham-se orientadas ao longo da toda a fase aquosa da caixa de simulação.

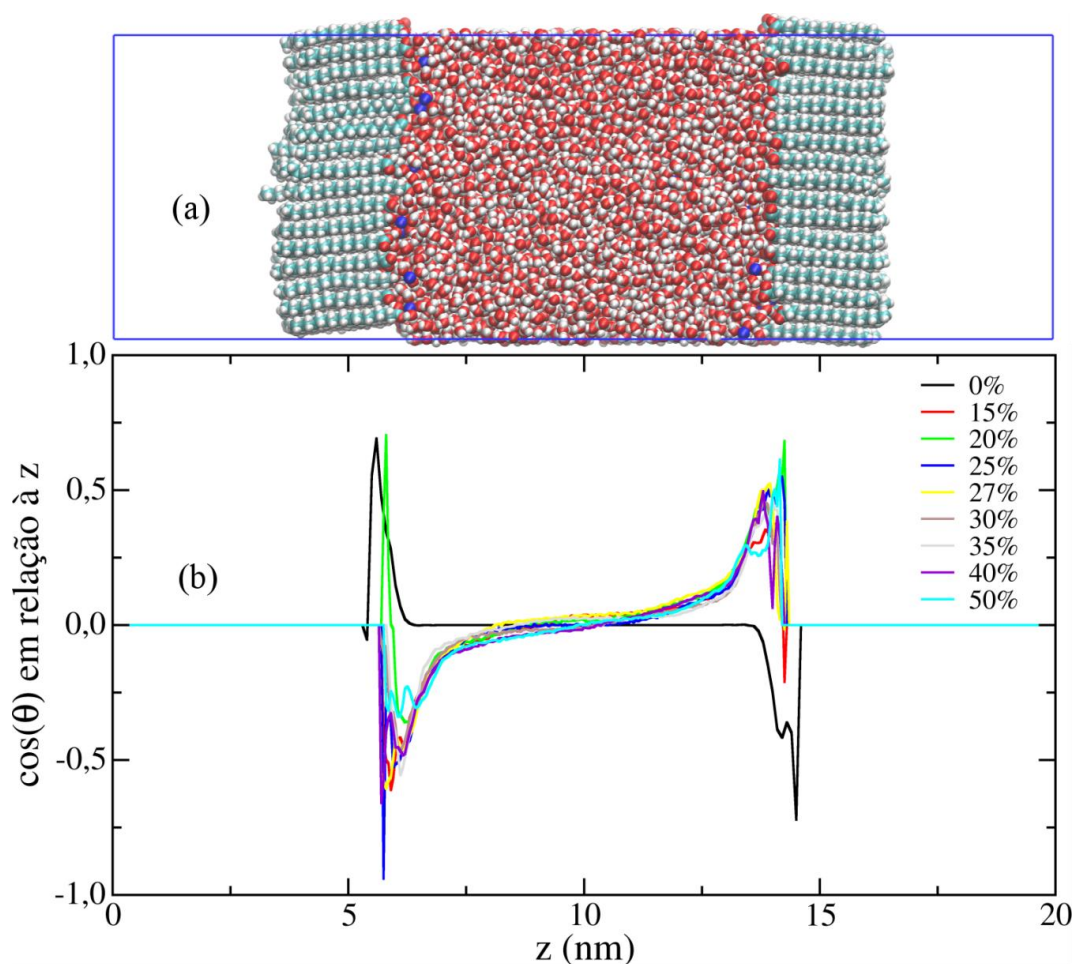


FIGURA 6.36 – Representação esquemática da inclinação do momento de dipolo efetivo da água ao longo da direção z da caixa de simulação. (a) Modelo contendo 30 % de estearato na fase orgânica e (b) cosseno do ângulo formado entre o dipolo efetivo da água e a direção z da caixa de simulação.

6.2.5- Densidade

O perfil de densidade do cátion Na^+ ao longo do eixo perpendicular à interface dos sistemas parcialmente ionizados, FIGURA 6.37, indica que a região de interface dos sistemas ionizados apresentam alta densidade do cátion em relação ao interior da subfase. Nota-se que as monocamadas mais ionizadas apresentam os picos mais intensos de densidade de Na^+ , corroborando com as análises de distribuição radial do Na^+ em torno do oxigênios do ácido esteárico e do ânion estearato, apresentados na SEÇÃO 6.2.1, onde foi constatado que o Na^+ na primeira camada de coordenação apresenta correlação favorável em relação ao interior da fase aquosa, em todos os modelos estudados. As concentrações de Na^+ no interior da fase aquosa dos sistemas, TABELA 6.8, foi obtida avaliando o plano médio entre as duas monocamadas, posição em 10 nm do eixo z da caixa de simulação, comparando esse resultado com a densidade de pico torna-se mais evidente a afinidade do cátion pela interface dos sistemas ionizados, entretanto não foi observado tendências das concentrações dos íons no interior da subfase.

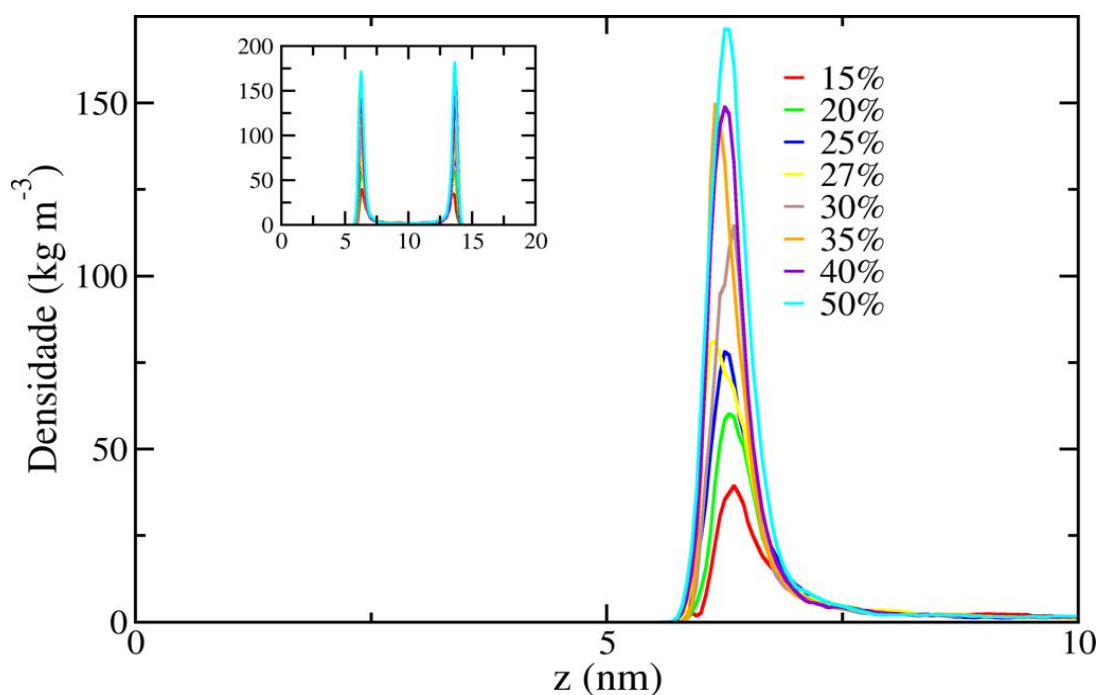


FIGURA 6.37 – Perfil da concentração do Na^+ ao longo da direção perpendicular da interface.

TABELA 6.8 – Concentração de Na⁺ no plano médio entre as duas monocamadas.

Porcentagem de íons nas monocamadas	Concentração de Na ⁺ no plano médio entre as monocamadas (kg·m ⁻³)
15 %	1,36
20 %	1,49
25 %	1,57
27 %	1,40
30 %	1,49
35 %	1,22
40 %	1,49
50 %	1,73

O perfil da densidade do Na⁺ ao longo da direção perpendicular à interface do sistema foi comparado com o perfil de densidade do Na⁺ na mesma direção segundo a equação de Poisson-Boltzmann, EQUAÇÃO 6.1 (ISRAELACHVILI, 2011), sendo $\rho(z)$ a concentração do íons ao longo do eixo perpendicular à interface em um meio dielétrico, ρ_0 a concentração dos íons no plano equidistantes às duas superfícies carregadas e K é a constante definida como $K^2 = \frac{(qe)^2 \rho_0}{2\epsilon\epsilon_0 k_B T}$, onde q é a valência do íon, e é a carga do próton, ϵ permissividade relativa do meio em relação ao vácuo, ϵ_0 é a constante dielétrica no vácuo, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

$$\rho(z) = \frac{\rho_0}{\cos^2(Kz)} \quad (6.1)$$

O perfil da concentração de Na⁺ ao longo da direção perpendicular para o sistema com menor concentração de íons foi calculado segundo a EQUAÇÃO 6.1, utilizando a permissividade relativa da água, 80, $q = +1$, $T = 300$ K e ρ_0 como a concentração do interior da fase aquosa, apresentada na TABELA 6.8. Esse resultado foi comparado com o calculado

por simulação de dinâmica molecular, FIGURA 6.38. Observa-se que ambas as curvas apresentam comportamento qualitativamente semelhantes, entretanto, um pequeno deslocamento de 0,3 nm em uma das superfícies. As demais curvas apresentam comportamento semelhante, uma vez que as concentrações médias no plano médio apresentam valores similares.

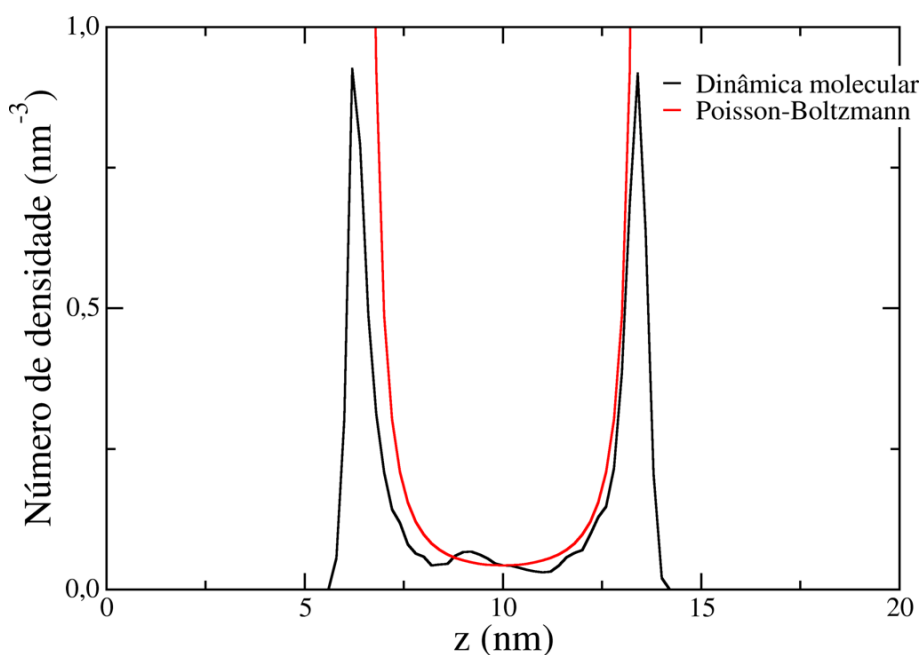


FIGURA 6.38 – Perfil da concentração do Na^+ ao longo da direção perpendicular da interface para o sistema com 15 % do ácido esteárico ionizado. (linha preta) Dinâmica molecular (linha vermelha) Poisson-Boltzmann.

6.2.5.1- Densidade da água

Os perfis das densidades de água ao longo da direção perpendicular à interface, FIGURA 6.39, indicam que as monocamadas ionizadas apresentam densidades de água relativamente maiores nas interfaces do que no interior da subfase, entretanto, esse comportamento não fica nítido na monocamada não ionizada, indicando que essa característica seja uma propriedade das monocamadas ionizadas. Nota-se nesses resultados que a densidade de água no interior da subfase dos sistemas ionizados são relativamente maiores que a do sistema não ionizado, indicando que o íon

sódio atrai as moléculas de água aumentando a concentração dela no interior da fase aquosa do sistema. O mesmo pode-se dizer da região da interface, uma vez que os íons sódio distribuem-se preferencialmente na interface da monocamada. Observa-se também que as monocamadas mais ionizadas tendem a apresentar os picos de densidade máxima para água em distâncias mais afastadas da interface da monocamada, devido a adsorção do Na^+ na superfície carregada da monocamada.

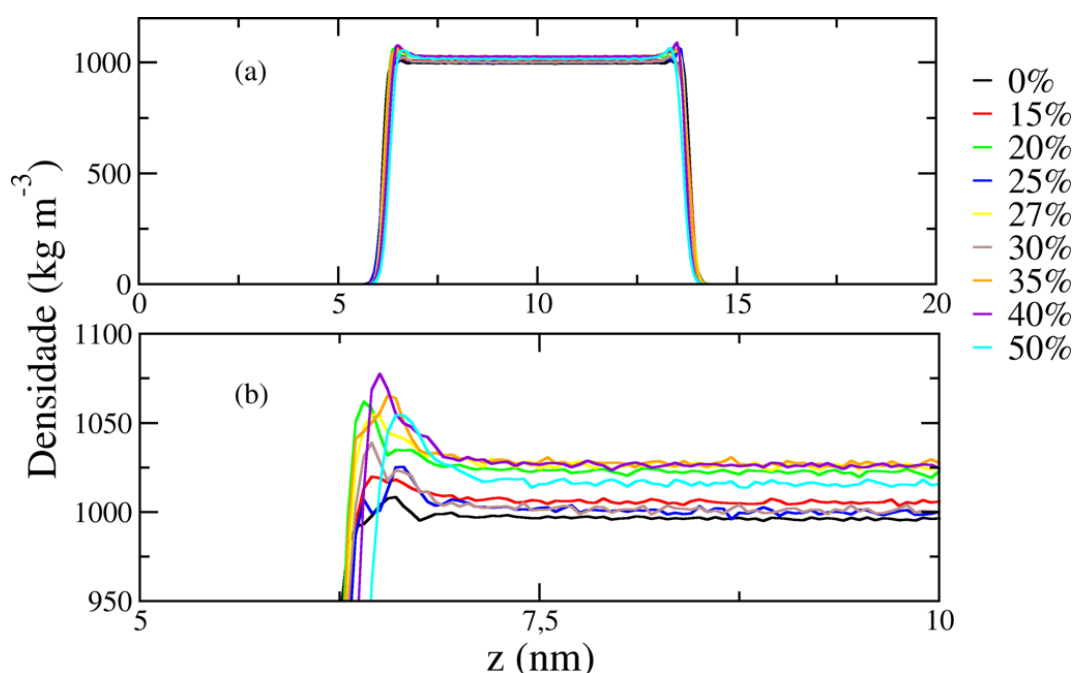


FIGURA 6.39 – (a) Densidade da água ao longo da direção perpendicular à interface; (b) ampliação da região entre 5 e 10 nm da caixa de simulação para uma melhor descrição do perfil da densidade da água.

6.2.6- Conclusões

Monocamadas ionizadas de ácido esteárico interagem fortemente com a fase aquosa, aumentando de forma acentuada a densidade de água e do contraíon para a vizinhança da interface do sistema. A análise estrutural baseada nas funções de distribuição radial indicaram que as moléculas de água na interface das monocamadas de ácido esteárico ionizado estão mais estruturadas que no sistema não ionizado. Nota-se também que ocorre um excesso de hidrogênios da água na região da interface, indicando que as moléculas de água oriente seus hidrogênios em direção à monocamada.

O estudo das propriedades dinâmicas da água indicou que as monocamadas ionizadas apresentam interações mais longas do que as correspondentes para os filmes não ionizados. Mostrou-se que as principais contribuições para esse comportamento foram as interações entre as moléculas de água e os oxigênios do ânion estearato, que apresentaram ligações de hidrogênio e a reorientação molecular da água com tempos de vida relativamente maiores do que as observadas para os oxigênios do ácido esteárico.

A análise do comportamento elétrico dos filmes parcialmente ionizados indicaram que a água é a principal responsável pela neutralização das cargas dos surfactantes para os filmes com até 30 % dos surfactantes ionizados. O que indica que a água é fundamental no processo de estabilização das cargas interfaciais de sistemas parcialmente ionizados com baixa densidade de cargas na interface, como peptídeos em soluções e membranas formadas por ácidos orgânicos.

Referências bibliográficas

- AGUILELLA, V. M.; MAFE, S. & MANZANARES, J. A. “Double layer potential and degree of dissociation in charged lipid monolayers”. *Chem. Phys. Lipids*, **105**: 225, 2000.
- AHLSTRÖM, P. & BERENDSEN, H. J. C. “A molecular dynamics study of lecithin monolayers”. *J. Phys. Chem.*, **97**: 13691, 1993.
- ALLEN, M. P. & TILDESLEY, D. T. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford, Clarendon Press, 1987a. cap. 2.
- ALLEN, M. P. & TILDESLEY, D. T. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford, Clarendon Press, 1987b. cap. 6.
- ÅQVIST, J. “Ion-water interaction potentials derived from free energy perturbation simulations”. *J. Phys. Chem.*, **94**: 8021, 1990.
- BAOUKINA, S. & TIELEMAN, D. “Simulations of lipid monolayers”. IN: *Biomolecular Simulations: Methods and Protocols, Methods in Molecular Biology*. MONTICELLI, L. & SALONEN, E. (Eds.). Londres, Humana Press, 2013, p. 431–444.
- BARLETTE, V. E. & FREITAS, L. C. G. “Termodinâmica estatística de líquidos com o método de Monte Carlo. I. metodologia”. *Quim. Nova*, 22 (2): 254, 1999.
- BERENDSEN, H. J. C.; GRIGERA, J. R. & STRAATSMA, T. P. “The missing term in effective pair potentials”. *J. Phys. Chem.*, 91 (24): 6269, 1987.
- BERENDSEN, H. J. C.; POSTMA, J. P. M.; VAN GUNSTEREN, W. F.; DINOLA, A. & HAAK, J. R. “Molecular dynamics with coupling to an external bath”. *J. Chem. Phys.*, **81**: 3684, 1984.
- BERNARDINO, K. & DE MOURA, A. F. “Aggregation thermodynamics of sodium octanoate micelles studied by means of molecular dynamics simulations”. *J. Phys. Chem. B*, **117**: 7324, 2013.
- BROCKMAN, H. “Dipole potential of lipid membranes”. *Chem. Phys. Lipids*, **73**: 57, 1994.
- CASCALES, J. J. L.; FERNÁNDEZ, A. J. & OTERO, T. F. “Characterization of the reduced and oxidized polypyrrole/water interface: a molecular dynamics simulation study”. *J. Phys. Chem. B*, **107**: 9339, 2003.
- CHANDA, J.; CHAKRABORTY, S. & BANDYOPADHYAY, S. “Monolayer of aerosol-OT surfactants adsorbed at the air/water interface: an atomistic computer simulation study”. *J. Phys. Chem. B*, **109**: 471, 2005.

- CHANDA, J. & BANDYOPADHYAY, S. "Molecular dynamics study of a surfactant monolayer adsorbed at the air/water interface". *J. Chem. Theory Comput.*, **1**: 963, 2005.
- DARDEN, T.; YORK, D. & PEDERSEN, L. "Particle mesh Ewald: an $N \cdot \log(N)$ method for Ewald sums in large systems". *J. Chem. Phys.*, **98** (12): 10089, 1993.
- DAVIES, J. T. & RIDEAL, S. R. "Interfacial potentials". *Can. J. Chem.*, **33**: 947, 1955.
- DEMCHAK, R. J. & FORT JR, T. "Surface dipole moments of close-packed un-ionized monolayers at the air-water interface". *J. Colloid Interface Sci.*, **46** (2): 191, 1974.
- DE MOURA, A. F. Estudo do Sistema Micelar de Octanoato de Sódio por Simulação Computacional. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2004. Tese de doutorado, 104 p.
- DE MOURA, A. F.; BERNARDINO, K.; OLIVEIRA, O. V. & FREITAS, L. C. G. "Solvation of sodium octanoate micelles in concentrated urea solution studied by means of molecular dynamics simulations". *J. Phys. Chem. B*, **115**: 14582, 2011.
- DE MOURA, A. F. & FREITAS, L. C. G. "Molecular dynamics simulation of the sodium octanoate micelle in aqueous solution: comparison of force field parameters and molecular topology effects on the micellar structure". *Braz. J. Phys.*, **34** (1): 64, 2004.
- DYNAROWICZ-ŁĄTKA, P.; DHANABALAN, A. & OLIVEIRA JR., O. N. "Modern physicochemical research on Langmuir monolayers". *Adv. Colloid Interface Sci.*, **91**: 221, 2001.
- DUNCAN, S. L. & LARSON, R. G. "Folding of lipid monolayers containing lung surfactant proteins SP-B 1–25 and SP-C studied via coarse-grained molecular dynamics simulations". *Biochim. Biophys. Acta*, **1798**: 1632, 2010.
- ELOLA, D. M. & LADANYI, B. M. "Computational study of structural and dynamical properties of formamide-water mixtures". *J. Chem. Phys.*, **125**: 184506, 2006.
- EISENTHAL, K. B. "Liquid interfaces probed by second-harmonic and sum-frequency spectroscopy". *Chem. Rev.*, **96** (4): 1343, 1996.
- FERREIRA, M.; CAETANO, W.; ITRI, R.; TABAK, M & OLIVEIRA JR, O. N. "Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)". *Quim. Nova*, **28** (3): 502, 2005.

- GANG, H.; LIU, J. & MU, B. "Molecular dynamics study of surfactin monolayer at the air/water interface". *J. Phys. Chem. B*, **115**: 12770, 2011.
- GELBART, W. M. & BEN-SHAUL, A. "The "new" science of "complex fluids"". *J. Phys. Chem.*, **100**: 13169, 1996.
- GILES, C. H.; FORRESTER, S. D. & ROBERTS, G. G. "Historical introduction". IN: *Langmuir-Blodgett Films*. ROBERTS, G. G. (Ed.). Nova Iorque, Plenum Press, 1990, p. 1-15.
- GINER-CASARES, J. J.; BREZESINSKI, G. & MÖHWALD, H. "Langmuir monolayers as unique physical models". *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **19** (3): 176, 2013.
- GUAN, W.; LI, S. X. & REED, M. A. "Voltage gated ion and molecule transport in engineered nanochannels: theory, fabrication and applications". *Nanotechnology*, **25**: 122001, 2014.
- HAILE, J. M. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*. Nova Iorque, John Wiley & Sons, 1992. cap. 1.
- HESS, B.; KUTZNER, C.; VAN DER SPOEL, D. & LINDAHL, E. "GROMACS 4: algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation". *J. Chem. Theory Comput.*, **4** (3): 435, 2008.
- HUYNH, L.; PERROT, N.; BESWICK, V.; ROSILIO, V.; CURMI, P. A.; SANSON, A. & JAMIN, N. "Structural properties of POPC monolayers under lateral compression: computer simulations analysis". *Langmuir*, **30**: 564, 2014.
- ITO, E.; ARAI, T.; HARA, M. & NOH, J. "Surface potential change depending on molecular orientation of hexadecanethiol self-assembled monolayers on Au(111)". *Bull. Korean Chem. Soc.*, **30** (6): 1309, 2009.
- ISRAELACHVILI, J. "Self-assembly in two dimensions: surface micelles and domain formation in monolayers". *Langmuir*, **10**: 3734, 1994.
- ISRAELACHVILI, J. *Intermolecular and Surfaces Forces*. Nova Yorque, Academic Press, 2011. cap. 14.
- JEDLOVSZKY, P.; VARGA, I. & GILÁNYI, T. "Adsorption of 1-octanol at the free water surface as studied by Monte Carlo simulation". *J. Chem. Phys.*, **120**: 11839, 2004.
- JORGENSEN, W. L.; MAXWELL, D. S. & TIRADO-RIVES, J. "Development and testing of the opls all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids ". *J. Am. Chem. Soc.*, **118**: 11225, 1996.
- KAGANER, V. L.; MÖHWALD, H. & DUTTA, P. "Structure and phase transitions in Langmuir monolayers". *Rev. Mod. Phys.*, **71** (3): 779, 1999.

- KATO, T; HIROBE, Y & KATO, M. “The “time of observation” of π -A isotherms. 2. A possibility that so-called “solid films” in π -A isotherms of monolayers of long-chain acids may not correspond to the two-dimensional solids but to the first-order phase transition regions from two-dimensional liquids to solids”. *Langmuir*, 7 (10): 2208, 1991.
- LEE, H.; KANDASAMY, S. K. & LARSON, R. G. “Molecular dynamics simulations of the anchoring and tilting of the lung-surfactant peptide SP-B₁₋₂₅ in palmitic acid monolayers”. *Biophys. J.*, **89**: 3807, 2005.
- LIDE, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Nova Iorque, Taylor & Francis, 2002a. p. 985.
- LIDE, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Nova Iorque, Taylor & Francis, 2002b. cap. 3.
- LINSE, P. & KARLSTRÖM, G. “Dipolar order in molecular fluids: i. toward an understanding”. *J. Stat. Phys.*, **145**: 410, 2011a.
- LINSE, P. & KARLSTRÖM, G. “Dipolar order in molecular fluids: ii. molecular influence”. *J. Stat. Phys.*, **145**: 418, 2011b.
- LUZAR, A & CHANDLER, D. “Hydrogen-bond kinetics in liquid water”. *Nature*, **379**: 55, 1996.
- LUZAR, A & CHANDLER, D. “Structure and hydrogen bond dynamics of water–dimethyl sulfoxide mixtures by computer simulations”. *J. Chem. Phys.*, 98 (10): 8160, 1993.
- MARX, D. & HUTTER, J. *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*. Cambridge, Cambridge University Press, 2009. cap. 2.
- MONTICELLI, L.; KANDASAMY, S. K.; PERIOLE, X.; LARSON, R. G.; TIELEMAN, D. P. & MARRINK, S. J. “The MARTINI coarse-grained force field: extension to proteins”. *J. Chem. Theory Comput.*, 4 (5): 819, 2008.
- MORROW, H. B., KOENIG, P. H. & SHEN, J. K. “Self-assembly and bilayer–micelle transition of fatty acids studied by replica-exchange constant pH molecular dynamics”. *Langmuir*, **29**: 14823, 2013.
- NYMAND, T. & LINSE, P. “Molecular dynamics simulations of polarizable water at different boundary conditions”. *J. Chem. Phys.*, 112 (14): 6386, 2000.
- OLIVEIRA JR, O. N. “Langmuir-Blodgett films - properties and possible applications”. *Braz. J. Phys.*, 22 (2): 60, 1992.
- OLIVEIRA JR, O. N.; TAYLOR, D. M. & MORGAN, H. “Modelling the surface potential-area dependence of a stearic acid monolayer”. *Thin Solid Films*, **210**: 76, 1992.

- OOSTENBRINK, C.; VILLA, A.; MARK, A. E. & VAN GUNSTEREN, W. F. "A biomolecular force field based on the free enthalpy of hydration and solvation: the GROMOS force-field parameter sets 53A5 and 53A6". *J. Comput. Chem.*, **25** (13): 1656, 2004.
- PAN, J.; CHENG, X.; MONTICELLI, L.; HEBERLE, F. A.; KUČERCA, N.; TIELEMAN, P. T. & KATSARAS, J. "The molecular structure of a phosphatidylserine bilayer determined by scattering and molecular dynamics simulations". *Soft Matter*, **10**: 3716, 2014.
- POCKELS, A. "Surface tension". *Nature*, **43**:437, 1891.
- RAUT, V. P.; AGASHE, M. A.; STUART, S. J. & LATOUR, R. A. "Molecular dynamics simulations of peptide-surface interactions". *Langmuir*, **21**: 1629, 2005.
- RINO, J. P. & STUDART, N. "Um potencial de interação para o estudo de materiais e simulações por dinâmica molecular". *Quim. Nova*, **24** (6): 838, 2001.
- RYCKAERT, J. P. & BELLEMANS, A. "Molecular dynamics of liquid n-butane near its boiling point". *Chem. Phys. Lett.*, **30** (1): 123, 1975.
- RYCKAERT, J. P. & BELLEMANS, A. "Molecular dynamics of liquid alkanes". *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **66**: 95, 1978.
- SIEPMANN, J. I.; KARABOMI, S. & KLEIN, M. L. "Monte Carlo simulation of the liquid-vapor coexistence in a Langmuir monolayer of pentadecanoic acid". *J. Phys. Chem.*, **98**: 6675, 1994.
- SKIBINSKY, A.; VENABLE, R. M. & PASTOR, R. W. "A molecular dynamics study of the response of lipid bilayers and monolayers to trehalose". *Biophys. J.*, **89**: 4111, 2005.
- STEFANIU, C.; BREZESINSKI, G. & MÖHWALD, H. "Langmuir monolayers as models to study processes at membrane surfaces". *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **208**: 197, 2014.
- SYLVESTER, M. M.; GANESH, T. D.J.S.; KARUNAKARAN, D. J. S. A.; HUDGE, P. & KUMBHARKHANE, A.C. "Time domain dielectric relaxation studies of amphiphilics in solution state". *J. Mol. Liq.*, **194**: 57, 2014.
- TAYLOR, D. M. "Developments in the theoretical modelling and experimental measurement of the surface potential of condensed monolayers". *Adv. Colloid Interface Sci.*, **87**: 183, 2000.
- TAYLOR, D. M. & BAYES, G. F. "The surface potential of Langmuir monolayers". *Mater. Sci. Eng. C*, **8**: 65, 1999.

TAYLOR, D. M.; O.N. OLIVEIRA JR, O. N. & MORGAN, H. "The surface potential of monolayers formed on weak acidic electrolytes: implications for lateral conduction". *Chem. Phys. Lett.*, 161 (2): 147, 1989.

TICIANELLI, E. A. & GONZALEZ, E. R. *Eletroquímica*. São Paulo, Edusp, 1998. cap. 1.

TIELEMAN, D. P. & BERENDSEN, H. J. C. "Molecular dynamics simulations of a fully hydrated dipalmitoylphosphatidylcholine bilayer with different macroscopic boundary conditions and parameters". *J. Chem. Phys.*, **105**: 4871, 1996.

TIELEMAN, D. P.; VAN DER SPOEL, D. & BERENDSEN, H. J. C. "Molecular dynamics simulations of dodecylphosphocholine micelles at three different aggregate sizes: micellar structure and chain relaxation". *J. Phys. Chem. B*, **104**: 6380, 2000.

VAN BUUREN, A. R.; MARRINK, S. & BERENDSEN, H. J. C. "A molecular dynamics study of the decane/water interface". *J. Phys. Chem.*, **97**: 9206, 1993.

VAN DER SPOEL, D.; LINDAHL, E.; HESS, B.; GROENHOF, G.; MARK, A. E. & BERENDSEN, H. J. C. "GROMACS: fast, flexible, and free". *J. Comput. Chem.*, **26**: 1701, 2005.

VAN DER SPOEL, D.; VAN MAAREN, P. J.; LARSSON, P. & TÎMNEAU, N. "Thermodynamics of hydrogen bonding in hydrophilic and hydrophobic media". *J. Phys. Chem. B*, **110**:4393, 2006.

VEGA, C & MIGUEL, E. "Surface tension of the most popular models of water by using the test-area simulation method". *J. Chem. Phys.*, **126**: 154707, 2007.

VOGEL, V. & MÖBIUS, D. "Hydrated polar groups in lipid monolayers: effective local dipole moments and dielectric properties". *Thin Solid Films*, **159**: 73, 1988a.

VOGEL, V. & MÖBIUS, D. "Local surface potentials and electric dipole moments of lipid monolayers: contributions of the water/lipid and the lipid/air interfaces". *J. Colloid Interface Sci.*, 126 (2): 408, 1988b.

WILLIAMS, G. "The use of the dipole correlation function in dielectric relaxation". *Chem. Rev.*, 72 (1): 55, 1972.

YI, M.; NYMEYER, H. & ZHOU, H. X. "Test of the Gouy-Chapman theory for a charged lipid membrane against explicit-solvent molecular dynamics simulations". *Phys. Rev. Lett.*, **101**: 38103, 2008.