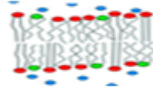


Macromoléculas e aglomerados em solução – papel das cargas em geometria plana

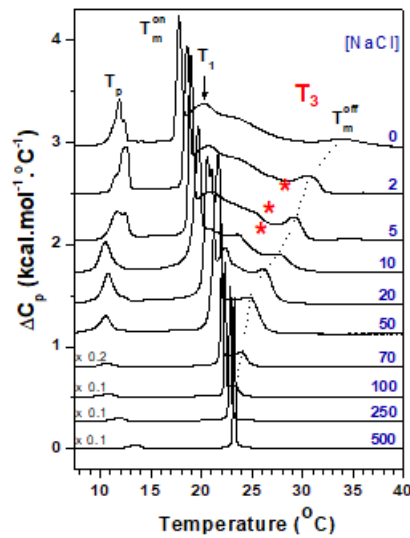
Membranas experimentais modelo para membrana biológica podem apresentar geometria plana, em alta concentração, ou, no caso de vesículas, na região próxima à membrana. O papel das cargas é sempre importante.

transição de fase e calor específico

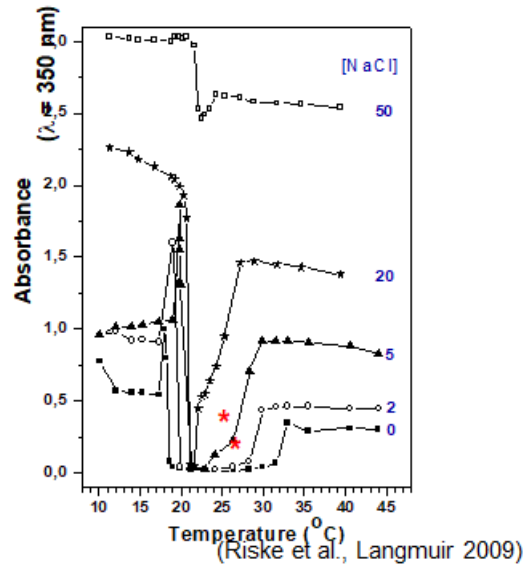


Papel da carga!

calorimetry

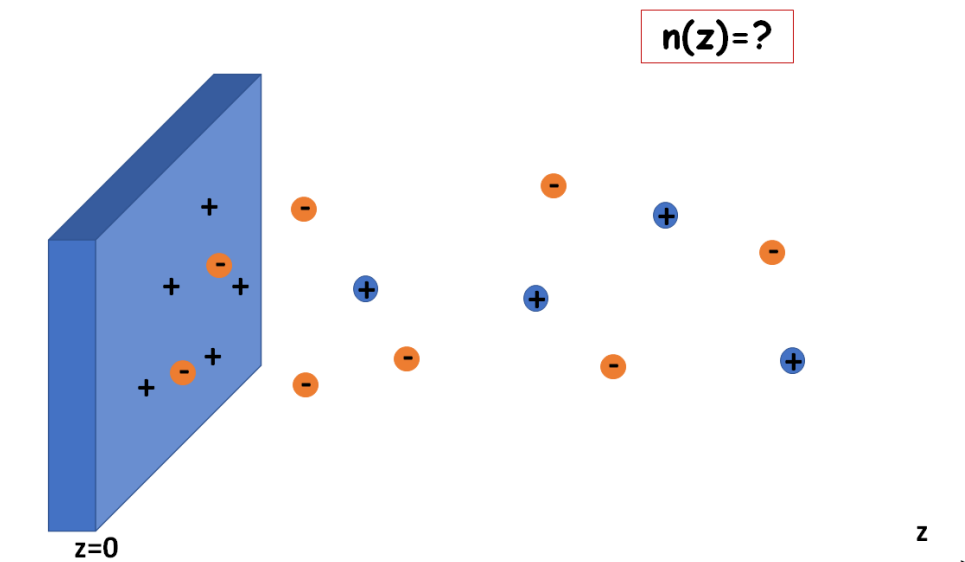


light absorption



Vesículas de DMPG, lipídeo que libera íon Na^+ em água. O pico do calor específico se desloca para temperaturas mais baixas, à medida que a concentração de sal fica mais baixa.

Caso 1. Placa infinita de densidade de carga σ na presença de um único tipo de contraíon, sem adição de sal.



Vamos considerar uma placa carregada uniformemente com densidade superficial de carga $e\sigma$, em que o sinal da carga da placa está embutido em σ . A placa está em contato com uma solução de íons (contraíons) de carga $q \equiv ze$, em que z contém o sinal dos íons. A carga total da placa é a mesma carga do total de contraíons, ou seja, o sistema é neutro. Na configuração que estamos propondo, $\text{signal}(z) = -\text{signal}(\sigma)$. Na aproximação de gás ideal para os contraíons, temos

$$n(z) = n(z_0) \exp \{-q[\varphi(z) - \varphi(z_0)]/k_B T\}.$$

No caso deste sistema de simetria plana, o potencial eletrostático é função de uma variável, e a equação de PB fica

$$-\nabla^2 \varphi(z) = \frac{1}{\epsilon} q n(z_0) \exp \{-q[\varphi(z) - \varphi(z_0)]/k_B T\}, \quad (1)$$

na presença de um único tipo de contraíon.

Temos duas condições de contorno em termos do campo elétrico $\vec{E} = -\nabla\varphi(z)$:

- (i) na placa, em $z = 0$, o campo elétrico é dado por $-\vec{E}(z = 0) = \frac{e\sigma}{\epsilon}$ (Gauss, levando em conta que as cargas dos contraíons de sinal oposto à placa possuem a elas campo elétrico que se soma ao da placa, em $z = 0$ – veja a **FIGURA 2**);
- (ii) “longe” da placa, na condição de neutralidade, em que todos os contraíons já foram incluídos, o campo elétrico é nulo, ou seja $\vec{E}(z = \infty) = 0$.

A questão do referencial para o potencial

Na ausência de sal, a concentração de íons “longe” da placa, para $z \rightarrow \infty$, é nula. Isso significa que não podemos tomar o potencial nulo para $z_0 \rightarrow \infty$, pois $n(z_0 \rightarrow \infty) = 0$, e perdemos qualquer informação da equação (1). Vamos tomar o potencial nulo na superfície da placa, isto é, $\varphi(z_0 = 0) = 0$. Obtemos

$$-\nabla^2 \varphi(z) = \frac{1}{\epsilon} q n(0) \exp \{-q\varphi(z)/k_B T\}.$$

Vamos fazer uma mudança de variáveis,

$$\psi(\vec{r}) \equiv \frac{q\varphi(\vec{r})}{k_B T}, \quad (2)$$

então

$$-\frac{k_B T}{q} \nabla^2 \psi(z) = \frac{1}{\epsilon} q n(0) \exp[-\psi(z)], \quad (3)$$

portanto

$$\nabla^2 \psi(z) = -\frac{1}{3} n(0) 4\pi l_B \exp[-\psi(z)], \quad (4)$$

em que $q \equiv \frac{1}{3}e$ ($\frac{1}{3}$ descreve valência e sinal) e onde foi introduzido o “comprimento” de Bjerrum, que é a distância na qual a o módulo da energia potencial elétrica de dois íons de valência 1 é igual à energia térmica $k_B T$, isto é

$$e^2 \varphi(l_B) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon l_B} = k_B T. \quad (5)$$

Multiplicando os dois lados da equação (4) por $\dot{\psi} \equiv \frac{d\psi}{dz}$, podemos reescrevê-la na forma

$$\begin{aligned} \dot{\psi} \ddot{\psi} &= -\frac{1}{3} n(0) 4\pi l_B \dot{\psi} \exp[-\psi(z)], \\ \frac{1}{2} \frac{d(\dot{\psi})^2}{dz} &= -\frac{1}{3} n(0) 4\pi l_B \frac{d}{dz} \exp[-\psi(z)], \end{aligned} \quad (6)$$

que leva a

$$(\dot{\psi})^2 \Big|_0^z = 2\frac{1}{3} n(0) 4\pi l_B \{ \exp[-\psi(z)] - 1 \}. \quad (7)$$

As condições de contorno associada ao sistema placa carregada + contraíons para o campo elétrico na placa permitem reescrever a equação (7) na forma

$$\left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2 - \left[\frac{q}{k_B T} \frac{q\sigma}{\epsilon} \right]^2 = 2\frac{1}{3} n(0) 4\pi l_B \{ \exp[-\psi(z)] - 1 \},$$

que reescrevemos na forma

$$\left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2 = 8\pi \frac{1}{3}^2 l_B n(0) \exp[-\psi(z)] - l_B \{ 8\pi \frac{1}{3}^2 n(0) - \sigma^2 l_B \}.$$

Por outro lado, as condições de contorno associada ao sistema placa carregada + contraíons para o campo elétrico longe da placa obrigam

$$\left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2 \Big|_{z \rightarrow \infty} = 0.$$

Esta condição exige que a constante na expressão de $\left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2$ acima seja nula, o que define a densidade de contraíons na superfície da placa, isto é

$$n(0) = \sigma^2 l_B / 8\pi \frac{1}{3}^2.$$

Finalmente, podemos resolver a equação diferencial

$$\frac{d\psi}{dz} = \sigma l_B e^{-\psi(z)/2},$$

portanto

$$\psi(z) = 2 \ln[1 + \sigma l_B z/2].$$

Segue que a densidade de contraíons será dada por

$$n(z) = \frac{\sigma^2 l_B}{8\pi\beta^2 \cdot (1 + \sigma l_B z/2)^2}$$

Observe que há coerência com as condições de contorno $\psi(z) = 0, \psi(\infty) \rightarrow \infty$, $n(0) = n_0, n(\infty) = 0$.

Para maior clareza, vamos separar as situações de placa positivamente ou negativamente carregada:

$$n_+(z; \sigma < 0, q > 0) = \frac{\sigma^2 l_B}{8\pi\beta^2 \cdot (1 - |\sigma| l_B z/2)^2}$$

e

$$n_-(z; \sigma > 0, q < 0) = \frac{\sigma^2 l_B}{8\pi\beta^2 \cdot (1 + |\sigma| l_B z/2)^2}$$

Como fica a aproximação de Debye-Huckel para este sistema?

$$e^{-\psi(z)} \approx 1 - \psi(z),$$

portanto

$$e^{-\psi(z)} = [1 + \sigma l_B z/2]^{-2} \approx 1 - \sigma l_B z + o(z^2),$$

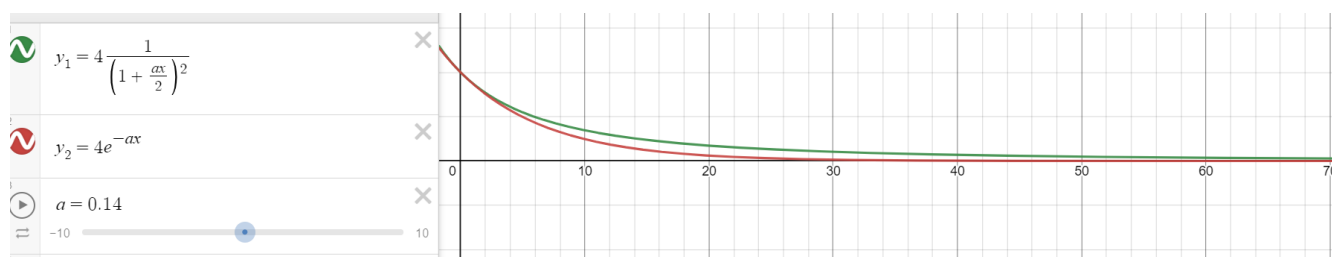
e

$$\psi(z) \approx \sigma l_B z$$

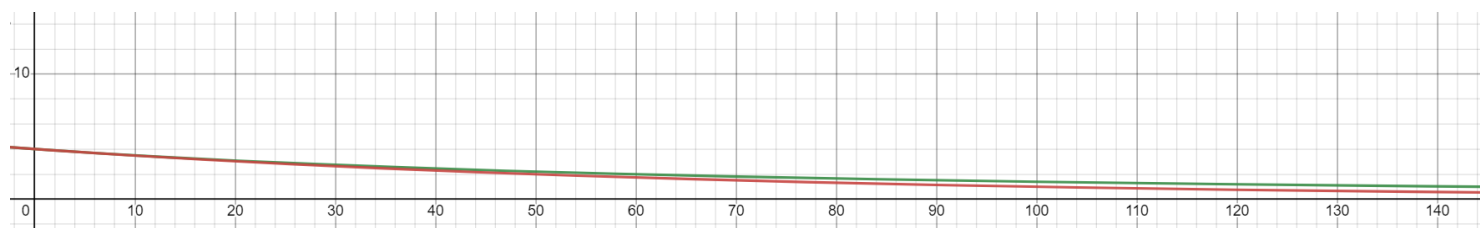
$$n(z) \approx \frac{\sigma^2 l_B e^{-\sigma l_B z}}{8\pi\beta^2}.$$

Vamos comparar as duas soluções na **Figura 3, para os dados da tabela:**

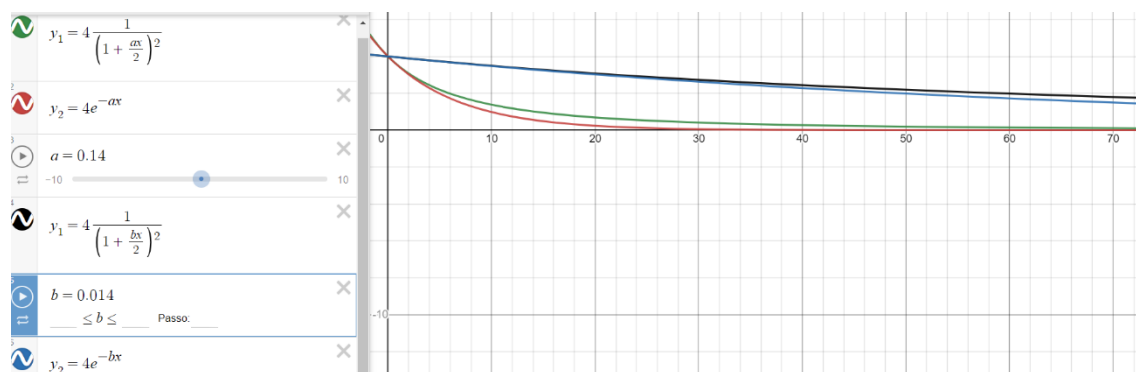
	σ	σl_B
DMPG	$2 \times 10^{-2} A^2$	$1,4 \times 10^{-1} A^2$
Lisozima	$2 \times 10^{-3} A^2$	$1,4 \times 10^{-2} A^2$



DMPG, $\sigma \approx 2 \times 10^{-1} A^2$.



Lisozima, $\sigma \approx 2 \times 10^{-2} A^2$



Comparação entre os casos de maior (DMPG) e menor (Lisozima) densidade de carga superficial. A solução exata e a linear discordam longe do plano. Como o alcance aumenta à medida que σ diminui, a aproximação piora com o aumento de σ .

Caso 2. Placa infinita de densidade de carga σ na presença de um único tipo de contraíon, com adição de sal. Contraíon o mesmo de um dos íons do sal. Sal simétrico ($|z_+| = |z_-|$).

A equação de PB, neste caso, fica

$$-\nabla^2 \varphi(\vec{r}) = \frac{|q|n_{sal}}{\epsilon} [e^{-|q|\varphi(\vec{r})/k_B T} - e^{+|q|\varphi(\vec{r})/k_B T}]$$

porque $n_i(z_0 \rightarrow \infty) = n_{sal}$. Também

Utilizando a mesma substituição de variáveis,

$$\nabla^2 \psi(z) = K_D^2 \sinh(z),$$

com $K_D^2 = 8\pi n_{sal} l_B$.

As condições de contorno associadas ao campo elétrico são as mesmas do problema anterior, $\dot{\psi}(z \rightarrow \infty) = 0$, $\dot{\psi}(z = 0) = 4\pi\epsilon^2 \sigma l_B$. Quanto ao ponto de referencial nulo, este é diferente do caso anterior, $\psi(z \rightarrow \infty) = 0$, coerente com $n_i(z_0 \rightarrow \infty) = n_{sal}$.

Utilizamos o mesmo “truque” da seção anterior, obtemos

$$\frac{1}{2} \frac{d(\dot{\psi})^2}{dz} = K_d^2 \frac{d}{dz} \cosh \psi,$$

que podemos integrar, tomando como limite inferior as condições de contorno em $z \rightarrow \infty$, $\dot{\psi}(z \rightarrow \infty) = \dot{\psi}(z \rightarrow \infty) = 0$:

$$\int_{\infty}^z d(\dot{\psi})^2 = 2K_d^2 \int_{\infty}^z d \cosh \psi,$$

portanto

$$\dot{\psi}^2(z)|_{\infty}^z = 2K_d^2 [\cosh \psi(z) - \cosh \psi(z \rightarrow \infty)]$$

$$\dot{\psi}^2(z) = 2K_d^2 [\cosh \psi(z) - \cosh \psi(z \rightarrow \infty)] = 4K_d^2 \sinh^2(\psi/2).$$

Escolhemos o sinal negativo para $\dot{\psi}$, já que o potencial é nulo em $z \rightarrow \infty$,

$$\dot{\psi}(z) = -2 K_d \sinh(\psi/2).$$

Se integramos esta equação entre z e $z = 0$, obtemos

$$\ln \left\{ \tanh \left(\frac{\psi}{4} \right) \right\} \Big|_{\psi_0}^{\psi} = -K_d z.$$

Utilizando $x = \operatorname{arctanh}(y) = \frac{1}{2} \ln \frac{1+y}{1-y}$, obtemos

$$\psi(z) = 2 \ln \left\{ \frac{1 + \tanh\left(\frac{\psi_0}{4}\right) e^{-K_d z}}{1 - \tanh\left(\frac{\psi_0}{4}\right) e^{-K_d z}} \right\}.$$

Podemos obter ψ_0 a partir do potencial na superfície da placa. Vamos definir $t_0 \equiv \tanh\left(\frac{\psi_0}{4}\right)$, então

$$\left. \frac{d\psi}{dz} \right|_0 = 4\pi\beta^2 \sigma l_B = -4 \left\{ \frac{t_0}{1 - t_0^2} \right\} K_d.$$

Se $\frac{t_0}{1 - t_0^2} = -\frac{\pi\beta^2 \sigma l_B}{K_d} \equiv C$, podemos resolver para t_0 ,

$$t_0 = \frac{1}{2C} \left\{ 1 \pm \sqrt{1 + 4C^2} \right\}.$$

Como $|t_0| < 1$, temos que escolher a segunda solução.

E quando à distribuição dos íons?

$$n_+(z) = n_{sal} e^{-\frac{|q|\varphi(z)}{k_B T}} = n_{sal} e^{-\psi(z)} = n_{sal} \left\{ \frac{1 - t_0 e^{-K_d z}}{1 + t_0 e^{-K_d z}} \right\}^2$$

e

$$n_-(z) = n_{sal} e^{+\frac{|q|\varphi(z)}{k_B T}} = n_{sal} e^{+\psi(z)} = n_{sal} \left\{ \frac{1 + t_0 e^{-K_d z}}{1 - t_0 e^{-K_d z}} \right\}^2.$$

Como fica a aproximação linear, para este sistema?

Vamos escrever as expressões para a aproximação linear:

$$\exp[\psi(z)] = \left\{ \frac{1 + t_0 e^{-K_d z}}{1 - t_0 e^{-K_d z}} \right\}^2 \approx 1 + \psi(z),$$

que leva a $\psi(z) \approx 4t_0 e^{-K_d z}$. A densidade de carga fica

$$n_{\pm}(z) \approx n_{sal} (1 \mp 4t_0 e^{-K_d z})$$

Para comparar, usamos $K_d \approx 0,3 \text{ N}_{mol\ sal}^{\frac{1}{2}} A^{-1}$, $l_B \approx 7A$, $C \equiv \frac{\pi_3^2 \sigma l_B}{K_d} \approx 73,3A \frac{\sigma(A^{-2})}{\text{N}_{mol\ sal}^{\frac{1}{2}} A^{-1}}$.

Para $\text{N}_{mol\ sal} = 10mM$ (ou $1M$), $C \approx 733\sigma(A^{-2})$ (ou $73,3 \sigma(A^{-2})$). Precisamos de um valor típico para σ . Vamos utilizar dois casos como referência:

- (i) densidade máxima superficial de carga em vesículas de lipídeos que dissociam, como o DMPG – a densidade de cabeças polares é em torno de $\sigma \approx \frac{1}{50} A^2 = 2 \times 10^{-2} A^2$. Nesse caso, $C \approx 1,5$, $t_0 \approx -0,7$, para $\text{N}_{mol\ sal} = 10mM$; $C \approx 0,15$, $t_0 \approx -0,075$, para $\text{N}_{mol\ sal} = 1M$
- (ii) a densidade superficial de carga em solução aquosa diluída de lisozima, que é da ordem de $\sigma \approx 2 \times 10^{-3} A^2$. Nesse caso, $C \approx 0,15$, $t_0 \approx -0,075$, para $\text{N}_{mol\ sal} = 10mM$; $C \approx 0,015$, $t_0 \approx -0,015$, para $\text{N}_{mol\ sal} = 1M$;

	σ	$\text{N}_{mol\ sal}$	K_d	t_0
DMPG	$2 \times 10^{-2} A^2$	1mM	0,03	-0,7
		1M	0,3	-0,075
Lisozima	$2 \times 10^{-3} A^2$	1mM	0,03	-0,075
		1M	0,3	-0,015

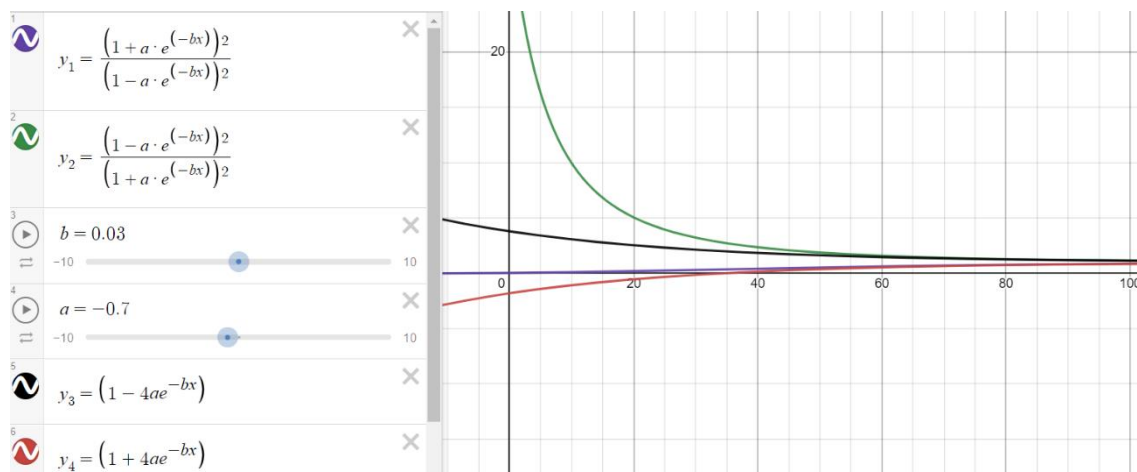
Vamos comparar

$$\frac{n_{\mp}(z)}{n_{sal}} = \left\{ \frac{1 \pm t_0 e^{-K_d z}}{1 \mp t_0 e^{-K_d z}} \right\}^2$$

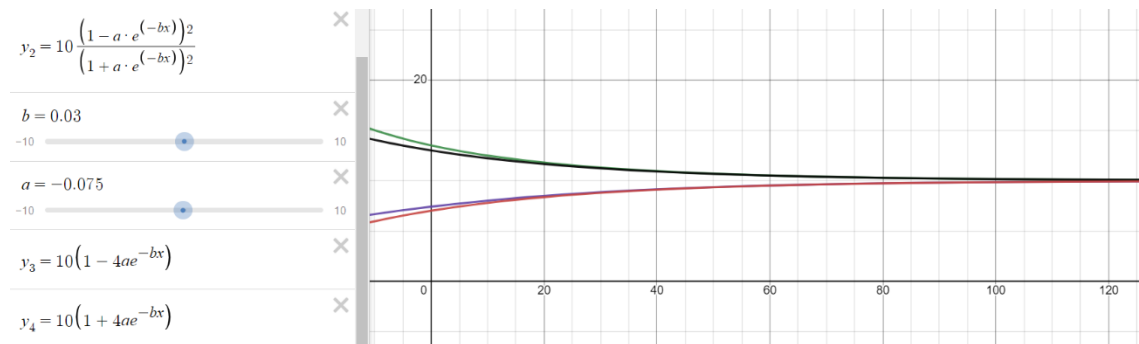
e

$$\frac{n_{\pm}(z)}{n_{sal}} \approx 1 \mp 4t_0 e^{-K_d z},$$

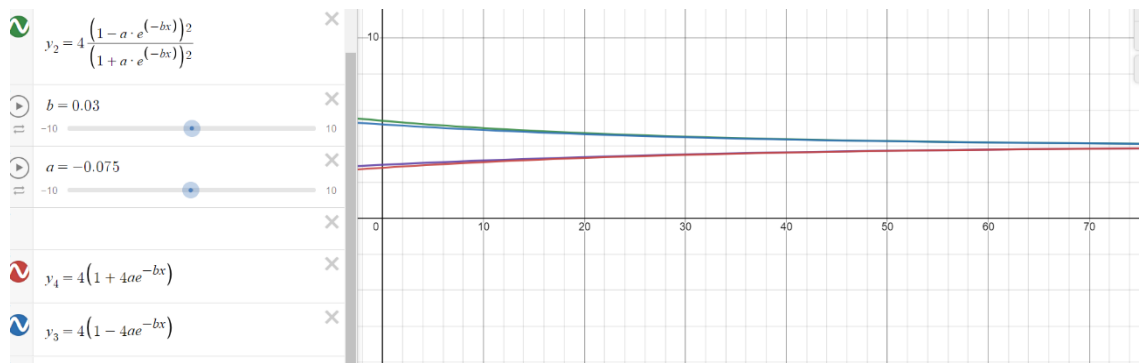
para $K_d \approx 0,03A^{-1}$ e $0,3A^{-1}$, e para os valores de t_0 acima.



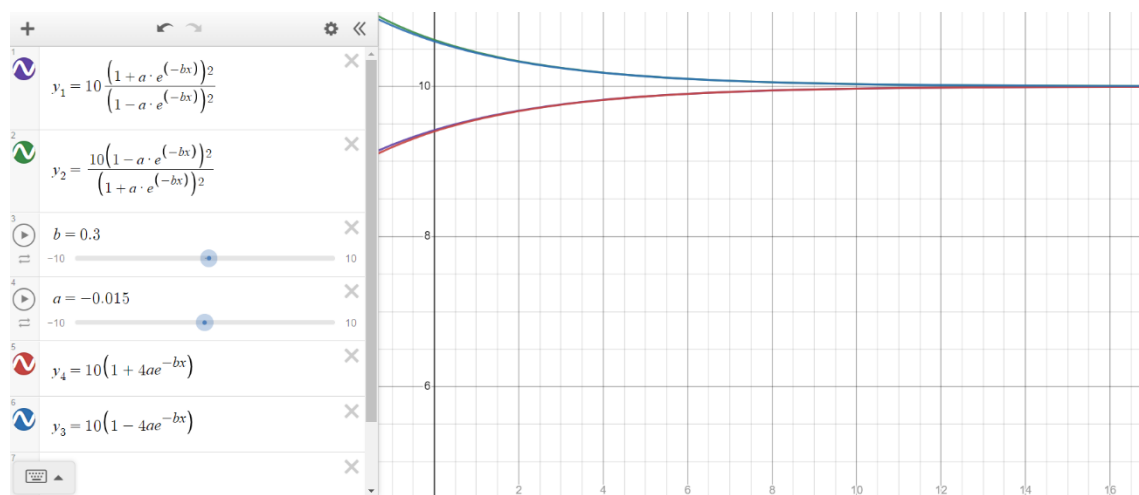
DMPG, 1mM



Lisozima, 1mM



DMPG, 1M



Lisozima, 1M

Os gráficos abaixo mostram que, nesse caso, a aproximação linear é melhor para pequena densidade superficial de carga do plano e maior concentração de sal.