

Maria Isabel Spitz Argolo Lavandier

**Adsorção de Aminoácidos por Filmes de
Langmuir de Ácido Esteárico na Interface
Ar-Água**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. André Silva Pimentel

Rio de Janeiro
Julho de 2014

Maria Isabel Spitz Argolo Lavandier

**Adsorção de Aminoácidos por Filmes de
Langmuir de Ácido Esteárico na Interface
Ar-Água**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. André Silva Pimentel

Orientador

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Aurora Pérez Gramatges

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Sônia Renaux Wanderley Louro

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 18 de julho de 2014

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Maria Isabel Spitz Argolo Lavandier

Graduou-se em Licenciatura em Química pela Universidade Federal Fluminense (UFF) no ano de 2011.

Ficha Catalográfica

Lavandier, Maria Isabel Spitz Argolo

Adsorção de Aminoácidos por Filmes de Langmuir de Ácido Esteárico na Interface Ar-Água / Maria Isabel Spitz Argolo Lavandier ; orientador: André Silva Pimentel. – 2014.

80 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2014.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Modelo de aerossol. 3. Filmes de Langmuir. 4. Ativação de gotas de chuva. 5. Aminoácidos. I. Pimentel, André Silva. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, a Deus. É Ele que me guia e sempre guiou meus passos, sempre me deu suporte, força e perseverança para que eu não desistisse dos meus sonhos e não desanimasse diante dos obstáculos;

Aos meus pais, por terem dado uma educação digna, uma criação honesta e decente, por estarem sempre presentes na minha vida, mesmo estando separados pela distância. Principalmente, por entenderem minha ausência em alguns momentos, devido a correria inerente à vida acadêmica. A eles, agradeço e devo tudo;

Ao meu amigo-marido Ricardo Lavandier. Seu apoio foi essencial para que eu conseguisse chegar até aqui. Obrigada!

Ao meu orientador, André Pimentel, pela orientação, pelos conselhos e por ter contribuído para que eu me aproximasse da Físico-Química;

Aos meus amigos, que são raros, incríveis e os melhores que eu poderia ter, que passaram por tudo ao meu lado, me viram errar e acertar. Poderia citar muitas pessoas especiais, mas vou escolher algumas que julgo essenciais na minha caminhada: Alê, Fabiano, Aninha, Laphs, Rapha, Hannah, Lulu e Heitor Barros, Piquet, Tatá, Zé Ferrer e Carvalho. Amo vocês. Aos amigos que conheci no Mestrado, com quem dividi boa parte da minha felicidade (e também, da correria). Pela amizade, pelos estudos, pelos ótimos momentos de descontração.

Aos meus ex-professores/amigos João Célio Gervásio, Eluzir Chacon, Carlos Eduardo, Raphael Cruz, que me inspiram nessa jornada acadêmica. Aos meus ex-orientadores Bauer Boechat, José Márcio Siqueira Júnior, Francisco Garrido e Lucidéa Coutinho: não tenho palavras para dizer o que vocês representam na minha vida. Obrigada por enxergarem potencial que poucos podiam ver em mim e

por me incentivarem todo esse tempo, desde o início da faculdade. Sem palavras para agradecer a vocês;

Aos professores e funcionários da PUC-Rio por fazerem parte dessa conquista. Em especial, ao Douglas e Rodrigo (LAATOM), que tanto me ajudaram e, também, pela *belíssima* água ultrapura. Sem ela, nada feito! E o *Santo* Álvaro, que dá um *show* no laboratório de Físico-Química;

Por fim, agradeço a todos que participaram dessa dissertação, direta ou indiretamente, e contribuíram para o desenvolvimento da mesma;

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Resumo

Lavandier, Maria Isabel Spitz Argolo; Pimentel, André Silva (Orientador). **Adsorção de Aminoácidos por Filmes de Langmuir de Ácido Esteárico na Interface Ar-Água**. Rio de Janeiro, 2014. 80p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Aerossóis na troposfera influenciam o clima da Terra. A habilidade dos aerossóis de ativarem ou agirem como um núcleo de condensação de nuvens induzindo a transformação em uma gota de chuva depende de suas propriedades físico-químicas. Nessa dissertação, filmes mistos de Langmuir de ácido esteárico e aminoácidos são utilizados como modelos para a superfície de partículas de aerossóis atmosféricos. Os aminoácidos utilizados nos experimentos foram: L-Fenilalanina, L-Triptofano, L-Leucina, L-Isoleucina, L-Metionina, L-Lisina e L-Histidina, escolhidos devido às suas diferentes características de hidrofobicidade e de solubilidade em água, além de possuírem diferentes grupos R, em termos de polaridade. O presente estudo teve como objetivo compreender como os aminoácidos afetam a pressão de superfície (π) e o potencial de superfície (ΔV) dos filmes de Langmuir de ácido esteárico na interface ar-solução aquosa, induzindo mudanças morfológicas nos mesmos. A caracterização dos filmes foi realizada por meio de experimentos de pressão de superfície e de potencial de superfície dos filmes mistos, que foram realizados em uma cuba de Langmuir minimicro acoplada a uma balança de Wilhelmy e com um sensor de potencial de superfície. De acordo com os resultados obtidos nos experimentos de pressão de superfície e de potencial de superfície, observou-se que a presença desses aminoácidos em filmes de ácido esteárico provocou diminuição da pressão de colapso do filme de ácido esteárico. Nos filmes formados com L-Fenilalanina e L-Lisina foi observada histerese em todas as compressões. L-Leucina, L-Isoleucina L-Histidina, L-Metionina e L-Triptofano não apresentaram histerese.

Palavras-chave

Modelo de aerossol; filmes de Langmuir; ativação de gotas de chuva; aminoácidos.

Abstract

Lavandier, Maria Isabel Spitz Argolo; Pimentel, André Silva (Advisor). **Adsorption of Amino Acids by Langmuir Films of Stearic Acid at the Air-Water Interface**. Rio de Janeiro, 2014. 80p. MSc. Dissertation - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Aerosols in the troposphere influence the Earth's climate. The ability of aerosols to activate or act as a cloud condensation nucleus inducing the transformation into a raindrop depends on their physicochemical properties. In this dissertation, mixed Langmuir films of stearic acid and amino acids are used as templates to the surface of atmospheric aerosol particles. The amino acids used in the experiments were: L-Phenylalanine, L-Tryptophan, L-Leucine, L-Isoleucine, L-Methionine, L-Lysine and L-Histidine. They were chosen due to their different characteristics of hydrophobicity, water solubility, and polarity. This study aimed to understand how amino acids affect the surface pressure (π) and the surface potential (ΔV) of Langmuir films of stearic acid in aqueous solution-air interface, inducing morphological changes. The characterization of the films was performed by experiments of surface pressure and surface potential of the mixed film, which were carried out in a Langmuir minimicro trough coupled to a Wilhelmy balance and a surface potential sensor. According to the results obtained in the surface potential and surface pressure experiments, it was observed that the presence of these amino acids stearic acid film decreases the collapse pressure of the stearic acid film. In the films formed with L-Phenylalanine and L-Lysine, hysteresis was observed in all compressions. On the other hand, L-Leucine, L-Isoleucine, L-Histidine, L-Methionine and L-Tryptophan showed no hysteresis.

Keywords

Aerosol model; Langmuir films; cloud droplet activation; amino acids.

Sumário













1. Introdução	17
1.1. Aerossóis Atmosféricos	17
1.2. Surfactantes	21
1.2.1. Adsorção superficial	24
1.2.2. Formação de micelas	25
1.2.3. Espalhamento de um líquido sobre outro	26
1.3. Aminoácidos	26
1.4. Filmes de Langmuir	32
2. Objetivos	44
2.1. Objetivo Geral	44
2.2. Objetivos Específicos	44
3. Procedimento Experimental	45
3.1. Materiais	45
3.2. Filmes de Langmuir	46
4. Resultados e Discussão	51
4.1. Aminoácidos com grupos <i>R</i> aromáticos (Grupo I)	55
4.1.1. Pressão de Superfície	55
4.1.2. Potencial de Superfície	59
4.2. Aminoácidos com grupos <i>R</i> alifáticos não-polares (Grupo II)	61
4.2.1. Pressão de Superfície	61

4.2.2. Potencial de Superfície	65
4.3. Aminoácidos com grupos <i>R</i> positivamente carregados (Grupo III)	67
4.3.1. Pressão de Superfície	67
4.3.2. Potencial de Superfície	71
5. Conclusões	73
6. Perspectivas	74
7. Referências Bibliográficas	75

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de formação dos núcleos de condensação de chuva (NCC). Adaptado de (Sun e Ariya, 2006).	19
Figura 2. Representação estrutural de um surfactante e suas regiões com diferentes polaridades. Fonte: (Tondo <i>et al.</i> , 2010).	21
Figura 3. Representação estrutural do ácido esteárico, um surfactante utilizado em filmes de Langmuir.	22
Figura 4. Fórmula estrutural do surfactante dodecanoato de sódio.	22
Figura 5. Fórmula estrutural do surfactante cloreto de alquil metil benzil amônio.	23
Figura 6. Fórmula estrutural do surfactante monoestereato de glicerila.	23
Figura 7. Fórmula estrutural do surfactante n-decil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propanossulfonato.	23
Figura 8. Fórmula estrutural do surfactante cocoamidopropil betaína.	24
Figura 9. Fórmula estrutural do surfactante L-Triptofano, na sua forma zwitteriônica.	24
Figura 10. Representação estrutural geral de um aminoácido.	26
Figura 11. Estruturas químicas dos aminoácidos estudados nos experimentos de pressão de superfície e potencial de superfície e seus respectivos valores de pKa.	27
Figura 12. Representação das escalas de hidrofobicidade de Wimley e White. As letras são os símbolos padrões para os aminoácidos, ácido glutâmico (E), ácido aspártico (D), lisina (K), arginina (R), histidina (H), glutamina (Q), prolina (P), asparagina (N), histidina (H), alanina (A), treolina (T), serina (S), valina (V), glicina (G), metionina (M), cisteína (C), isoleucina (I), leucina (L), tirosina (Y), fenilalanina (F), e triptofano (W).	31
Figura 13. Esquema de filme molecular formado por um composto anfifílico. Adaptado de (Guimarães, 2009).	32

- Figura 14. Cuba de Langmuir (*KSV Instruments*) – montagem para medida de pressão de superfície. Adaptado de (K.S.V., 2013). 34
- Figura 15. Cuba de Langmuir (*KSV Instruments*) - montagem para medida de potencial de superfície. Adaptado de (K.S.V., 2013). 34
- Figura 16. Ilustração de um sensor de papel de filtro imerso parcialmente na água, como no método de Wilhelmy. Fonte: (Pavinatto, 2010). 37
- Figura 17. Ilustração da estruturação das moléculas no filme nos diferentes estágios de compressão e isoterma π -A do fosfolípido dipalmitoil fosfatidil colina (DPPC). Fonte: (Pavinatto, 2010). 38
- Figura 18. (a) Isoterma π -A de um filme de ácido esteárico em água, a 20 °C, com diferentes regiões correspondentes às diferentes fases indicadas por A (fase gasosa), B (fase líquido expandida) e C (fase condensada). D representa o colapso do filme. (b) Representação esquemática das fases. Adaptado de (Dynarowicz-Latka *et al.*, 2001). 39
- Figura 19. Esquema representando a orientação das moléculas quando ocorre o fenômeno do colapso hidrofóbico. Adaptado de (Griffith *et al.*, 2012). 40
- Figura 20. Esquema representativo da medida do potencial de superfície de filmes de Langmuir, sendo P= placa metálica, i= corrente alternada, R= resistência, D= detector, F= fonte, ER= eletrodo de referência (Bonardi, 1995). 41
- Figura 21. Modelo de Demchak e Fort para explicar o potencial de superfície da monocamada. Fonte: (Ferreira *et al.*, 2005). 42
- Figura 22. Cuba de Langmuir modelo minimicro acoplada a interface *KSV LayerBuilder™*, utilizada na caracterização dos filmes de Langmuir. 46
- Figura 23. Modelo de cuba de Langmuir minimicro (vista de cima). 46
- Figura 24. Isotermas π -A (1 compressão) de soluções 0,02 mol L⁻¹ de aminoácidos, sem presença de ácido esteárico. A área por molécula é calculada utilizando como base um filme de ácido esteárico a partir de 10 μ L de solução 0,002 mol L⁻¹ de ácido

- esteárico. 52
- Figura 25. Isotermas π -A (10 ciclos) de 10 μ L de solução de ácido esteárico espalhada sobre uma solução 0,02 mol L⁻¹ de L-Fenilalanina.  Ácido esteárico com L-Fenilalanina  Ácido esteárico puro; Fases: G = Gasosa; LE = Líquido expandida; LC = Líquido condensada. 56
- Figura 26. Isotermas π -A (10 ciclos) de 15 μ L de solução de ácido esteárico espalhada sobre uma solução 0,02 mol L⁻¹ de L-Fenilalanina.  Ácido esteárico com L-Fenilalanina  Ácido esteárico puro; Fases: G = Gasosa; LE = Líquido expandida; LC = Líquido condensada. 56
- Figura 27. Isotermas π -A (dez compressões) de 10 μ L de solução de ácido esteárico espalhada sobre uma solução 0,02 mol L⁻¹ de L-Triptofano;  Ácido esteárico com L-Triptofano  Ácido esteárico puro; Fases: G = Gasosa; LE = Líquido expandida; LC = Líquido condensada. 58
- Figura 28. Isotermas π -A (dez compressões) de 15 μ L de solução de ácido esteárico espalhada sobre uma solução 0,02 mol L⁻¹ de L-Triptofano;  Ácido esteárico com L-Triptofano  Ácido esteárico puro; Fases: G = Gasosa; LE = Líquido expandida; LC = Líquido condensada. 58
- Figura 29. Isotermas ΔV -A (dois ciclos de compressão - expansão) de 10 μ L de solução de ácido esteárico espalhada sobre uma solução 0,02 mol L⁻¹ de L-Fenilalanina;  Ácido esteárico com L-Fenilalanina  Ácido esteárico puro; **C** – compressão / **E**–expansão. 59
- Figura 30. Isotermas ΔV -A (dois ciclos de compressão - expansão) de 10 μ L de solução de ácido esteárico espalhada sobre uma solução 0,02 mol L⁻¹ de L-Triptofano;  Ácido esteárico com L-Triptofano  Ácido esteárico puro; **C** – compressão / **E**–expansão. 60
- Figura 31. Isotermas π -A (dez compressões) de 20 μ L de solução de ácido esteárico espalhada sobre uma solução 0,02 mol L⁻¹ de L-



Leucina;  Ácido esteárico com L-Leucina  Ácido esteárico puro; Fases: G = Gasosa; LE = Líquido expandida; LC = Líquido condensada. 61



Figura 32. Isotermas π -A (dez compressões) de 20 μ L de solução de ácido esteárico espalhada sobre uma solução 0,02 mol L⁻¹ de L-Isoleucina;  Ácido esteárico com L-Isoleucina  Ácido esteárico puro; Fases: G = Gasosa; LE = Líquido expandida; LC = Líquido condensada. 62



Figura 33. Isotermas π -A (dez compressões) de 20 μ L de solução de ácido esteárico espalhada sobre uma solução 0,02 mol L⁻¹ de L-Metionina;  Ácido esteárico com L-Metionina  Ácido esteárico puro; Fases: G = Gasosa; LE = Líquido expandida ; LC = Líquido condensada. 64



Figura 34. Isotermas ΔV -A (dois ciclos de compressão - expansão) de 10 μ L de solução de ácido esteárico espalhada sobre uma solução 0,02 mol L⁻¹ de L-Leucina;  Ácido esteárico com L-Leucina  Ácido esteárico puro; **C** – compressão / **E**–expansão. 65



Figura 35. Isotermas ΔV -A (dois ciclos de compressão - expansão) de 10 μ L de solução de ácido esteárico espalhada sobre uma solução 0,02 mol L⁻¹ de L-Isoleucina;  Ácido esteárico com L-Isoleucina  Ácido esteárico puro; **C** – compressão / **E**–expansão. 66



Figura 36. Isotermas ΔV -A (dois ciclos de compressão - expansão) de 10 μ L de solução de ácido esteárico espalhada sobre uma solução 0,02 mol L⁻¹ de L-Metionina;  Ácido esteárico com L-Metionina  Ácido esteárico puro; **C** – compressão / **E**–expansão. 66



Figura 37. Isotermas π -A (dez compressões) de 10 μ L de solução de ácido esteárico espalhada sobre uma solução 0,02 mol L⁻¹ de L-Lisina;  Ácido esteárico com L-Lisina e  Ácido esteárico puro; Fases: G = Gasosa; LE = Líquido expandida ; LC = Líquido condensada. 68



Figura 38. Isotermas π -A (dez compressões) de 15 μL de solução de ácido esteárico espalhada sobre uma solução $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de L-Lisina;  Ácido esteárico com L-Lisina e  Ácido esteárico puro; Fases: G = Gasosa; LE = Líquido expandida ; LC = Líquido condensada. 68



Figura 39. Isotermas π -A (dez compressões) de 10 μL de solução de ácido esteárico espalhada sobre uma solução $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de L-Histidina;  Ácido esteárico com L-Histidina  Ácido esteárico puro; Fases: G = Gasosa; LE = Líquido expandida; LC = Líquido condensada. 70



Figura 40. Isotermas π -A (dez compressões) de 15 μL de solução de ácido esteárico espalhada sobre uma solução $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de L-Histidina;  Ácido esteárico com L-Histidina  Ácido esteárico puro; Fases: G = Gasosa; LE = Líquido expandida ; LC = Líquido condensada. 70





Figura 41. Isotermas ΔV -A (dois ciclos de compressão - expansão) de 10 μL de solução de ácido esteárico espalhada sobre uma solução $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de L-Lisina;  Ácido esteárico com L-Lisina  Ácido esteárico puro; **C** – compressão / **E**–expansão. 71

Figura 42. Isotermas ΔV -A (dois ciclos de compressão-expansão) de 10 μL de solução de ácido esteárico espalhada sobre uma solução $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de L-Histidina;  Ácido esteárico com L-Histidina  Ácido esteárico puro; **C** – compressão / **E**–expansão. 71

Lista de Tabelas

Tabela 1. Características de gases, aerossóis e partículas de hidrometeoros para típicas condições de baixa troposfera. Adaptado de (Jacobson, 2002).	17
Tabela 2. Convenções associadas aos aminoácidos padrões. Adaptado de (Nelson e Cox, 2005).	29
Tabela 3. Reagentes utilizados nos experimentos de caracterização de filmes de Langmuir.	45
Tabela 4. Volume de solução de ácido esteárico (V_{AE}) e pressão de superfície máxima ($\pi_{MÁX}$) dos experimentos de pressão de superfície.	48

*A alegria não chega apenas no encontro do
achado, mas faz parte do processo da busca.
E ensinar e aprender não pode dar-se fora
da procura, fora da boniteza e da alegria.*

Paulo Freire