Universidade Federal de Santa Catarina

Curso de Pós-Graduação em Física

Formação e Dinâmica de Sistemas Micelares

Joaquim Nestor Braga de Moraes

Florianópolis

2005

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Universidade Federal de Santa Catarina

Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Física
Curso de Pós-Graduação em Física

Formação e Dinâmica de Sistemas Micelares

Joaquim Nestor Braga de Moraes

Tese Apresentada ao Curso de
Pós-Graduação em Física da Universidade
Federal de Santa Catarina para obtenção
do título de Doutor em Física

Orientador: Prof. Dr. Wagner Figueiredo

Florianópolis, 14 de dezembro de 2005

Formação e Dinâmica de Sistemas Micelares

Joaquim Nestor Braga de Moraes

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de **Doutor em Física**, na área de concentração em Física Teórica, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física da UFSC.

Prof. Dr. Marcelo Henrique Romano Tragtenberg
Coordenador do Curso

Prof. Dr. Wagner Figueiredo
(FSC / UFSC – Orientador)

Prof^{a}. Dr^{a}. Vera Bohomoletz Henriques
(IF / USP)

Prof. Dr. André Tsutomu Ota
(Dep. Física / UEL)

Prof. Dr. Marcio Santos
(UNIVALI / SC)

Prof. Dr. Mauricio Girardi
(IF / USP)

Prof. Dr. Valderez Drago
(FSC / UFSC)

Agradecimentos

- Ao professor Wagner Figueiredo pelo paciente trabalho de orientação e pelo incentivo constante.

- Á Marilena, ao Carlos, ao André e ao Marcos pelo permanente apoio e incentivo e pela torcida a favor.

- Aos amigos próximos e distantes e, em particular, ao Mauricio Girardi pelas discussões, sugestões, apoio e incentivo.

Sumário

1 Introdução **7**

2 Caracterização do estado micelar **16**

2.1 Introdução 16

2.2 Modelo e Simulação 17

2.3 Resultados obtidos para moléculas com três monômeros 23

2.4 Resultados obtidos para moléculas com cinco monômeros . . . 27

3 Pressão em uma solução micelizada **36**

3.1 Introdução 36

3.2 Modelo para o cálculo da pressão 40

3.3 Resultados e conclusões 48

4 Transição entre estados de equilíbrio de sistemas micelares **55**

4.1 Introdução 55

4.2 Variação brusca da temperatura: simulações e resultados . . . 59

4.2.1 Transição entre dois estados micelizados 60

4.2.2 Transição entre um estado micelizado e um não micelizado 68

4.3 Tempos de relaxação 73

5 Conclusões e Perspectivas **77**

Resumo

Neste trabalho estudamos a auto-agregação de moléculas anfifílicas em água em função da temperatura e da concentração através de simulações de Monte Carlo em uma rede bidimensional. No modelo que consideramos, cada molécula de água ocupa um único sítio da rede, enquanto que cada molécula anfifílica ocupa três sítios. Determinamos a concentração das moléculas anfifílicas livres e a distribuição de tamanhos de agregados $P(n)$ como função da concentração total de surfactantes para diferentes temperaturas. Caracterizamos o grau de organização micelar por meio do parâmetro $\Delta = P(n_{max}) - P(n_{min})$, onde n_{min} e $n_{max} > n_{min}$ são os tamanhos de agregados para os quais P exibe máximo e mínimo locais. Mostramos que Δ tende a zero continuamente conforme aumentamos a temperatura, e obtivemos um expoente associado a esta transição do estado micelar para o não micelar. Para este mesmo sistema, investigamos o efeito da interação entre agregados sobre a pressão. Adotamos um modelo simples que leva em conta apenas interações do tipo caroço duro entre agregados, ou seja, cada sítio da rede só pode ser ocupado por um único monômero. Desenvolvemos uma expressão para a pressão da solução micelar incluindo a contribuição da aproximação do segundo-virial. A distribuição de agregados, necessária para o cálculo da

pressão, foi determinada por meio de simulações de Monte Carlo em uma rede bidimensional. Verificamos que a contribuição das interações interagregados, que se torna importante apenas acima da concentração micelar crítica, corresponde a uma pequena fração da pressão do gás ideal. Também neste trabalho estudamos a evolução temporal dos agregados, onde mostramos que o processo de termalização baseado apenas na análise das curvas de energia não é suficiente. Calculamos os tempos de relaxação para os diferentes tamanhos de agregados bem como para o agregado médio, e mostramos como eles estão relacionados com os dois tempos característicos de sistemas micelares.

Abstract

In this work we study the self-aggregation of amphiphilic molecules in water as a function of temperature and concentration through Monte Carlo simulations in a square lattice. In the model we considered, each water molecule occupies a single site of the lattice, while each amphiphilic molecule occupies three sites. We determined the concentration of free amphiphilic molecules and the distribution of the aggregate sizes $P(n)$ as a function of the total concentration of surfactants for different temperatures. We caracterize the degree of micelar organization by the parameter $\Delta = P(n_{max}) - P(n_{min})$, where n_{min} e $n_{max} > n_{min}$ are the aggregate sizes for which P exhibits local maxima and minima. We show that Δ goes continuously to zero as we increase the temperature, and we find an exponent associated to the transition from micelar to non micelar state. For this same system, we investigate the effect of including interaction between aggregates on the pressure. We adopted a simple model which takes into account only hard core interactions between aggregates, that is, each lattice site can harbour only a single monomer. We developed an expression for the pressure of micellar solution including the contribution of the second virial approximation. The distribution of aggregates, necessary to evaluate the pressure, was found through

Monte Carlo simulations in a two-dimensional lattice. We found that interaggregate interactions, which become important only above the critical micelar concentration, correspond to a small fraction of the ideal gás pressure. We also studied in this work the time evolution of the aggregates, where we show that the thermalization process based only on the analysis of the energy curves is not sufficient. We calculated the relaxation times for the different aggregate sizes as well as for the average aggregate, and we show that they are related with the two characteristics times of the micelar sistems

Capítulo 1

Introdução

A água desempenha um papel fundamental para a existência da vida e, dentre suas propriedades relevantes para esse papel, ao lado de seu poder de dissolver substâncias iônicas ou polares, é de essencial importância a sua incapacidade de dissolver substâncias não polares. Esses dois aspectos induzem moléculas anfifílicas a se agregarem podendo vir a formar vesículas que são membranas esféricas formadas por camadas duplas (bicamadas) de moléculas anfifílicas; a vesícula é a estrutura básica para a formação das células e, portanto, para a existência da vida.

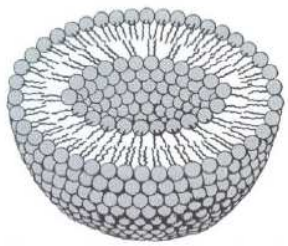

Figura 1.1: *Representação do corte de uma vesícula. A porção hidrofóbica da molécula fica protegida da água pelas paredes, interna e externa, constituídas pelas cabeças hidrofílicas das moléculas anfifílicas.*

Moléculas anfifílicas possuem característica dual; enquanto uma parte da molécula apresenta propriedade hidrofóbica, de não ser solúvel em água, a outra parte apresenta um comportamento hidrofílico, de ser solúvel em água.

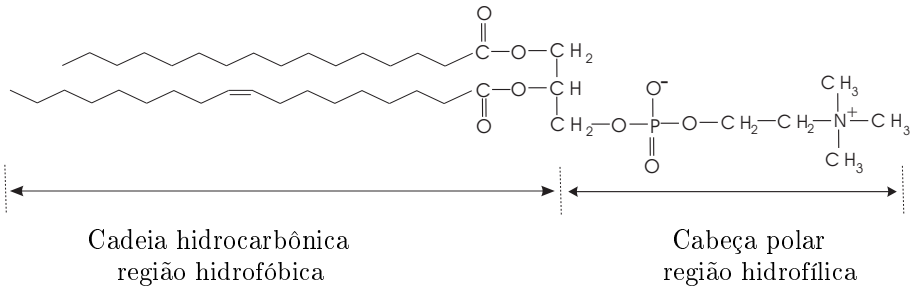

Figura 1.2: *Molécula anfifílica com cabeça polar e cauda dupla (fosfatidil colina). Na junção de cada dois segmentos de reta da região hidrofóbica, está localizado um* CH_2 *e nas extremidades à esquerda um* CH_3.

Em grande parte das substâncias anfifílicas encontradas na natureza, a porção hidrofóbica da molécula é constituída por cadeias hidrocarbônicas alifáticas (cadeias abertas) ou por lipídeos compondo a porção mais extensa da molécula representada na figura 1.2; a porção hidrofílica, situada na extremidade, é constituída por grupo de moléculas que compõem a cabeça da molécula anfifílica e apresenta comportamento iônico ou polar sendo desta forma solúvel em água. Essa propriedade dual leva as moléculas anfifílicas, quando diluídas em água, a se autoagregarem formando estruturas microscópicas cuja complexidade depende da temperatura da solução, da concentração de moléculas anfifílicas, bem como das energias de interação entre as moléculas e o(s) solvente(s) e das energias de interação entre as próprias moléculas. O estudo das condições de formação, crescimento e equilíbrio dessas estruturas tem grande importância, além dos aspectos apontados inicialmente, devido a um número significativo de aplicações tecnológicas, in-

cluindo a produção de detergentes, produtos alimentares e farmacêuticos, dentre os quais se destaca o transporte de medicamentos no interior de organismos, bem como na recuperação de óleo nos poços de petróleo.

Em geral, a formação de agregados micelares não corresponde à conhecida separação de fases observada nos chamados modelos de gás de rede, pois não há uma separação macroscópica de fases no processo de agregação, e a solução se apresenta espacialmente uniforme. As porções hidrofílica e hidrofóbica da molécula anfifílica estão unidas através de ligações químicas de tal forma que não há separação física entre elas. Quando essas moléculas são colocadas em solução aquosa, e se a concentração for suficientemente pequena, elas preferem localizar-se na interface entre a água e o ar formando uma monocamada denominada monocamada de Langmuir, sendo que a parte hidrofóbica da molécula fica em contato com o ar enquanto que a parte hidrofílica, polar, fica em contato direto com a água (por isso, essas moléculas também são conhecidas por surfactantes).

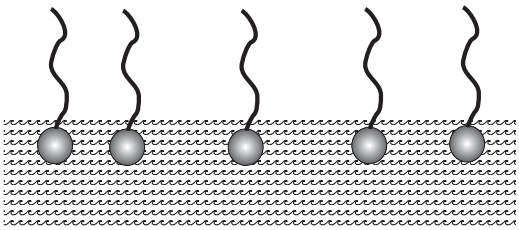

Figura 1.3: *Disposição de moléculas anfifílicas na interface ar-água.*

Como conseqüência da presença de surfactantes na interface água/ar, a tensão superficial do líquido diminui à medida que cresce a concentração dessas moléculas [1]. Entretanto, a uma dada temperatura, quando a concentração de surfactantes atinge um determinado valor crítico, conhecido na

literatura como concentração micelar crítica (cmc), observa-se que a tensão superficial deixa de diminuir e estaciona em um dado valor. Isso ocorre devido à tendência das novas moléculas adicionadas à solução se dispersarem no interior do solvente. Estas moléculas formam agregados moleculares, chamados de micelas, [1–3] embora uma fração delas, localizadas na interface água/ar e dentro da solução, permaneçam ainda na forma de moléculas isoladas. Esses agregados, em geral, têm a forma aproximadamente esférica, sendo que a parte externa fica em contato com a água, enquanto que o interior é formado pela porção hidrofóbica dos surfactantes [4]. O fenômeno físico responsável por este comportamento é denominado efeito hidrofóbico, e é devido ao balanço entre a energia responsável pela agregação molecular e a entropia do sistema. Os agregados, entretanto, podem se apresentar numa variedade enorme de estruturas, que podem mudar de forma e de tamanho. Por exemplo, aumentando-se a concentração de anfifílicas, bem acima da cmc, fases ordenadas com ordem orientacional de longo alcance podem aparecer, como as fases hexagonais e lamelares dos cristais líquidos liotrópicos. Além disso, adicionando-se óleo às soluções micelares de surfactante, uma rica variedade de estruturas e fases de microemulsões podem surgir [5].

A mudança que ocorre nas propriedades físicas quando a concentração de surfactante passa pela cmc tem sido investigada experimentalmente [6] através de medidas de densidade, capacidade térmica, espalhamento de luz, etc.. Mesmo em baixas concentrações, ou seja, concentração próxima à cmc, os agregados não mantêm a sua estabilidade à medida que variamos a temperatura ou a concentração. Desta forma, diferentes métodos experimentais são utilizados para obter informações acerca do tamanho, forma e distribuição

dos agregados [7,8]. O estudo teórico do processo de micelização está baseado principalmente no equilíbrio químico existente entre os diferentes tamanhos de agregados em solução. Baseado na lei de ação de massas, que deriva da igualdade do potencial químico entre as diversas espécies de agregados em equilíbrio termodinâmico, podemos prever a distribuição dos tamanhos dos agregados em função da temperatura e da concentração [10]. Os modelos usados para descrever a energia livre desses sistemas levam em conta essencialmente a entropia de mistura dos agregados de diferentes tamanhos, bem como a energia de formação e interação dos agregados na aproximação de campo médio. Outro procedimento que tem sido empregado nesses estudos é o da simulação computacional [11, 12], onde as moléculas são dispostas numa rede. Através da escolha de um potencial de interação adequado entre as moléculas do surfactante e da água, podemos estudar a evolução temporal destes sistemas através da dinâmica molecular, ou ainda, determinar os estados de equilíbrio termodinâmico do sistema através de simulações de Monte Carlo. Em qualquer caso, devemos considerar apenas pequenas concentrações de anfifílicas nessas simulações, para que o sistema sob estudo permaneça próximo da região correspondente à concentração micelar crítica.

Neste trabalho realizamos algumas simulações de Monte Carlo em duas dimensões para estudar alguns parâmetros relevantes na micelização. A formação de agregados micelares em uma solução aquosa de moléculas anfifílicas depende da concentração e da temperatura da solução. Dois regimes, separados pela concentração micelar crítica, têm sido investigados: [1, 9] um em baixas concentrações, onde as moléculas do soluto estão praticamente livres e o outro, em altas concentrações, onde se observa que, além da formação de

agregados, uma fração das moléculas livres permanece constante. De acordo com Wennerstrom e Lindman [13], a formação de micelas é caracterizada por uma concentração micelar crítica e por um mínimo e um máximo na curva de distribuição de tamanhos de agregados nX_n. Mostramos que a diferença Δ entre os valores máximo e mínimo de nX_n decresce de forma praticamente linear conforme a temperatura se aproxima da transição micelar para a não micelar.

As monocamadas formadas por moléculas constituídas por cadeias hidrocarbônicas (porção hidrofóbica) com extremidade polar ou iônica (parte hidrofílica), denominadas de monocamadas de Langmuir, têm sido muito estudadas [14] por serem um excelente sistema modelo para o estudo de ordenamento bidimensional, uma vez que permite o controle das variáveis temperatura e pressão. Esta última, pode ser facilmente variada por meio da alteração da área disponível para as moléculas surfactantes.

Como conseqüência da presença de surfactantes na interface água/ar, a tensão superficial do líquido diminui à medida que cresce a concentração dessas moléculas. A diminuição da tensão superficial tem como causa a diminuição da energia de interação média entre as moléculas da superfície; embora a porção hidrofílica da molécula apresente uma interação atrativa com as moléculas de água, a energia de interação é mais baixa do que a energia de interação entre as próprias moléculas de água. Desta forma, o aumento no número de moléculas anfifílicas na superfície leva a uma redução contínua na coesão das moléculas da superfície do líquido onde estão sendo adicionadas até que seja alcançado o limite mínimo no valor da tensão superficial. A concentração de surfactantes para a qual é atingido o valor mínimo da tensão

superficial é denominada concentração micelar crítica.

A diferença na tensão superficial entre duas regiões da superfície causa o aparecimento de uma força por unidade de comprimento na interface entre as duas regiões que é o análogo bidimensional da pressão.

Com o aumento da concentração de anfifílicas, pela diminuição da área total da superfície, ou pelo aumento do número de moléculas adicionadas à superfície, observa-se experimentalmente a ocorrência de uma série de transições de fase que correspondem a diferentes graus de ordenamento das moléculas anfifílicas. Quando a densidade superficial é baixa as moléculas anfifílicas se encontram numa fase análoga à fase gasosa, estando bastante separadas e desordenadas, e suas cadeias hidrocarbônicas têm grande contacto com a água. Com o aumento da densidade, passa-se para a fase denominada líquida-expandida (LE) onde as moléculas embora ainda se mantenham desordenadas, suas porções hidrofóbicas tendem a se afastar da superfície da água, ou seja, ficam próximas da direção normal. Continuando com o aumento da concentração se observa uma transição para a fase líquida-condensada (LC), com crescente ordenamento das moléculas quanto ao posicionamento das cabeças e à orientação das cadeias hidrocarbônicas, que tendem a manter um ângulo diferente de zero em relação à normal. Um aumento maior na concentração leva o sistema à transição para o estado condensado. A figura 1.4, extraída da referência 14, ilustra, esquematicamente, as transições apresentadas por uma monocamada de surfactante através do comportamento da pressão superficial em função da variação da área molecular; os diagramas associados às diversas regiões das curvas representam a disposição das moléculas surfactantes e a orientação de suas caudas hidrofóbi-

cas que são características das várias fases por que passa o sistema.

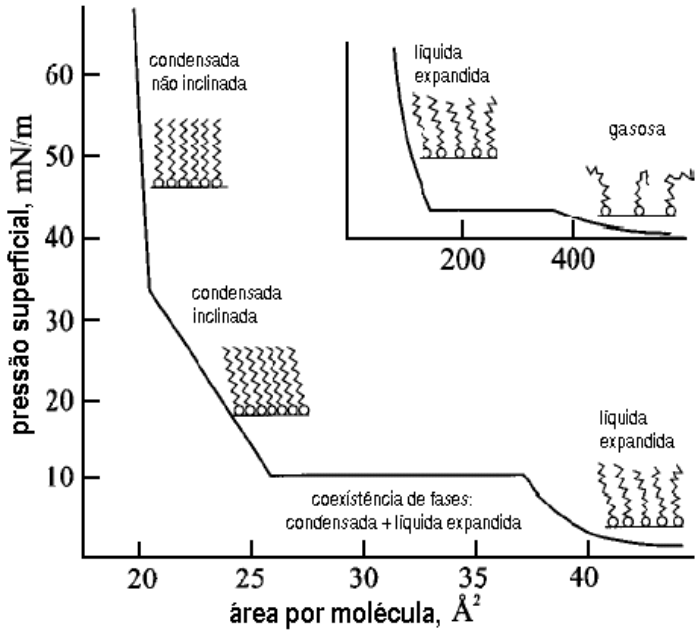

Figura 1.4: *Isoterma generalizada de uma monocamada de Langmuir. As regiões horizontais das isotermas são regiões de coexistência de fases com transições de primeira ordem e as mudanças na declividade local indicam transições contínuas. A cmc está localizada entre as fases gasosa e líquida expandida.*

Em muitos sistemas observados experimentalmente, a região do platô não é perfeitamente horizontal indicando que a transição não seria de primeira ordem. Em 1994 Israelachvili propôs um modelo teórico que reproduz esse comportamento da pressão para sistemas bidimensionais.

Estudamos o efeito das interações interagregados sobre a pressão de um sistema micelar em duas dimensões. Adotamos um modelo bastante simples que leva em conta apenas interações de esfera dura entre agregados. Obtivemos um resultado para a pressão da solução micelar que inclui a contribuição do termo correspondente ao segundo virial. Mostramos que as interações in-

teragregados se tornam importantes somente para concentrações acima da cmc.

A evolução temporal da concentração dos agregados de diferentes tamanhos também foi considerada nesta Tese. Mostramos que olhar-se apenas para a evolução temporal da energia em direção ao equilíbrio não é suficiente para caracterizar o estado de equilíbrio global do sistema. Calculamos também os tempos de relaxação para o nosso modelo simplificado para micelas e mostramos que ele está de acordo com os dois tempos de relaxação característicos observados experimentalmente.

No capítulo 2, apresentamos os modelos e os procedimentos adotados na simulação e estudo da caracterização do estado micelar para moléculas constituídas por três e por cinco monômeros. No capítulo 3, apresentamos o estudo da pressão em sistemas micelares bidimensionais; no capítulo 4 apresentamos os resultados obtidos do estudo de sistemas micelares fora do equilíbrio e, no capítulo 5 apresentamos as conclusões e as perspectivas de trabalhos futuros.

Capítulo 2

Caracterização do estado micelar

2.1 Introdução

A concentração micelar crítica (cmc) é o valor da concentração de moléculas anfifílicas numa solução que marca a transição entre os estados micelar para o não micelar; esse valor depende das energias de interação entre as moléculas e o solvente bem como das interações entre as próprias moléculas e da temperatura da solução. Efetuamos estudos da auto-agregação, em um modelo numa rede quadrada, de moléculas anfifílicas em solução aquosa por meio de simulações de Monte Carlo, e definimos um parâmetro (Δ) que indica a transição do estado micelar para o não micelar. Esse parâmetro foi definido com base num aspecto fundamental da caracterização do estado micelizado que é a existência de um ponto de máximo e de mínimo na curva de distribuição de agregados nX_n onde n indica o tamanho do agregado e X_n representa a concentração de agregados desse tamanho. Definimos o parâmetro Δ como sendo $\Delta = (nX_n)_{\text{máx}} - (nX_n)_{\text{mín}}$ e, fixando a concentração, analisamos seu

comportamento em função da temperatura quando esta tende a um valor característico t_M, onde ocorre a chamada transição do estado micelar para o não micelar. Esse estudo foi inicialmente feito com moléculas ocupando apenas três sítios numa rede quadrada. Esse tamanho foi escolhido por ser o menor tamanho possível de molécula que pode apresentar dobra e, por ser esta uma característica importante das moléculas anfifílicas; em seguida, aumentamos o tamanho das moléculas que passaram a ocupar cinco sítios da rede. Verificamos que o aumento de tamanho não afeta o comportamento do parâmetro Δ que continua a diminuir linearmente com a temperatura para sistemas bidimensionais.

2.2 Modelo e Simulação

Consideramos inicialmente o modelo introduzido por Bernardes e colaboradores [11], no qual as moléculas anfifílicas são representadas por monômeros que ocupam três sítios adjacentes de uma rede quadrada. As moléculas de água, representadas cada uma por um único sítio, ocupam o restante da rede. Um dos monômeros imita a cabeça polar da molécula e os outros dois a sua porção hidrofóbica. Além da proibição usual de dois monômeros ocuparem o mesmo sítio, o modelo inclui apenas interações entre primeiros vizinhos. Este modelo foi o escolhido para a simulação devido à sua simplicidade e por apresentar os principais ingredientes dos agregados micelares. Uma falha observada neste modelo bidimensional é o aumento da polidispersividade quando comparada com a de sistemas micelares reais [2].

Simulações semelhantes a essas foram propostas inicialmente por Larson,

[15–17] que estudou sistemas compostos por moléculas anfifílicas, água e óleo em várias concentrações. Um modelo similar foi também estudado por Care [18, 19], que através de simulações de Monte Carlo em um sistema constituído por moléculas de surfactante em água, investigou a distribuição de tamanhos dos agregados em função da razão entre as energias de interação cabeça-solvente e cauda-solvente. No modelo que investigamos nesta Tese assumimos cinco possíveis energias de interação entre os vizinhos mais próximos. As interações entre um monômero da cauda da molécula anfifílica e a água, e entre um monômero da cauda e a cabeça de uma outra molécula anfifílica ε_{TA} e ε_{TC} , respectivamente, foram consideradas repulsivas. As outras três interações – ε_{TT} (entre os monômeros da cauda), ε_{CC} (entre as cabeças) e ε_{CA} (entre a cabeça e a água) – são atrativas. Associamos também uma energia $\varepsilon_d > 0$ a cada dobra da anfifílica, favorecendo assim uma conformação linear. Por simplicidade, adotamos a mesma magnitude para todas as interações: $\varepsilon_{TA} = \varepsilon_{TC} = \varepsilon_d = \varepsilon$ e $\varepsilon_{TT} = \varepsilon_{CC} = \varepsilon_{CA} = -\varepsilon$. A temperatura é medida em unidades de $\dfrac{\varepsilon}{k_B}$ e introduzimos a temperatura reduzida $t = \dfrac{k_B T}{\varepsilon}$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

O procedimento utilizado na simulação foi o seguinte: distribuímos aleatoriamente as moléculas anfifílicas na rede, proibindo a dupla ocupação de um mesmo sítio, e a seguir completamos os sítios restantes com moléculas de água. Em função do tamanho reduzido de nossas moléculas, e por considerarmos apenas interações entre primeiros vizinhos, utilizamos apenas movimento de deslizamento [14] para gerar as possíveis configurações do sistema.

O "movimento de dobra" considerado por Larson, que consiste no deslocamento lateral de um monômero do interior da molécula, não foi por nós

utilizado.

No movimento de deslizamento é efetuado inicialmente o sorteio da extremidade da molécula que se tentará mover e, em seguida, é sorteada a ordem em que será feito o exame dos quatro sítios vizinhos em busca de possibilidade de movimento da molécula. O primeiro sítio ocupado com água encontrado é escolhido para o movimento e a extremidade da molécula é movida para esse sítio; as demais partes da molécula (os outros dois monômeros) deslizam acompanhando o movimento do monômero da extremidade conforme está ilustrado na figura 2.1; a molécula de água que ocupava o sítio para onde deslizou a extremidade sorteada da molécula é deslocada para a posição desocupada pela outra extremidade da molécula.

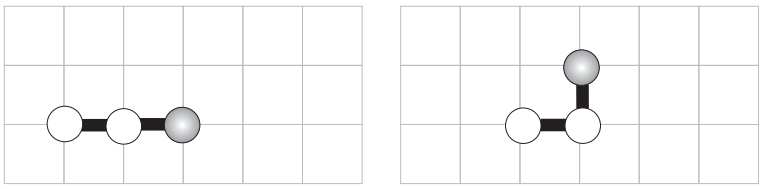

Figura 2.1: *Ilustração do movimento de deslizamento de uma molécula anfifílica; o círculo preto representa a cabeça da molécula e os dois círculos brancos representam a sua cauda.*

O aceite da configuração obtida é feito de acordo com a prescrição de Metropolis [20], isto é, se a energia de interação da molécula com sua vizinhança somada à sua energia configuracional (energia de dobra) for menor ou igual à energia na situação original, o movimento é aceito e a molécula é deslocada para a sua nova posição. Se o novo valor de energia for maior que o valor referente à situação inicial, associa-se à diferença de energia ΔE entre as duas configurações uma probabilidade $p = exp(-\Delta E/t)$ de aceite

do movimento; sorteia-se então um número aleatório $0 \leq r < 1$ e compara-se com o valor da probabilidade p. Se a probabilidade p for maior que o número aleatório r sorteado, o movimento é aceito, caso contrário a molécula permanece em sua posição inicial. Usamos redes de tamanho linear $L = 100$, com condições periódicas de contorno. Para o estudo do comportamento do parâmetro Δutilizamos uma concentração de 4% em número de moléculas, o que corresponde a 400 moléculas distribuidas na rede quadrada de $L^2 =$ 10.000 sítios. Considerando que cada molécula ocupa 3 sítios da rede, esta concentração corresponde a 12% de sítios ocupados. Adotamos como um passo de Monte Carlo (MCs) duas possibilidades de movimento para todas as moléculas surfactantes. Em geral, após cerca de $10-20$ x 10^3MCs o sistema atinge o equilíbrio, sendo então gerado um grande número de configurações com o peso de Boltzmann.

O gráfico da energia total do sistema em função do tempo, figura 2.2, evidencia que, após cerca de 15000 MCs a energia total oscila em torno de um valor médio praticamente constante, indicando que o sistema pode ser considerado em equilíbrio térmico. O número ótimo de passos de Monte Carlo para o sistema alcançar o equilíbrio depende da concentração de moléculas surfactantes e da temperatura. A baixas temperaturas a convergência para o equilíbrio é muito lenta e é necessário mais de 10^6 MCs para se ultrapassar os estados metaestáveis e atingir o equilíbrio [11]. Para evitar esses processos de convergência lenta, restringimos nossos estudos a temperaturas $t > 1$.

A partir das distribuições termalizadas, geramos cerca de 40x10^3 MCs para calcular as propriedades térmicas de interesse. Obtivemos agregados de vários tamanhos $n \geq 2$. Consideramos que um conjunto de moléculas

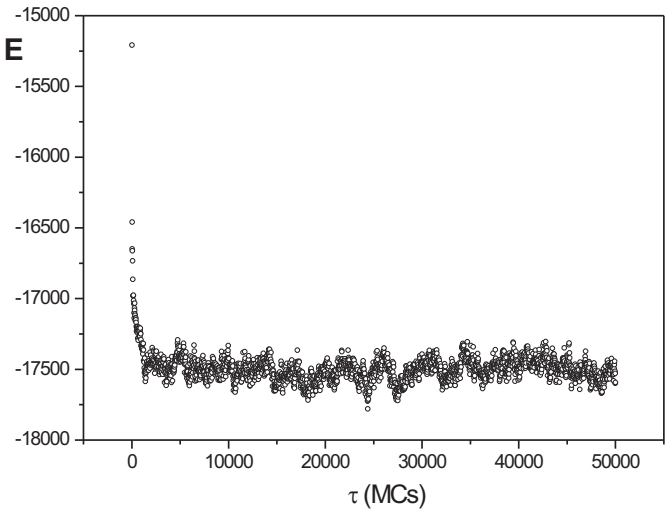

Figura 2.2: *Evolução da energia total do sistema em função do tempo τ (em passos de Monte Carlo) para a temperatura $t = 1,50$ e concentração total de 4% a partir de distribuição inicial aleatória das moléculas na rede.*

anfifílicas pertencem a um agregado apenas quando suas cadeias hidrocarbônicas têm ao menos um contato de primeiro vizinho entre si. Na figura 2.3 representamos cinco moléculas distribuidas em uma rede quadrada, com seus segmentos numerados de 1 a 5. Os demais sítios da rede são ocupados por água A cabeça hidrofóbica é representada por um disco acinzentado e os segmentos do corpo por dois discos brancos; as barras largas indicam a ligação entre os três monômeros. Vemos um agregado de tamanho três, constituído pelas moléculas de números 1, 3 e 4 uma vez que ao menos um segmento do corpo de uma molécula está em contato com um segmento do corpo da outra. As moléculas 2 e 5 estão isoladas por ou não terem contatos de primeiros vizinhos (caso da molécula de número 5) ou porque o contato entre primeiros vizinhos ocorre entre duas cabeças ou entre a cabeça de uma

molécula e o corpo de outra (caso da molécula de número 2).

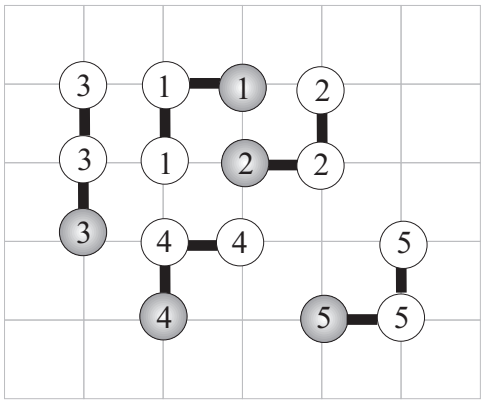

Figura 2.3: *O corpo das moléculas é representado por discos brancos e a cabeça por um disco acinzentado. As moléculas de números 1, 3 e 4 formam um agregado de tamanho 3, enquanto que as moléculas de números 2 e 5 estão isoladas.*

Definimos X_n, a concentração (densidade numérica) de agregados de tamanho n, por

$$X_n = \frac{N_n}{L^2}, \tag{2.1}$$

onde N_n é o número de agregados que contem n moléculas anfifílicas. Desta forma, a concentração total pode ser escrita como $X_t = \sum_{n=1}^{\infty} nX_n$. Além de X_1, introduzimos uma concentração efetiva X_{1f} que leva em conta o volume ocupado pelos agregados diminuindo assim o espaço, em número de sítios, disponível para o movimento das moléculas. Esta concentração efetiva, usada por Bernardes e colaboradores [11], é definida como

$$X_{1f} = \frac{N_1}{L^2 - \sum_{n=2}^{\infty} 3nN_n}, \tag{2.2}$$

onde explicitamente consideramos que cada molécula ocupa três sítios e que N_1 é o número de anfifílicas livres dispersas na solução.

2.3 Resultados obtidos para moléculas com três monômeros

A figura 2.4 é um gráfico da concentração de anfifílicas livres X_{1f} em função da concentração total X_t para três temperaturas. Observando essas curvas, podemos notar que para concentrações muito baixas ($X_t < 0,005$), é muito pequena a probabilidade de duas moléculas formarem um agregado. Nesta região X_{1f} é praticamente uma função linear de X_t o que significa que as moléculas que são adicionadas à solução permanecem praticamente isoladas.

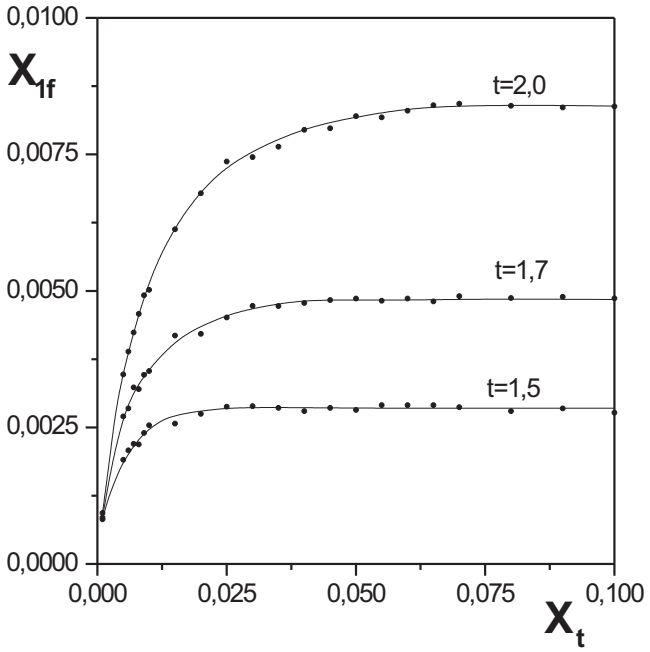

Figura 2.4: *Concentração de anfifílicas livres X_{1f} em função da concentração total de surfactantes X_t para três diferentes temperaturas .*

Para $0,005 < X_t < 0,03$, observa-se uma região de transição na qual a

agregação cresce com X_t. Esta faixa de concentrações pode estar associada à região da concentração micelar crítica. Na terceira região, para $X_t > 0.03$, embora o processo de agregação continue, X_{1f} permanece constante. Devido à nossa simulação ser feita a volume constante L^2, tanto N_1 quanto o volume ocupado pela solução de anfifílicas livres diminue. Se tivessemos usado X_1 em vez de X_{1f}, a curva correspondente não apresentaria a região do platô mas tenderia a diminuir com o aumento de X_t porque nessa região o volume ocupado pelos agregados é uma fração não desprezível do volume total L^2.

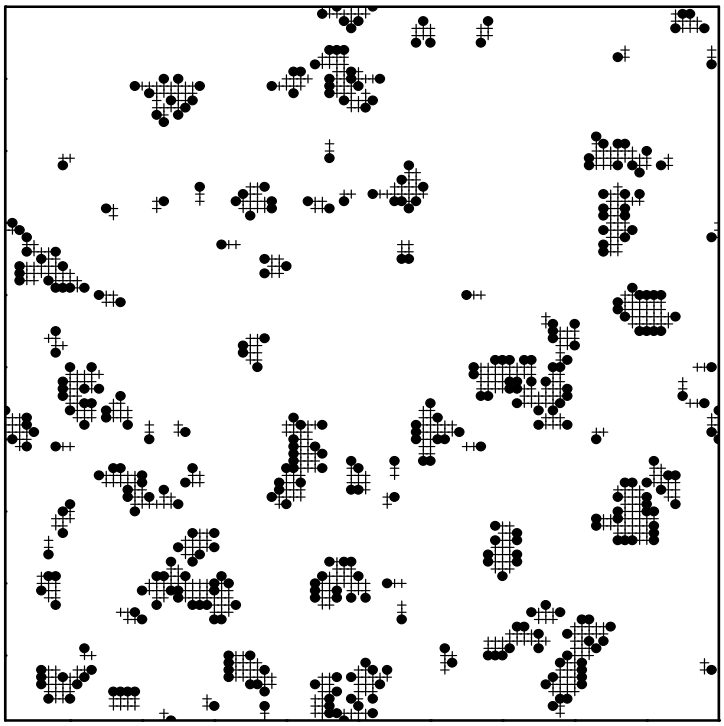

Figura 2.5: *Instantâneo de uma configuração típica de equilíbrio para $t = 1.5$ e concentração total de surfactantes $X_t = 4\%$. Cada anfifílica consiste de três monômeros; representamos o monômero da cabeça por um círculo e os da cauda por cruzes.*

Devido à grande simplicidade do modelo adotado para os surfactantes,

onde cada molécula é representada por apenas três monômeros, obtivemos agregados de todos os tamanhos e formas. A figura 2.5 mostra um instantâneo típico de um sistema em equilíbrio à temperatura $t = 1,5$ e uma concentração total de 4% em número de moléculas ou de 12% em número de sítios ocupados pelas moléculas. Pode-se ver facilmente que as moléculas surfactantes se juntam em agregados de diferentes tamanhos, apresentando alta polidispersividade.

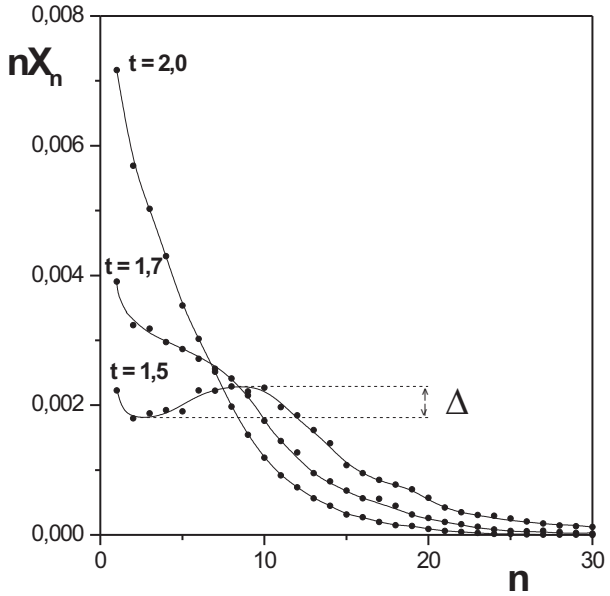

Figura 2.6: *Função de distribuição nX_n em função do tamanho dos agregados n para três temperaturas. A concentração total de surfactantes é 4%. Δ é a diferença de altura entre o máximo e o mínimo da curva de distribuição para $t = 1,5$.*

Na figura 2.6 mostramos a função de distribuição de tamanho dos agregados nX_n para as mesmas três temperaturas da figura 2.4. Para $t = 1,5$ é claramente evidente a existência de um máximo e de um mínimo locais, car-

acterísticos da formação de micelas. Por outro lado, para $t = 1,7$ e $t = 2,0$, a função de distribuição diminue monotonicamente com n. Desta forma, embora X_{1f} apresente um platô para $t = 1,7$ e $t = 2,0$, o sistema não apresenta a assinatura de uma organização micelar. A assinatura completa da formação de micelas implica que além de se ter uma concentração micelar bem definida, também se tenha uma função de distribuição de tamanhos de agregados que apresente um mínimo e um máximo locais [13]. A partir das figuras 2.4 e 2.6 podemos afirmar que apenas para $t = 1,5$ temos realmente a formação de micelas. Neste caso, podemos definir o parâmetro Δ como a diferença entre o máximo e o mínimo de nX_n.

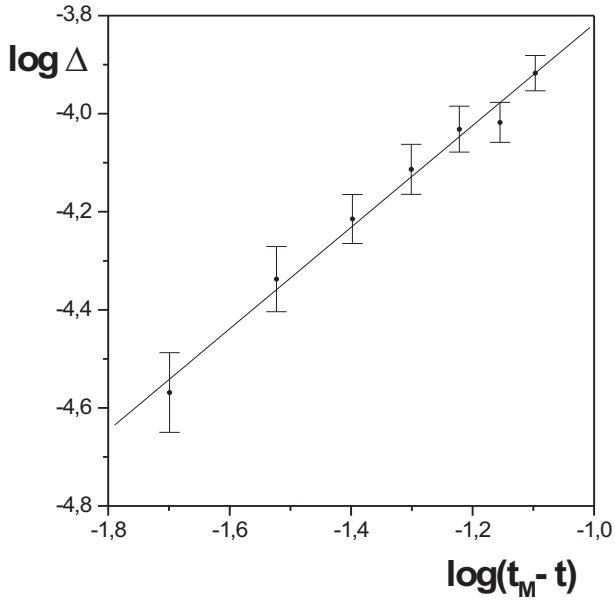

Figura 2.7: *Gráfico log-log do parâmetro Δ em função de $(t_M - t)$ para a concentração total de surfactante de 4%. As barras de erro estão indicadas no gráfico. A inclinação da reta é $\beta = 1,03 \pm 0,05$.*

Efetuamos simulações onde foram necessárias cerca de 4x10^6 passos de Monte Carlo para estudar a transição do estado micelar para o não micelar em função da temperatura. Assumimos que, próximo à temperatura de transição para o estado não micelar, t_M, o parâmetro Δ pode ser escrito como $\Delta \propto (t_M - t)^\beta$. Obtivemos a temperatura de transição $t_M = 1,69 \pm 0,01$ para uma concentração de moléculas anfifílicas de 4%. Na figura 2.7 mostramos um gráfico log-log do parâmetro Δ em função da diferença de temperatura $(t_M - t)$ nas vizinhanças da temperatura de transição [21]. O expoente β, que caracteriza a transição do estado micelar para o não micelar, que é obtido pelo cálculo do coeficiente angular do gráfico da figura 2.7, é dado por $\beta = 1,03 \pm 0,05$. Realizamos a mesma análise para concentrações mais altas e obtivemos um resultado similar.

Podemos afirmar que o expoente β deve ser aproximadamente 1 para soluções diluídas. Observamos também que a temperatura t_M aumenta com a concentração. Por exemplo, para uma concentração de moléculas anfifílicas de 6%, obtivemos $t_M = 1,86 \pm 0,01$ e $\beta = 0,99 \pm 0,05$.

2.4 Resultados obtidos para moléculas com cinco monômeros

A principal motivação para se aumentar o número de monômeros usados para representar a cauda da molécula anfifílica foi a de uma maior semelhança com as moléculas reais, que em geral possuem a porção hidrofóbica bem maior que a cabeça hidrofílica, além de apresentarem grande flexibilidade da cauda.

Neste caso aumentam as possibilidades da molécula apresentar um número maior de dobras, que passa de um para três. Além do aumento no número de monômeros para representar a molécula de três para cinco, alteramos a interação cabeça-cabeça que passou a ser repulsiva o que é uma característica de moléculas anfifílicas iônicas, e aumentamos o tamanho da rede quadrada para $L = 200$ mantendo as condições periódicas de contorno. As demais interações foram mantidas iguais às adotadas para descrever as moléculas constituídas por três monômeros. Ainda por simplicidade, continuamos adotando a mesma magnitude para todas as interações: $\varepsilon_{CC} = \varepsilon_{TA} = \varepsilon_{TC} = \varepsilon_d = \varepsilon$ e $\varepsilon_{TT} = \varepsilon_{CA} = -\varepsilon$. Da mesma forma, a temperatura é medida em unidades de $\dfrac{\varepsilon}{k_B}$ e definimos a temperatura reduzida $t = \dfrac{k_B T}{\varepsilon}$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. O procedimento utilizado na simulação foi o mesmo que o descrito anteriormente para o caso de moléculas representadas por três monômeros.

Embora a diferença entre estas duas situações descritas seja pequena, o tempo para se alcançar um estado de equilíbrio aumentou muito passando de 15x 10^3MCs para 20x 10^4MCs.

O gráfico mostrado na figura 2.8 apresenta o comportamento da energia total de uma amostra constituída de 960 moléculas com 5 monômeros cada em função do tempo de termalização medido em passos de Monte Carlo, a partir de uma distribuição inicial aleatória das moléculas na rede. A energia decai rapidamente e, com base apenas nesse gráfico, poderiamos ser tentados a afirmar que o sistema atingiu o equilíbrio térmico a partir de $\tau = 50.000$, uma vez que a partir desse instante a energia passa a oscilar em torno de um valor médio praticamente constante.

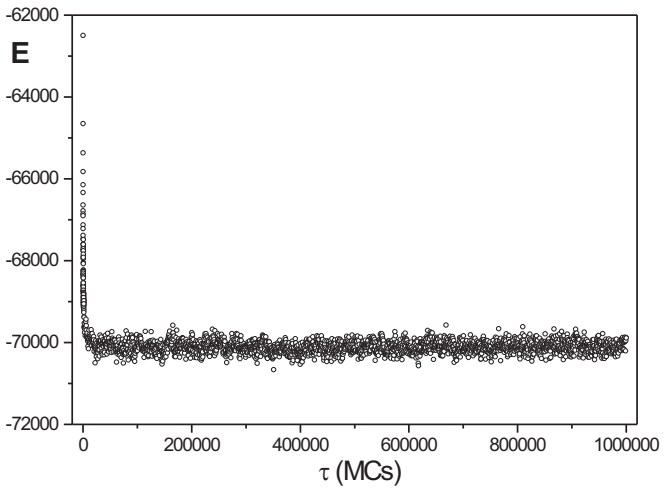

Figura 2.8: *Evolução da energia do sistema em função do tempo, em unidades de passos de Monte Carlo, a partir de uma distribuição inicial aleatória.*

Entretanto, se observarmos as curvas de distribuição de tamanhos de agregados exibidas na figura 2.9 veremos que em $\tau = 50.000$ o sistema ainda não pode ser considerado em equilíbrio térmico.

As curvas na figura 2.9 foram construidas com valores da concentração de agregados nX_n obtidos pelo cálculo da média das concentrações de 100 amostras onde, para cada amostra i, a determinação de $nX_n(i)$ médio é feita ao longo de 5.000 passos de Monte Carlo, após a amostra ter evoluido, durante diferentes intervalos de tempo (em passos de Monte Carlo) escolhidos, a partir de uma distribuição inicial aleatória das moléculas na rede. Podemos notar que o perfil das curvas sofre grande alteração quando se aumenta o intervalo de tempo para a "termalização" do sistema; apenas a partir de 200.000 passos de Monte Carlo podemos considerar que o equilíbrio térmico foi alcançado, uma vez que apenas a partir desse instante é que os pontos da curva de

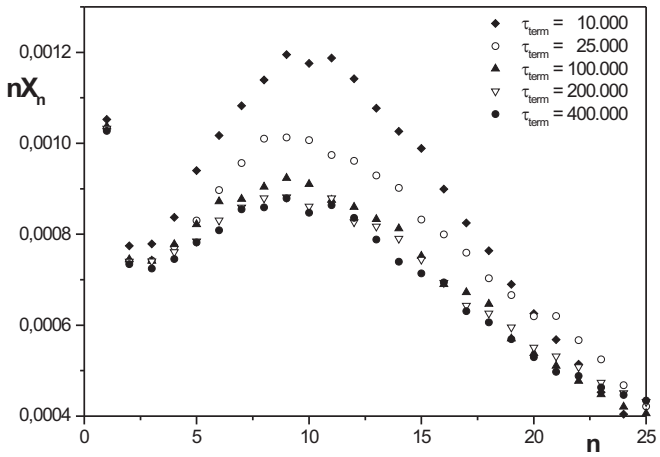

Figura 2.9: *Evolução das curvas de distribuição de tamanhos de agregados em função do tempo escolhido para termalização para temperatura* $t = 2,20$ *e concentração de* 12%.

distribuição de tamanhos de agregados praticamente coincidem com aqueles obtidos num intervalo de tempo maior, que no caso é de 400.000 passos de Monte Carlo.

Esse comportamento pode ser analisado de uma forma mais eficiente examinando-se a evolução do parâmetro Δ que mede a diferença entre os pontos de máximo e de mínimo das curvas de agregação, quando se aumenta o tempo de "termalização" das amostras.

Contrariamente ao gráfico da figura 2.8, que sugeria que o sistema poderia ser considerado em equilíbrio a partir de um intervalo de tempo de cerca de 50.000 passos de Monte Carlo, o gráfico apresentado na figura 2.10 mostra claramente que, para que o sistema possa ser considerado em equilíbrio térmico, são necessários pelo menos cerca de 150.000 passos de Monte Carlo, a partir de distribuição inicial aleatória das moléculas na rede. Em nossas

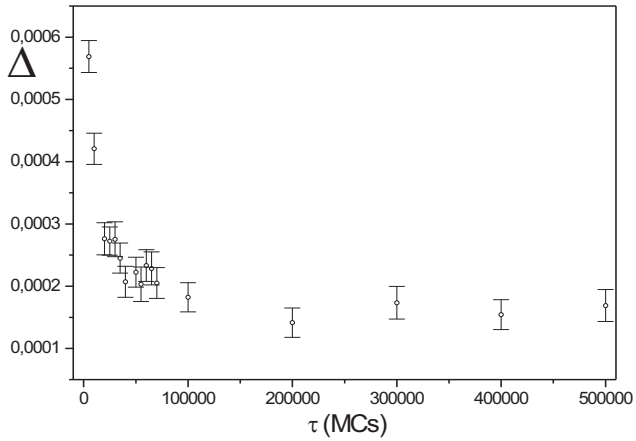

Figura 2.10: *Evolução do parâmetro* Δ *com o tempo de termalização das amostras a partir de uma distribuição aleatória das moléculas na rede para* $t = 2,20$.

simulações, com moléculas representadas por cinco monômeros, utilizamos temperaturas $t \geq 2,20$ e, como para temperaturas mais altas que esta o tempo necessário para o equilíbrio térmico ser alcançado diminue, adotamos um intervalo de tempo de 200.000 passos de Monte Carlo a partir de uma distribuição inicial aleatória das moléculas, como critério para considerar que o sistema tenha atingido de fato o equilíbrio térmico, uma vez que esse intervalo de tempo já é suficiente para a temperatura mais baixa $t = 2,20$.

A justificativa para escolhermos estudar amostras com 960 moléculas foi a decisão de se manter a mesma concentração de 12%, em número de sítios ocupados, estudada anteriormente com moléculas representadas por três monômeros, e, também pelo fato de pretendermos efetuar simulações em temperaturas mais altas, com o sistema ainda no estado micelar.

Na figura 2.11 vemos curvas de concentração de tamanhos de agregados

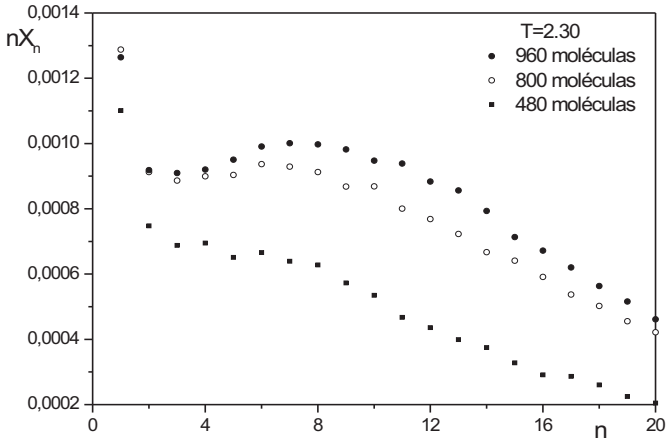

Figura 2.11: *Concentração de tamanhos de agregados nX_n em função do tamanho n do agregado para diferentes valores da concentração de moléculas e temperatura $t = 2,30$. Para uma concentração de 12% em sítios ocupados (960 moléculas), o sistema ainda está no estado micelizado.*

nX_n em função do tamanho n do agregado para três diferentes concentrações de moléculas anfifílicas: 6%, 10% e 12% . Para a concentração mais alta, que corresponde à colocação de 960 moléculas em uma rede de tamanho $L = 200$, o sistema ainda se encontra no estado micelar, muito embora o valor do parâmetro Δ tenha se reduzido para aproximadamente 1/3 do valor apresentado à temperatura $t = 2,20$.

A partir de 100 amostras em equilíbrio térmico, para uma temperatura escolhida, deixamos o sistema evoluir por mais 10.000 passos de Monte Carlo para determinar a distribuição de tamanhos de agregados $nX_n(i)$ de cada amostra i. Calculamos assim a distribuição média de tamanhos de agregados para essas 100 amostras e determinamos o valor do parâmetro Δ; repetindo esse procedimento para diversos valores de temperatura, obtivemos o grá-

fico da figura 2.12 que descreve o comportamento de Δ com o aumento da temperatura t.

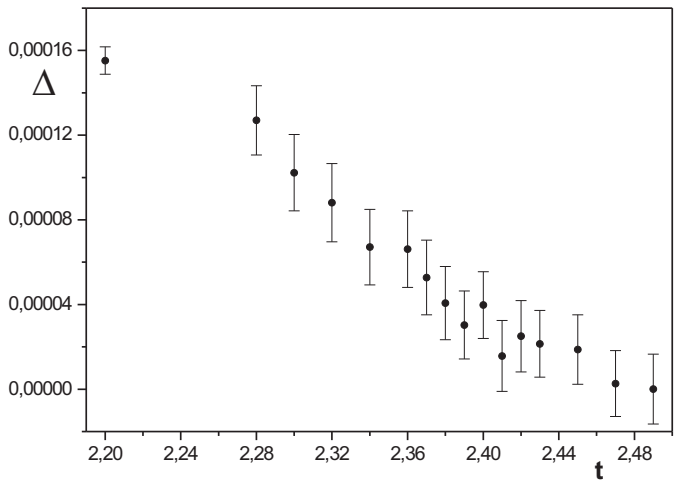

Figura 2.12: *Comportamento do parâmetro Δ em função da temperatura t para uma concentração de moléculas anfifílicas de* $2,4\%$.

Podemos notar no gráfico da figura 2.12 que o comportamento do parâmetro Δ muda conforme a temperatura se aproxima da temperatura de transição para o regime não micelar, que é caracterizado pela inexistência de um máximo e de um mínimo na curva de distribuição de agregados. Nas proximidades da temperatura de transição t_M, onde o valor do parâmetro Δ se aproxima de zero, aumentamos o número de amostras para 600. Isto foi feito para compensar a maior flutuação no comportamento dos valores obtidos para Δ, em relação ao comportamento dos pontos um pouco mais distantes de t_M. O gráfico apresentado na figura 2.13 está focado nas proximidades da temperatura de transição.

Assumindo que a relação entre Δ e t seja dada por $\Delta = A.(t_M - t)^\beta$

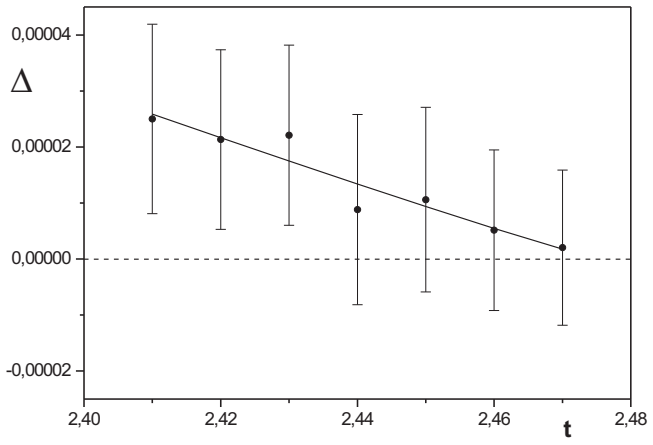

Figura 2.13: *Comportamento do parâmetro Δ com a temperatura t na região de temperatura próxima da transição do regime micelar para o não micelar.*

obtivemos, por meio de ajuste de curva, o valor $t_M = 2,48 \pm 0,01$ para a temperatura de transição, e para o expoente β, característico da transição da região micelar para a não micelar, obtivemos o valor $\beta = 1,07 \pm 0,57$. A grande incerteza observada no valor do expoente β pode ser atribuida ao tamanho maior das moléculas que leva a uma maior energia de interação entre elas, diminuindo assim a mobilidade das moléculas anfifílicas, o que implica na necessidade de um número muito maior de amostras para se reduzir o erro obtido. Podemos considerar entretanto, que o valor obtido para o expoente β para o caso de moléculas constituídas por três monômeros ($\beta = 1$) também se aplica para o caso de moléculas maiores.

Embora nesta Tese apenas simulações em duas dimensões tenham sido consideradas, devemos lembrar que simulações idênticas em três dimensões também já foram realizadas [22] . Os resultados obtidos em três dimensões

para moléculas de tamanho 4 indicam que o expoente β é igual a 2.

Capítulo 3

Pressão em uma solução micelizada

3.1 Introdução

O estudo de monocamadas formadas por moléculas anfifílicas foi, durante muito tempo, realizado principalmente por meio de mapeamento de isotermas feito por medidas da pressão superficial da solução em função da área média ocupada por molécula do surfactante. Foi constatada a existência de diversas fases por que passa o sistema constituído pelas monocamadas de moléculas anfifílicas em água conforme a concentração dessas moléculas varia. Levantamentos experimentais destas isotermas figura 3.1, exibem uma região com um platô que é descrita como sendo uma transição de fase de primeira ordem [23]; a inclinação que a reta da região do platô apresenta é atribuida a

uma série de fatores experimentais, dentre os quais a formação de pequenos agregados moleculares [9, 14] .

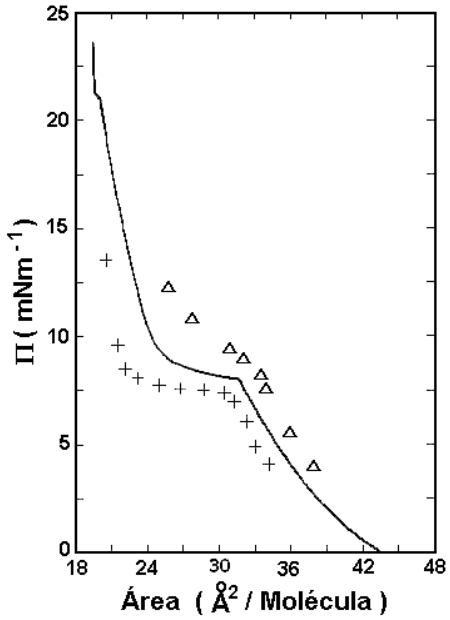

Figura 3.1: *Isoterma pressão-área de PDA (ácido pentadecanoico $C_{15}H_{30}O_2$) a $25\,^0C$. Linha sólida representa o resultado de uma compressão continua; os pontos assinalados com Δ são resultados obtidos experimentalmente por Harkins (ref. [24]) e os +obtidos por Pallas e Pethica (ref. [25]) (figura extraída da ref. [23])*

Um tratamento teórico para as isotermas não horizontais foi proposto por Israelachvili [9] em 1994 fazendo uma extensão para duas dimensões (2D) do tratamento dado ao processo de agregação de moléculas anfifílicas em três dimensões. O comportamento da pressão em 3D, medida em N/m^2, é analisado em função da fração de volume V ocupado pelo surfactante o que, em 2D, corresponde a medir a pressão lateral Π em N/m em função da área média A ocupada por molécula surfactante.

O ponto de partida é a relação entre a pressão e a concentração de agre-

gados, obtida a partir da equação de Gibbs-Duhem, bem como a condição da igualdade do potencial químico por molécula, independentemente de a molécula estar isolada ou de pertencer a agregados de tamanho N, o que é descrito por:

$$\mu = \mu_N^0 + \frac{k_B T}{N} \ln\left(\frac{X_N}{N}\right) = \text{constante} \quad , \tag{3.1}$$

onde X_N é a concentração de moléculas do soluto em agregados de tamanho N. A concentração é medida em número de moléculas por unidade de área em 2D. Uma outra consideração feita foi de que a distribuição de agregados era bimodal, isto é, que apenas moléculas isoladas e agregados de um único tamanho N estão presentes na solução.

A partir dessas considerações, Israelachvili obtém duas equações que permitem a obtenção da área A_1 ocupada por monômeros e a pressão Π como função da área média ocupada por molécula A:

$$(A_1 - A_0) = (A - A_0)\left[1 + \left(\frac{2\,(A_c - A_0)}{A_1 - A_0}\right)\right]^{N-1} \quad , \tag{3.2}$$

$$\Pi = \frac{k_B T}{N}\left[\frac{1}{(A - A_0)} + \frac{(N-1)}{(A_1 - A_0)}\right] \quad , \tag{3.3}$$

onde A_0 é a área excluída efetiva da molécula micelizada e A_c é a denominada área micelar crítica, que é a área média ocupada por molécula micelizada quando a concentração da solução atinge a concentração micelar crítica.

A figura 3.2 apresenta diversas isotermas obtidas pela resolução das equações 3.2 e 3.3 para diferentes valores do tamanho de agregado micelar

N.

Neste capítulo efetuamos o cálculo da pressão em um sistema bidimensional constituído por moléculas anfifílicas e água. A expressão para o cálculo da pressão é desenvolvida a partir da equação de Gibbs-Duhem [9] e, as concentrações de agregados necessárias para esse cálculo são extraidas de simulações de Monte Carlo.

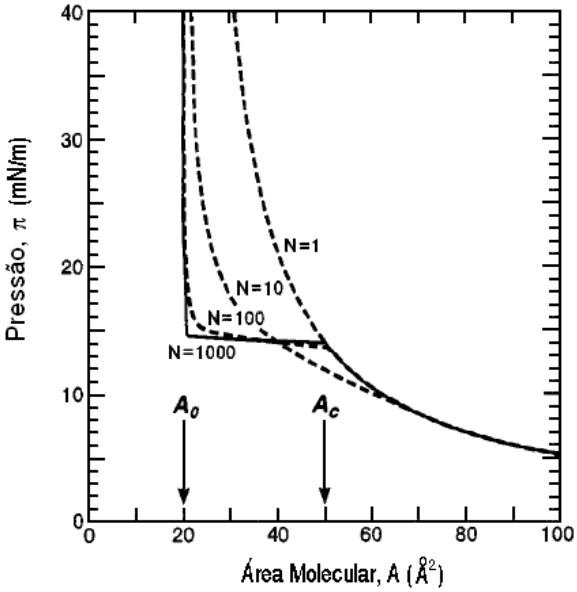

Figura 3.2: *Curva teórica* $\Pi - A$ *para o número de agregação variando de* $N = 1$*(sem agregados, sem transição de fase) até* $N = 1000$ *(agregado grande, tendendo a uma transição de fase de primeira ordem). Foram usados os valores* A_c (área crítica) $= 50\,\dot{A}^2$, A_0 (área excluida por molécula) $= 20\,\dot{A}^2$ *e* $T = 300\,K$ *(figura extraída da ref. [9]).*

Em nossa simulação utilizamos também o mesmo modelo simplificado para a molécula anfifílica que usamos no capítulo 2; ela é representada por apenas três monômeros adjacentes que são distribuidos aleatoriamente em uma rêde quadrada até que seja alcançada a concentração desejada; os demais

sítios representam moléculas de água e, desta forma, também temos aqui uma alta polidispersividade. Para concentrações muito pequenas os agregados são pequenos e se comportam como um fluído ideal. Todavia, aumentando-se a concentração, deveremos levar em conta interações interagregados para descrever melhor as propriedades físicas da solução [26]. Seguindo o trabalho pioneiro de Ben-Shaul e Gelbart [27] consideraremos, para a interação interagregados, apenas a correção do termo principal da teoria de soluções diluidas, conhecida como aproximação do segundo coeficiente de virial ou do segundo virial.

Neste modelo bidimensional adotaremos a aproximação em que as micelas poderão assumir apenas duas formas geométricas diferentes; consideraremos que os agregados poderão ter o fomato de discos ou de bastões. Consideraremos ainda que a única interação que estará presente será a de volume excluído. Esta escolha foi feita devido ao pequeno tamanho de nossas moléculas. Quando elas se reunem para formar micelas as formas resultantes não são bem definidas como nas soluções micelares normais. Para podermos calcular a pressão do sistema decidimos fazer ainda a aproximação de que metade dos agregados têm a forma de disco e a outra metade a forma de bastão.

3.2 Modelo para o cálculo da pressão

Vamos considerar uma solução diluída contendo N moléculas anfifílicas em uma rede quadrada de tamanho L na temperatura T. Neste modelo cada

molécula, como já foi dito, ocupa três sítios adjacentes da rede enquanto que as moléculas de água ocupam apenas um sítio. Se N_w é o número de moléculas de água, temos então

$$N_w + \sum_s N_s = N_{tot} \quad , \tag{3.4}$$

onde N_s é o número de moléculas que fazem parte de agregados de tamanho s. No estado de equilíbrio químico, o potencial químico por molécula é o mesmo para todos os agregados. O potencial químico por molécula em um agregado típico de tamanho s pode ser escrito como

$$\tilde{\mu}_s = \tilde{\mu}_s^0 + \frac{k_B T}{s} \ln\left(\frac{X_s}{s}\right) + \frac{k_B T}{s}\Lambda_s \quad , \tag{3.5}$$

onde $\tilde{\mu}_s^0$ é o potencial químico de um agregado isolado de tamanho s na água. O segundo termo está associado com a entropia translacional dos agregados, onde definimos $X_s = \dfrac{N_s}{N_{tot}} = \dfrac{sn_s}{N_{tot}}$, onde n_s é o número de agregados de tamanho s. Na última equação Λ_s representa a contribuição para o potencial químico devido às interações interagregados [27]. Podemos desenvolver Λ_s em uma série de potencias da concentração da solução. Tomando apenas a correção principal à solução ideal, podemos escrever

$$\Lambda_s = \rho \sum_r B_2(s,r)\frac{X_r}{r} \quad , \tag{3.6}$$

onde $\rho = N_{tot}/A$ é a densidade numérica de moléculas na rede e A é o área da rede. O termo de colisão entre dois agregados de tamanhos s e r é dado

por [28]

$$B_2(s,r) = -\frac{1}{2L^2 a_0}\int d\tau_s \int d\tau_r \left[\exp\left(-\beta\gamma_{sr}(\tau_s,\tau_r)\right) - 1\right] \quad . \tag{3.7}$$

Na expressão para $B_2(s,r)$ a integração é feita sobre os graus de liberdade translacionais e orientacionais dos agregados de tamanhos r e s, e γ_{sr} é a energia potencial entre estes agregados [28]. O parâmetro a_0 representa a área da célula unitária da rede. Para uma interação do tipo de esfera dura, γ_{sr} é zero se os agregados não se tocam e é infinitamente grande quando eles estão em contato. Seguindo a aproximação adotada, dividimos nossas micelas em duas classes de agregados: metade delas será aproximada por discos e a outra metade por bastões. Consideraremos assim três tipos de interação. Para uma colisão entre dois discos contendo r e s moléculas teremos [27, 29]

$$B_2(s,r) \cong a d_s d_r \quad . \tag{3.8}$$

Para a colisão entre dois bastões

$$B_2(s,r) \cong b l_s l_r \quad , \tag{3.9}$$

e para a colisão entre um disco composto por s moléculas e um bastão formado por r moléculas, teremos

$$B_2(s,r) \cong c d_s l_r \quad . \tag{3.10}$$

As constantes a, b e c são da ordem da unidade, e d_r e l_r são, respectiva-

mente, o diâmetro de um disco e o comprimento de um bastão que contém r moléculas. Por exemplo, para um grande agregado, podemos escrever que $d_r \sim a_0^{1/2} r^{1/2}$, $l_r \sim a_0^{1/2} r$, e, desta forma, reescrever as expressões acima para $B_2(s,r)$ como:

$$B_2(s,r) = \begin{cases} \alpha_1 a_0 s^{1/2} r^{1/2} & \text{para a colisão entre discos s e r} \\ \alpha_2 a_0 s^{1/2} r & \text{para a colisões entre um disco s e bastão r} \\ \alpha_3 a_0 s r & \text{para a colisões entre bastões s e r} \\ \alpha_4 a_o s r^{1/2} & \text{para a colisão entre um bastão s e disco r} \end{cases} \tag{3.11}$$

O potencial químico (por molécula) de um agregado com a forma de disco de tamanho s é

$$\tilde{\mu}_{s(D)} = \tilde{\mu}^0_{s(D)} + \frac{k_B T}{s} \ln\left(\frac{X_s}{s}\right) + \Lambda_{s(D)} \ , \tag{3.12}$$

onde $\Lambda_{s(D)}$, que descreve colisões com discos e com bastões de tamanho r, pode ser escrito como

$$\Lambda_{s(D)} = \frac{\alpha_1 a_0 k_B T \rho}{s^{1/2}} \sum_r \frac{X_r}{r^{1/2}} + \frac{\alpha_2 a_0 k_B T \rho}{s^{1/2}} \sum_r X_r \ , \tag{3.13}$$

e α_1 e α_2 são números da ordem da unidade. O primeiro termo da soma é responsável pela interação entre discos e o segundo termo pela interação entre discos e bastões. O potencial químico (por molécula) de um agregado

com formato de bastão de tamanho s é

$$\tilde{\mu}_{s(B)} = \tilde{\mu}^0_{s(B)} + \frac{k_B T}{s} \ln\left(\frac{X_s}{s}\right) + \Lambda_{s(B)} \quad , \tag{3.14}$$

onde

$$\Lambda_{s(B)} = \alpha_3 a_0 k_B T \rho \sum_r X_r + \alpha_4 a_0 k_B T \rho \sum_r \frac{X_r}{r^{1/2}} \quad . \tag{3.15}$$

Os números α_3 e α_4 são também da ordem da unidade, o primeiro termo da soma fornecendo a contribuição proveniente das colisões entre os próprios bastões, e o segundo das colisões entre bastões e discos. Daqui em diante consideraremos que o potencial químico (por molécula) de um agregado de tamanho s como sendo o valor médio entre $\tilde{\mu}_{s(D)}$ e $\tilde{\mu}_{s(B)}$, que passará a ser denominado $\tilde{\mu}_s$.

$$\tilde{\mu}_s = \tilde{\mu}^0_s + \frac{k_B T}{s} \ln\left(\frac{X_s}{s}\right) + a_0 k_B T \rho \left[\left(\frac{\alpha_1}{s^{1/2}} + \alpha_4\right) \sum_r \frac{X_r}{r^{1/2}} + \left(\frac{\alpha_2}{s^{1/2}} + \alpha_3\right) \sum_r X_r\right] \quad , \tag{3.16}$$

onde

$$\tilde{\mu}_s = \frac{1}{2}\left(\tilde{\mu}_{s(D)} + \tilde{\mu}_{s(B)}\right) \quad . \tag{3.17}$$

Em equilíbrio, o potencial químico por molécula deve ser o mesmo para todos os tamanhos de agregados, isto é,

$$\tilde{\mu}_s = \tilde{\mu}_1 \quad . \tag{3.18}$$

Fazendo-se $s = 1$ na equação 3.16 para obtermos $\tilde{\mu_1}$ e igualando esse valor a $\tilde{\mu_s}$, obtemos

$$\tilde{\mu}_1^0 + k_B T \ln(X_1) + a_0 k_B T \rho \left[\left(\alpha_1 + \alpha_4 \right) \sum_r \frac{X_r}{r^{1/2}} + \left(\alpha_2 + \alpha_3 \right) \sum_r X_r \right] =$$

$$\tilde{\mu}_s^0 + \frac{k_B T}{s} \ln\left(\frac{X_s}{s}\right) + a_0 k_B T \rho \left[\left(\frac{\alpha_1}{s^{1/2}} + \alpha_4 \right) \sum_r \frac{X_r}{r^{1/2}} + \left(\frac{\alpha_2}{s^{1/2}} + \alpha_3 \right) \sum_r X_r \right] \quad , \tag{3.19}$$

ou ainda

$$\ln\left(\frac{X_s}{s}\right) = \frac{s}{k_B T}(\tilde{\mu}_1^0 - \tilde{\mu}_s^0) + \ln X_1^s + \frac{a_0 \rho s}{2}\left(1 - \frac{1}{s^{1/2}}\right)\left(\alpha_1 \sum_r \frac{X_r}{r^{1/2}} + \alpha_2 \sum_r X_r\right) \quad . \tag{3.20}$$

Assim, a equação para a distribuição de tamanhos de agregados pode ser escrita como

$$X_s = s X_1^s \exp\left[s\Delta(s)\right] \quad , \tag{3.21}$$

onde

$$\Delta(s) = \frac{1}{k_B T}\left(\tilde{\mu}_1^0 - \tilde{\mu}_s^0\right) + \frac{1}{2} a_0 \rho (1 - \frac{1}{s^{1/2}})\left(\alpha_1 \sum_r \frac{X_r}{r^{1/2}} + \alpha_2 \sum_r X_r\right) \quad . \tag{3.22}$$

Observamos na última expressão a ausência de termos dependentes de α_3 e de α_4 o que significa que micelas na forma de longos bastões de tamanho

s não fornecem nenhuma contribuição para a distribuição de tamanhos dos agregados. Embora a interação bastão-bastão não apareça na distribuição de tamanhos de agregados, elas ainda contribuem para a pressão do sistema. Neste modelo bidimensional, o número de anfifílicas por unidade de área $\Gamma = \dfrac{\Sigma_s s n_s}{L^2 a_0}$, pode ser escrito como

$$\Gamma = \frac{N_{tot}}{L^2 a_0} \sum_s X_s \ , \tag{3.23}$$

que, levando-se em conta a equação 3.21 pode ser dado por

$$\Gamma = \frac{N_{tot}}{L^2 a_0} \sum_s s X_1^s \exp\left[s\Delta(s)\right] \ . \tag{3.24}$$

Finalmente, a pressão pode ser calculada por meio da seguinte expressão [9]

$$\pi(\Gamma, T) = \int_0^\Gamma \Gamma' \left(\frac{\partial \mu}{\partial \Gamma'}\right)_T d\Gamma' \ . \tag{3.25}$$

A derivada $(\dfrac{\partial \mu}{\partial \Gamma})_T$ pode ser calculada fazendo-se $s = 1$ na equação

$$\tilde{\mu}_s = \frac{1}{2}(\tilde{\mu}_{s(D)} + \tilde{\mu}_{s(B)}) \ , \tag{3.26}$$

e escrevendo

$$\frac{\partial \mu}{\partial \Gamma} = (\frac{\partial \tilde{\mu}_1}{\partial X_1})(\frac{\partial \Gamma}{\partial X_1})^{-1} \ . \tag{3.27}$$

Usando-se a equação 3.16 com $s = 1$ temos

$$\frac{\partial \tilde{\mu}_1}{\partial \Gamma} = \frac{k_B T}{X_1}\frac{\partial X_1}{\partial \Gamma} + \frac{a_0 k_B T \rho}{2}(\alpha_1 + \alpha_4) \textstyle\sum_r \dfrac{1}{r^{1/2}} \dfrac{\partial X_r}{\partial X_1}\dfrac{\partial X_1}{\partial \Gamma} +$$

$$\frac{a_0 k_B T \rho}{2}(\alpha_2+\alpha_3)\sum_r \frac{\partial X_r}{\partial X_1}\frac{\partial X_1}{\partial \Gamma} \quad , \tag{3.28}$$

e, desta forma a pressão $\pi(\Gamma, T)$ pode ser escrita como

$$\pi(\Gamma,T) = \int_0^{\Gamma} \tfrac{N_{tot}}{L^2 a_0}\textstyle\sum_s sX_1^s \exp(s\delta)\Bigg[\frac{k_B T}{X_1} + \frac{a_0 k_B T \rho}{2}(\alpha_1+\alpha_4)\times$$

$$\sum_r \frac{1}{r^{1/2}}\frac{\partial X_r}{\partial X_1} + \frac{a_0 k_B T \rho}{2}(\alpha_2+\alpha_3)\sum_r \frac{\partial X_r}{\partial X_1}\Bigg]\frac{\partial X_1}{\partial \Gamma}\, d\Gamma \quad , \tag{3.29}$$

ou ainda, tomando-se todos os fatores $\alpha_i = 1$, $i = 1$ até 4 , e fazendo a aproximação $\Delta(s) \simeq \delta = \frac{1}{k_B T}\left(\tilde{\mu}_1^0 - \tilde{\mu}_s^0\right)$ e considerando ainda que $\frac{\partial X_r}{\partial X_1} = r^2 X_1^{r-1}\exp(r\delta)$, obtemos

$$\pi(\Gamma,T) = \frac{N_{tot} k_B T}{L^2 a_0}\int_0^{X_1}\Bigg[\textstyle\sum_s sX_1^{s-1}\exp(s\delta) + a_0\rho\sum_{sr}\frac{sr^2}{r^{1/2}}X_1^s\times$$

$$\exp(s\delta)\, X_1^{r-1}\exp(r\delta) + a_0\rho\sum_{sr} sr^2 X_1^s \exp(s\delta)\, X_1^{r-1}\exp(r\delta)\Bigg]\, dX_1 \quad . \tag{3.30}$$

Efetuando-se as integrações e rearranjando-se o resultado obtido, podemos finalmente escrever a seguinte expressão aproximada para a pressão da solução anfifílica:

$$\frac{\pi(\Gamma,T)}{k_B T} \cong \frac{1}{L^2 a_0}\sum_s n_s + \frac{1}{L^4 a_0}\sum_{r,s}\frac{(r^{3/2}s + sr^2)}{r+s} n_r n_s \quad . \tag{3.31}$$

O primeiro termo na última equação é a contribuição para a pressão da solução ideal onde foram desprezadas interações entre agregados, e o segundo termo representa a contribuição devido às interações interagregados na aproximação do segundo virial.

3.3 Resultados e conclusões

Nas simulações utilizadas no estudo da pressão, escolhemos também uma concentração total de moléculas anfifílicas de 4% e, desta forma, os gráficos apresentados nas figuras de 1 a 4 do Capítulo 2 descrevem também o sistema aqui em estudo. Lembrando que a temperatura de transição do estado micelar para o não micelar é $t_m = 1,69$, escolhemos para nossas simulações $t = 1,5$, temperatura onde claramente se observa a existência de micelas com tamanho típico $n = 10$; uma outra motivação para esta escolha é que nesta temperatura o sistema facilmente alcança o equilíbrio.

Na figura 3.3 apresentamos um instantâneo típico do sistema em estudo após atingir-se o equilíbrio. A forma dos agregados não é bem definida devido ao pequeno tamanho das moléculas. Algums deles parecem estar mais alongados enquanto outros são mais arredondados. Foi este o fato que nos levou a aproximar os agregados por discos e bastões no cálculo da pressão.

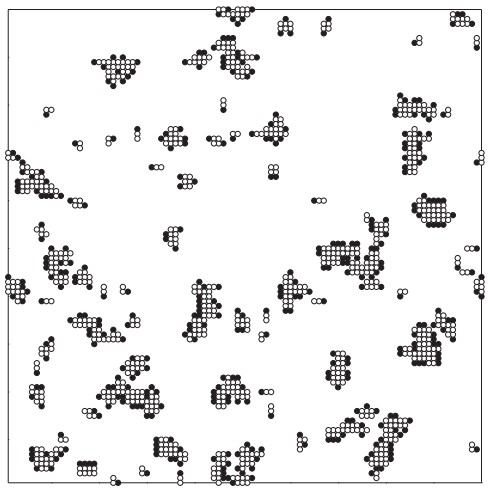

Figura 3.3: *Instantâneo de uma configuração típica formada por* $N = 400$ *anfifílicas em uma rede de tamanho* $L = 100$. *Cada anfifílica é representada por três monômeros onde a cabeça é localizada por um círculo cheio e os monômeros da cauda por círculos vazios. A temperatura é* $t = 1,5$.

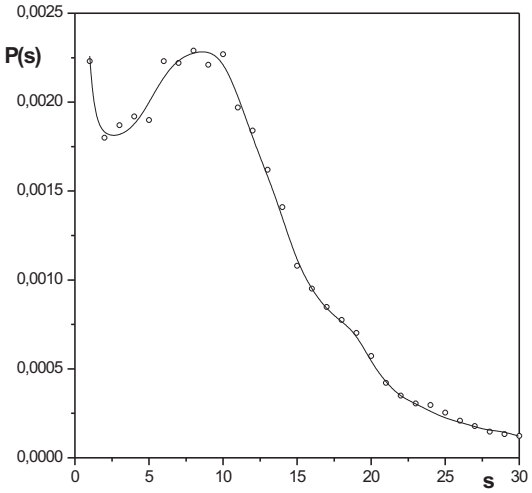

Figura 3.4: *Função de distribuição* $P(s) = sn_s/L^2a_0$ *como função do tamanho* s *dos agregados para uma temperatura* $t = 1,5$ *e concentração total de moléculas anfifílicas* $X_t = 4\%$.

Mostramos na figura 3.4 o gráfico da função de distribuição$P(s)$, por unidade de área, em função do tamanho dos agregados, onde a existência do mínimo e do máximo indica a presença de micelas.

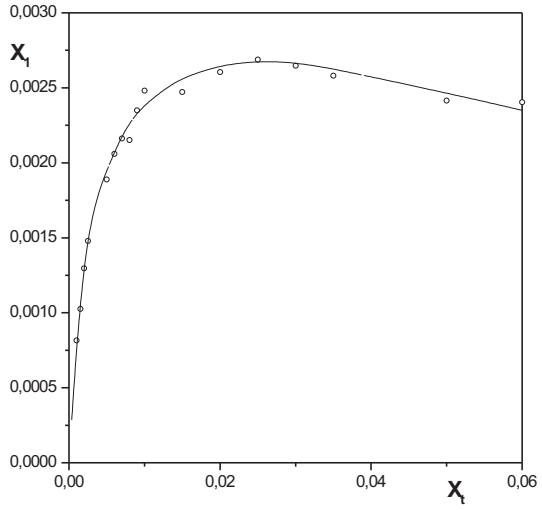

Figura 3.5: *Concentração de anfifílicas livres X_1 em função da concentração total de surfactantes X_t a $t = 1,5$. Identificamos a cmc com o máximo da curva.*

Mostramos ainda na figura 3.5 o gráfico da concentração de anfifílicas livres em função da concentração total X_t, para a temperatura $t = 1,5$. Podemos ver que a concentração de anfifílicas livres decresce para valores da concentração total maiores que o da concentração micelar crítica. Este comportamento já tinha sido observado por Gottberg e colaboradores [30] empregando simulações com dinâmica estocástica.

A equação 3.31 fornece a pressão como função do número de agregados de todos os tamanhos. A partir dos dados apresentados na figura 3.4 obtemos o distribuição de agregados $n_s = \dfrac{P(s)L^2}{s}$ requisitados pela equação 3.31 para o

cálculo da pressão a um dado valor da temperatura e da concentração. Para cada valor da concentração e para cada uma das temperaturas desde $t = 1,1$ a $t = 2,0$, construímos a função de distribuição de agregados semelhante àquela da figura 3.4, calculamos a pressão e construímos as isotermas apresentadas no lado esquerdo da figura 3.6.

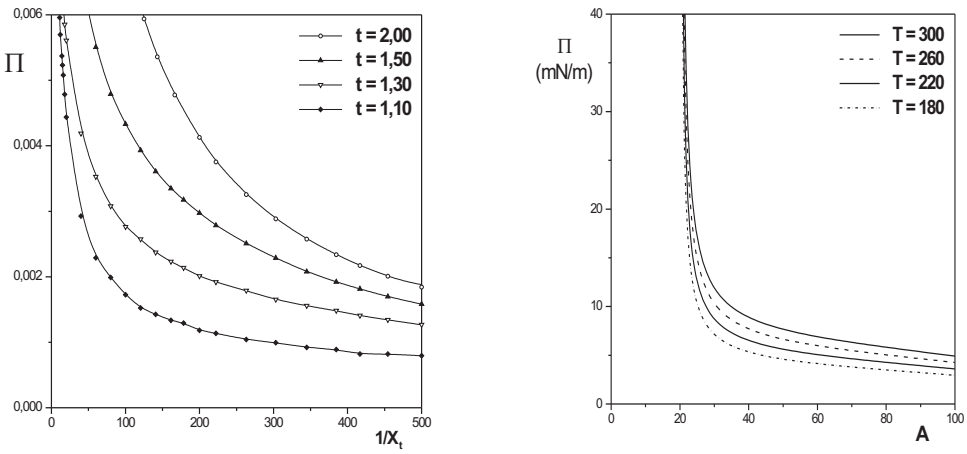

Figura 3.6: *(lado esquerdo) Isotermas obtidas utilizando os resultados da simulação de Monte Carlo e aproximação do segundo virial para o cálculo da pressão para diferentes valores de temperatura reduzida t. (lado direito) Isotermas obtidas a partir das equações de Israelachvili para um agregado de tamanho n*= 8.

Podemos observar no lado esquerdo da figura 3.6 que as isotermas obtidas não apresentam nenhuma região com platô como as existentes nas figuras 3.1 e 3.2, não havendo portanto indício da existência de uma transição de primeira ordem. O não aparecimento de região com platô em nossas isotermas é coerente com o fato de termos considerado apenas interações repulsivas (volume excluido) em nosso modelo. No lado direito da figura são apresentadas quatro isotermas, obtidas a partir das equações de Israelachvili [9], para

agregados de tamanho $N = 8$, que é o tamanho de agregado característico obtido em nossa simulação por corresponder ao pico da curva $P(s)$ na figura 3.4. Mesmo reduzindo-se a temperatura aqui também não aparece a região do platô que caracterizaria a transição de fase. O tamanho reduzido das micelas obtidas por nós está associado ao pequeno tamanho da molécula anfifílica, que, em nossa simulação, é representada por apenas três monômeros. Experimentalmente, a região de platô é obtida com moléculas constituídas por longas cadeias hidrocarbônicas; no caso da figura 3.1 a cauda hidrofóbica é composta por 14 carbonos.

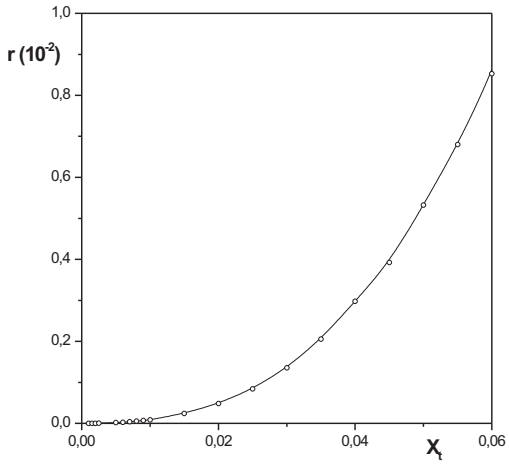

Figura 3.7: *Razão entre as contribuições do segundo virial e de gás ideal para a pressão em função da concentração total de moléculas anfifílicas X_t a $t = 1,5$. Os círculos indicam os valore obtidos na simulação.*

Na figura 3.7 apresentamos um gráfico da razão entre as contribuições do segundo virial e a do gás ideal para a pressão em função da concentração total de micelas para $t = 1,5$. A cmc, que corresponde ao máximo da curva

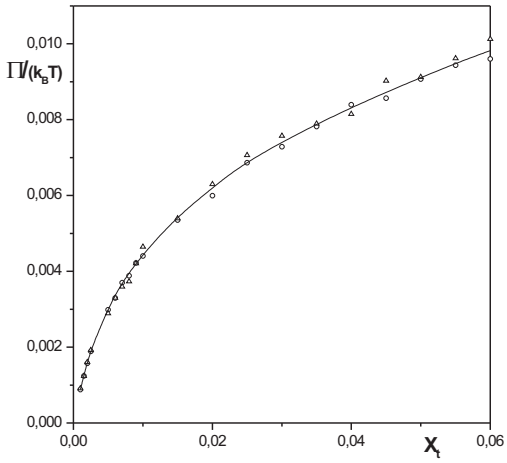

Figura 3.8: *Pressão total da solução incluindo as contribuições de gás ideal e do segundo virial em função da concentração total X_t, a $t = 1,5$, para dois tamanhos de rede: $L = 100$ (círculos) e $L = 200$ (triângulos).*

na figura 3.5, corresponde a uma concentração total de $2,8\%$. Nesta concentração, a contribuição do termo correspondente ao segundo virial para a pressão é apenas $0,13\%$ da contribuição do termo correspondente à solução ideal. Entretanto, para uma concentração da ordem de 6%, essa contribuição chega a $0,85\%$. Na equação 3.31 podemos avaliar a contribuição do termo correspondente ao segundo virial proveniente de diferentes pares de agregados. Separamos a contribuição de todos os pares para os quais r e s são menores ou iguais a 3, que corresponde ao tamanho de agregado localizado no mínimo da curva de distribuição da figura 3.4, dos pares para os quais r ou s é maior que 3. Por exemplo, na cmc, a razão entre esses dois termos é da ordem de 10%, o que indica que apenas interações interagregados que ocorrem entre agregados grandes são relevantes para a contribuição do

segundo virial para a pressão.

Na figura 3.8 apresentamos o gráfico da pressão em função da concentração total, para $t = 1,5$, para dois valores do tamanho linear da rede: $L = 100$ e $L = 200$. Neste gráfico, estamos considerando a pressão proveniente dos termos ideal e do segundo virial; pode-se notar que não há efeito de tamanho finito da rede. Para pequenos valores de concentração observamos um aumento linear da pressão que corresponde à situação onde as moléculas estão totalmente livres. Entretanto, em mais altas concentrações, notamos uma diminuição da inclinação na curva, que é devida à formação de agregados. Na verdade, nesta região, o número de agregados aumenta mais lentamente do que a concentração total da solução. A diminuição na inclinação da curva vista na figura 3.8 após passar-se pela cmc é de um fator 8, que corresponde ao tamanho característico dos agregados micelares correspondente a esta figura.

Capítulo 4

Transição entre estados de equilíbrio de sistemas micelares

4.1 Introdução

Numa solução constituída por surfactantes em água, uma fração dessas moléculas permanece isolada embora grande parte delas se juntem formando agregados de diferentes formas e tamanhos, caracterizados pelo número n de moléculas que os constituem. Embora o número de moléculas que se agregam em tamanhos $n = 2, 3, \ldots$ seja constante, em média, as moléculas constituintes de cada agregado não são sempre as mesmas. Os agregados que constituem os sistemas micelares, mesmo quando em equilíbrio termodinâmico, estão continuamente trocando moléculas anfifílicas com o meio onde se encontram, mantendo estável a curva de distribuição de tamanhos de agregados, que

é determinada pela temperatura, pressão, concentração de moléculas bem como pelas características da molécula anfifílica.

Ao se alterar a pressão, a temperatura ou a concentração de um sistema micelar em equilíbrio, a curva de distribuição de tamanhos de agregados evoluirá para uma nova curva característica das novas condições do sistema. Um aumento na temperatura, como o exemplificado na figura 4.1, acarretará um aumento na concentração dos agregados de menor tamanho às custas de uma diminuição na concentração dos agregados maiores.

A concentração de tamanhos de agregados , C_n, é definida como $C_n = nN_n/L^2$ onde n é o tamanho do agregado, N_n é o número de agregados de tamanho n e L é a dimensão linear da rede.

Observando as duas curvas pode-se notar que a concentração de tamanhos de agregados para a temperatura mais alta é maior do que a concentração da curva correspondente à temperatura mais baixa para tamanhos de agregado $n < 16$, invertendo-se esse comportamento para $n > 16$. A concentração de moléculas isoladas e as concentrações dos tamanhos dos agregados correspondentes ao mínimo e ao máximo da nova distribuição de equilíbrio aumentarão, se a temperatura crescer, mas o tamanho do agregado correspondente ao novo máximo será menor.

Quando um sistema micelar é aquecido ou resfriado rapidamente a transição entre as situações de equilíbrio, inicial e final, é caracterizada pelo deslocamento do máximo da curva correspondente ao tamanho do agregado micelar. No caso de um aquecimento, o máximo da curva de distribuição se desloca para a esquerda e para cima como ilustrado na figura 4.1, correspondendo a uma diminuição do tamanho do agregado característico e a um

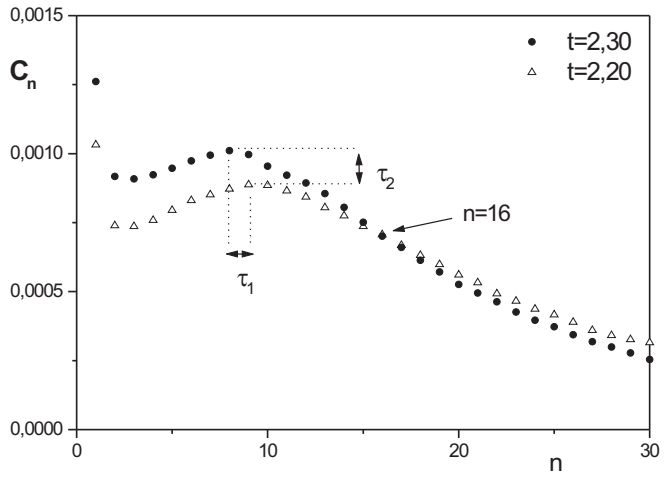

Figura 4.1: *Distribuição de tamanhos de agregados para sistema em equilíbrio termodinâmico nas temperaturas* $t = 2,20$ *e* $t = 2,30$. *A partir do tamanho do agregado* $n = 16$ *a concentração dos agregados da curva de temperatura mais alta fica menor que os da curva correspondente à temperatura mais baixa.*

aumento em sua concentração.

Esses dois deslocamentos típicos do máximo da curva de distribuição ocorrem em intervalos de tempo diferentes [31–34]; o deslocamento que corresponde à variação no tamanho do agregado micelar ocorre em um intervalo de tempo τ_1 muito menor que o intervalo de tempo τ_2 necessário para que a concentração alcance seu novo valor final de equilíbrio. τ_1 e τ_2 são tempos de relaxação típicos de cada sistema micelar e são observados experimentalmente por meio de ultrasom, variações bruscas de pressão, temperatura, concentração, etc. O tempo mais curto, τ_1, que está associado à troca de moléculas entre os agregados e a solução, é da ordem de microsegundos enquanto que τ_2, que está associado ao processo de formação e dissolução das micelas, é da ordem de milisegundos. A figura 4.2 ilustra o mecanismo pelo

qual o tempo τ_2 é muito maior que τ_1; a desintegração ou formação de uma micela ocorre passo a passo, com perda ou ganho de uma molécula anfifílica por vez.

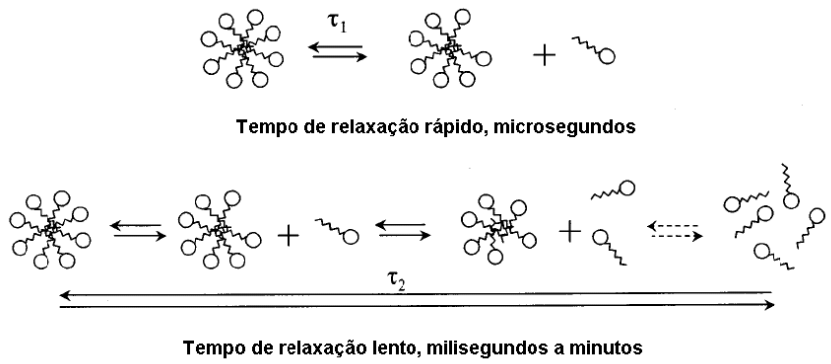

Figura 4.2: *Mecanismos para os dois tempos de relaxação, τ_1 e τ_2, para uma solução de surfactante acima da CMC. (figura extraída da referência [34])*

Deve-se observar que durante o processo de desintegração de uma micela não ocorre apenas a saída de moléculas mas também a absorção de moléculas pelos agregados. O que caracteriza a desintegração é uma taxa maior de saída do que de entrada de moléculas. No processo de formação o que ocorre é uma maior absorção de moléculas em relação às que saem da micela. É a existência simultânea desses dois processos, saída/absorção, com predominio de um deles resultando na desintegração/formação das micelas que explica a observação experimental de τ_2 ser maior que $n\tau_1$ onde n é o número de moléculas constituintes da micela.

O tempo de relaxação micelar τ_2 desempenha um papel importante em diversos processos industriais [34]. Experimentalmente é observada uma forte correlação entre τ_2 e processos como a formação de espumas, o tempo

necessário para se molhar um tecido, o volume de bolhas, etc. Estes processos têm em comum um aumento da área da interface líquido-ar com a consequente necessidade de ocupação dessa interface por moléculas anfifílicas. As moléculas anfifílicas necessárias para esse processo serão supridas pelas moléculas provenientes da desintegração das micelas o que faz com que o fluxo dessas moléculas anfifílicas rumo à superfície seja controlado por τ_2.

O tempo de relaxação longo, τ_2, pode se manifestar mesmo em sistemas em equilíbrio termodinâmico. Experimentos com cristais líquidos liotrópicos apresentaram indícios de que o tempo finito de vida micelar poderia ser a causa de um forte espalhamento de luz polarizada observado [35].

4.2 Variação brusca da temperatura: simulações e resultados

Para o estudo da evolução temporal de sistemas micelares, utilizamos aqui o modelo já descrito na parte III do capítulo 2 onde foram estudados alguns aspectos desse sistema em equilíbrio térmico. Utilizamos simulações de Monte Carlo em uma rede quadrada com dimensão linear $L = 200$ onde as moléculas anfifílicas serão representadas por cinco sítios da rede, sendo quatro para a cauda hidrofóbica e um para a cabeça hidrofílica; as moléculas de água ocupam apenas um sítio da rede. Distribuímos aleatoriamente 960 moléculas anfifílicas na rede, mantendo a mesma concentração de 12% usada nos capítulos 2 e 3, e preenchemos os sítios restantes com moléculas de água. A temperatura inicial mais baixa usada foi $t = 2,20$ em função do

que adotamos como tempo necessário para a termalização do sistema um intervalo de 200.000 passos de Monte Carlo, a partir da distribuição aleatória das moléculas na rede. Esta decisão foi baseada na análise da figura 2.10 que indica o tempo necessário para a estabilização do sistema micelar. As transições estudadas foram de $t = 2,20$ para $t = 2,30$, de $t = 2,20$ para $t = 3,00$ e de $t = 3,00$ para $t = 2,20$. Para o estudo da transição a partir de $t = 3,00$ utilizamos também o tempo de 200.000 passos de Monte Carlo para termalizar as amostras.

4.2.1 Transição entre dois estados micelizados

Para estudar a transição entre dois estados micelizados do sistema optamos pela variação da temperatura desde o valor inicial $t = 2,20$ até o valor final $t = 2,30$, em função desta variação de temperatura causar uma diminuição de uma unidade no tamanho do agregado micelar; para $t = 2,20$ a micela é constituída por nove moléculas enquanto que para $t = 2,30$ a micela passa a ter apenas oito moléculas anfifílicas. Estes tamanhos correspondem aos pontos de máximo local nas duas curvas da figura 4.1.

O procedimento adotado foi impor a temperatura de $t = 2,30$ em uma amostra inicialmente termalizada à temperatura $t = 2,20$ e acompanhar a distribuição de tamanhos de agregados ao longo do tempo durante 300000 passos de Monte Carlo. A tomada de dados foi feita em intervalos de tempo não uniforme em função de a variação na distribuição de tamanho de agregados ser mais rápida no início do processo de aquecimento.

Para efetuar um tratamento estatístico do processo, acompanhamos a

evolução da distribuição de tamanhos de agregados de mil amostras termalizadas nas mesmas condições e efetuamos o cálculo da distribuição média da concentração de tamanhos de agregados, sobre essas mil amostras, para cada um dos instantes escolhidos ao longo dos 300000 passos de Monte Carlo. A figura 4.3 mostra a evolução temporal da concentração de alguns tamanhos de agregados selecionados.

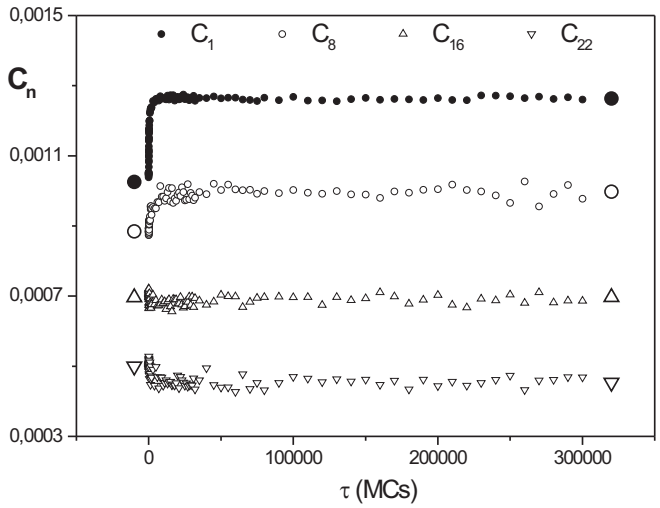

Figura 4.3: *Evolução temporal das concentrações de tamanhos de agregado* C_i, $i =$ 1, 8, 16 e 22 *quando o sistema em equilíbrio à temperatura inicial* $t_i = 2,20$ *sofre um aquecimento rapido para* $t_f = 2,30$. *Os símbolos maiores nas extremidades indicam os valores inicial e final de equilíbrio das distribuições.*

As curvas de distribuição correspondentes a tamanhos menores de agregados, que aqui é exemplificada por $n = 1$ apresentam menor flutuação do que as curvas correspondentes a agregados de tamanho maior; isso ocorre em função de que quanto maior for o agregado, menor é sua quantidade encontrada em um dado instante ao longo dos 300.000 passos de Monte Carlo

estudados. Isto faz com que ao se calcular a média sobre as mil amostras escolhidas, tenhamos um valor médio calculado com um número de eventos que é menor conforme o tamanho do agregado aumenta, o que leva a um aumento na flutuação nas curvas de distribuição que cresce com o tamanho do agregado descrito.

Podemos notar ainda na figura 4.3 que embora todas as curvas de distribuição tendam para o valor final de equilíbrio, representados pelos símbolos maiores à direita na figura, o início da evolução não ocorre da mesma forma. Para os tamanhos menores de agregados, os valores da curva de distribuição crescem monotonicamente a partir do valor de equilíbrio inicial, representado pelas símbolos maiores à esquerda na figura. Para os agregados de tamanho maior a curva de distribuição apresenta uma oscilação nos instantes iniciais, particularmente para o agregado de tamanho $n = 16$, apesar de sua concentração inicial ser igual à sua concentração final.

Um aspecto comum apresentado por todas as curvas de concentração C_n , com exceção da curva C_8, em função do tempo, é um crescimento inicial acentuado na concentração de tamanhos de agregados seguido por um crescimento posterior mais lento. Esse comportamento sugere a existência de dois tempos de relaxação e portanto um ajuste das curvas por meio de duas exponenciais. Podemos então escrever a seguinte equação para descrever C_n em função do tempo:

$$C_n(\tau) = C_n(\infty) + b\, exp(-\tau/R_{n1}) + [C_n(0) - C_n(\infty) - b]\, exp(-\tau/R_{n2}) \quad , \quad (4.1)$$

onde $C_n(\infty)$ é a concentração final do agregado de tamanho n que é igual à sua concentração de equilíbrio na temperatura final, e $C_n(0)$ é a sua concentração inicial. R_{n1} e R_{n2} são as constantes de tempo que descrevem a evolução nos instantes inicial e final da curva de concentração C_n.

Efetuamos o ajuste da curva da concentração C_n em função do tempo τ para $n = 1$, 2, 3, 8, 9, 12 e 22 obtendo os valores das constantes de tempo R_{n1} e R_{n2}. As figuras 4.4, 4.5 e 4.6 exibem algumas dessas curvas.

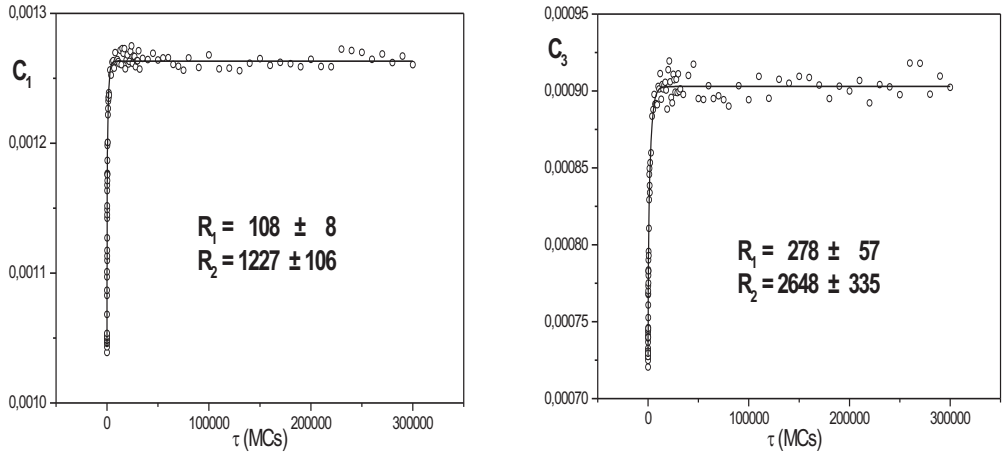

Figura 4.4: *Ajuste das curvas de concentração de tamanhos de agregados C_n para os tamanhos $n = 1$ e 3 em função do tempo τ.*

Na tabela 4.1 apresentamos os valores obtidos para R_{n1} e R_{n2} para os tamanhos de agregados estudados.

A constante de tempo R_2 apresenta valor máximo para $n = 9$ diminuindo para tamanhos de agregados maiores ou menores que este. Este resultado é coerente com o comportamento esperado desse agregado típico uma vez

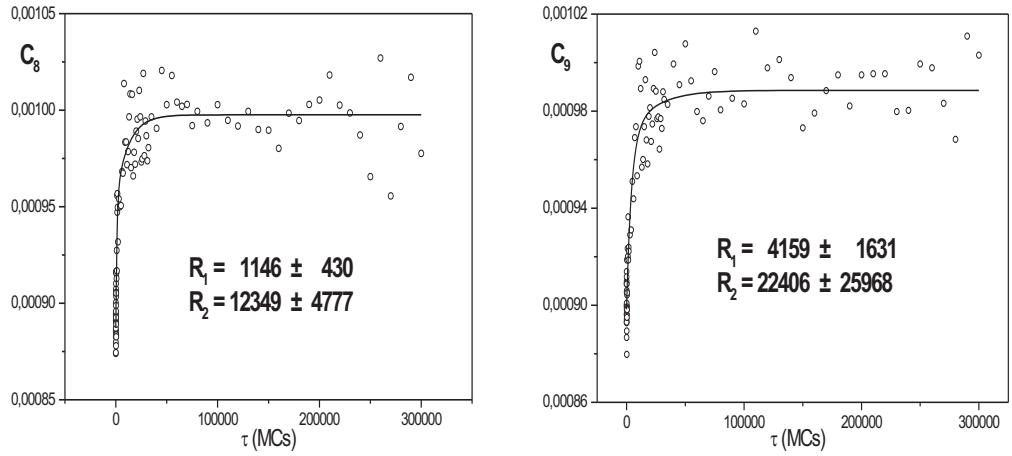

Figura 4.5: *Ajuste das curvas de concentração de tamanhos de agregados C_n para os tamanhos $n = 8$ e 9 em função do tempo τ.*

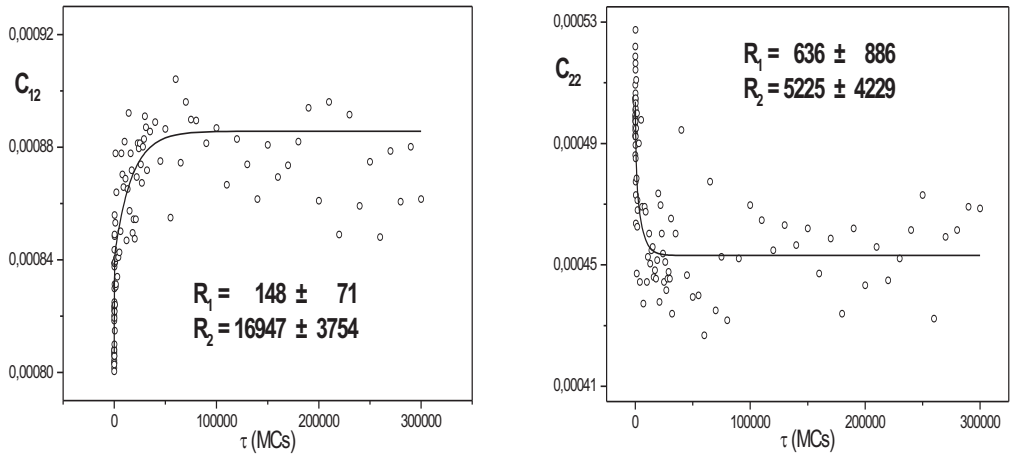

Figura 4.6: *Ajuste das curvas de concentração de tamanhos de agregados C_n para os tamanhos $n = 12$ e 22 em função do tempo τ.*

n	R_1	$\pm\Delta R_1$	R_2	$\pm\Delta R_2$
1	108	8	1227	106
2	258	62	1602	257
3	278	57	2648	335
8	1146	430	12349	4777
9	4159	1631	22406	25968
12	148	71	16947	3754
22	636	886	5225	4229

Tabela 4.1: *Valores das constantes de tempo R_1e R_2 com seus respectivos erros para alguns tamanhos de agregados estudados na transição da temperatura inicial $t_i = 2,20$ para a temperatura final $t_f = 2,30$.*

que um valor elevado de R_2 corresponde a um tempo maior para que esse agregado alcance seu valor final de equilíbrio. Isto é coerente com o fato de que $n = 9$ corresponde ao pico da curva de distribuição de tamanhos de agregados na temperatura inicial, estando sua estabilização associada ao tempo longo de relaxação micelar, τ_2. Entretanto, devemos observar que os erros obtidos nesses ajustes são bastante grandes e uma quantidade maior de amostras seria desejável para se obter conclusões mais confiáveis.

A constante de relaxação R_1 descreve o comportamento da curva de concentração nos instantes iniciais da transição para a nova distribuição de tamanhos de agregados. O menor valor de R_1 é apresentado pelas moléculas isoladas, $n = 1$, indicando que no início da transição é esta concentração de moléculas isoladas que cresce mais rapidamente. Em seguida vem os agregados de tamanhos $n = 2$ e 3, indicando que nesta etapa é mais provável a formação de agregados de tamanhos menores já que é a concentração desses agregados que cresce mais rapidamente.

Os agregados de maior tamanho apresentam um comportamento aparente-

mente mais complexo. A figura 4.7 apresenta o comportamento da concentração de dois tamanhos diferentes de agregado nos instantes iniciais da transição.

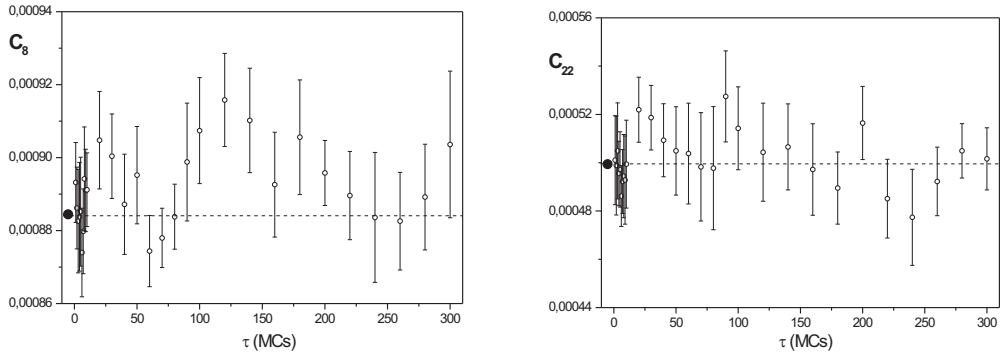

Figura 4.7: *Comportamento da concentração dos agregados de tamanhos* $n = 8$ e 22 *no início do processo de transição para a distribuição final de equilíbrio. A linha tracejada indica o valor da concentração de equilíbrio na temperatura inicial* $t = 2,20$ *do sistema.*

Podemos notar que estas curvas não crescem monotonicamente como ocorre para os agregados menores. Aparentemente existe uma oscilação na concentração desses agregados nesta etapa inicial da transição. A confirmação da existência dessa oscilação depende do aumento significativo no número de amostras para se obter médias melhores.

Um outro aspecto interessante associado a esta transição é o desacordo em relação aos diagramas existentes na literatura quanto ao comportamento do máximo associado ao tamanho micelar na distribuição de equilíbrio final. Na figura 4.8 apresentamos um diagrama extraído da referência [36] onde é descrita uma transição análoga à nossa.

A diferença entre este diagrama e a figura 4.1, onde mostramos as distribuições de equilíbrio nas temperaturas $t = 2,20$ e $t = 2,30$, é que neste

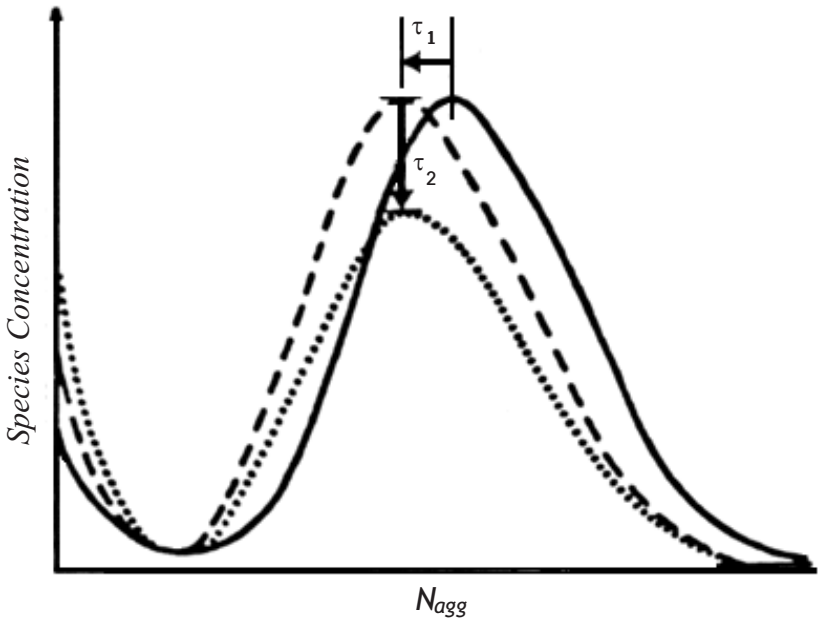

Figura 4.8: *Efeito dos dois processos dinâmicos de formação e quebra de micelas na distribuição do número de agregação conforme inferido por Zana e Aniansson. O processo rápido (τ_1) desloca a curva de distribuição de tamanhos de agregados (curva cheia, menor temperatura, para a curva tracejada) mantendo constante o número de micelas, enquanto o processo mais lento (τ_2) corresponde ao desaparecimento ou à formação de micelas a partir dos monômeros (curva tracejada para a curva pontilhada, temperatura mais alta).(figura extraída da ref. [36]).*

diagrama o máximo local final que localiza o tamanho do agregado micelar é mais baixo que o inicial enquanto que no nosso caso ele é mais alto. Uma outra diferença, que está relacionada a esta, é quanto ao ponto onde ocorre o cruzamento entra as duas curvas de distribuição. Em nosso caso o cruzamento ocorre para $n = 16$ que está localizado após o máximo correspondente à posição do agregado micelar da distribuição inicial de equilíbrio que é $n = 9$, enquanto que na figura 4.8 esse cruzamento ocorre antes do máximo.

A causa para esta diferença pode ser o tamanho ainda pequeno da molécula usada na simulação quando comparada com o tamanho das moléculas reais, ou talvez, as temperaturas que escolhemos sejam muito altas, ou ainda a diferença no comportamento pode ser proveniente do modelo bidimensional que estamos estudando.

4.2.2 Transição entre um estado micelizado e um não micelizado

Estudamos aqui a transição entre as temperaturas $t = 2,20$ em que o sistema está micelizado e $t = 3,00$ na qual a curva de distribuição não mais apresenta o máximo e o mínimo locais característicos de sistemas micelizados conforme mostrado na figura 4.9.

Para o estudo desta transição iremos acompanhar a evolução temporal do tamanho do "agregado médio" em vez de acompanhar a evolução da concentração de alguns tamanhos especiais de agregados como fizemos no estudo da transição entre as temperaturas $t = 2,20$ e $t = 2,30$. São duas as razões desta

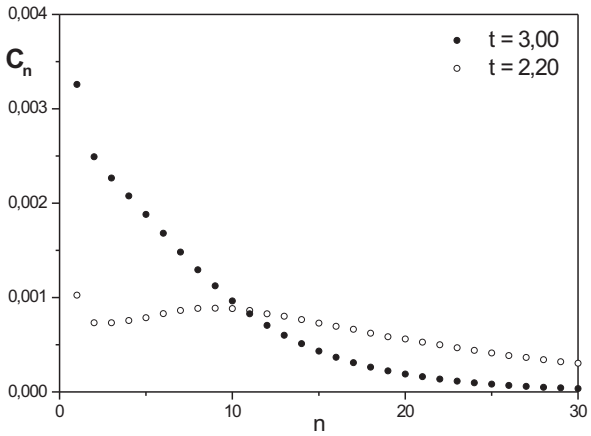

Figura 4.9: *Curva de distribuição de tamanhos de agregados para as temperaturas* $t = 2,20$ e $3,00$. *Na temperatura mais alta, a curva de distribuição é representada por círculos cheios, o sistema não está micelizado, uma vez que a concentração de agregados decresce monotonicamente.*

escolha. A primeira é que o tamanho do agregado médio pode ser um bom parâmetro para a descrição da evolução do sistema, uma vez que um aquecimento, por exemplo, provoca um aumento no número de agregados menores e de moléculas isoladas e uma diminuição no número dos agregados maiores, o que se traduz numa diminuição do tamanho do agregado médio. Um resfriamento do sistema produzirá o efeito contrário, ou seja, um aumento no tamanho médio. A segunda razão é que, por ser uma média calculada sobre o comportamento médio de cada amostra, seu valor deve apresentar menor flutuação do que as observadas na evolução das concentrações de tamanhos de agregados individuais.

Lembrando que para o estudo da evolução temporal deste sistema foi feito o acompanhamento de mil amostras ao longo de 300.000 passos de Monte

Carlo, calculamos para cada um dos instantes escolhidos, o tamanho do agregado médio. Esse cálculo, em cada instante, é feito da seguinte maneira:

- calculamos o tamanho do agregado médio para cada uma das mil amostras $< n >_i$ usando a equação:

$$< n >_i = \frac{\sum_{n=1}^{N} C_n}{\sum_{n=1}^{N} \frac{C_n}{n}} \tag{4.2}$$

onde n é o tamanho do agregado, N é o maior tamanho na amostra e C_n é a concentração de moléculas em agregados de tamanho n;

- determinamos o valor de $< n >$ como a média dos $< n >_i$ calculada sobre as mil amostras.

Apresentamos na figura 4.10 o comportamento de $< n >$ ao longo do tempo para as transições de $t = 2,20$ para $t = 3,00$ e de $t = 3,00$ para $t = 2,20$.

A curva que descreve o processo de aquecimento apresenta uma variação mais abrupta comparada à curva onde a temperatura final é menor que a temperatura inicial. Para se fazer uma avaliação mais quantitativa desse comportamento fazemos um ajuste de curva semelhante ao que foi feito para as curvas de concentração de tamanhos de agregados. A diferença no ajuste se dá apenas no significado das constantes: $C_n(\infty)$ passa a ser $< n > (\infty)$ e $C_n(0)$, a concentração no início do processo, torna-se $< n > (0)$ que é o tamanho do agregado médio no início da transição.

Na figura 4.11 são mostradas as curvas de aquecimento e de resfriamento em gráficos separados com as respectivas curvas de ajuste traçadas.

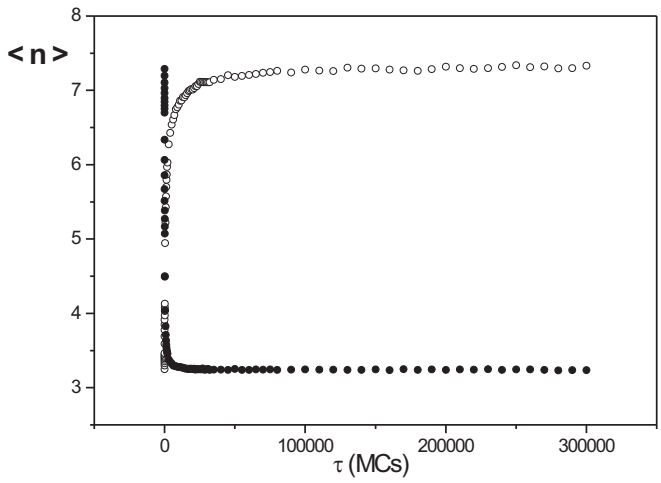

Figura 4.10: Evolução do tamanho do agregado médio $< n >$ para temperatura inicial $t = 3,00$ e temperatura final $t = 2,20$(curva com círculos vazios) e para temperatura inicial $t = 2,20$ e temperatura final $t = 3,00$(curva com círculos cheios)

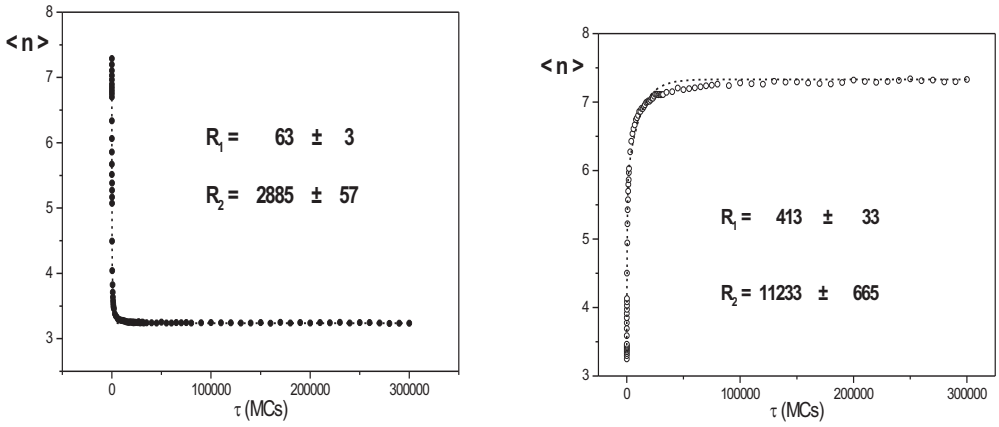

Figura 4.11: *Curvas de ajuste da evolução temporal de $< n >$ para as transições da temperatura inicial $t = 2,20$ para a temperatura final $t = 3,00$ (curva com círculos cheios), e da temperatura inicial $t = 3,00$ para a temperatura final $t = 2,20$ (curva com círculos vazios)*

Na tabela 4.2 apresentamos os valores obtidos para R_1 e R_2 para as transições observadas nos tamanhos do agregado médio apresentadas na figura 4.11 e também os valores referentes à transição entre as temperaturas $t = 2,20$ e $t = 2,30$.

$< n >$	R_1	$\pm\Delta R_1$	R_2	$\pm\Delta R_2$
$t = 2,20 \rightarrow t = 2,30$	172	10	2513	127
$t = 2,20 \rightarrow t = 3,00$	63	3	2885	57
$t = 3,00 \rightarrow t = 2,20$	413	33	11233	665

Tabela 4.2: Constantes de tempo dos ajustes das curvas de evolução temporal de $< n >$.

Como era esperado, os erros obtidos no ajuste de curva para os valores do tamanho do agregado médio $< n >$ nas três transições apresentadas na tabela 4.2 são menores que a maioria dos erros obtidos nos ajustes das curvas de evolução temporal das concentrações de tamanhos de agregados C_i. Se restringirmos a comparação às duas primeiras linhas da tabela, que se referem a processos de aquecimento como o descrito na tabela 4.1, apenas o erro na constante de tempo R_{11} é menor. Comparando-se os erros nas constantes de tempo R_1 e R_2 apenas entre as transições de $< n >$, verificamos que eles são menores nos processos de aquecimento do que no de resfriamento, indicando que no processo de aquecimento há menor flutuação nos valores de $< n >$ do que no processo de resfriamento.

Comparando-se os valores das constantes de tempo R_1 e R_2 vemos que o sistema se ajusta mais rapidamente a um aumento do que a uma diminuição de temperatura; e ainda que esse ajuste é tanto mais rápido quanto maior for a diferença de temperatura, tanto para a etapa mais rápida caracterizada por

meio de R_1 no início do processo, quanto na etapa mais lenta caracterizada por R_2.

Este resultado sugere que, num sistema micelar sujeito a uma variação brusca de temperatura Δt, a desintegração dos agregados, quando $\Delta t > 0$, ocorre mais facilmente do que o processo oposto de agregação quando $\Delta t < 0$.

4.3 Tempos de relaxação

O acompanhamento da evolução temporal das concentrações de determinados tamanhos de agregados permite uma estimativa da relação entre os dois tempos, τ_1 e τ_2, de relaxação de sistemas micelares.

Quando um sistema micelizado em equilíbrio sofre uma perturbação como, por exemplo, um aumento rápido de temperatura, sua evolução para um novo estado de equilíbrio, também micelizado, é caracterizado por dois tempos de relaxação característicos, um curto, τ_1, associado à diminuição do tamanho do agregado micelar e, portanto, ao deslocamento do máximo local da curva de distribuição de concentrações de tamanhos de agregados no sentido decrescente do eixo que representa os tamanhos de agregados. Um tempo mais longo, τ_2, associado à evolução do valor da concentração do novo tamanho de agregado micelar em direção ao seu valor final de equilíbrio.

Em nossas simulações o sistema inicialmente em equilíbrio à temperatura $t = 2,20$ tem sua temperatura aumentada para $t = 2,30$. Na temperatura inicial, o tamanho do agregado micelar é $n = 9$ e, na temperatura final, o agregado micelar tem seu tamanho reduzido para $n = 8$. Acompanhamos a evolução temporal de mil amostras previamente termalizadas ao longo de

300.000 passos de Monte Carlo registrando, para cada amostra, os valores da concentração de tamanhos de agregados em instantes determinados. Para cada instante obtivemos o valor médio da concentração de tamanhos de agregados das mil amostras. Examinando cada uma dessas distribuições médias de concentração de tamanhos de agregados identificamos, para cada um dos instantes selecionados, qual era o tamanho do agregado localizado pelo máximo local que define o tamanho do agregado micelar.

A partir dos dados relativos ao tamanho do agregado micelar n_{pico} em cada instante foi construido o gráfico da figura 4.12.

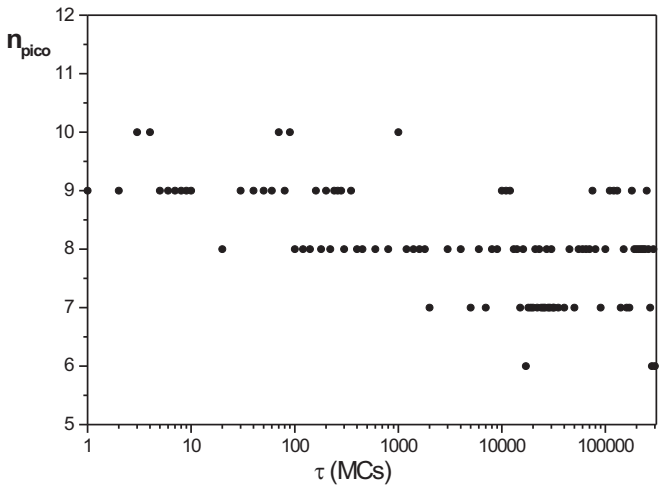

Figura 4.12: Evolução do tamanho do agregado micelar ao longo tempo τ.

O eixo do tempo está em escala logarítmica para permitir a visualização mais detalhada do início da transição, que é quando ocorre o deslocamento do pico de $n = 9$ para $n = 8$. Até o instante $\tau = 90$ o pico se localiza em $n = 9$; os pontos acima e abaixo de $n = 9$ são provenientes de flutuações nos

valores da concentração de tamanhos de agregados. Entre $\tau = 100$ e $\tau = 350$ o pico oscila entre $n = 9$ e $n = 8$. A partir de $\tau = 400$ o pico permanece em $n = 8$. Podemos, portanto, considerar que a transição da posição do pico de $n = 9$ para $n = 8$ ocorreu entre $\tau = 100$ e $\tau = 350$ o que sugere a atribuição para o tempo de relaxação curto do valor $\tau_1 \simeq 220$ passos de Monte Carlo

O tempo de relaxação longo é dado pelo tempo necessário para a estabilização de C_8, que é o valor da concentração do tamanho do agregado micelar na nova temperatura. Portanto, a obtenção do valor a ser atribuido ao tempo de relaxação longo, τ_2, é feito por meio do acompanhamento da concentração do agregado de tamanho $n = 8$ ao longo dos 300.000 passos de Monte Carlo da simulação. Na figura 4.13 apresentamos o comportamento dessa concentração, C_8, em função do tempo τ.

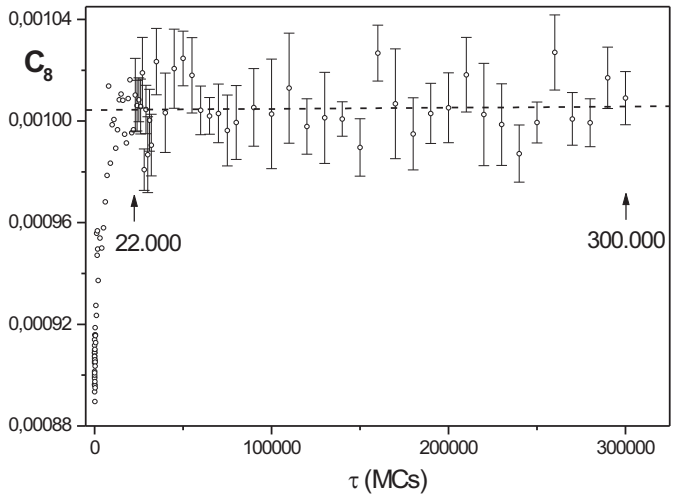

Figura 4.13: Evolução temporal do agregado de tamanho $n = 8$ que é o tamanho do agregado micelar para o sistema em equilíbrio na temperatura $t = 2,30$. A reta tracejada representa a região em que C_8 alcançou seu valor de equilíbrio.

A reta tracejada da figura 4.13 foi obtida por meio de um ajuste linear

dos pontos da região onde C_8 fica constante, em média. O ponto mais à esquerda da região de ajuste foi escolhido impondo-se a condição de que o coeficiente angular da reta fosse praticamente nulo. Na reta ajustada, o coeficiente angular obtido foi $4,40.10^{-12}$satisfazendo assim o nosso critério.

A intersecção entre esta reta e a curva que representa a evolução temporal de C_8 fornece o instante em que a concentração do agregado micelar alcançou o valor final de equilíbrio, que é o valor da constante de relaxação longa. O valor encontrado na figura 4.13 é $\tau_2 \simeq 22.000$ passos de Monte Carlo.

A razão entre estes dois tempos de relaxação é portanto $\dfrac{\tau_2}{\tau_1} = \dfrac{22000}{220} = 100$. Este valor para a razão entre as duas constantes de tempo é próximo dos valores obtidos experimentalmente. Isto pode indicar que o mecanismo aceito como explicação para a existência dos dois tempos de relaxação 4.2, bem como a justificativa de τ_2 ser muito maior que τ_1, também seja aplicável para o modelo utilizado nesta simulação.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Nesta Tese estudamos alguns aspectos do processo de formação e da dinâmica de sistemas micelares utilizando um modelo para as moléculas anfifílicas em solução aquosa, numa rede quadrada, por meio de simulações de Monte Carlo. Definimos um parâmetro Δ, que mede a diferença entre os pontos de máximo e de mínimo das curvas de agregação, como um indicador da transição do estado micelar para o não micelar. Analisamos seu comportamento em função da temperatura quando esta tende a um valor característico t_M, onde ocorre a chamada transição do estado micelar para o não micelar. Verificamos que o aumento de tamanho da molécula não afeta o comportamento do parâmetro Δ, que continua a diminuir linearmente com a temperatura para sistemas bidimensionais. Verificamos que o expoente β, característico dessa transição, deve ser aproximadamente 1 para soluções diluídas. Observamos também que a temperatura t_M aumenta com a concentração.

Verificamos que a estabilidade da energia total do sistema não é um critério suficiente para se considerar que um sistema micelar atingiu o equi-

líbrio térmodinamico, e que o exame da evolução do parâmetro Δ em função do aumento do tempo de "termalização" das amostras é mais eficiente para determinar quando o sistema atinge o equilíbrio térmico.

Investigamos também o efeito da interação entre agregados sobre a pressão de um sistema micelar. A expressão para o cálculo da pressão foi desenvolvida a partir da equação de Gibbs-Duhem e, as concentrações de agregados necessárias para esse cálculo foram extraidas de simulações de Monte Carlo. Considerando que a única interação presente, entre agregados, é a de volume excluído, calculamos a pressão considerando apenas a correção do termo principal da teoria de soluções diluidas, conhecida como aproximação do segundo coeficiente de virial. Verificamos que a contribuição do termo correspondente ao segundo virial para a pressão se torna mais significativo, em relação ao termo correspondente à solução ideal, conforme aumentamos a concentração total do sistema. Verificamos também que apenas interações interagregados que ocorrem entre agregados grandes são relevantes para a contribuição do segundo virial no cálculo da pressão. Não constatamos a existência de transição de primeira ordem nos sistemas estudados.

O estudo da dinâmica foi feito simulando um aquecimento rápido num sistema micelar. Obtivemos curvas da evolução temporal da concentração de alguns tamanhos de agregados e do tamanho do agregado médio. Descrevemos o comportamento dessas curvas por meio de duas constantes de tempo, uma para a etapa inicial R_1, onde ocorre uma rápida mudança na concentração, e outra, R_2, para descrever a etapa seguinte, mais longa, onde a concentração varia mais lentamente. Verificamos que os valores da concentração dos agregados menores crescem monotonicamente, enquanto que para

os agregados maiores a curva apresenta uma oscilação na concentração, especialmente na primeira etapa da evolução temporal. Verificamos ainda que o agregado micelar inicial possui a constante de tempo R_2 com valor mais alto que o agregado micelar final, o que sugere uma conexão com a constante de relaxação τ_2. Notamos que na primeira etapa da evolução temporal, a constante de tempo R_1 tem valores menores para os menores agregados sugerindo que eles são mais facilmente formados. Um outro aspecto interessante a ser apontado é o desacordo em relação aos diagramas existentes na literatura quanto ao comportamento do máximo associado ao tamanho micelar na distribuição de equilíbrio final.

Ao estudar a evolução temporal do tamanho do agregado médio, vemos que o sistema se ajusta mais rapidamente a um aumento do que a uma diminuição de temperatura; e ainda que esse ajuste é tanto mais rápido quanto maior for a diferença de temperatura, tanto para a etapa mais rápida caracterizada por meio de R_1 no início do processo, quanto na etapa mais lenta caracterizada por R_2. Isto sugere que a desintegração dos agregados é favorecida, quando o sistema é aquecido, em relação à agregação, quando o sistema é resfriado.

Determinamos ainda a razão entre os tempos de relaxação $\frac{\tau_1}{\tau_2}$ obtendo um valor próximo dos valores obtidos experimentalmente. Sugerimos que isto poderia indicar que o mecanismo aceito como explicação para a existência dos dois tempos de relaxação, bem como a justificativa de τ_2 ser muito maior que τ_1, também seja aplicável para o modelo simplificado utilizado nesta simulação.

Relacionamos a seguir alguns pontos para serem desenvolvidos em tra-

balhos futuros:

1. Aprofundar o estudo da pressão com moléculas maiores ou com cauda dupla.

2. Verificar mais detalhadamente a existência de oscilação na concentração dos agregados maiores, $n \geq 8$, na etapa inicial da evolução temporal.

3. Investigar a possível relação entre valores elevados da constante de tempo R_2 e o tamanho dos agregados micelares buscando uma conexão com a constante de relaxação τ_2.

4. Outro aspecto interessante a ser estudado, associado à evolução temporal de sistemas micelares, é o desacordo em relação aos diagramas existentes na literatura quanto ao comportamento do máximo associado ao tamanho micelar na distribuição de equilíbrio final.

Referências Bibliográficas

[1] J. N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces (Academic, New York, 1991).

[2] C. Tanford, The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes (Wiley, New York, 1980).

[3] T. F. Tadros, Surfactants (Academic Press, London, 1985).

[4] S. Friberg, Lyotropic Liquid Crystals and Structure of Biomembranes, Adv. in Chemistry Series, **152** (1976).

[5] G. Gompper e M. Schick, Phys. Rev. Lett., **62**, 1647 (1989).

[6] R. Zana, Surfactant Solutions: New Methods of Investigation, Surfactant Series Science, **22** (M. Dekker Inc., New York, 1987).

[7] Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers, edited by W. Gelbart, A. Ben-Shaul and D. Roux (Springer, New York, 1994).

[8] G. J. T. Tiddy, Phys. Reports, **57**, 1 (1980).

[9] J. N. Israelachvili, Langmuir, **10**, 3774 (1994).

[10] R. E. Goldstein, J. Chem. Phys., **84**, 3367 (1986).

[11] A. T. Bernardes, V. B. Henriques e P. M. Bisch, J. Chem. Phys., **101**, 645 (1994).

[12] P. H. Nelson, G. C. Rutledge e T. A. Hatton, J. Chem. Phys., **107,** 10777 (1997).

[13] H. Wennerstrom e B. Lindman Phys. Rep., **52**, 1 (1979).

[14] V. M. Kaganer, H. Möhwald e P. Dutta, Rev. of Mod. Phys., **71**, 779 (1999).

[15] R. G. Larson, L. E. Scriven e H. T. Davies, J. Chem. Phys., **83**, 2411 (1985).

[16] R. G. Larson, J. Chem. Phys., **91**, 2479 (1989).

[17] R. G. Larson, J. Chem. Phys., **96**, 7904 (1992).

[18] C. M. Care, J. Phys. C, **20**, 689 (1987).

[19] C. M. Care, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **83**, 2905 (1987).

[20] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller e E. Teller, J. Chem. Phys., **21**, 1087 (1953).

[21] J. N. B. de Moraes and W. Figueiredo, J. Chem. Phys., **110**, 2264 (1999).

[22] M. Girardi and W. Figueiredo, J. Chem. Phys., **112**, 4833 (2000).

[23] B. G. Moore, C. M. Knobler, S. Akamatsu and F. Rondelez, J. Phys. Chem., **94**, 4588 (1990).

[24] W. D. Harkins, T. F. Young and E. Boyd, J. Chem. Phys., **8**, 954 (1940).

[25] N. R. Pallas and B. A. Pethica, Langmuir, **1**, 509 (1985).

[26] Z. A. Al-Anber, J. B. Avalos and A. D. Mackie, J. Chem. Phys., **122**, 104910 (2005).

[27] A. Ben-Shaul e W. M. Gelbart, J. Phys. Chem., **86**, 316 (1982).

[28] T. L. Hill, Statistical Mechanics (Dover, New York, 1987).

[29] J. N. B. de Moraes, W. Figueiredo and V. B. Henriques, J. Chem. Phys., **11**3, 6404 (2000).

[30] F. K. von Gotteberg, K. A. Smith and T. A. Hatton, J. Chem. Phys., **106**, 9850 (1997).

[31] E. A. G. Aniansson, S. N. Wall, M. Almgren, H. Hoffmann, I. Klelmann, W. Ulbricht, R. Zana, J. Lang and C. Tondre, J. Phys. Chem., **80**, 905 (1976).

[32] E. A. G. Aniansson and S. N. Wall, J. Phys. Chem., **78**, 1024 (1974).

[33] J. Lang, C. Tondre, R. Zana, R. Bauer, H. Hoffmann and W. Ulbricht, J. Phys. Chem., **79**, 276 (1975).

[34] A. Patist, J. R. Kanicky, P. K. Shukla and D. O. Shah, J. Colloid Interface Sci., **245**, 1 (2002).

[35] M. B. L. Santos, W. B. Ferreira and M. A. Amato, Liq. Crystals, **16**, 287 (1994).

[36] Y. Chevalier and T. Zemb, Rep. Prog. Phys., **53**, 279 (1990).

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo