

**ANÁLISE LINEAR EM PROBLEMAS INVERSOS –
APLICAÇÃO AO ESPECTRO DE ANIQUILAÇÃO DE
PÓSITRONS E AO ESTUDO DE SISTEMAS LÍQUIDOS**

ROBERTO PELLACANI GUEDES MONTEIRO

UFMG-ICEx/DQ. 581

T. 214

ROBERTO PELLACANI GUEDES MONTEIRO

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Belo Horizonte

2005

Este trabalho foi realizado sob a orientação do Professor João Pedro Braga, do Departamento de Química – ICEX - UFMG

O que são problemas inversos?

Geralmente em matemática tem-se uma equação e se deseja encontrar a sua solução. Quando estudamos o problema inverso, tem-se a solução e deseja-se encontrar a equação correspondente.

Julia Robinson

O que são problemas mal-colocados?

Pessoas inexperientes seriam levadas a desistir de tal empreendimento.

Jacques Hadamard

AGRADECIMENTOS

Ao orientador e amigo Prof. João Pedro Braga pelo seu constante estímulo e orientação competente e segura.

Aos colegas Vanessa Cândido Viterbo, Rita de Cássia de Oliveira Sebastião e Prof. Welington Ferreira de Magalhães pelo apoio e contribuição efetiva nesta pesquisa.

A Helena Eugênia Leonhardt Palmieri, pelo apoio fundamental na gerência do Serviço de Química e Radioquímica do CDTN.

A Lúcia Maria de Souza pelo apoio na formatação dos trabalhos apresentados em congressos e frutos desta pesquisa.

Ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear e à Universidade Federal de Minas Gerais, pela oportunidade de realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho utilizou-se a análise linear em problemas inversos, para a determinação da função densidade de probabilidade do processo de aniquilação de pósitrons em solução aquosa de lisozima e no complexo cristalino dipivaloilmetanoato de alumínio, $Al(dpm)_3$, a partir de dados teóricos e experimentais, respectivamente, por meio do método de decomposição em valores singulares. Utilizou-se, também, a metodologia de inversão para a determinação do potencial de interação repulsivo para o sistema líquido polietilenoglicol – água a partir do segundo coeficiente do virial, por meio do método de regularização de Tikhonov. Realizou-se, também, uma breve revisão sobre algumas propriedades termodinâmicas de sistemas líquidos.

ABSTRACT

The density function for positron annihilation lifetime was obtained from simulated data for aqueous solution of lysozyme and from experimental data for $Al(dpm)_3$ crystalline complex, using the singular value decomposition method. The same methodology was used for repulsive energy potential determination of water- polyethyleneglycol liquid system from second virial coefficient using Tikhonov regularization method. A brief review about some thermodynamic properties of liquid systems was carried out.

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	10
OBJETIVOS	11
1 INTRODUÇÃO	12
2 ANÁLISE LINEAR EM PROBLEMAS INVERSOS PRINCÍPIOS TEÓRICOS	14
2.1 O processo de inversão	14
2.2 A metodologia básica utilizando problemas inversos	16
2.3 Sobre equações integrais lineares	17
2.4 A discretização das equações integrais	20
2.5 Álgebra linear em problemas inversos	22
2.6 método de decomposição em valores singulares (SVD)	24
2.7 O método de regularização de Tikhonov	27
3 APLICAÇÃO DA ANÁLISE LINEAR EM PROBLEMAS INVERSOS AO ESTUDO DO ESPECTRO DE ANIQUILAÇÃO DE PÓSITRONS	29
3.1 Estudo do espectro do positrônio – análise de dados teóricos	30
3.2 Estudo do espectro do positrônio – análise de dados experimentais	36
4 O SISTEMA LÍQUIDO	42
5 SOBRE ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS EM SISTEMAS LÍQUIDOS	44
5.1 A pressão osmótica em um sistema líquido do ponto de vista clássico	44
5.2 A pressão osmótica do ponto de vista molecular	46
5.3 A energia potencial em soluções binárias de moléculas de dimensões semelhantes	47
5.4 Quantidades molares parciais - a equação de Gibbs-Duhem	49
5.5 Potencial de interação total nulo – o sistema ideal	51
6 A TEORIA DE VAN LAAR	53
6.1 O fundamento da teoria de van Laar	53
6.2 Algumas propriedades termodinâmicas derivadas por van Laar	54
6.3 A comparação do modelo de van Laar com algumas medidas experimentais	55
6.4 Uma aplicação da teoria de van Laar	61
6.4.1 Avaliação da mudança de potencial intermolecular	62
6.4.2 Resultados experimentais	63
6.5 Breve análise de alguns sistemas líquidos	66

7	O SISTEMA LISOZIMA-ÁGUA: DETERMINAÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL	68
7.1	Os efeitos de “salinização” e de “desalinização”	68
7.2	A interação proteína-proteína	68
7.3	Princípio experimental	69
7.3.1	Análise experimental	70
7.3.2	Resultados	71
8	FORÇAS INTERMOLECULARES – A ENERGIA POTENCIAL	74
8.1	A função energia potencial	74
8.2	O potencial de Lennard-Jones	75
8.3	O coeficiente do virial	75
8.3.1	O coeficiente de virial para misturas	77
9	PROBLEMAS INVERSOS EM SISTEMAS LÍQUIDOS	79
9.1	A função energia potencial a partir do segundo coeficiente do virial	80
9.2	A primeira análise para a inversão em sistemas líquidos	81
10	MEDIDA DA PRESSÃO OSMÓTICA EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE POLI-ETILENOGLICOL E POLI-N-ISOPROPILACRILAMIDA	84
10.1	Estudo do equilíbrio líquido-líquido em soluções poliméricas aquosas	84
10.2	Parte experimental	85
10.2.1	Avaliação da massa molecular para o PNIPA e do segundo coeficiente de virial a 279,1K para $\pi / cRT = f$ (função osmótica)	86
10.2.2	Avaliação da massa molecular para o PEG520000 e do segundo coeficiente de virial a 274,8K para $\pi / cRT = f$ (função osmótica)	86
11	APLICAÇÃO DA ANÁLISE LINEAR EM PROBLEMAS INVERSOS NA DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE INTERAÇÃO REPULSIVO PARA O SISTEMA PEG - H₂O	89
11.1	A estimativa da dimensão da molécula de PEG – o modelo de esfera rígida	89
11.2	A análise linear por inversão – a determinação do potencial repulsivo	90
11.3	A aplicação da regularização de Tikhonov	92
12	CONCLUSÕES GERAIS E PROJEÇÕES FUTURAS	93
ANEXO 1	95
ANEXO 2	99
ANEXO 3	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		102

APRESENTAÇÃO

O trabalho é estruturado da seguinte forma:

- Apresentação da teoria sobre análise linear por inversão aplicada a problemas mal-colocados;
- Aplicação do processo de inversão ao estudo do espectro de aniquilação de pósitrons, para a determinação da função densidade de probabilidade da velocidade de aniquilação ;
- Uma breve revisão sobre tópicos importantes em sistemas líquidos;
- A definição e análise de algumas propriedades termodinâmicas para sistemas líquidos;
- Apresentação da teoria de van Laar e a sua aplicação prática;
- Aplicação do processo de inversão ao estudo de sistemas líquidos para a determinação do potencial de interação repulsivo para uma mistura líquida de água-polietilenoglicol.

OBJETIVOS

Um dos objetivos da presente pesquisa é a aplicação da metodologia de análise linear em problemas inversos, em sistemas líquidos. A metodologia foi utilizada para estimar o potencial de interação intermolecular para a mistura polietilenoglicol - água, a partir de dados coletados da literatura, a partir do segundo coeficiente do virial.

A pesquisa aborda, também, uma breve revisão sobre o estudo de parâmetros termodinâmicos como por exemplo, pressão osmótica, entalpia, entropia e outros, importantes no estudo de sistemas líquidos.

Além disso foi, também experimentada a inversão de dados simulados do espectro de tempo de vida de aniquilação do positron, utilizando-se os métodos de decomposição em valores singulares e de regularização de Tikhonov.

Apresenta-se, também, alguns conceitos básicos envolvidos na teoria sobre análise linear em problemas inversos.

1 INTRODUÇÃO

Este trabalho, iniciado em 2000, foi o resultado de uma conversa com o professor João Pedro Braga do Departamento de Química da UFMG. O tema “Problemas Inversos”, assunto à época pesquisado pelo professor em sua passagem pela Universidade de Princeton – USA, veio ao encontro de meu interesse em aplicá-lo ao estudo de sistemas líquidos. A expectativa sobre esta aplicação em Química foi devida a reconhecida e ampla inserção do tema em diversas áreas da ciência.

Foi necessária uma revisão de certos fundamentos matemáticos, principalmente, aqueles referentes à Álgebra Linear. Poder-se-ia considerar ser um trabalho, como alguns pesquisadores definem, em “Química Matemática”, porém não é este o principal objetivo da pesquisa então proposta. Os princípios matemáticos aqui explorados são utilizados apenas como uma nobre ferramenta.

Problemas inversos não são muitas vezes de fácil entendimento quando vistos pela primeira vez. É fácil observar que quando uma criança aprende a operação de multiplicação ela está dominando na realidade o conceito de um problema direto, ou seja, dados dois números encontra-se o produto. No entanto sem perceber ela está dominando, também, o conceito de problema inverso, ou seja, para um dado número qual o par de fatores que o gera. Nesta etapa inicia-se a análise do problema inverso pois no processo de fatoração nem sempre obtemos uma única solução.

Foi o matemático Jacques Hadamard [1], quem pela primeira vez os classificou como problemas mal-colocados. No seu entendimento um problema é dito mal-colocado quando pelo menos uma das três condições; existência, unicidade ou continuidade não é satisfeita. Além disso, quando pequenas perturbações nos dados de entrada, teóricos ou experimentais, utilizados para a interpretação de um determinado sistema podem causar uma grande perturbação na sua solução. Os erros associados aos dados experimentais são quase que inevitáveis ao se estudar o problema inverso, e portanto, é necessário utilizar, por exemplo, métodos de regularização para a sua solução.

Hadamard considerava que problemas mal colocados eram artificiais e que não descreviam sistemas físicos e introduziu, pela primeira vez, o conceito de problema mal-colocado no campo das equações diferenciais parciais. Tais problemas eram considerados, até então, de interesse puramente acadêmico, sem nenhum significado físico.

Com advento do radar e do sonar durante a Segunda Guerra Mundial, observou-se que tais dispositivos baseavam-se em princípios físicos que se enquadravam na categoria de problemas inversos de espalhamento de grande interesse prático, e mal-colocados do ponto de vista matemático.

Situações similares começaram a surgir em outras áreas como a geofísica, análise de imagens em medicina e testes não destrutivos as quais não apresentavam uma teoria matemática bem estruturada. Devido aos limitados recursos computacionais na época, grandes progressos não eram atingidos.

Apenas em meados dos anos 60 é que se iniciou uma revolução no estudo de problemas mal-colocados, por meio do trabalho de Tikhonov [2], ao introduzir os métodos de regularização para problemas lineares mal-colocados. Foi uma formulação cuidadosa do que se entende por solução de um problema mal-colocado através da utilização de uma informação não padronizada, que reflete a situação física a ser modelada.

Atualmente, sabe-se que existe uma grande quantidade de publicações relativas a problemas mal-colocados em diferentes áreas da ciência, [3]. São muito freqüentes as aplicações em análise por tomografia computadorizada, estudos de problemas envolvendo difusão, condução de calor, problemas de espalhamento de ondas e partículas, em técnicas de caracterização de materiais e de forma considerável nos estudos de propriedades de solos visando aspectos de contaminação e impacto ambiental através da pesquisa de modelos matemáticos para o fluxo de fluidos subterrâneos. Tais casos são, geralmente, tratados apenas como problemas diretos. Outras aplicações interessantes são encontradas, também, no trabalho de Nedelkov [4].

O primeiro caso estudado nesta pesquisa foi o da inversão de dados simulados do espectro de aniquilação do pósitron para o sistema lisozima – água e para o complexo cristalino de $Al(dpm)_3$, utilizando-se os métodos de decomposição em valores singulares e de regularização de Tikhonov. O estudo de problemas inversos aplicados a dados termodinâmicos, utilizando esses métodos e, também, redes neurais, ainda é raro na literatura. As informações são raras para confronto de resultados.

O segundo caso foi a determinação do potencial de interação repulsivo para o sistema líquido polietilenoglicol - água, obtido a partir da inversão de dados referentes ao segundo coeficiente de virial.

Como resultados dessa pesquisa destacam-se duas publicações em periódicos internacionais, uma publicação em periódico nacional e dois trabalhos em congressos nacionais. Destaca-se, também, a interação técnica estabelecida com o professor A.Yagola da Universidade de Moscou e uma das maiores autoridades em problemas mal-colocados, em sua visita ao grupo de problemas inversos, liderado pelo professor João Pedro Braga.

2 ANÁLISE LINEAR EM PROBLEMAS INVERSOS - PRINCÍPIOS TEÓRICOS

São discutidos a seguir os principais fundamentos teóricos envolvendo a teoria de análise linear aplicada a problemas inversos de um modo geral.

2.1 O processo de inversão

É apresentado a seguir o mecanismo geral para se entender o processo de inversão aplicável a qualquer sistema em estudo. A ilustração não considera por enquanto todas as etapas matemáticas envolvidas na solução de um determinado problema.

De um modo geral, um processo é descrito em detalhes quando uma informação ou dado de entrada é trabalhada e esperado um único resultado ou dado de saída. Em ciência o processo é conhecido como o modelo, sendo o dado de entrada identificado como a causa e o dado de saída como o efeito. É o paradigma do problema direto e que pode ser representado como:

dado de entrada → *processo* → *dado de saída*

causa → *modelo* → *efeito*

Se representarmos o dado de entrada por f e o processo por K , então o problema direto resume-se em encontrar Kf , ou seja, o valor de um operador para um ponto em seu domínio. Este problema, é portanto interpretado esquematicamente como:

<i>dado de entrada</i>		<i>dado de saída</i>
f	→ K →	?
<i>causa</i>		<i>efeito</i>

O problema inverso é portanto interpretado como, uma vez conhecido o efeito g e o modelo K o objetivo reside em encontrar a causa f do efeito e pode ser representado como:

<i>dado de entrada</i>		<i>dado de saída</i>
?	→ K →	g
<i>causa</i>		<i>efeito</i>

Um caso exemplo para esta situação é a definição do potencial Newtoniano dado por:

$$V = N\rho = k \iiint \frac{\rho}{l} dv$$

Nesta equação o potencial gravitacional pode ser calculado a partir da densidade de massa ρ por uma integral, onde dv é o elemento de volume relativo à densidade ρ , l é a distância entre dv e o ponto P , considerado fora do corpo, relativo a V e k é a constante gravitacional.

Comparando este exemplo com a análise do problema direto observamos que o dado de entrada x é a função ρ e o dado de saída f é a função potencial V . O operador $K=N$ é o operador linear Newtoniano.

O problema inverso para esta situação reside na inversão da equação anterior, a qual representa a função densidade expressa pela medida do potencial fora do corpo, podendo ser valores na superfície do mesmo, ou seja :

$$\rho = N^{-1}V$$

O operador inverso N^{-1} não é único pois existe uma quantidade infinita de possíveis distribuições da função densidade ρ que pode gerar o mesmo potencial externo e concluímos, portanto, que este é um problema mal-colocado.

Analisando este exemplo verificamos a importância do papel desempenhado pelo operador K que na realidade é o responsável pela transformação linear entre dois espaços de Hilbert em cujos domínios encontram-se os valores de f e g . Além disso, o método direto apresentado neste caso do potencial gravitacional para solucionar o problema inverso, assim como, em inúmeros outros casos nem sempre resulta em uma simples formulação analítica do operador inverso.

Um das raras situações onde o procedimento de inversão envolve a determinação analítica do operador inverso K^{-1} , é a obtenção do potencial intermolecular $u(r)$ a partir da função de deflexão $\chi(b,E)$, através da equação,

$$\chi = \pi - 2b \int_{r_c}^{\infty} \frac{1}{r \left[r^2 \left(1 - \frac{u(r)}{E} \right) - b^2 \right]^{1/2}} dr$$

Este tratamento para a determinação analítica do operador inverso, foi feito pela primeira vez por Firzov [5,6] quem, após uma série de manipulações matemáticas desta equação integral, envolvendo a definição de novos parâmetros e ajustes dos limites de integração, chegou a uma forma mais simples e prática dentro da perspectiva do problema inverso,

$$\beta(s) = \frac{2}{\pi} \int_s^{\infty} \frac{\chi(b,E) db}{(b^2 - s^2)^{1/2}} = -2I(s)$$

sendo o kernel K na realidade representado por $K(s, b) = -\frac{2}{\pi} \frac{1}{(b^2 - s^2)^{1/2}}$. Nesta formulação

é fácil identificar que a partir de dados experimentais da função de deflexão $\chi(b,E)$ pode-se determinar o potencial intermolecular uma vez que o mesmo é obtido pela relação,

$$u(r) = E(1 - \exp(-2I(s)))$$

Como nem sempre é possível inverter de forma analítica como no caso anteriormente demonstrado por Firsov, uma opção para a solução de um problema inverso é a discretização da equação integral e a determinação da matriz inversa, que é um tratamento numérico para se determinar o operador inverso. Muitas vezes o sistema linear envolvido é mal-colocado e a solução a partir do cálculo da matriz inversa não leva a resultados aceitáveis. É portanto necessário o conhecimento da estrutura dos subespaços vetoriais nos domínios de f e g para a resolução do problema.

Antes de se introduzir alguns dos principais conceitos matemáticos, fundamentais, em problemas inversos é interessante mostrar a metodologia geral para a solução dos mesmos.

2.2 A metodologia básica utilizando problemas inversos

A primeira etapa na solução de um determinado problema através do processo de inversão é a identificação do próprio problema cuja estrutura matemática que o descreve pode ser representada pela equação integral linear de 1ª ordem de Fredholm [7]. Isto não é uma condição obrigatória pois sistemas não lineares podem ser tratados no processo de inversão, mas o modelo linear é o proposto neste trabalho.

Portanto, solucionar o problema reside em resolver a equação integral de Fredholm:

$$\int_a^b K(x, y)f(y)dy = g(x) \quad (2.2.1)$$

Sendo $f(y)$ a solução do problema, $g(x)$ os dados de entrada e $K(x,y)$ conhecido como *kernel*, o modelo.

A etapa seguinte consiste em discretizar a equação integral, e representá-la na forma:

$$Kf = g \quad (2.2.2)$$

Esta etapa é muito importante e laboriosa pois é necessário o desenvolvimento de um programa computacional que possibilite transformar a estrutura contínua do problema em uma discreta matricial.

Uma vez definida a matriz K , o modelo é definido e a etapa final consiste em aplicar, por exemplo, um dos dois métodos a saber: a decomposição em valores singulares, SVD, ou o de regularização, dependendo da natureza do problema, para solução do mesmo pelo processo de inversão.

No caso da aplicação do SVD, que é um dos métodos adotado nesse trabalho, pode-se utilizar um aplicativo matemático adequado, o qual opere a matriz K resultante do processo de discretização decompondo a mesma em três outras matrizes cuja análise inversa fornece a solução do problema. Na figura 2.1 é apresentado um fluxograma sobre as etapas do processo de inversão.

Dando seqüência ao trabalho e agora seguindo as etapas mostradas no fluxograma da figura 2.1, e apenas com o intuito de demonstrar a importância do papel desempenhado pelas equações integrais na solução de um problema inverso, apresenta-se a seguir um breve comentário sobre esse assunto.

2.3 Sobre equações integrais lineares

Uma equação integral no sentido mais simples da palavra, é aquela que contém uma função desconhecida sob o sinal de integral. Sua importância para problemas físicos provém do fato de que a grande maioria das equações diferenciais associadas a estes problemas juntamente com as respectivas condições de fronteira, podem ser reformuladas na forma de equações integrais simples.

Se a equação integral pode ser resolvida, a complexidade matemática envolvida é simplificada mesmo quando o problema envolve um grande número de variáveis, o que não acontece com as equações diferenciais, como por exemplo as de Laplace, que são consideravelmente mais complexas ao se trabalhar com problemas em três dimensões ao invés de duas dimensões. A teoria das equações integrais também fornece uma metodologia uniforme para o estudo de problemas de auto-valores em Física Matemática.

A forma mais geral de uma equação integral é a linear de terceira ordem e tem a seguinte estrutura:

$$g(x)\phi(x) = f(x) + \lambda \int_a^b K(x, z)\phi(z)dz \quad (2.3.1)$$

Nesta equação as funções $g(x)$, $f(x)$ e $K(x, z)$ são conhecidas, sendo $K(x, z)$ denominada o *kernel* ou *núcleo* da equação integral, os limites de integração a e b são constantes ou funções conhecidas de x , e λ é uma constante ou parâmetro definido. O objetivo portanto é encontrar a função ϕ desconhecida, como uma função da variável independente x .

➤ *Os casos especiais de equações integrais*

Quatro casos especiais provenientes da equação geral são conhecidos e amplamente estudados [7], e sendo eles:

- *Equação de Fredholm de primeira espécie, $g(x) = 0$ e a e b constantes*
- *Equação de Fredholm de segunda espécie, $g(x) = 1$ e a e b constantes*
- *Equação de Volterra de primeira espécie, $g(x) = 0$ e $a = 0$ e $b = x$*
- *Equação de Volterra de segunda espécie, $g(x) = 1$ e $a = 0$ e $b = x$*

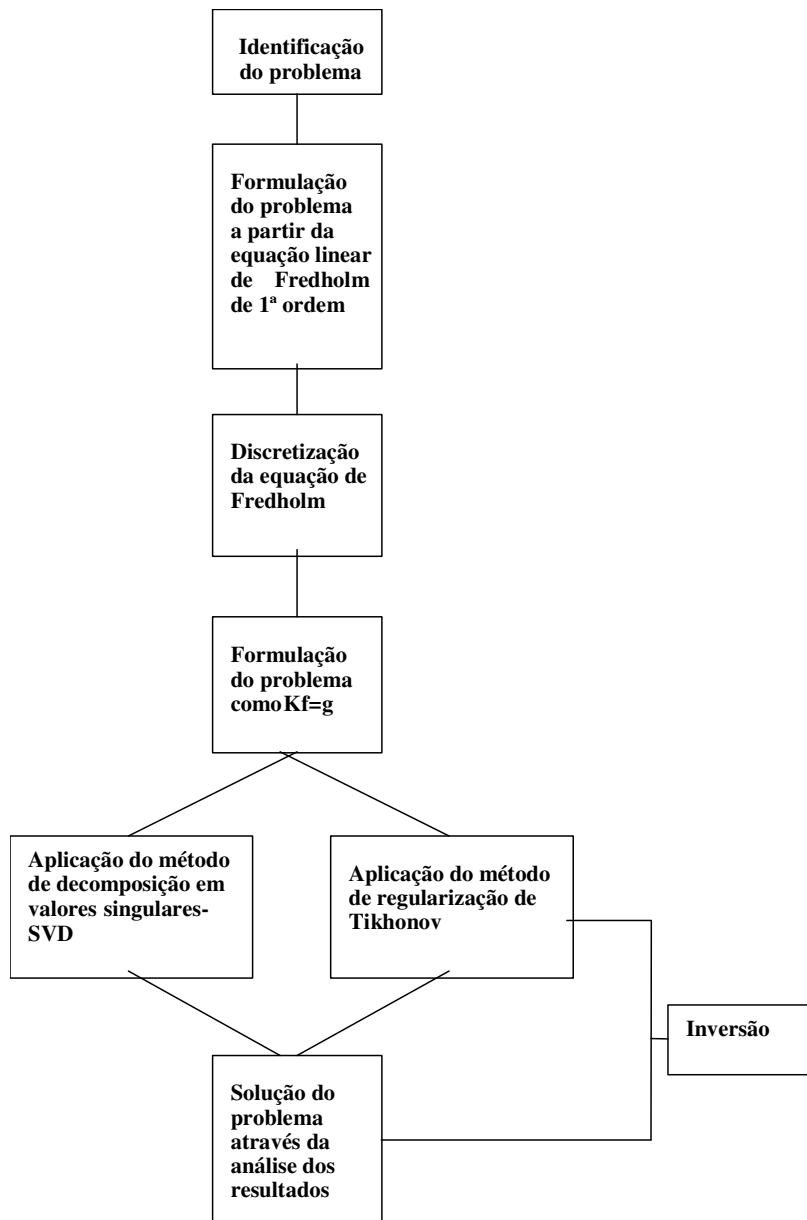


Figura 2.1 - Etapas do processo de inversão

Nos quatro casos se $f(x) = 0$ as equações são denominadas homogêneas e quando um ou ambos os limites de integração tendem a infinito ou quando o kernel tende a infinito para um ou mais pontos, dentro dos limites de integração a e b , a equação é denominada singular.

➤ ***Equações não lineares***

Embora não seja objetivo do presente trabalho estudar modelos físicos onde aparecem equações não lineares, apenas a título ilustrativo, pode-se mostrar uma forma na qual elas podem ocorrer:

$$\phi(x) = f(x) + \lambda \int K(x, z) \phi^n(z) dz \quad (2.3.2)$$

➤ ***Métodos para a solução de equações integrais***

São conhecidos três importantes métodos para a solução de equações integrais; o método de solução por séries de Liouville-Neumann aplicado às equações integrais de Fredholm de segunda ordem, ou seja:

$$\phi(x) = f(x) + \lambda \int K(x, z) \phi(z) dz \quad (2.3.3)$$

e após algumas considerações matemáticas, esta equação integral assume a forma,

$$\phi(x) = f(x) + \lambda \int K(x, z; \lambda) f(z) dz \quad (2.3.4)$$

sendo o kernel resolvente $K(x, z; \lambda)$ a série de Neumann que necessariamente deve convergir,

$$K(x, z; \lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n K_{n+1}(x, z) \quad (2.3.5)$$

Um método mais elegante foi desenvolvido por Fredholm, também utilizando séries infinitas, em que o resolvente é a razão entre duas destas séries, ou seja,

$$K(x, z; \lambda) = \frac{D(x, z; \lambda)}{D(\lambda)} \quad (2.3.6)$$

sendo,

$$D(x, z; \lambda) = K(x, z) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} D_n(x, z) \lambda^n \quad (2.3.7)$$

$$D(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} D_n \lambda^n \quad (2.3.8)$$

Os coeficientes em D_n e as funções $D_n(x,z)$, são determinados por relações de recorrência. Este método é exemplificado no Anexo 1 deste trabalho, para a equação integral de Fredholm de segunda ordem,

$$y(x) = x + \lambda \int_0^1 xzy(z)dz \quad (2.3.9)$$

O terceiro método, o de Schmidt-Hilbert, é utilizado em muitas situações físicas onde o kernel tem a propriedade de simetria, isto é, $K(x,z) = K(z,x)$, [7,8].

2.4 A discretização das equações integrais

Como o presente trabalho se dedica ao estudo de problemas inversos aplicados a sistemas lineares e em especial a modelos que podem ser representados pela equação integral de Fredholm de 1ª ordem, a discretização da mesma quando não se conhece o operador integral inverso é fundamental. Esta discretização pode ser efetuada pelo método da quadratura em uma base retangular como descrito na referência [9].

Considerando a equação de Fredholm de 1ª ordem,

$$g(x) = \int_a^b K(x, y)f(y)dy \quad (2.4.1)$$

em que x e y são variáveis reais e assumem valores nos intervalos $[a,b]$ e $[c,d]$ respectivamente. Considerando que o dado de saída g^* , é estimado para m valores da variável x , isto é,

$$g^* = g^*(x = x_i), \text{ e } i = 1,2,3,\dots,m$$

e $c \leq x_1 < x_2 < \dots < x_n \leq d$, então a equação anterior pode ser escrita como,

$$(Kf)(x_i) = \int_a^b K(x_i, y)f(y)dy = g^*(x_i) \quad (2.4.2)$$

onde $Kf = Kf$ e corresponde à transformação linear $K: \mathfrak{R}^n \rightarrow \mathfrak{R}^m$, para f em \mathfrak{R}^n e K em $\mathfrak{R}^{n \times m}$.

Dividindo a integração no intervalo $[a,b]$ dentro de n subintervalos $[y_{j-1}, y_j]$, e $j = 1,2,\dots,n$, e $a \leq y_1 < y_2 < \dots < y_n \leq b$, obtém-se a equação,

$$(Kf)(x_i) = \int_a^b K(x_i, y)f(y)dy = \sum_{j=1}^N \int_{y_{j-1}}^{y_j} K(x_i, y)f(y)dy = \sum_{j=1}^N K_{ij}f_j \quad (2.4.3)$$

Portanto, $K_{ij}f_j = \int_{y_{j-1}}^{y_j} K(x_i, y)f(y)dy$, resolvendo a integral na variável y pelo método da quadratura por retângulos, tem-se $K_{ij}f_j = (y_j - y_{j-1})K(x_i, \bar{y}_j)f(\bar{y}_j)$, em que $K_{ij} = (y_j - y_{j-1})K(x_i, \bar{y}_j)$, $f(\bar{y}_j) = f_j$ e $2\bar{y} = y_j + y_{j-1}$. Outros métodos de integração têm sido explorados como trapézio e o método de Simpson, e a maior precisão pela menor dimensão é obtida com o uso do método de Gauss [9].

Portanto, usando uma representação apropriada, a equação integral linear de Fredholm pode ser colocada na forma matricial como,

$$Kf = g$$

em que,

$$g = (g(x_1) g(x_2) \cdots g(x_m))^T$$

$$f = (f(y_1) f(y_2) \cdots f(y_n))^T$$

$$K = \begin{pmatrix} w_1 K(x_1, y_1) & w_2 K(x_1, y_2) & \cdots & w_n K(x_1, y_n) \\ w_1 K(x_2, y_1) & w_2 K(x_2, y_2) & \cdots & w_n K(x_2, y_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ w_1 K(x_m, y_1) & w_2 K(x_m, y_2) & \cdots & w_n K(x_m, y_n) \end{pmatrix}$$

sendo $(\dots)^T$ as matrizes transpostas.

As quantidades (w_1, w_2, \dots, w_n) são os pesos apropriados para cada método de integração, m é o número de dados de entrada e n é o tamanho da base para representação. Portanto tem-se um sistema de equações lineares $m \times n$. Na prática, o método da quadratura possui algumas dificuldades, em particular, quando tentamos refinar o resultado aumentando a base. Por outro lado uma base muito pequena pode ser insipiente para caracterizar a transformação linear do operador integral K . Quando temos $m > n$ dizemos que o sistema é sobre-determinado e quando $m < n$ o sistema é chamado de sob-determinado.

Após a etapa de discretização e a identificação do operador K , inicia-se a análise propriamente dita do problema inverso com a aplicação dos métodos numéricos apropriados, porém antes é importante esclarecer mais sobre a função deste operador e da estrutura algébrica a ele associada.

2.5 Álgebra linear em problemas inversos

Em vista da dificuldade muitas vezes encontrada na solução analítica de problemas inversos, a alternativa matemática reside na interpretação da estrutura algébrica do sistema em estudo e portanto no problema básico da álgebra linear, ou seja, na solução de um sistema de equações lineares que é também um problema inverso.

Em álgebra linear, considerável atenção é dada a existência e unicidade das soluções que juntamente com a instabilidade de um problema inverso manifestada na forma de mal-condicionamento de um sistema linear, irão compor as condições necessárias para o entendimento e solução de um determinado sistema em estudo.

São apresentados a seguir, em uma forma resumida, os principais conceitos envolvidos na interpretação da estrutura algébrica de um problema inverso [10].

➤ *Os quatro subespaços fundamentais*

Não serão discutidos nesta seção conceitos básicos de espaços, subespaços vetoriais, bases e as propriedades destas estruturas algébricas tais como comutatividade, associatividade, distributividade e outras associadas aos vetores ou funções correspondentes, tendo em vista que uma ampla literatura especializada é disponível, por exemplo, Lages Lima [11] e Leon [12]. A preocupação é tão somente apresentar os quatros subespaços fundamentais para a solução do problemas através do procedimento de inversão.

Um problema direto em álgebra linear, consiste em determinar a ação de uma transformação linear, com bases definidas, representada por uma matriz, ou seja, dada uma matriz $m \times n$ e um vetor f de dimensão n , obtém-se o vetor g de dimensão m tal que $g=Kf$. O problema inverso, isto é, encontrar todas as soluções f de $Kf=g$, com certeza merece mais atenção do que qualquer outro problema em álgebra linear elementar.

Considerando o problema inverso, a solução f deste problema, isto é, um vetor $f \in \mathfrak{R}^n$ satisfazendo a condição $Kf=g$ e K é uma matriz real $m \times n$ e $g \in \mathfrak{R}^m$ é um vetor, existe se e somente se g encontra-se no "range" (ou núcleo) de K , isto é, no subespaço,

$$\mathfrak{R}(K) = \{ g \in \mathfrak{R}^m \mid Kf=g, f \in \mathfrak{R}^n \}$$

De acordo com a definição da ação da matriz K sobre o vetor f , este subespaço é exatamente o subespaço de \mathfrak{R}^m o qual consiste de todas as combinações lineares dos vetores coluna de K .

A unicidade da solução é direcionada por um subespaço de \mathfrak{R}^n associado com K , ou seja, o espaço nulo de K , definido como,

$$N(K) = \{ f \in \mathfrak{R}^n \mid Kf=0 \}$$

A cada vetor f que pertence ao espaço nulo corresponderá somente um elemento em \mathfrak{R}^m . Este espaço é, também, conhecido como o kernel de K e se é um espaço não vazio, o problema poderá apresentar muitas soluções. A existência desse subespaço impede a inversão do algoritmo da matriz que não contribuirá na solução do problema.

Os dois subespaços restantes, um pertencente ao \mathfrak{R}^n e o outro ao \mathfrak{R}^m são análogos ao range e nulo de \mathbf{K} , e definidos para a matriz transposta \mathbf{K}^T . O segundo subespaço de \mathfrak{R}^n é o range da transposta de \mathbf{K} e definido como,

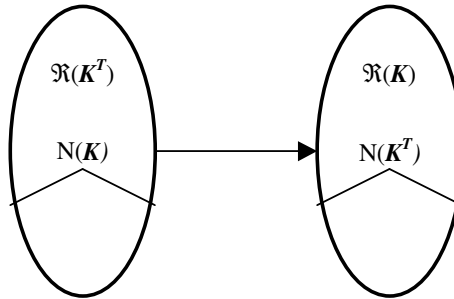
$$\mathfrak{R}(\mathbf{K}^T) = \{ \mathbf{f} \in \mathfrak{R}^n \mid \mathbf{K}^T \mathbf{g} = \mathbf{f}, \mathbf{g} \in \mathfrak{R}^m \}$$

Este subespaço talvez seja o mais importante pois se \mathbf{f} não pertence ao espaço nulo $\mathbf{N}(\mathbf{K})$, tem de pertencer ao range da transposta $\mathfrak{R}(\mathbf{K}^T)$, implicando que este subespaço é o espaço de solução de \mathbf{K} .

O último subespaço é, naturalmente, o nulo de \mathbf{K}^T e é definido como,

$$\mathbf{N}(\mathbf{K}^T) = \{ \mathbf{g} \in \mathfrak{R}^m \mid \mathbf{K}^T \mathbf{g} = \mathbf{0} \}$$

A representação a seguir ilustra os quatro subespaços de interesse.



➤ **As propriedades dos quatro subespaços**

É importante ressaltar duas propriedades importantes dos quatro subespaços em questão, a ortogonalidade e complementaridade dos mesmos.

Analisando o espaço \mathfrak{R}^n observa-se que, se $\mathbf{f} \in \mathbf{N}(\mathbf{K})$, isto implica que as linhas de \mathbf{K} são ortogonais nos elementos do espaço nulo pois, $\mathbf{K}\mathbf{f} = \mathbf{0}$ e sendo as linhas de \mathbf{K} , as colunas das respectivas transpostas que pertencem a $\mathfrak{R}(\mathbf{K}^T)$, conclui-se que os elementos, de $\mathbf{N}(\mathbf{K})$ são ortogonais assim chamados de $\mathfrak{R}(\mathbf{K}^T)$ sendo então estes dois subespaços ortogonais entre si. Um raciocínio análogo explica a ortogonalidade entre os subespaços $\mathfrak{R}(\mathbf{K})$ e $\mathbf{N}(\mathbf{K})$, e portanto,

$$\mathbf{N}(\mathbf{K}) \perp \mathfrak{R}(\mathbf{K}^T)$$

e

$$\mathbf{N}(\mathbf{K}^T) \perp \mathfrak{R}(\mathbf{K}^T)$$

Desta forma os dois subespaços em \mathfrak{R}^n e em \mathfrak{R}^m são complementares entre si e qualquer elemento destes espaços pode ser obtido conhecendo-se a base dos respectivos subespaços, e pode-se representar esta complementaridade como,

$$\mathfrak{R}^n = \mathbf{N}(\mathbf{K}) \cup \mathfrak{R}(\mathbf{K}^T)$$

e

$$\mathfrak{R}^m = N(\mathbf{K}^T) \cup \mathfrak{R}(\mathbf{K})$$

Uma consequência importante destas propriedades é o conhecimento e identificação das dimensões dos espaços e subespaços envolvidos, ou seja,

$$\dim(N(\mathbf{K})) + \dim(\mathfrak{R}(\mathbf{K}^T)) = \dim(\mathfrak{R}^n) = n$$

$$\dim(N(\mathbf{K}^T)) + \dim(\mathfrak{R}(\mathbf{K})) = \dim(\mathfrak{R}^m) = m$$

➤ ***O posto da matriz \mathbf{K} e a dimensão dos quatro subespaços.***

Um outro importante aspecto é a determinação do posto da matriz \mathbf{K} ; que consiste no número f de colunas linearmente independentes de \mathbf{K} ou seja,

$$\text{Posto de } (\mathbf{K}) = \dim \mathfrak{R}(\mathbf{K})$$

e que corresponde a dimensão do range desta matriz ou melhor, a dimensão do espaço coluna de \mathbf{K} .

O posto da matriz \mathbf{K} pode, no máximo, ser igual ao menor valor das dimensões de m e n , em vista da condição de independência linear dos vetores que compõe o subespaço $\mathfrak{R}(\mathbf{K})$ e

$\mathfrak{R}(\mathbf{K}^T)$. Se o posto da matriz é inferior a m ou n ela é definida como deficiente do posto ou do contrário, de posto completo.

Complementando a seção anterior uma vez definido o posto da matriz \mathbf{K} e da condição em que posto de $(\mathbf{K}) = \text{posto}(\mathbf{K}^T)$, tem-se, para as dimensões dos espaços nulos,

$$\dim N(\mathbf{K}) = n - k$$

$$\dim N(\mathbf{K}^T) = m - k$$

O entendimento da estrutura algébrica dos quatro subespaços, o conhecimento das suas propriedades de ortogonalidade e complementaridade, da dimensão dos subespaços e do posto da matriz \mathbf{K} , constitui a base fundamental para a aplicação do método de decomposição em valores singulares-SVD na solução de problemas inversos.

2.6 método de decomposição em valores singulares (SVD)

Um dos mais elegantes tratamentos matemáticos na teoria de matrizes é a decomposição de uma matriz ou forma canônica e tem sido reconhecido como centro de atenção da álgebra linear numérica, quando o apoio computacional é utilizado para resolver uma grande variedade de problemas.

Um dos mais úteis procedimentos de decomposição é a decomposição em valores singulares [13,14], isto é, a fatoração da matriz K no produto $U\Sigma V^T$, em uma matriz unitária U , uma matriz diagonal Σ e uma outra matriz ortogonal V^T .

A principal razão para a escolha deste procedimento de decomposição, reside no fato de que são geradas matrizes unitárias tornando-a um veículo ideal para se discutir a geometria do espaço- n . É uma decomposição estável, ou seja, pequenas perturbações em K correspondem a pequenas perturbações em Σ e inversamente. Finalmente, o caráter diagonal de Σ é fácil de se determinar quando K está próxima ao posto da matriz degenerada e assim a decomposição induz para K uma ótima aproximação de posto reduzido.

A determinação das matrizes, U e V , significa definir uma base adequada para os quatro subespaços definidos na seção anterior. As dimensões dos subespaços são obtidas através do número de elementos diagonais diferentes de zero na matriz Σ que é na realidade o posto da matriz K .

➤ ***A solução de um problema através do método SVD***

Como visto na seção anterior, a solução de um problema linear pertence ao subespaço $\mathfrak{R}(K^T)$. De acordo com a decomposição de K , tem-se,

$$K = U\Sigma V^T \quad (2.6.1)$$

Substituindo esta equação na forma discretizada $Kf = g$,

$$Kf = U\Sigma V^T f \quad (2.6.2)$$

Ou, em função de f apenas,

$$f = V\Sigma^{-1}U^T g \quad (2.6.3)$$

Nesta fase processou-se a inversão, com o sistema discretizado, utilizando-se o método SVD, através da dependência explícita de f em função de g , ou seja, dos dados de saída em função dos dados de entrada. Isto significa que a partir dos dados experimentais de um determinado sistema químico ou físico ou qualquer outro, obtém-se a informação de alguma propriedade física, química e etc, deste sistema.

Avançando um pouco mais, a solução de f pode ser representada em uma forma mais elegante como,

$$f = \sum_{j=1}^k \frac{u_j^T g}{\sigma_j} v_j \quad (2.6.4)$$

Esta equação é válida para qualquer situação e representa a solução geral quando se utiliza o método de decomposição em valores singulares e apresenta duas importantes propriedades:

- a) Ela minimiza a norma $\|r\|_2^2 = \|Kf - g\|_2^2$
- b) Qualquer solução que satisfaça a equação linear do tipo $Kz=g$ tem de satisfazer a condição $\|z\|_2^2 > \|f\|_2^2$. Concluindo, a solução obtida através do método SVD é uma solução de norma mínima.

A norma mínima residual é facilmente obtida como,

$$\|r\|_{2,\min}^2 = \|Kf - g\|_2^2 = \sum_{i=k+1}^n (u_i^T g)^2 \quad (2.6.5)$$

➤ ***O ruído em sistemas mal-colocados***

É comum em muitas situações experimentais aparecer incertezas estatísticas associadas às medidas e outras flutuações inerentes ao próprio sistema de medida como ruído do equipamento utilizado.

Sendo assim, ao se coletar os dados de entrada g , esta grandeza deve ser efetivamente considerada para se chegar a uma solução mais representativa possível da propriedade deste sistema em estudo. Este ruído, como será identificado aqui, deve ser introduzido já na equação de Fredholm que representa o sistema e conseqüentemente no processo de discretização, o que, obviamente, irá refletir na solução final do problema.

Se considerarmos o ruído associado com o dado de entrada, ou dado experimental, como,

$$Kf_g = g \quad (\text{sem ruído})$$

e

$$Kf_{g+\delta g} = g + \delta g \quad (\text{com ruído})$$

E desta equação obtém-se,

$$f_{g+\delta g} = K^{-1} (g + \delta g) = K^{-1} g + K^{-1} \delta g = f_g + K^{-1} \delta g$$

Se considerarmos que $\delta f = f_{g+\delta g} - f_g$ a equação acima pode ser rescrita como,

$$\delta f = K^{-1} \delta g$$

Deste resultado conclui-se que uma pequena perturbação em g pode ocasionar para matrizes mal colocadas, uma grande perturbação na solução final do problema em estudo. Associada à solução obtida pelo método SVD tem-se para a perturbação,

$$\delta f = \sum_{j=1}^k \frac{u_j^T \delta g}{\sigma_j} v_j \quad (2.6.6)$$

2.7 O método de regularização de Tikhonov

É apresentado a seguir um breve comentário sobre o método de regularização para complementar os conceitos aqui já introduzidos em problemas inversos.

Este método foi introduzido pela primeira vez pelo matemático russo A. Tikhonov tendo em vista a necessidade de inversão de dados em Geofísica. O problema, como sempre é resolver a equação integral de Fredholm gerando uma solução suave tendo em vista o mal-condicionamento do mesmo. O termo regularização, significa “remoção de uma singularidade”.

Em termos matemáticos, define-se um funcional da forma,

$$\Phi(f) = \|Kf - g\|_2^2 + \lambda \|Lf\|_2^2 \quad (2.7.1)$$

em que L é um operador (identidade, derivada primeira ou segunda) e λ é um parâmetro a ser escolhido.

Na determinação da estrutura algébrica dos quatro espaços vetoriais para a solução do problema pelo método SVD, é necessário identificar os espaços nulos ou regiões cegas, onde para um mesmo dado de entrada várias soluções são possíveis, o que inviabilizaria a solução desse problema. Na regularização a dependência linear entre os dados, a superposição de informação, pode ser restringida se adicionarmos uma informação extra ao problema de forma a remover o mal-condicionamento, ou seja, remover o problema mal colocado.

Assim o procedimento neste caso reside em resolver,

$$\min_f \|Kf - g\|_2^2$$

com a restrição de que,

$$\|Lf\|_2^2 \leq \delta^2$$

sendo δ uma constante positiva. O parâmetro λ é conhecido como o parâmetro de regularização e com esta restrição pode-se resolver o problema como,

$$\min_f \{ \|Kf - g\|_2^2 + \lambda [L(f) - \delta^2] \}$$

e

$$L(f) = a_0 \left\| f - \hat{f} \right\|_2^2 + a_1 \left\| f' \right\|_2^2 + a_2 \left\| f'' \right\|_2^2 \quad (2.7.2)$$

sendo os valores dos a_i s iguais a 0 ou 1. A quantidade \hat{f} é uma função que semelhante a solução procurada e f' e f'' representam as derivadas primeira e segunda da função f . Estas duas últimas condições são impostas para suavizar a solução do problema.

A primeira restrição, o mínimo $\left\| f - \hat{f} \right\|$ é ponto central do método de regularização, pois depende do conhecimento prévio sobre as características do sistema químico ou físico em estudo, o conhecimento dos dados a serem invertidos. Por exemplo, suponhamos que estamos interessados em estimar o potencial de interação no sistema Ar-Cl₂ e que conhecemos este potencial para o sistema He-Cl₂, ou seja, nossa primeira tentativa é considerar o valor de \hat{f} como sendo inicialmente o valor conhecido para o sistema He-Cl₂.

“É portanto importante salientar que o desenvolvimento puramente matemático em problemas inversos é de pouca utilidade sem o papel do especialista na área em que se está trabalhando com inversão”.

3 APLICAÇÃO DA ANÁLISE LINEAR EM PROBLEMAS INVERSOS AO ESTUDO DO ESPECTRO DE ANIQUILAÇÃO DE PÓSITRONS

O estudo da radiação produzida pela aniquilação de um pósitron com um elétron é um importante meio de se entender tanto as propriedades desta partícula como investigar as propriedades do ambiente localizado ao seu redor. A aniquilação pode ocorrer entre pósitrons livres e elétrons ou entre partículas no estado ligado, como positrônio (Ps).

O positrônio pode se apresentar em dois diferentes estados de spin , $S=0$ e $S=1$, com substancial diferença em seus tempos de vida, 0,125 ns (para-Ps) e 140 ns (orto-Ps), estados singleto e tripleto, respectivamente. A diferença entre estes dois tempos pode ser explicada pela lei da conservação de momento angular sendo que o estado singleto aniquila-se dando origem dois fótons e os estado tripleto a três fótons.

No entanto, estes tempos podem ser alterados conforme o tipo de ambiente em que a partícula Ps se encontra. Esta característica é de fundamental importância para o estudo de estrutura de diversos materiais quando se utiliza a técnica de espectroscopia de aniquilação de pósitrons.

Ainda neste contexto, o tempo de vida do positrônio é reduzido, quando comparado a seu valor intrínseco, por algumas reações que podem ser classificadas em três grupos principais [15]:

- Aniquilação “pick off”;
- Conservação de spin;
- Reações químicas (de oxidação, complexação e substituição).

Apesar dos tempos de vida de aniquilação serem muito pequenos para a escala humana, eles são grandes o suficiente para que estas partículas possam visitar uma extensa região do ambiente em estudo e perceber a sua estrutura atômica e eletrônica. Sendo assim, não é de surpreender que, atualmente, a aplicação da técnica de espectroscopia de pósitron estende-se desde estudos avançados em física do estado sólido até o setor industrial na área de tecnologia de materiais [16].

A análise do espectro de tempo de vida do pósitron, apresenta no entanto, algumas dificuldades associadas ao ruído de dados experimentais e à resolução do equipamento utilizado, quando nos estudos de sistemas com estruturas bem heterogêneas, tais como, sólidos amorfos, compósitos, cristais líquidos, polímeros e macromoléculas biológicas. Os espectros são consideravelmente mais complexos com tempos de vida distribuídos em uma gama de valores que representam diferentes ambientes nos quais as aniquilações ocorrem.

Para uma situação ideal nestes casos, não considerando no momento a resolução do aparelho, o número de eventos de aniquilação em um tempo t é registrado em um sistema analisador multicanal como,

$$c(t) = \int_0^{\infty} \lambda \alpha(\lambda) e^{-\lambda t} d\lambda = L[\lambda \alpha(\lambda)] \quad (3.1)$$

Sendo $c(t)$ simplesmente a transformada de Laplace de $\lambda\alpha(\lambda)$ em que $\alpha(\lambda)$ é a função densidade de probabilidade da velocidade de aniquilação. A solução da equação 3.1 é um problema até certo ponto complicado e requer algumas aproximações para a determinação de $\lambda\alpha(\lambda)$ tais como, a simples inversão da transformada de Laplace, ou as alternativas sugeridas por Schrader[17] que emprega a expansão da transformada em autofunções ou por Provencher[18,19] que utiliza o programa computacional CONTIN.

A inversão do espectro do pósitron é um problema mal-colocado e pode ser modelado através da equação integral de Fredholm de 1ª ordem e discretizada na forma matricial $\mathbf{Kf} = \mathbf{c}$ sendo \mathbf{K} a matriz que representa o kernel da equação integral, \mathbf{f} a função densidade obtida por inversão e \mathbf{c} representa os dados experimentais. Visando a determinação da função densidade, foram desenvolvidos, alguns trabalhos [20-24] baseados na análise linear através de problemas inversos onde são tratados dados teóricos, retirados da literatura especializada [25,26], para a proteína lisozima em água. Considerando o processo de inversão dos dados, a função densidade foi obtida a partir da aplicação das redes de Hopfield [20] sem ruído e da aplicação do método de decomposição em valores singulares – SVD, sem ruído e com ruído utilizando-se um filtro de regularização de Tikhonov. Em ambos os casos, a metodologia se mostrou bem precisa.

3.1 Estudo do espectro do positrônio – análise de dados teóricos

Um exemplo de aplicação de todos os conceitos apresentados até agora é apresentado a seguir e faz parte do primeiro sistema estudado neste trabalho dentro do escopo de estudos de problemas inversos com a utilização dos métodos de decomposição em valores singulares, SVD, e de regularização de Tikhonov. Trata-se da inversão de dados, simulados, para análise do espectro de tempo de vida de aniquilação do positrônio

Neste trabalho a inversão é realizada com e sem ruído, sendo no segundo caso utilizado, também, o método de regularização de Tikhonov adotando-se o critério da “curva L ”. Como já foi mencionado anteriormente, o efeito do ruído nos dados de entrada reflete uma aproximação para a inversão de dados reais obtidos em laboratório.

A contagem resultante do processo de aniquilação pode ser representada pela equação,

$$c(t) = \int_0^{t_{\max}} (a_1 e^{-\alpha_1(\ln(\lambda) - \sigma_1)^2} + a_2 e^{-\alpha_2(\ln(\lambda) - \sigma_2)^2}) e^{-\lambda t} d\lambda \quad (3.1.1)$$

Sendo $c(t)$ a taxa de contagem de aniquilação, a_i , α_i e σ_i são constantes escolhidas para reproduzir os dados de aniquilação do pósitron e λ é a constante de velocidade para cada processo de aniquilação.

Esta equação pode ser comparada à equação integral de Fredholm de 1ª ordem e conseqüentemente discretizada na forma $\mathbf{Kf} = \mathbf{c}$, sendo a matriz \mathbf{K} que representa o kernel desta equação dada por $K(t, \lambda) = e^{-\lambda t}$, o vetor \mathbf{f} é a função densidade $f(\lambda)$, \mathbf{c} é a contagem de aniquilação do positrônio, $\alpha(\lambda)$ é a probabilidade da taxa de aniquilação e λ o inverso da meia vida das espécies sob consideração. A função densidade de acordo com a equação para c é dada por,

$$f(\lambda) = a_1 e^{-\alpha_1 (\ln(\lambda) - \sigma_1)^2} + a_2 e^{-\alpha_2 (\ln(\lambda) - \sigma_2)^2} \quad (3.1.2)$$

A função $f(\lambda)$ foi ajustada para o espectro do positrônio de acordo com a referência [20], e os dados de aniquilação foram selecionados para a lisozima em água segundo esta mesma referência. Os valores para as constantes são: $a_1 = 0,42250$, $a_2 = 1,57270$, $\alpha_1 = 11,6951$, $\alpha_2 = 12,0688$, $\sigma_1 = -0,57710$ e $\sigma_2 = 0,93530$. Para o problema direto, os valores teóricos obtidos para os λ_{max} dos dois picos espectrais e as respectivas áreas foram: $\lambda_1 = 0,5250 \text{ ns}^{-1}$, $\lambda_2 = 2,5375 \text{ ns}^{-1}$, $A_1 = 5,6835\%$ e $A_2 = 94,3165\%$.

As etapas subseqüentes resultam da comparação da função densidade obtida através de $f(\lambda)$ representada pela equação anterior, o problema direto, com esta função obtida pelos dois métodos de inversão a partir da equação para $c(t)$ com e sem ruído.

➤ **A solução do problema através do método SVD**

A través do método de decomposição, uma vez obtida a matriz \mathbf{K} após a discretização, a fatoração da mesma em $\mathbf{K} = \mathbf{U}\mathbf{\Sigma}\mathbf{V}^T$ como etapa básica para estabelecimento da estrutura algébrica e conhecimento dos quatro subespaços fundamentais a função densidade pode ser escrita como visto anteriormente, equação 2.6.4, na forma,

$$\mathbf{f} = \sum_{j=1}^k \frac{\mathbf{u}_j^T \mathbf{c}}{\sigma_j} \mathbf{v}_j \quad (3.1.3)$$

Utilizando-se o aplicativo matemático MATLAB para a solução de $f(\lambda)$ e considerando-se $m=30$ para $\mathbf{K} \in \mathfrak{R}^{m \times n}$ obteve-se um erro residual razoável de $\|\mathbf{K}\mathbf{f} - \mathbf{c}\|_2^2 = 7,884 \times 10^{-4}$, o que sugere que esta dimensão representa os dados adequadamente. Obteve-se na expansão da série em \mathbf{f} , para o n° de vetores linearmente independentes em \mathbf{u}_j^T e \mathbf{v}_j , para $k = \text{posto de } \mathbf{K} = 17$, uma excelente concordância para os resultados esperados, sem considerar o ruído, como é apresentado na figura 3.1.

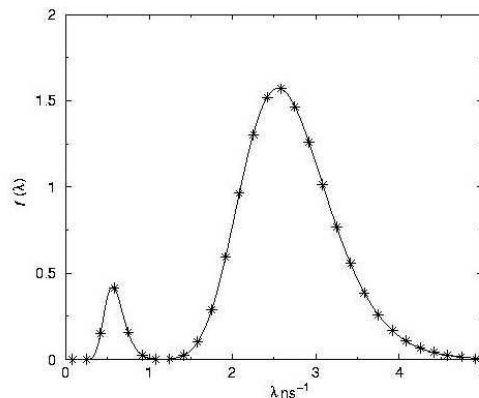


Figura 3.1 – Comparação da função densidade exata com a função invertida pelo método SVD sem ruído.
Invertido ***** , Exato _____

Nesta figura onde são plotados os dados exatos para $f(\lambda)$ e os obtidos por inversão, observa-se excelente concordância para os valores máximos de λ e para as áreas dos picos espectrais, como apresentado na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Resultados obtidos para λ_{\max} e áreas A_i dos picos espectrais

$f(\lambda)$	$\lambda_{1\max}(\text{ns}^{-1})$	$\lambda_{2\max}(\text{ns}^{-1})$	$A_1(\%)$	$A_2(\%)$
Problema direto	0,5250	2,538	5,684	94,32
Problema inverso	0,5833	2,583	5,684	94,32

➤ *A solução do problema com o filtro de Tikhonov*

Os resultados obtidos aplicando-se o método SVD sem o ruído, nem sempre refletem a realidade de um experimento de laboratório, e sendo assim o mesmo deve ser introduzido para se testar o método.

Para o caso do positrônio, o ruído considerado é o de background das medidas de $c(t)$, e segue a distribuição de Poisson. A figura 3.2 apresenta o espectro de aniquilação para 30 medidas com e sem ruído. Nesse presente trabalho considerou-se um ruído de aproximadamente 10% em $c(t)$.

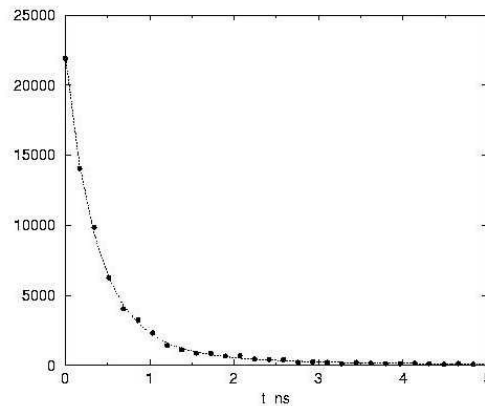


Figura 3.2 – Espectro de tempo de vida de aniquilação de positrônio simulado para 30 medidas, sem ruído (—) com ruído (•) (contagem X tempo)

A alteração na solução de $f(\lambda)$ é portanto $\delta f = f_{\text{ruído}} - f$ e, como já visto anteriormente, é fornecido por,

$$\delta f = \sum_{j=1}^k \frac{u_j^T \delta c}{\sigma_j} v_j \quad (3.1.4)$$

A inversão com ruído aplicando-se o método SVD, somente, faz com que resultados de $f(\lambda)$ negativos apareçam, sem significado físico, figura 3.3, o que obriga a utilização da restrição $f(\lambda) = f(\lambda)$ se $f(\lambda) \geq 0$ e $f(\lambda) = 0$. Neste caso o filtro (*filtro 01*) utilizado foi,

$$g_j = \begin{cases} 1 \rightarrow j \leq k \\ 0 \rightarrow j > k \end{cases}$$

A solução para f é então,

$$f = \sum_{j=1}^k g_j \frac{\mathbf{u}_j^T \mathbf{c}}{\sigma_j} \mathbf{v}_j \quad (3.1.5)$$

Esse filtro no entanto, trunca a série em f , em algum valor ótimo para k , ou seja, faz g_j tender abruptamente para zero, figura 3.4. Apesar disto, observa-se uma melhoria nos resultados conforme apresentado na tabela 3.2

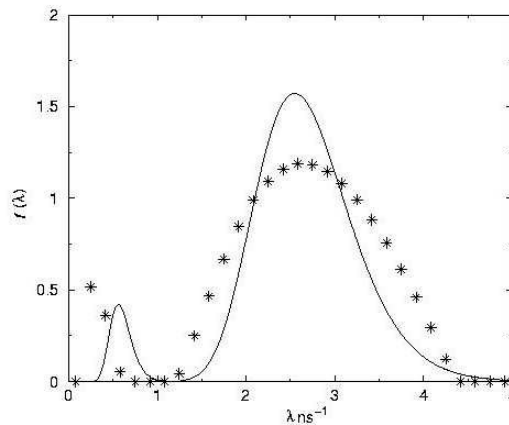


Figura 3.3 – Comparação da função densidade exata com a função invertida pelo método SVD com ruído em $c(t)$.

Tabela 3.2 – Resultados obtidos para λ_{\max} e áreas A_i dos picos espectrais – filtro 01

$f(\lambda)$	$\lambda_{1\max}(\text{ns}^{-1})$	$\lambda_{2\max}(\text{ns}^{-1})$	$A_1(\%)$	$A_2(\%)$
Problema direto	0,5250	2,538	5,684	94,32
Problema inverso com ruído e filtro	0,2500	2,583	6,150	93,85

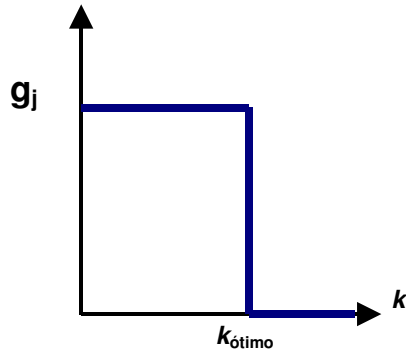


Figura 3.4 – Fator de regularização

A melhor concordância entre dados acontece quando se introduz na série em f o filtro (*filtro 02*) para a regularização de Tikhonov [27]. Este filtro suaviza o truncamento da série em f considerando alguns termos antes negligenciados, figura 3.5, e é representado por,

$$g_j = \frac{\sigma_j^2}{\sigma_j^2 + \eta} \quad (3.1.6)$$

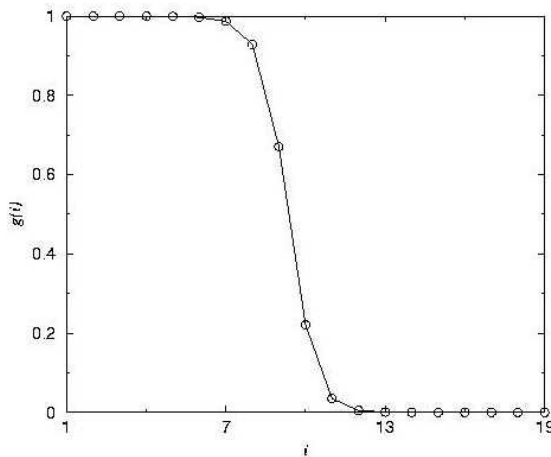


Figura 3.5 – Fator de regularização para o valor ótimo de η .

O parâmetro η da equação para o filtro de Tikhonov, influencia no estabelecimento das normas da solução $\|c_\eta\|_2^2$ e residual $\|Kf - c_\eta\|_2^2$ e o procedimento para a sua determinação é utilizar a curva [28] L , figura 3.6. Através do cálculo destas duas normas, obtém-se o valor ótimo para η definido no joelho da curva e no presente trabalho igual a $9,6 \times 10^{-6}$. Este ponto reflete o menor valor possível para as duas normas. Com esta restrição, os resultados de

inversão se ajustaram melhor aos valores exatos, conforme apresentado na tabela 3.3 e figura 3.7.

Tabela 3.3 – Resultados obtidos para λ_{\max} e áreas A_i dos picos espectrais – filtro 02

$f(\lambda)$	$\lambda_{1\max}(\text{ns}^{-1})$	$\lambda_{2\max}(\text{ns}^{-1})$	$A_1(\%)$	$A_2(\%)$
Problema direto	0,5250	2,538	5,684	94,32
Problema inverso com ruído e filtro	0,4167	2,418	7,078	92,92

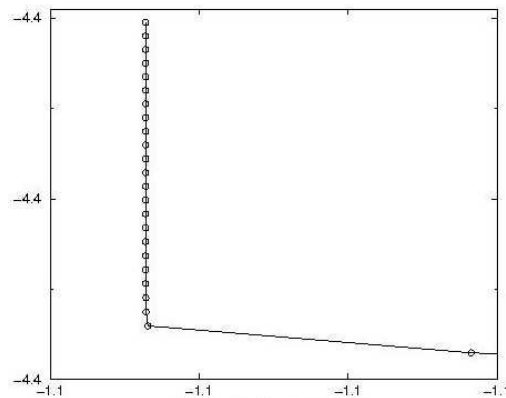


Figura 3.6 – Curva L para a determinação do valor ótimo de η (log da norma da solução X log da norma do erro residual).

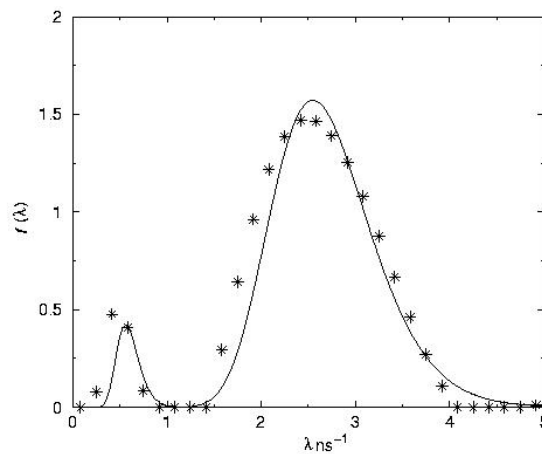


Figura 3.7 – Comparação da função densidade exata com a função invertida pelo método SVD com ruído em $c(t)$ e com o filtro .

➤ **Análise dos resultados**

Neste trabalho ficou evidente que o tratamento ideal para a análise do espectro simulado do positron desvia moderadamente da situação real, quando se considera a flutuação nas medidas, que podem representar condições experimentais. Porém, tratamentos matemáticos e a utilização de restrições, baseadas em um conhecimento físico prévio do problema auxiliam em muito na sua solução. A tabela 3.4 apresenta uma visão geral dos dados obtidos.

Tabela 3.4 – Consolidação dos dados obtidos para os três tratamentos de inversão

$f(\lambda)$	$\lambda_{1\max}(\text{ns}^{-1})$	$\lambda_{2\max}(\text{ns}^{-1})$	$A_1(\%)$	$A_2(\%)$
Problema direto	0,5250	2,538	5,684	94,32
Problema inverso sem ruído	0,5833	2,583	5,684	94,32
Problema inverso com ruído e filtro	0,2500	2,583	6,150	93,85
Problema inverso com ruído e filtro	0,4167	2,418	7,078	92,92

3.2 Estudo do espectro do positrônio – análise de dados experimentais

Com o propósito de se analisar um caso real, o processo de inversão é tratado pelo método SVD considerando-se a presença de ruído e a resolução do equipamento em dados experimentais coletados para a aniquilação de pósitrons no complexo cristalino dipivaloilmetanoato de alumínio, $\text{Al}(\text{dpm})_3$ [22].

Considerando-se o decaimento para os estados singleto, tripleto e pósitron livre,

$$c(t) = \sum_{i=1}^3 e^{-\lambda_i t} P(\lambda_i) \quad (3.2.1)$$

sendo λ_i a constante de velocidade para cada um dos processos de decaimento e $P(\lambda_i)$ as respectivas probabilidades.

Para uma distribuição contínua da meia vida e com uma densidade de probabilidade $f(\lambda) = P(\lambda)/d\lambda$, o modelo que melhor representa o sistema é,

$$\int_a^b K(t, \lambda) f(\lambda) d\lambda = c(t) \quad (3.2.2)$$

Novamente, para um dado $K(t, \lambda)$ o cálculo de $c(t)$ a partir de $f(\lambda)$ representa um problema direto, enquanto que o caso oposto caracteriza o problema inverso. Mais uma vez, diversas soluções são possíveis para o problema inverso desde que qualquer função da espécie $f(\lambda) + g(\lambda)$, com $\int_a^b K(t, \lambda)g(\lambda)d\lambda = 0$ é também uma solução do problema. Este caráter de multiplicidade de soluções é suficiente para classificá-lo como um problema mal colocado.

Seguindo a conceituação de Hadamard, neste caso o cálculo da função densidade a partir da taxa de aniquilação experimental pode não existir e geralmente não é uma função contínua dos dados. Para solucionar este problema é utilizado novamente o método SVD conforme a seção anterior.

➤ *A decomposição em valores singulares*

A equação 3.2.2, pode ser escrita na forma vetorial $\mathbf{Kf} = \mathbf{c}$. Os intervalos característicos para o tempo t e $\tau = 1/\lambda$ são $0 \leq t \leq 30$, e $0 \leq \tau$, em nanosegundos.

Visto que o kernel é uma função de decaimento destas variáveis, os elementos da matriz \mathbf{K} tendem para zero. Em outras palavras, se o tamanho estabelecido para a base para t e τ , definidos respectivamente como m e n , são iguais o determinante de \mathbf{K} aproxima-se de zero.

Portanto, o erro experimental em $c(t)$ será amplificado ao se considerar $\mathbf{f} = \mathbf{K}^{-1}\mathbf{c}$ e, também, o espectro de autovalores de \mathbf{K} , para matrizes quadradas, decai lentamente para zero o que implica na existência de espaço nulo. Como demonstrado no capítulo 2, também no presente caso, pode-se representar os dois espaços vetoriais \mathfrak{R}^m e \mathfrak{R}^n divididos em dois subespaços cada, ou seja, o “range de \mathbf{K} ” (núcleo de \mathbf{K}) expresso por $R(\mathbf{K})$ em \mathfrak{R}^m , o espaço nulo de \mathbf{K} expresso por $N(\mathbf{K})$ em \mathfrak{R}^m e os subespaços definidos pela transposta de \mathbf{K} , \mathbf{K}^T , sendo $R(\mathbf{K}^T)$ em \mathfrak{R}^n e $N(\mathbf{K}^T)$ em \mathfrak{R}^n .

Aplicando-se a decomposição $\mathbf{K} = \mathbf{U}\Sigma\mathbf{V}^T$, sendo $\mathbf{U} \in \mathbf{R}^{m \times m}$, $\Sigma \in \mathbf{R}^{m \times n}$ e $\mathbf{V} \in \mathbf{R}^{n \times n}$. As matrizes, \mathbf{U} e \mathbf{V} são ortogonais e a matriz Σ é diagonal com elementos positivos, σ_i em ordem diagonal decrescente. Estes elementos são singulares, porém, as matrizes, \mathbf{U} e \mathbf{V} não são. A solução do problema é da forma,

$$\mathbf{f} = \sum_{j=1}^n \frac{\mathbf{u}_j^T \cdot \mathbf{c}}{\sigma_j} \mathbf{v}_j \quad (3.2.3)$$

sendo \mathbf{u}_j e \mathbf{v}_j , respectivamente, as j -ésimas colunas das matrizes \mathbf{U} e \mathbf{V} .

Esta solução apresenta duas características importantes:

- Ela minimiza $\|\mathbf{Kf} - \mathbf{c}\|_2^2$;
- A solução através do método SVD é uma solução de norma mínima.

Entretanto, como na análise teórica do espectro do pósitron, o problema não é considerado completamente resolvido, visto que considerando erros em \mathbf{c} , um ponto deve ser escolhido para interromper a série em 3.2.3.

➤ **Análise dos resultados**

Para estudar o espectro de tempo de vida de aniquilação de pósitrons para o complexo Al(dpm)_3 , foram realizadas medidas para 600 canais, com uma janela de 0,0456 ns e para 300.000 contagens. O espectro experimental é mostrado na figura 3.8. Como uma primeira análise deste espectro é possível utilizar uma escala logarítmica em uma tentativa de mostrar a contribuição de cada processo de aniquilação do pósitron

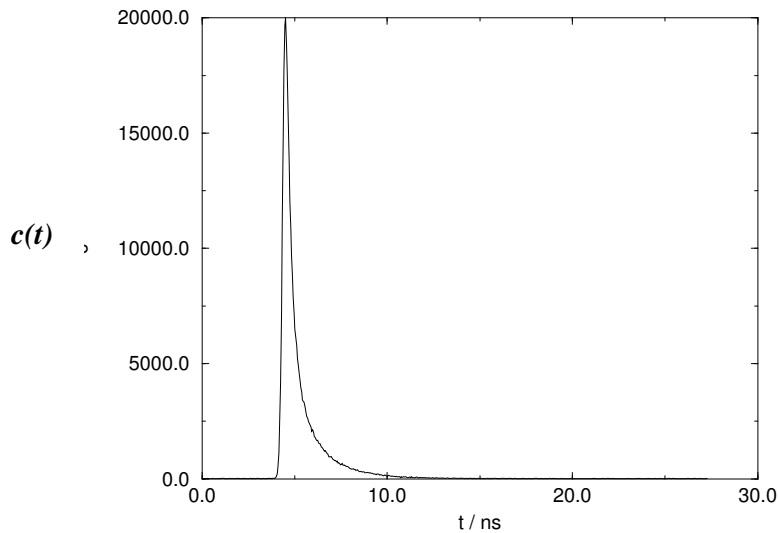


Figura 3.8. Espectro de tempo de vida para de aniquilação para Al(dpm)_3 , contagens versus tempo

Este procedimento apresenta a inconveniência de assumir a independência das meias vidas das espécies positrônicas e, também, negligenciar a resolução do equipamento. Embora uma informação preliminar possa ser obtida por este procedimento, é mais conveniente reescrever o problema original, equação 3.2.2, levando em consideração a resolução do equipamento de medida. Isto é feito pela redefinição do kernel como,

$$K^*(t, \tau) = \int_0^t K(t, \tau) R_{res}(t-t') dt' \quad (3.2.4)$$

sendo $R_{res}(t) = \sum_{i=1}^3 I_i e^{-\frac{(t-t_i)^2}{s_i^2}}$. A resolução do equipamento introduz uma nova escala de tempo através do deslocamento da origem do tempo. Os dados necessários para definir esta resolução são mostrados na tabela 3.5. O novo kernel transforma o problema original em,

$$\int_a^b K^*(t, \lambda) f(\lambda) d\lambda = c_{exp}(t) \quad (3.2.5)$$

Tabela 3.5- Parâmetros da função resolução

Constantes	$i=1$	$i=2$	$i=3$
s_i^a	0,1423	0,2098	0,1091
l_i	0,4767	11,45	0,4088
t_i^a	0,000	-0,009	-0,018

Para o presente estudo, a escala de tempo desloca-se para a esquerda, equivalente a 4 canais. Na equação 3.2.5 $a = 0$ ns e $b = 2,5$ ns.

Para se calcular a função densidade de probabilidade, as dimensões dos subespaços \mathfrak{R}^m e \mathfrak{R}^n devem ser determinadas. A dimensão de \mathfrak{R}^m é dada pelo número de dados experimentais disponíveis enquanto a de \mathfrak{R}^n será definida pelo critério de convergência. O valor de n , foi escolhido tal que $\|\mathbf{Kf} - \mathbf{c}\|_2^2 \cong 10^{-4}$, e corresponde a $n = 60$. O valor de $m = 500$ fornece uma boa representação dos dados experimentais. Logo, a dimensão de \mathbf{K} será 500×60 .

O efeito do erro experimental sobre a função densidade é convenientemente analisado pelo método SVD. Se o ruído é expresso por $\delta\mathbf{c}(t)$, ou seja, para o problema linear o espectro experimental é $\mathbf{c}(t) + \delta\mathbf{c}(t)$ e a função densidade calculada será $f(\lambda) + \delta f(\lambda)$. A partir de 3.2.3 pode ser definido,

$$\delta f = \sum_{j=1}^n \frac{\mathbf{u}_j^T \cdot \delta\mathbf{c}}{\sigma_j} \mathbf{v}_j \quad (3.2.6)$$

Quando $\delta\mathbf{c} \in N(\mathbf{K}^T)$ a solução não apresenta perturbação e $\mathbf{u}_j^T \cdot \delta\mathbf{c} = 0$. Esta não é a situação real, tendo em vista que o ruído apresenta um comportamento aleatório. A equação 3.2.6 informa, também, uma importante conexão entre as propriedades do kernel e a solução calculada. Os valores singulares da representação do kernel são funções de decaimento do índice da matriz singular. Os primeiros cinco valores singulares são apresentados na tabela 3.6.

Após o sétimo ou oitavo valor estas quantidades tornam-se cada vez menores e portanto não irão contribuir de forma significativa no espaço das soluções. Na realidade isto irá definir o início da formação do espaço nulo. O posto efetivo neste caso é igual a 8 como mostrado nesta tabela 3.6.

A relação entre o valor singular máximo σ_{max} e o menor valor singular σ_{min} que é a condição da matriz, $cond(\mathbf{K})$, é usada para se medir o quanto o ruído pode ser amplificado. No presente caso, $cond(\mathbf{K}) = 4,7412 \times 10^{18}$, o que significa que mesmo o ruído do background durante as medidas pode ser muito amplificado.

Tabela 3.6 – Valores singulares em função do índice da matriz

Índice	Valor singular *	Porcentagem *
1	3,122(-1)	65,93
2	1,068(-1)	22,55
3	3,686(-2)	7,784
4	1,222(-2)	2,579
5	3,852(-3)	8,133(-1)
6	1,172(-3)	2,476(-1)
7	3,330(-4)	7,031(-2)
8	7,811(-5)	1,649(-2)
9	1,380(-5)	2,914(-3)
10	1,800(-6)	3,801(-4)
11	1,744(-7)	3,682(-5)

(*) Valores entre parêntesis são potências de 10.

Esta situação explica porque os métodos tradicionais, tais como a eliminação Gaussiana, não podem ser utilizados para o cálculo da função densidade a partir do espectro de aniquilação sem que de alguma forma uma condição extra, tenha que ser informada. O cálculo da base e o controle da dimensão dos 04 subespaços é uma restrição adequada para solucionar o problema.

O algoritmo utilizado para se calcular as bases \mathbf{u}_j e \mathbf{v}_j , para $j = 1, 2, \dots, n$ é descrito na referência [12]. Foi efetuado o cálculo direto da função densidade, utilizando-se as equações 3.2.5 e 3.2.3 e uma passagem suave do espaço solução para o espaço nulo é realizada

introduzindo-se o fator filtro $f_i = \frac{\sigma_i^2}{\sigma_i^2 + \eta^2}$. Isto define, também, uma dimensão efetiva para

cada subespaço além da consideração dos valores singulares. O parâmetro de regularização ótimo obtido através da utilização da curva L [28] é $\eta^* = 9 \times 10^{-5}$.

Os resultados são melhorados pelo truncamento da decomposição em alguns valores das bases. O posto do kernel, ou seja, o número de valores singulares diferentes de zero, para a representação descrita anteriormente é 33. Se o problema é resolvido sem o fator filtro, truncando-se em $k = \text{posto}(\mathbf{K}) = 6$, não se obtém resultado com significado físico. Na presença do filtro o posto poderia ser movido para 8, ou valores maiores já que os resultados são multiplicados por uma função de decaimento. Portanto o problema é mal colocado visto

que o posto(\mathbf{K}) = 33 para uma matriz com dimensão de 500×60 e conseqüentemente a dimensão do espaço nulo, $\dim N(\mathbf{K}) = 27$.

O espectro da função densidade de probabilidade, obtido a partir das considerações anteriores é apresentado na figura 3.9, onde estão identificadas as três espécies positrônicas. Em 0,1042 ns identifica-se o para-positrônio (p-Ps), em 0,3542 ns o pósitron livre e em 1,3958 ns o orto-positrônio (o-Ps). Estes valores foram considerados para o máximo da função densidade e apresentam uma razoável concordância com os valores citados na literatura [29], respectivamente, 0,12 ns, 0,4 ns e 1,50 ns. O outro fator importante, a área sob os picos, obteve-se, respectivamente para p-Ps, pósitron livre e o-Ps, 13%, 32% e 55%, sendo os da literatura, 21%, 33% e 46%.

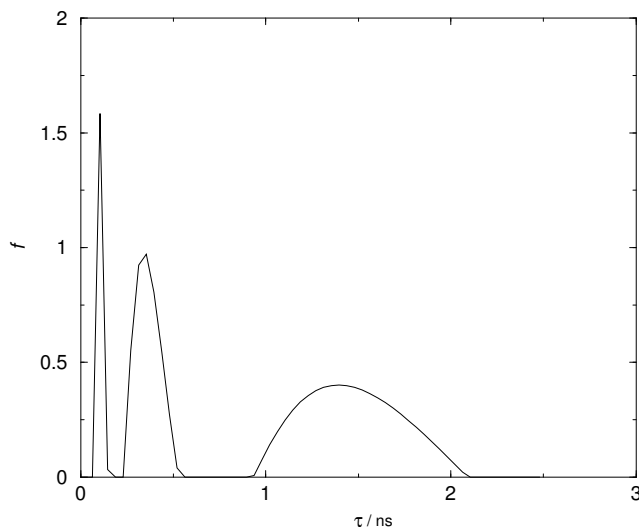


Figura 3.9. Função densidade invertida a partir dos dados de aniquilação.

4 O SISTEMA LÍQUIDO

O estudo de sistemas líquidos em química tem papel relevante em muitas aplicações em ciência. Muitos dos experimentos realizados baseiam-se em propriedades termodinâmicas, as quais freqüentemente são associadas a modelos teóricos, tendo em vista as limitações práticas em se visualizar diretamente os comportamentos atômico e molecular.

Diferentes teorias são propostas, cada uma procurando melhorar a interpretação desses sistemas e, com o advento dos recursos de informática, avanços significativos foram alcançados.

O estado líquido [30,31] é uma situação intermediária entre o estado gasoso e o sólido. O estado gasoso é caracterizado por um comportamento totalmente aleatório, onde as distâncias intermoleculares são grandes, o que possibilita muitas vezes se fazer aproximações a partir das propriedades do gás ideal, prevalecendo energias de interação fracas ou praticamente nulas. O estado sólido, ao contrário, é caracterizado por um comportamento organizado onde átomos ocupam posições bem definidas em uma rede tridimensional.

Obviamente que sistemas ideais são uma boa aproximação, tanto para gases quanto para sólidos, porém o desvio dessa condição começa a aparecer quando os dois estados extremos convergem para o estado líquido, ou seja, respectivamente, quando átomos ou moléculas se aproximam e quando redes cristalinas são desfeitas.

Nos sistemas gasosos, considerando a aproximação ideal, temperaturas elevadas e baixas densidades, as moléculas movem-se de forma independente e as interações são negligenciáveis. A energia do gás é simplesmente a soma das energias individuais das moléculas, ou seja, suas energias internas mais as energias cinéticas translacionais e não existe energia potencial intermolecular. A função de partição para tal sistema é [31]:

$$F = \frac{f^N}{N!}, \text{ sendo } f = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V_{f \text{ int}}$$

sendo F a função de partição grande canônica, f a função de partição canônica para a molécula, N o número de moléculas presentes e da mesma espécie, m a massa da molécula, V o volume do sistema, k a constante de Boltzmann, h a constante de Planck e T a temperatura absoluta.

A partir desta função, as propriedades de equilíbrio do gás podem ser facilmente obtidas.

O sólido ou cristal ideal, contrariamente, apresenta uma natureza mais organizada, com energia cinética translacional negligenciável. Os átomos, moléculas ou íons vibram ao redor de suas posições de equilíbrio mantendo, respectivamente, fortes interações atômicas, moleculares ou iônicas.

É possível, também, definir uma função de partição para sólidos [31]:

$$F = f^N, \text{ sendo } f = \frac{e^{-hv/2kT}}{\left(1 - e^{-hv/kT}\right)}$$

Sendo hv a energia vibracional.

Da mesma forma a partir desta função, as propriedades termodinâmicas de tal sistema podem ser obtidas.

É devido a essas duas situações extremas, o perfeito caos e a perfeita ordem, que é possível realizar de forma relativamente simples alguns tratamentos ou modelagens matemáticas para a obtenção das propriedades termodinâmicas desses sistemas.

A situação em líquidos, no entanto, é mais complexa. A existência de forças coesivas suficientemente fortes para manter um sistema condensado, porém não suficientemente fortes para impedir o movimento translacional das moléculas é o que torna este sistema uma situação à parte.

Os movimentos térmicos introduzem a desordem no líquido, sem destruir completamente a regularidade de sua estrutura. Por exemplo, as moléculas de água, à temperatura ambiente, formam verdadeiros "icebergs", que chegam a competir no processo de solvatação de íons [32].

O propósito de uma teoria para líquidos reside em se entender a transição entre as fases gás-líquido, sólido-líquido e relacionar as propriedades termodinâmicas, estabilidade e estrutura dos líquidos com as dimensões e formas das moléculas e as forças que atuam entre elas.

As principais teorias desenvolvidas para interpretar o comportamento do estado líquido são [30]:

- *A aproximação de van der Waals que é equivalente ao modelo de Bragg-Williams para gases em estrutura de redes;*
- *as teorias de células e de buracos;*
- *o método de distribuição radial, que segue a mesma linha do modelo de "íon central", proposto por Debye & Hückel [33].*

5 SOBRE ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS EM SISTEMAS LÍQUIDOS

Antes de iniciar a aplicação das técnicas de inversão para determinar o potencial de interação em misturas líquidas é importante apresentar uma breve revisão de algumas propriedades termodinâmicas utilizadas como dados de entrada na solução dos problemas.

5.1 A pressão osmótica em um sistema líquido do ponto de vista clássico

A pressão osmótica é uma propriedade coligativa e freqüentemente utilizada para a determinação da massa molecular de macromoléculas e polímeros. Baseia-se no fenômeno conhecido por osmose, o qual consiste no processo de difusão seletiva através de membranas semipermeáveis [34].

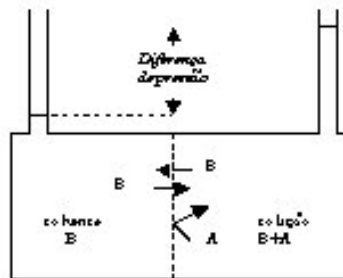


Figura 5.1 – Célula para a medição da pressão osmótica

Para entender o princípio da osmose considere-se o experimento representado na figura 5.1 desta seção, a qual consiste de dois compartimentos separados por uma membrana semipermeável que permite a passagem ao solvente **B** porém impermeável ao soluto **A**.

Nesta figura 6.1, dois tubos capilares podem medir a diferença de pressão entre as duas câmaras. Adicionando-se o soluto **A** ao compartimento do lado direito da célula, o potencial químico do solvente **B** (no lado direito) diminui, acarretando então uma difusão espontânea de **B** para o compartimento do lado direito. O fluxo continua até ser atingida uma diferença de pressão π , correspondente ao desnível nos dois tubos capilares, quando então o equilíbrio é restabelecido, ou seja, o potencial químico do solvente é igualado em ambos os lados da membrana.

No início do experimento, os dois compartimentos contém apenas o solvente **B** e, para os potenciais químicos, tem-se:

$$\mu_B^{o,e} = \mu_B^{o,d} = \mu_B^o \quad (5.1.1)$$

sendo μ_B^o , o potencial químico do solvente **B**.

A redução do potencial de **B** ocorre, quando se adiciona **A** no compartimento direito da célula, ou seja,

$$\mu_B^{o,e} > \mu_B^d = \mu_B^o + RT \ln x_B \quad (5.1.2)$$

Da equação fundamental, $dG = -SdT + Vdp$, para o potencial químico e volume molar à temperatura constante, tem-se, para a elevação de μ_B^d no compartimento direito da célula,

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T = \overline{V}_B = \overline{V}_B^o \quad (5.1.3)$$

Em soluções ideais, o volume molar parcial é o volume molar do solvente puro e portanto a mudança no potencial químico devido à diferença de pressão é dada por,

$$\Delta \mu_B^d = \int_p^{p+\pi} \overline{V}_B^o dp = \overline{V}_B^o \pi \quad (5.1.4)$$

Conseqüentemente, quando o equilíbrio é restaurado, o potencial químico extra, equação 5.1.4, devido à diferença de pressão é adicionado ao potencial químico de **B** na solução, tal que,

$$\mu_B^{o,e} = \mu_B^d = \mu_B^o + RT \ln x_B + \pi \overline{V}_B^o \quad (5.1.5)$$

ou,

$$\pi \overline{V}_B^o = -RT \ln x_B \quad (5.1.6)$$

A equação 5.1.6 é a relação entre a pressão osmótica e a fração do solvente na solução e implica, também, em admitir que a solução é ideal e que o solvente é incompressível.

Considerando a concentração do soluto como, $\ln x_B = \ln(1 - x_A)$, quando se trata de soluções diluídas, $x_A \lll 1$ e que o termo logarítmico pode ser expandido na série,

$$\ln(1 - x_A) = \sum_{m=1}^{\infty} -\frac{x_A^m}{m!} \quad (5.1.7)$$

Considerando-se somente o primeiro termo da série, obtém-se,

$$\ln(1 - x_A) = -x_A = -\frac{n_A}{n_A + n_B} \approx -\frac{n_A}{n_B} \quad (5.1.8)$$

admitindo-se que $n_A \lll n_B$, para a solução diluída. Portanto, a equação 5.1.6 pode ser simplificada como,

$$\pi = \frac{n_A RT}{n_B \overline{V}_B^o} \quad (5.1.9)$$

Sendo $V = n_B \overline{V}_B^o + n_A \overline{V}_A^o$ e considerando uma solução diluída, tal que, n_A é muito pequeno e, portanto, $V \approx n_B \overline{V}_B^o$, tem-se,

$$\pi = n_A \frac{RT}{V} = cRT \quad (5.1.10)$$

sendo c a concentração molar do soluto. A equação 5.1.10 é conhecida como a equação de van't Hoff para a pressão osmótica.

O processo de osmose é muito utilizado em tecnologia como um processo de purificação ou de recuperação, pois permite a separação de espécies químicas de diferentes tamanhos. É o caso, por exemplo, da separação de proteínas de suas soluções salinas utilizando-se membranas de celulose com poros da ordem de 1000 daltons em processo conhecido como diálise.

5.2 A pressão osmótica do ponto de vista molecular

Para se obter a pressão osmótica desenvolvida em um determinado sistema líquido partindo-se do nível molecular, pode-se partir da análise de um sistema binário composto de moléculas de mesmo tamanho, através de conceitos da mecânica estatística. Esta aproximação resulta em volumes moleculares semelhantes e simplifica a análise das interações entre partículas em solução [35].

Para uma mistura binária de gases ideais, partindo-se da função de partição do sistema, tem-se,

$$F = \left[\frac{(2\pi m_1 kT)^{3/2} V e}{h^3 N_1} \right]^{N_1} \left[\frac{(2\pi m_2 kT)^{3/2} V e}{h^3 N_2} \right]^{N_2} \quad (5.2.1)$$

onde os termos entre colchetes são as funções de partição canônicas para as moléculas 1 e 2, V o volume da mistura contendo $N_1 + N_2 = N$ moléculas, e a base do logaritmo neperiano e h a constante de Plank. A pressão do sistema sendo dada, portanto, por,

$$p = kT \left(\frac{d \ln F}{dV} \right)_{T, N_1, N_2} = \left(\frac{N_1 kT}{V} \right) + \left(\frac{N_2 kT}{V} \right) \quad (5.2.2)$$

podendo ser reescrita na forma,

$$V = (N_1 + N_2) v \quad (5.2.3)$$

sendo v o volume médio que uma das moléculas de ambos os componentes pode ocupar e sendo a lei de Dalton descrita pela equação 5.2.3.

Nesta linha de raciocínio, a situação pode ser estendida para soluções líquidas ideais onde o potencial químico para uma determinada espécie pura i é dado por,

$$\mu_i = -kT \ln \left(\frac{f_i}{x_i} \right) \quad (5.2.4)$$

sendo f_i a função de partição canônica do componente puro i , e x_i a sua fração molar. A equação 5.2.4 pode ser rearranjada na forma,

$$\mu_i = -kT \ln f_i + kT \ln x_i = \mu_o + kT \ln x_i \quad (5.2.5)$$

a qual é necessária para a derivação da lei empírica de Raoult. A aplicação desta equação é muito limitada pois não considera aspectos de interação entre os componentes da mistura ou solução.

Para se interpretar um sistema real é necessário introduzir nas propriedades termodinâmicas envolvidas a presença do potencial de interação entre os componentes da solução. Assim sendo, é apresentado a seguir um tratamento, como primeira aproximação, considerando-se a estrutura de uma solução composta de partículas discretas e a aplicação da teoria de van Laar [35] para a derivação da pressão osmótica.

5.3 A energia potencial em soluções binárias de moléculas de dimensões semelhantes

Para se definir a energia potencial em uma solução composta por duas espécies de moléculas de dimensões semelhantes, o primeiro passo consiste em abordar o problema do ponto de vista estatístico, ou seja, com uma distribuição aleatória das espécies interativas, resultante da contribuição de todas as energias de interação destas moléculas, em uma configuração estática, excetuando-se a influência de moléculas muito afastadas, para efeito de simplificação.

Considerando o modelo onde c moléculas estão distribuídas em torno de cada espécie do tipo 1, e uma distribuição aleatória $c \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right)$ para esta mesma espécie e $c \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)$ para a espécie do tipo 2, tem-se portanto para cada uma das espécies, a energia de interação com as c moléculas vizinhas e conseqüentemente a sua energia efetiva de interação com todo o sistema,

$$c \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) \phi_{1,1} + c \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) \phi_{1,2} \quad (5.3.1)$$

onde $\phi_{1,1}$ e $\phi_{1,2}$ são respectivamente as energias de interação entre os pares 1,1 e 1,2. Considerando-se ainda que existem N_1 moléculas do tipo 1 e N_2 moléculas do tipo 2 e para não se introduzir duplicidades do tipo $\phi_{1,2} = \phi_{2,1}$, tem-se para a energia potencial total do sistema [35],

$$U = \frac{N_1^2}{N_1 + N_2} (1/2c\phi_{1,1}) + \frac{N_2^2}{N_1 + N_2} (1/2c\phi_{2,2}) + \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} (c\phi_{1,2}) \quad (5.3.2)$$

Considerando agora a formação de dois pares isolados do tipo 1,2 sendo formados a partir dos dois pares 1,1 e 2,2, tem-se que o ganho em energia potencial para a formação de um par isolado 1,2 é,

$$\Delta\phi = \phi_{1,2} - (1/2)\phi_{1,1} - (1/2)\phi_{2,2} \quad (5.3.3)$$

Conseqüentemente, quando c pares de moléculas do tipo 1,2 são formados a partir de $c/2$ pares de moléculas da mesma espécie, 1,1 ou 2,2, o ganho de energia potencial será portanto,

$$\Delta u^0 = c(\phi_{1,2} - 1/2\phi_{1,1} - 1/2\phi_{2,2}) \quad (5.3.4)$$

O significado físico de Δu^0 é ilustrado na figura 5.2.

Neste modelo $\Delta u^0 = u_f^0 - u_i^0$ corresponde à diferença entre a metade da energia correspondente as duas configurações possíveis no estado final, após a mistura, e metade das duas configurações possíveis no estado inicial, antes da mistura, tendo em vista que as duas espécies possuem o mesmo tamanho. Corresponde, também, ao aumento médio de energia que uma molécula de uma das espécies está sujeita, ao experimentar uma mudança de ambiente ao seu redor.

Substituindo $c\phi_{1,2} = \Delta u^0 + c/2(\phi_{1,1} + \phi_{2,2})$ fornecida pela equação 5.3.4 na equação para a energia potencial total U , tem-se,

$$U = N_1(1/2c\phi_{1,1}) + N_2(1/2c\phi_{2,2}) + \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \Delta u^0 \quad (5.3.5)$$

Observa-se, da equação 5.3.5, que quando N_1 ou N_2 são respectivamente iguais a zero, $1/2c\phi_{2,2}$ ou $1/2c\phi_{1,1}$ são as energias potenciais médias das espécies 2 ou 1 existentes no estado de líquidos puros, ou seja,

$$1/2c\phi_{2,2} = \frac{U}{N_2}, \text{ para } N_1=0$$

$$1/2c\phi_{1,1} = \frac{U}{N_1}, \text{ para } N_2=0$$

Considerando estas energias médias respectivamente como u_2^0 e u_1^0 , tem-se, para a equação 5.3.5,

$$U = N_1 u_1^0 + N_2 u_2^0 + \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \Delta u^0 \quad (5.3.6)$$

$$\sum_i N_i d\bar{J}_i = 0 \quad (T \text{ e } p \text{ constantes})$$

e \bar{J}_i é qualquer quantidade parcial molar e que no presente caso é representado pela energia potencial molecular parcial para as duas espécies, 1 e 2, ou seja,

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{dU}{dN_1} \right)_{N_2} &= u_1 = u_1^0 + \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)^2 \Delta u^0 \\ \left(\frac{dU}{dN_2} \right)_{N_1} &= u_2 = u_2^0 + \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right)^2 \Delta u^0 \end{aligned} \right\} \quad (5.4.2)$$

Como qualquer propriedade extensiva escrita na forma $J = \sum_i N_i \bar{J}_i$, e \bar{J}_i é a quantidade parcial molar $\bar{J}_i = \left(\frac{\partial J}{\partial N_i} \right)_{T,p,N_j}$, tem-se para o potencial total, a partir das equações em 5.4.2,

$$U = N_1 u_1 + N_2 u_2 \quad (5.4.3)$$

Portanto, o aumento da energia potencial, ΔU , quando se misturam os dois componentes puros contendo N_1 e N_2 moléculas, é dado a partir das equações 5.3.6 e 5.4.3, por,

$$N_1 u_1 + N_2 u_2 = N_1 u_1^0 + N_2 u_2^0 + \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \Delta u^0 \quad (5.4.4)$$

ou,

$$N_1 (u_1 - u_1^0) + N_2 (u_2 - u_2^0) = N_1 \Delta u_1 + N_2 \Delta u_2 = \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \Delta u^0 \quad (5.4.5)$$

e, finalmente,

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \Delta u^0 \quad (5.4.6)$$

Para o sistema considerado inicialmente como estático, esta quantidade representa o calor absorvido durante o processo de mistura a partir dos componentes puros à volume constante.

Em termos de fração molar do componente 1 ($x_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} = \frac{N_1}{N}$), tem-se,

$$\Delta U = x_1 (1 - x_1) N \Delta u^0 \quad (5.4.7)$$

Da equação 5.4.7, pode-se observar que o calor envolvido no processo de mistura pode ser positivo ou negativo e tem um valor máximo quando $x_1 = 1/2$, considerando que,

$$\frac{\partial \Delta U}{\partial x_1} = N \Delta u^0 (1 - 2x_1) = 0$$

O efeito máximo de calor é obtido quando se prepara uma mistura equimolar dos dois componentes.

É importante notar, também, que a mudança na energia potencial no processo de mistura pode ser nula, $\Delta u^0 = 0$, o que não implica na igualdade entre $\phi_{1,1}$ e $\phi_{2,2}$ segundo a equação 5.3.4. Pode ocorrer no entanto, que os valores destas grandezas sejam muito diferentes o que invalidaria um arranjo molecular totalmente aleatório, presença de arranjos não uniformes, mesmo considerando moléculas de tamanhos semelhantes.

5.5 Potencial de interação total nulo – o sistema ideal

É muito comum na literatura encontrar-se definições para sistemas ideais tais como:

- *É o estado na qual uma molécula não é sensibilizada por outra, devido a distância que as separam;*
- *é o estado no qual não existem interações entre as moléculas presentes no meio;*
- *é um estado de diluição infinita e etc.*

Na realidade, nenhum sistema real é necessariamente ideal nessas condições ; principalmente, quando se trata de sistemas compostos por moléculas ou espécies químicas em geral de diferentes naturezas, quanto à dimensão, estrutura, polaridade etc.

É pré-requisito para que uma solução ou mistura seja ideal que na equação 5.3.4 [30] seja satisfeita a condição,

$$\phi_{1,2} - \frac{1}{2}\phi_{1,1} - \frac{1}{2}\phi_{2,2} = 0$$

Isto significa que, do ponto de vista energético, não existe mudança de energia quando a molécula 1 é completamente envolvida por outras moléculas da espécie 1, e quando a molécula da espécie 2 é completamente envolvida por outras da mesma espécie e nas substituições de posições de uma espécie com outra. O conceito de idealidade é na realidade de caráter puramente energético.

Segundo Rowlinson [37], uma solução ou mistura ideal é um estado hipotético cujas propriedades são introduzidas dentro de uma descrição termodinâmica de misturas ou soluções reais como padrões de conveniência de um comportamento normal ou um sistema no qual os potenciais químicos de todos os componentes são dados pela equação:

$$\mu_i(p, T, x) = \mu_i^0(p, T, x) + RT \ln x_i \quad (i=1, 2, \dots, n)$$

onde $\mu_i^0(p, T, x)$ é o potencial do componente puro i na mesma pressão e temperatura da mistura ou solução a ser estudada.

Para dar continuidade ao estudo de outras propriedades termodinâmicas e conceitos dentro do propósito deste trabalho, apresenta-se a seguir uma das mais utilizadas teorias para modelar sistemas líquidos ou seja a teoria de van Laar.

6 A TEORIA DE VAN LAAR

Em 1890, J.D. van der Waals publicou um artigo sobre as propriedades termodinâmicas de misturas líquidas [38] e estendeu sua famosa equação de estado para a nova situação.

Em geral, uma mistura de dois componentes apresenta uma curva crítica e nesse caso, o cálculo realizado por van der Waals foi apenas aproximado. Porém, foi o "químico matemático" J.J. van Laar quem resolveu o problema, em 1905 [39]. Pouco tempo depois, van Laar publicou outro artigo [40], sobre as propriedades da curva crítica e encontrou que, para misturas de algumas substâncias, a curva tem um ponto singular. Cálculos algébricos têm-se mostrado, desde então, muito úteis como ferramentas em termodinâmica.

Van Laar destacou-se por aplicar fundamentos matemáticos na solução de problemas em termodinâmica, embora não seja muito comum encontrar sua obra nos convencionais livros de Físico-Química. Utilizando conceitos da mecânica estatística desenvolveu dentre outros trabalhos uma teoria para mistura de líquidos conforme é apresentado a seguir.

6.1 O fundamento da teoria de van Laar

Na teoria de van Laar considera-se a mistura de dois líquidos, 1 e 2, a temperatura, pressão e volume constantes. Considerando sistemas líquidos de moléculas com aproximadamente o mesmo tamanho, é possível obter importantes relações termodinâmicas como A (energia livre de Helmholtz), E (energia interna), μ (potencial químico) e outras, a partir da função de partição grande canônica.

Para um sistema ideal e considerando o potencial de interação entre as moléculas do tipo 1 e do tipo 2 tem-se,

$$F = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} f_1^{N_1} f_2^{N_2} \quad (6.1.1)$$

onde não são consideradas as energias de interação entre os pares. Quando se trata de uma mistura não ideal, um termo adicional deve ser inserido na equação 6.1.1, a partir desta em combinação com a equação 5.3.6, obtém-se,

$$F = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} f_1^{N_1} f_2^{N_2} e^{-U/kT} \quad (6.1.2)$$

O termo exponencial leva em conta a interação intermolecular quando na formação da mistura. É importante ressaltar que as restrições na teoria de van Laar como por exemplo, moléculas de mesmo tamanho formando soluções sem alteração no volume, para a obtenção das equações termodinâmicas em uma forma simplificada, podem ser aplicadas a sistemas mais complexos, moléculas de diferentes tamanhos. Somente os resultados experimentais podem decidir sobre a validade do modelo.

6.2 Algumas propriedades termodinâmicas derivadas por van Laar

Não é objetivo deste trabalho fornecer as deduções detalhadas de todas as propriedades termodinâmicas a partir da função de partição grande canônica, equação 6.1.2, porém apenas para ilustrar obtém-se pela termodinâmica estatística,

Energia livre de Helmholtz – A

$$\begin{aligned}
 A &= -kT \ln F \\
 A &= N_1 \left[-kT \ln f_1 + kT \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + u_1^0 \right] + \\
 &+ N_2 \left[-kT \ln f_2 + kT \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} + u_2^0 \right] + \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \Delta u^0
 \end{aligned} \tag{6.2.1}$$

Energia Interna – E, demonstrada no Anexo 2,

$$E = kT^2 \left(\frac{d \ln F}{dT} \right)_v$$

Considerando que a mudança de energia potencial molecular é independente da temperatura, tem-se para a energia interna,

$$E = N_1(\varepsilon_1 + u_1^0) + N_2(\varepsilon_2 + u_2^0) + \frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2} \Delta u^0 \tag{6.2.2}$$

Entropia – S

$$ST = E - A = N_1 \left[\varepsilon_1 + kT \ln f_1 - kT \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} \right] + N_2 \left[\varepsilon_2 + kT \ln f_2 - kT \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right] \tag{6.2.3}$$

Potencial químico

O potencial químico de um dos componentes da mistura é obtido a partir da diferenciação parcial da equação 6.2.1, com relação a N_1 ou N_2 ,

$$\mu_1 = -kT \ln f_1 + kT \ln \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) + u_1^0 + \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)^2 \Delta u^0 \tag{6.2.4}$$

Quando N_2 é zero, o potencial químico em 6.2.4 refere-se ao componente um puro, ou seja,

$$\mu_1^0 = -kT \ln f_1 + u_1^0$$

Portanto,

$$\mu_1 = \mu_1^0 + kT \ln \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) + \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)^2 \Delta u^0 \quad (6.2.5)$$

A definição do potencial químico é de grande ajuda, pois propriedades como a pressão parcial de um dos componentes, a pressão total, a pressão osmótica da solução, são acessíveis à mensuração em laboratório e servem para estimar a mudança de energia potencial molecular, a validade do modelo, sua extensão para outros sistemas, através do confronto com as equações teóricas.

6.3 A comparação do modelo de van Laar com algumas medidas experimentais

As pressões parciais dos componentes e a pressão osmótica da solução são propriedades analisadas nesta seção. Dois casos exemplos obtidos da literatura [35] para a comparação entre dados teóricos e experimentais são apresentados, respectivamente, para misturas de álcoois alifáticos em água e de uma solução de sucrose em água.

Pressão parcial

Considerando uma mistura líquida binária em equilíbrio com o seu vapor e analisando o comportamento de um dos componentes, componente 1 (solvente), e admitindo-se que o seu vapor apresenta-se como um gás ideal, tem-se para o potencial químico do vapor,

$$\mu_1(v) = -kT \ln \left[\frac{(2\pi m_1 kT)^{3/2} kT}{h^3} \right] + kT \ln p_1 \quad (6.3.1)$$

ou,

$$\mu_1(v) = \mu_1^0 + kT \ln \frac{p_1}{p_1^0} \quad (6.3.2)$$

sendo p_1^0 a pressão de vapor do componente 1 puro. No equilíbrio líquido/vapor tem-se,

$$\mu_1^0(l) = \mu_1^0(v) \text{ e } \mu_1(l) = \mu_1(v)$$

Portanto,

$$\mu_1^0(l) + kT \ln \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) + \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)^2 \Delta u^0 = \mu_1^0(v) + kT \ln \frac{p_1}{p_1^0}$$

$$kT \ln \frac{p_1}{p_1^0} = kT \ln \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) + \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)^2 \Delta u^0$$

Para o componente 1 tem-se,

$$\frac{p_1}{p_1^0} = \frac{N_1}{N_1 + N_2} e^{\left(\frac{N_2}{N_1 + N_2}\right)^2 \Delta u^0 / kT} \quad (6.3.3)$$

e para o componente 2,

$$\frac{p_2}{p_2^0} = \frac{N_2}{N_1 + N_2} e^{\left(\frac{N_1}{N_1 + N_2}\right)^2 \Delta u^0 / kT} \quad (6.3.4)$$

Representando a pressão parcial em uma forma geral para qualquer um dos componentes em termos de sua fração molar, definindo o parâmetro $\alpha = \frac{\Delta u^0}{kT}$, tem-se,

$$\frac{p}{p_0} = x e^{(1-x)^2 \alpha} \quad (6.3.5)$$

O valor de $\alpha = 2$ é o máximo admissível, com significado físico, pois valores acima deste e por exemplo $\alpha = 3$, e conforme a figura 6.1, representaria um sistema não real com uma fase em três composições diferentes e mesma pressão parcial para cada componente. Soluções com $\alpha = 0$, seguem a lei de Raoult.

A temperatura crítica da solução, T_c , ou seja, a que corresponde ao surgimento de uma nova fase, está relacionada à mudança na energia potencial molecular Δu^0 por,

$$kT_c = \frac{\Delta u_0}{2}$$

Sistemas experimentais, soluções aquosas de alguns álcoois alifáticos de baixas massas moleculares, mostram razoável concordância com a previsão teórica de van Laar, figura 6.1, comparando-se com os resultados experimentais obtidos, figura 6.2.

A figura 6.3 mostra a reprodução do gráfico obtido a partir dos dados de van Laar utilizando-se um software MATLAB para análise numérica dos dados, conforme a figura 6.1.

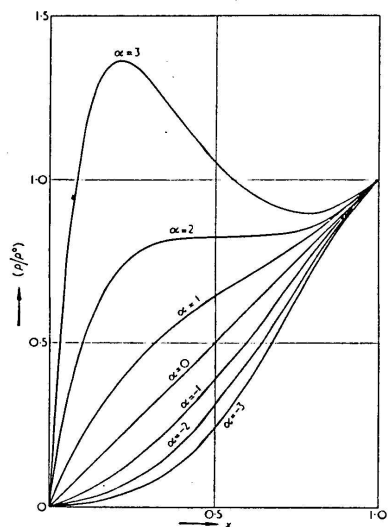


Figura 6.1 – Representação gráfica da equação 6.3.5.

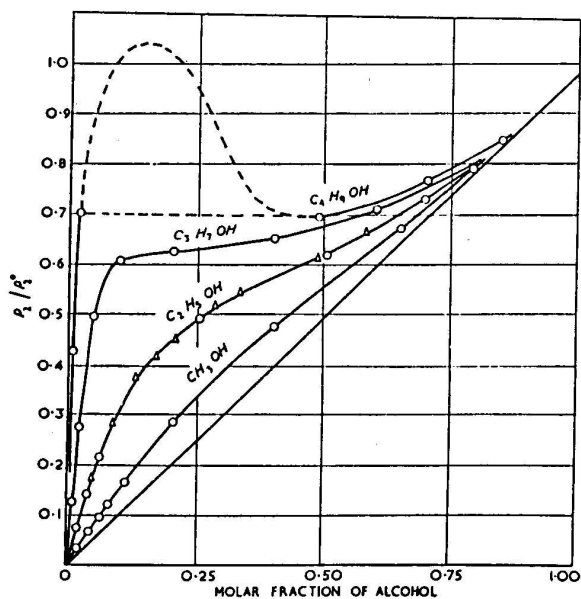


Figura 6.2 – Pressões parciais relativas para alguns álcoois alifáticos em água a 298,16 K.

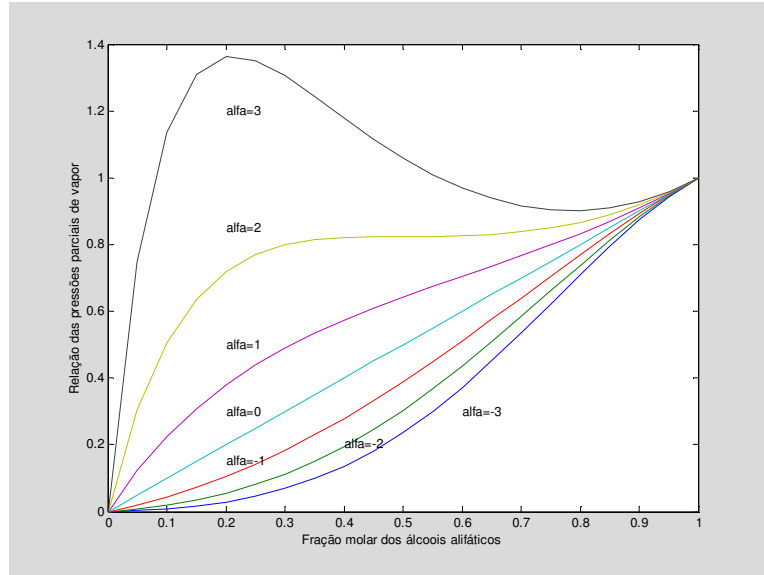


Figura 6.3 – Reprodução gráfica da equação 6.3.5 com software MATLAB para álcoois alifáticos.

Pressão osmótica

Da definição de pressão osmótica, seção 5.1, e a partir da equação 6.2.5, e como μ e μ^0_1 são dependentes da temperatura T , e da pressão p exercida sobre a solução para compensar a pressão exercida pelo solvente puro na membrana semipermeável, o potencial químico do solvente puro na mesma temperatura porém em outra pressão, p^0 , usando a equação de Gibbs-Duhem,

$$\sum_i N_i d\mu_i = -SdT + Vdp$$

é dado por ,

$$N_1 d\mu = -SdT + V_1 dp$$

em temperatura constante,

$$d\mu = \frac{V_1}{N_1} dp = v_1 dp = \frac{\partial \mu}{\partial p} dp$$

e, então,

$$\int_{\mu}^{\mu^0} d\mu = \int_p^{p^0} \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T dp$$

ou,

$$\mu = \mu_1^0 + \int_p^{p^0} \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T dp = \mu_1^0 + \int_p^{p^0} v_1 dp \quad (6.3.6)$$

onde v_1 é o volume molecular parcial do solvente. Para um solvente incompressível tem-se,

$$\mu = \mu_1^0 + (p_1^0 - p)v_1 \quad (6.3.7)$$

O equilíbrio osmótico é atingido quando $\mu = \mu_1^0$ e a pressão osmótica, dada por $\pi = p - p^0$, que a partir da equação 6.2.5 assume a forma,

$$\pi = \frac{kT}{v_1} \left[\ln \left(\frac{N_1 + N_2}{N_1} \right) - \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)^2 \frac{\Delta u^0}{kT} \right] \quad (6.3.8)$$

Aplicando-se, $-\ln$, na equação 6.3.3, obtém-se a partir de 6.3.8,

$$\pi = \frac{kT}{v_1} \ln \frac{p_1^0}{p_1} \quad (6.3.9)$$

Quando a fração molar do soluto, componente 2, é muito pequena, pode-se ignorar o segundo termo na equação 6.3.8 e expandindo-se em série o primeiro termo desta equação $[\ln(1+x) = x - (1/2)x^2 + \dots]$, considerando-se apenas o primeiro termo da série, obtém-se,

$$\pi = kT \left(\frac{N_2}{N_1 v_1} \right)$$

ou,

$$\pi = kT n_2 \quad (6.3.10)$$

Como o número de moléculas do componente 2 é bem menor do que do componente 1, $N_1 v_1$ praticamente representa o volume total da solução e portanto, n_2 é a concentração molecular do soluto.

A tabela 6.1 [34], apresenta uma boa concordância de resultados experimentais obtidos para a pressão osmótica de soluções de sucrose em água a 0°C comparados com os calculados pela teoria de van Laar, a partir da equação 6.3.8 ou 6.3.9, com valor experimental de $-7,06$ para

$$\frac{\Delta u^0}{kT}$$

Tabela 6.1- Comparação entre resultados experimentais e teóricos para soluções aquosas de sucrose

$v_1 \times 10^{23}$ (cc por molécula)	fração em peso da sucrose	fração molar da água	pressão osmótica calculada pela equação de van Laar (atm)	pressão osmótica experimental (atm)
2,9588	0,3610	0,9712	43,87	43,84
2,9499	0,4481	0,9592	66,95	67,67
2,9419	0,5283	0,9445	99,08	100,43
2,9384	0,5851	0,9311	132,02	134,71

O calor de mistura - ΔH

A entalpia de mistura é definida como a quantidade de calor desenvolvida quando uma solução é formada a partir de seus componentes puros, à pressão constante, e pode ser expresso como,

$$\Delta H = \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \Delta u^0 = \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) (N_1 + N_2) \Delta u^0$$

Se considerarmos 1 mol de solução tal que $(N_1 + N_2) = N_0$ seja a constante de Avogadro, tem-se, em termos de fração molar dos componentes,

$$\Delta H = x_1 x_2 N_0 \Delta u^0 = x_1 (1 - x_1) \Delta U^0 \quad (6.3.11)$$

Como visto na equação 6.3.11, ΔH tem um valor máximo ou mínimo quando $x_1 = 1/2$ e, neste caso ΔU^0 é quatro vezes maior do que ΔH para uma solução equimolar. Em geral, quando ΔH é medido para soluções binárias por calorimetria, apresenta valores da ordem de 10 calorias para soluções de substâncias apolares, de 100 calorias quando uma das substâncias é polar e de aproximadamente 1000 calorias quando ambos os componentes são polares.

Para se estimar o valor de ΔU^0 para soluções binárias utilizando-se a equação 6.3.11, G.C. Schmidt [41] considerou misturas de benzeno-tetracloro de carbono e medidas calorimétricas de ΔH a 290 K. Pode ser observado da tabela 6.2 [35] que, de acordo com os resultados obtidos ΔU^0 para este sistema e nesta temperatura, é praticamente independente da composição, com valor médio de 112 calorias, em um intervalo de variação de aproximadamente 10% e razoavelmente concordante com o valor calorimétrico obtido por Brown & Fock [42], de 106 calorias.

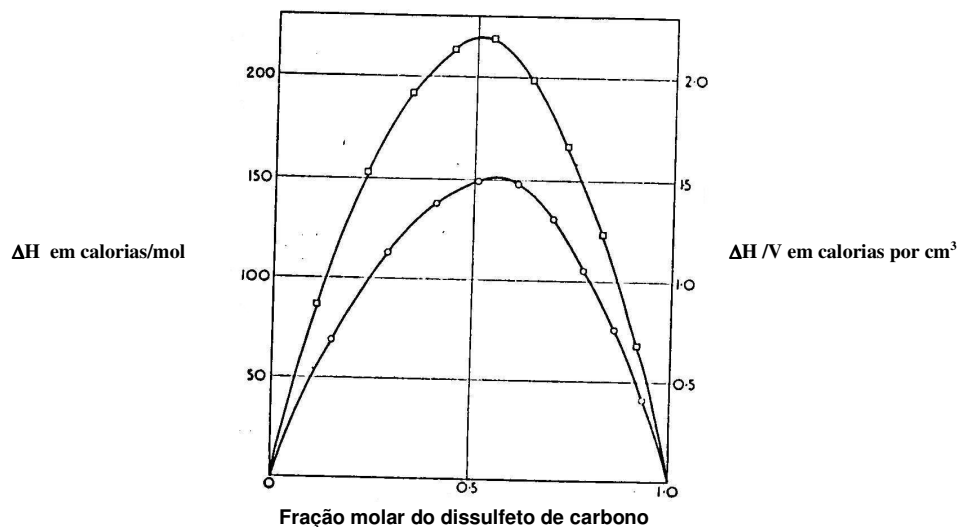


Figura 6.4 - ΔH de mistura para o sistema dissulfeto de carbono-clorofórmio à temperatura de 290 K,[41].

À luz da teoria, observa-se, também, para o sistema dissulfeto de carbono-clorofórmio que o máximo de ΔH ocorre para uma fração molar de 0,56 em dissulfeto, apesar de a curva não ser totalmente simétrica conforme mostrado na figura 6.4 [35]. Ainda para este sistema, o valor ΔU^0 estimado de dados termométricos para a mistura equimolar é de 590 calorias, o qual é consideravelmente maior do que o valor de 350 calorias, obtido de resultados de medidas de pressão de vapor.

A figura 6.5 mostra o gráfico da variação da entalpia benzeno-tetracloro de carbono a 290 K obtido a partir dos dados de van Laar utilizando-se o software MATLAB para análise numérica dos dados.

6.4 Uma aplicação da teoria de van Laar

Aplicou-se teoria de van Laar aos dados obtidos por Wormald e Lloyd [43], para uma mistura líquida etanol-água a temperaturas e pressões elevadas.

O objetivo dessa pesquisa foi avaliar a mudança da energia potencial intermolecular, Δu_0 , baseando-se em dados experimentais [43], obtidos para medidas calorimétricas do excesso de entalpia, H_{ex} , na mistura $\{x(\text{H}_2\text{O})+(1-x)\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\}$, sendo x a fração molar da água, em temperaturas situadas no intervalo de $T = 398 \text{ K}$ a $T = 548 \text{ K}$ e pressão de 15 MPa.

Como modelo teórico, utilizou-se para a determinação de Δu_0 , a formulação de van Laar [35] e considerando-se o modelo de misturas aleatórias e de partículas de mesmo tamanho. Os resultados [44] foram obtidos da equação empírica de Wormald & Lloyd, e de um tratamento mais geral envolvendo a dependência com a composição e a temperatura.

Tabela 6.2- Estimativa de ΔU^0 para o sistema benzeno-tetracloroeto de carbono a 290 K

fração molar do benzeno (x_1)	ΔH (em calorias por mol da solução)	ΔU^0 (em calorias por mol)
0,1794	15,15	103
0,3298	21,52	97
0,4376	26,31	107
0,5675	27,45	112
0,6634	25,23	113
0,7470	23,52	124
0,8226	17,07	117
0,8876	12,39	121
0,9469	5,91	118

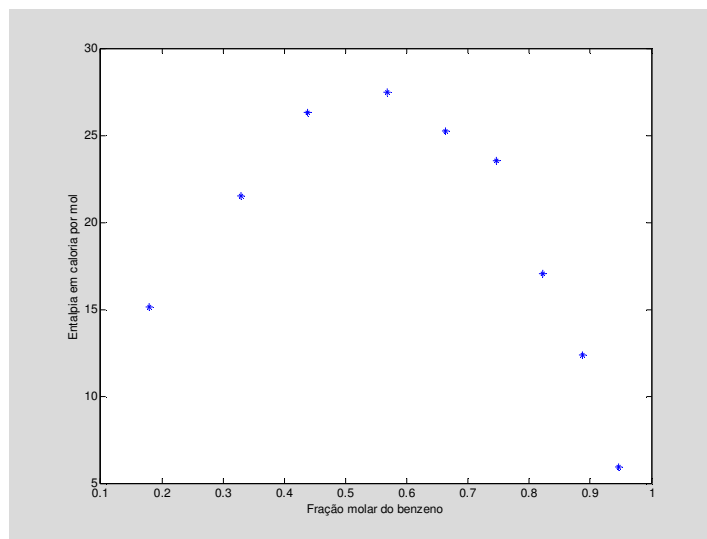


Figura 6.5- Entalpia em excesso para o sistema benzeno-tetracloroeto de carbono a 290 K.

6.4.1 Avaliação da mudança de potencial intermolecular

Como mencionado anteriormente, a teoria de van Laar para misturas líquidas, moleculares, considera moléculas de mesmo tamanho e forma e distribuição totalmente aleatória no meio. Nestas condições e não considerando alterações no volume durante o processo de mistura tem-se, conforme já foi mostrado, a partir da função de partição grande canônica, equação 6.1.2,

$$F = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} f_1^{N_1} f_2^{N_2} e^{-U/kT}$$

sendo f_i a função de partição para uma molécula de gás ideal e tem-se para a mudança de estado no sistema líquido:

$$\Delta H = x_1 x_2 N_0 \Delta u^0 = x_1 (1 - x_1) \Delta U^0$$

e sendo Δu_0 a energia potencial molecular de troca.

Para propriedades em excesso, tem-se, para o calor de mistura,

$$\Delta H_{ex} = H_m^{ex} - \Delta U$$

Sendo, H_m^{ex} e ΔU , o calor mistura experimental e ideal, respectivamente. O último sendo igual a zero, conforme van Laar.

Assim, as medidas de Wormald e Lloyd são utilizadas para a comparação com o modelo proposto por van Laar.

6.4.2 Resultados experimentais

Wormald e Lloyd determinaram o excesso de entalpia em uma mistura binária de etanol e água utilizando um calorímetro de fluxo diferencial no intervalo de temperatura de 398 K a 548 K e pressão de 15 MPa. Uma característica interessante ao se estudar um sistema deste tipo é a possibilidade de considerar um comportamento completamente aleatório das moléculas envolvidas, de tal forma que as suas dimensões, tipos de estruturas e interações, pouco influenciem a distribuição final e não tenham orientações preferenciais.

O modelo de van Laar preenche bem uma destas condições, o comportamento totalmente aleatório, embora a simetria molecular (como o tamanho das moléculas entre outros aspectos) não seja rigorosamente a mesma, sendo, porém compensada pelo nível de temperatura de trabalho.

Os resultados experimentais para o excesso de entalpia em função da temperatura e da fração molar foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados, para a seguinte representação parabólica:

$$H_m^E(x) = 4x(1-x)\{a_0 + a_1(1-2x) + a_2(1-2x)^2\}$$

Os coeficientes foram, também, determinados de forma empírica e eram dependentes apenas das temperaturas de trabalho.

Considerando-se o valor máximo de ΔU^0 , para $x = 0,5$ e temperatura de 538 K, por exemplo, a partir dos dados experimentais de Wormald e Lloyd, e comparando com a equação teórica

de van Laar, obtém-se uma boa concordância entre o experimento e a teoria para este sistema, figura 6.6.

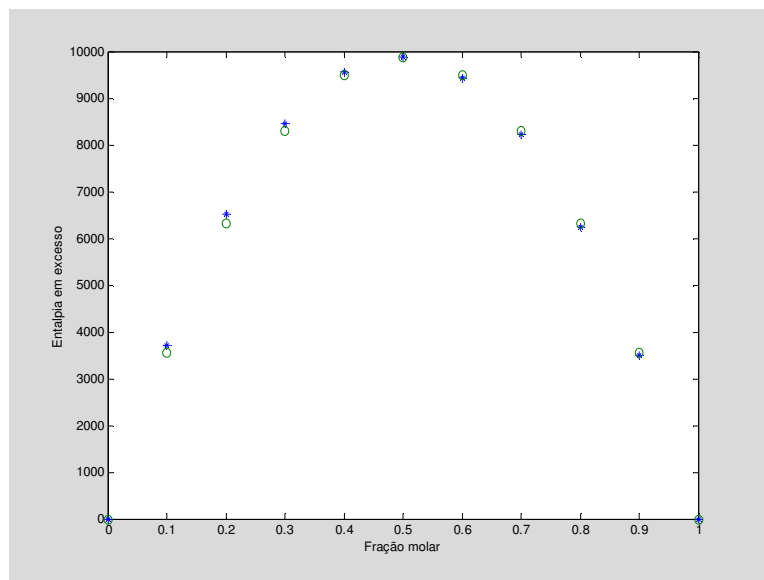


Figura 6.6 – Excesso de entalpia em função composição.

Os gráficos, para o excesso de entalpia no intervalo de temperatura de 398 K a 548 K e pressão de 15 MPa mostram que o comportamento experimental para o sistema etanol-água em temperaturas e pressão elevadas é bem concordante com a teoria de van Laar, figura 6.7.

A seguir é mostrado o cálculo realizado, considerando a equação empírica de Wormald & Lloyd.

- Cálculo de ΔU^0 para o máximo do excesso de entalpia

$$\Delta U^0 = 4 a_0, \text{ sendo } a_0 = H^c (\text{ J. mol}^{-1}) = -9889,7$$

$$\Delta U^0 = -39.558,8$$

- Cálculo de ΔU^0 para a mesma temperatura, porém em frações molares diferentes

$$\Delta U^0 = 4\{a_0 + a_1(1-2x) + a_2(1-2x)^2\}$$

$$\Delta U^0 = -3955,8 + 4\{a_0 + a_1(1-2x) + a_2(1-2x)^2\}$$

Considerando a fração molar no intervalo de 0,1 a 0,9, tem-se, conforme a tabela 6.3,

Tabela 6.3 – Variação da energia potencial total com a fração molar

Condição experimental	Fração molar (x)	$-\Delta U^0$ ($J. mol^{-1}$)	H_m^e ($J. mol^{-1}$)	$H_{van Laar}$ ($J. mol^{-1}$)
T = 538 K, p = 15 Mpa a ₀ = - 9889,7 a ₁ = 351,1 a ₂ = 215,9	0,1	37.882,5	3409,,4	3560,3
	0,2	38.405,4	6144,8	6329,4
	0,3	38.859,0	8160,4	8307,3
	0,4	39.243,5	9418,4	9494,1
	0,5	39.558,8	9889,7	referência
	0,6	39.805,1	9553,2	9494,1
	0,7	39.982,4	8396,3	8307,3
	0,8	40.090,6	6414,4	6329,4
	0,9	40.129,6	3611,6	3560,2

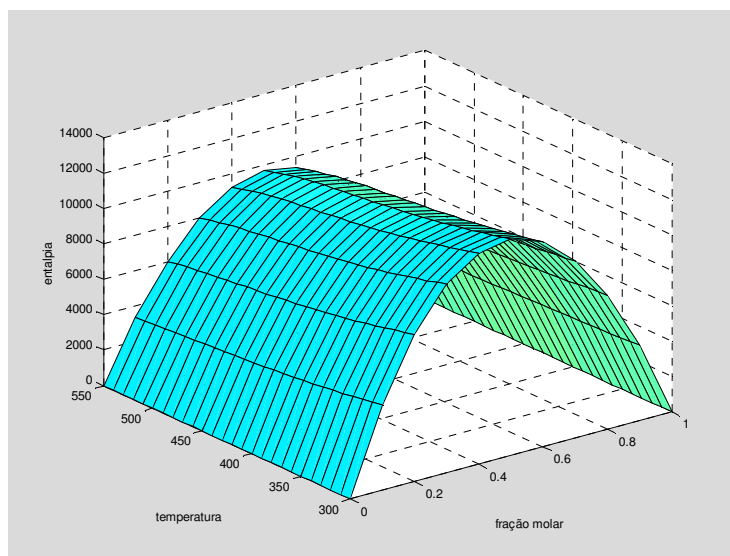


Figura 6.7 – Distribuição da entalpia em excesso, em função da temperatura e da composição

Para mudança de energia potencial total em $J.mol^{-1}$ em função da fração molar e da temperatura o perfil conforme a figura 6.8.

Verificou-se, neste estudo, onde se espera um comportamento mais organizado do sistema etanol-água, em que interações entre duas moléculas polares são predominantes, ocorreu o contrário, ou seja um comportamento completamente aleatório como consequência de se trabalhar em temperaturas elevadas. Sendo assim, a teoria de van Laar aplica-se a este tipo de sistema e nestas condições mesmo embora sejam as moléculas de características estruturais diferentes.

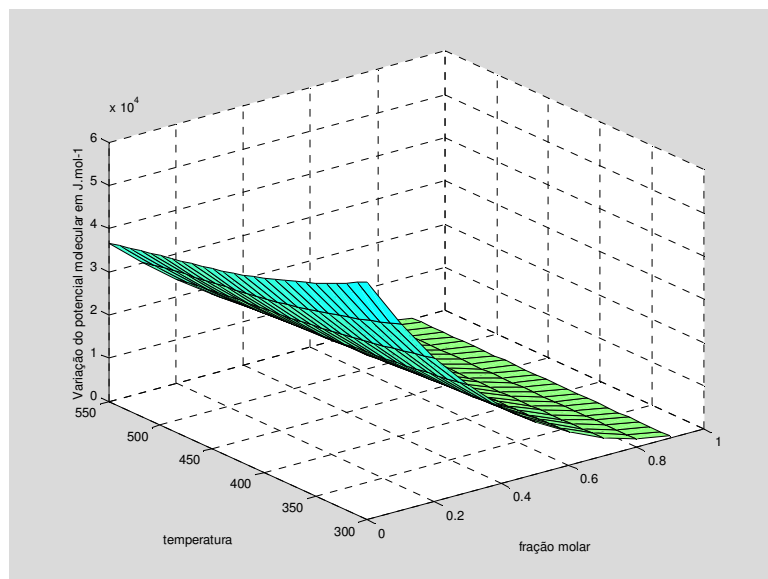


Figura 6.8- Distribuição da mudança de energia potencial em função da temperatura e da composição.

Uma vez que o modelo é válido pode-se obter um parâmetro de interação importante o potencial molecular de troca Δu_0 , que por exemplo para o máximo de excesso de entalpia sugere o valor de aproximadamente $6,5 \times 10^{-19} J$.

Para misturas de alguns n-alcenos, conforme pesquisado por Ghogomu e colaboradores [45], consideradas como ideais, Δu_0 é da ordem de $10^{-22} J$.

6.5 Breve análise de alguns sistemas líquidos

Alguns trabalhos podem ser citados nos quais são realizadas medidas experimentais de propriedades termodinâmicas associadas ao comportamento estrutural de sistemas líquidos envolvendo átomos e moléculas de diferentes naturezas.

Ghogomu e colaboradores [45] mostram, através de medidas calorimétricas, que misturas de n-alcenos podem apresentar um comportamento ideal, tendo em vista que a entalpia e entropia de mistura são muito pequenas ($\leq 15 J mol^{-1}$) e em alguns casos negligenciáveis, para efeito prático.

Kuroki e colaboradores [46] mediram a capacidade térmica a volume constante, c_v , no intervalo de temperatura de 20 a 100 °C, para os sistemas, água, metanol e metanol-água. Pode-se obter o calor de mistura a partir da dependência de c_v em função da variação da energia interna com a temperatura, dada por,

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

A partir de propriedades termodinâmicas em excesso [47-49], uma razoável quantidade de dados experimentais podem ser obtidos para misturas binárias de água-álcool.

Petek e Dolecek [50] determinaram o volume em excesso para duas misturas orgânicas ciclohexano-tetracloro de carbono e tolueno-benzeno e, para o primeiro sistema, obtiveram curvas similares às aquelas obtidas por van Laar. O propósito deste trabalho foi calcular o excesso de entalpia, a partir do volume em excesso medido, utilizando para isto a teoria estatística de Flory para misturas líquidas [51].

De acordo com Rowlinson [37] muitos sistemas líquidos são estudados de forma a comprovar teorias baseadas na mecânica estatística considerando, na maioria dos casos, moléculas como esferas rígidas, o que se aproxima bastante em sistemas mono e diatômicos. A natureza do sistema líquido, tipo de interação, estrutura molecular das partículas envolvidas está intimamente ligada ao segundo, e dependendo do caso, ao terceiro coeficientes de virial. Sendo assim, um bom exemplo na pesquisa de proteínas, é o comportamento da lisozima em meio aquoso, sendo objeto de estudo a seguir.

7 O SISTEMA LISOZIMA-ÁGUA: DETERMINAÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL

Apresenta-se neste capítulo uma abordagem do trabalho de Moon e colaboradores [52] sobre a determinação do segundo coeficiente de virial a partir de medidas experimentais da pressão osmótica em soluções salinas da proteína lisozima. Este sistema líquido foi escolhido tendo em vista a importância em se estudar o comportamento estrutural desta proteína, por meio de uma razoável quantidade de dados termodinâmicos disponíveis na literatura.

7.1 Os efeitos de “salinização” e de “desalinização”

A introdução de certos sais em soluções aquosas de proteínas causam a precipitação destas por efeito de “dessalinização” o que facilita a recuperação e purificação das mesmas. Este processo de precipitação é uma técnica muito utilizada na indústria biotecnológica [53]. Segundo o comportamento químico destes sais (por exemplo, sulfatos, oxalatos, acetatos, cloretos, etc.) e suas influências nas soluções de proteínas, podem ser classificados como, tabela 7.1:

Tabela 7.1 – Classificação de sais quanto a efeito de exclusão

Classe	Características	
Cosmotropos	Íons pequenos e com elevada densidade de carga	Aumentam a tensão superficial da água promovendo a agregação das moléculas de água
Caotropos	Íons grandes e com baixa densidade de carga	Reduzem a tensão superficial da água promovendo a dispersão das moléculas de água

A propriedade de alguns íons provocarem os efeitos de salinização e de desalinização foi reconhecido pela primeira vez por Hofmeister [54] o qual propôs a existência de séries liotrópicas qualitativas.

7.2 A interação proteína-proteína

O mecanismo de interação proteína-proteína no processo de cristalização de proteínas proposto por George e Wilson [55], que sugerem a existência de uma “janela” de cristalização para o segundo coeficiente de virial osmótico do par proteína-proteína, B_{22} , como medida direta do potencial de interação do par.

Diversas técnicas, como osmometria, sedimentação e espalhamento laser de pequeno ângulo podem ser utilizadas para a determinação de B_{22} que está relacionado ao potencial de força média.

O potencial de força média, de acordo com Mc Millan & Mayer [56], é definido tal que, a sua derivada negativa em relação à distância entre os centros de massa de duas moléculas do soluto, em diluição infinita, resulta na força entre as duas moléculas, ponderada sobre todas as possíveis configurações das moléculas do solvente.

Para um proteína globular, considerando-se potenciais de interação simetricamente esféricos tem-se [56]:

$$\phi_{22}(r) = \phi_{hs}(r) + \phi_{elec}(r) + \phi_{disp}(r) + \phi_{osm}(r) \quad (7.2.1)$$

Sendo

r = distância entre os centros de massa;

$\phi_{hs}(r)$ = potencial de esfera rígida da proteína (volume – excluído);

$\phi_{elec}(r)$ = potencial de repulsão elétrica de camada dupla;

$\phi_{disp}(r)$ = potencial de dispersão de Hamaker;

$\phi_{osm}(r)$ = potencial de interação atrativo devido ao efeito de volume excluído dos sais iônicos.

Os termos, $\phi_{hs}(r)$, $\phi_{elec}(r)$, $\phi_{disp}(r)$ são definidos pela teoria de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) [57], onde o sistema de modelagem considera as proteínas como sendo esferas rígidas com uma distribuição superficial da carga uniforme imersas em um meio dielétrico contínuo contendo sais iônicos como cargas pontuais.

O modelo DLVO pode prever, com boa exatidão, as pressões osmóticas de algumas proteínas em soluções contendo pequenas concentrações de sais univalentes.

Quando as concentrações salinas são elevadas, o volume excluído dos íons é significativo e o termo $\phi_{osm}(r)$ deve ser incluído no modelo.

O fundamental deste trabalho é investigar um bom agente de cristalização da proteína o que produza um B_{22} moderadamente negativo em uma concentração salina bem abaixo do ponto de saturação. A intenção é corroborar a observação de George e Wilson que considera a relação entre a efetividade de precipitação e o segundo coeficiente de virial osmótico, B_{22} .

7.3 Princípio experimental

A pressão osmótica para restabelecer o equilíbrio em cada concentração da proteína é definida pela teoria de McMillan & Mayer [56], derivada a partir da teoria dos gases imperfeitos para soluções líquidas diluídas.

$$\frac{\pi}{kT} = \rho_2 + B'_{22}\rho_2^2 + B'_{222}\rho_2^3 + \dots \quad (7.3.1)$$

sendo ρ_2 a densidade das moléculas de proteína e B'_{22} o terceiro coeficiente de virial, que pode ser negligenciado, quando ρ_2 é pequeno.

A relação do 2º coeficiente de virial com o potencial de força média ϕ_{22} é dado por:

$$B'_{22} = -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} [e^{-\phi_{22}/kT} - 1] 4\pi r^2 dr \quad (7.3.2)$$

Sendo r a distância centro a centro entre duas moléculas de proteínas. Convertendo a equação 7.3.1 em expansão c_2 , concentração em massa da proteína, através da relação $\rho_2 = \frac{c_2 N_0}{M_2}$, tem-se:

Sendo N_0 a constante de Avogadro e M_2 a massa molecular da proteína.

$$\frac{\pi}{kT} = \frac{c_2 N_0}{M_2} + B'_{22} \frac{c_2^2 N_0^2}{M_2^2} \quad (7.3.3)$$

Rearranjando, tem-se:

$$\frac{\pi}{N_0 kT} = \left(\frac{1}{M_2} + B'_{22} \frac{c_2 N_0}{M_2^2} \right) c_2 \quad (7.3.4)$$

Finalmente, tem-se:

$$\frac{\pi}{c_2 RT} = \frac{1}{M_2} + B_{22} c_2 \quad (7.3.5)$$

e sendo $B_{22} = \frac{B'_{22}}{M_2^2} N_0$.

Em que B_{22} é o segundo coeficiente de virial osmótico, N_0 é a constante de Avogadro e M_2 é a massa molecular da proteína.

Quando a pressão osmótica é medida para baixos valores de concentração, o segundo coeficiente de virial B_{22} e o peso molécula M_2 podem ser determinados pela equação 7.3.5.

Quando B_{22} é positivo o efeito líquido da interação entre proteínas (moléculas) é repulsivo e quando B_{22} é negativo o efeito líquido da interação entre moléculas de proteínas é atrativo.

7.3.1 *Análise experimental*

As condições experimentais neste trabalho foram:

- Temperatura constante de 25 °C;
- Sistema estudado: solução aquosa de lisozima e sais de sulfato, oxalato e fosfato de amônia em forças iônicas de 1 ou 3 M;
- Concentração de lisozina: 4 a 20 g/l;
- pHs fixados em 4,7 e 8.

Em todos os experimentos, a força iônica foi ajustada seguindo a equação:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

sendo,

m_i = a molaridade do íon i ;

z_i = a carga de íon i .

O equipamento utilizado por Moon e colaboradores [52] para as medidas de pressão osmótica consistem em um osmômetro coloidal de Wescor, modelo 4420, Logan, UT, conforme mostrado na figura 7.1.

7.3.2 Resultados

Após experimentos considerando as condições de pH e força iônica para os três sais escolhidos é possível através da relação $\frac{\pi}{c_2 RT}$ em função de c_2 , concentração da proteína, obter a massa molecular e o segundo coeficiente de virial osmótico.

Observou-se, neste trabalho que através dos dados obtidos, o B_{22} para a lisozima torna-se mais negativo quando o pH aumenta. Todos os coeficientes B_{22} são negativos nas condições experimentais utilizadas, e crescentes em módulo com o aumento de força iônica, o que significa que as interações moleculares de lisozima são de caráter atrativo.

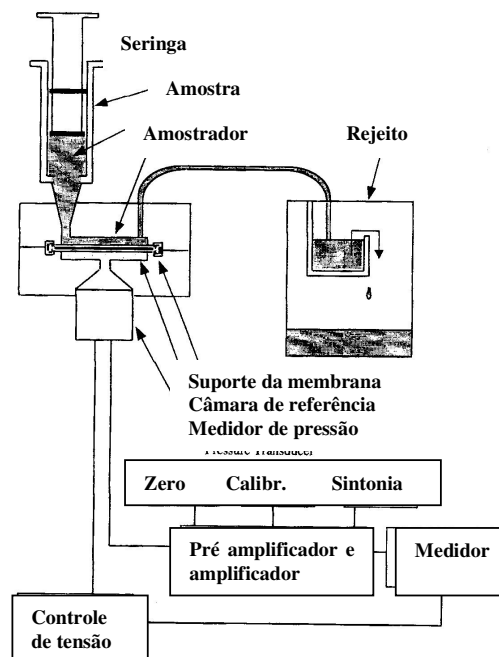


Figura 7.1-Esquema do osmômetro Wescor extraído do trabalho de Moon [52]

A figura 7.2 identifica a variação da função osmótica $\frac{\pi}{c_2 RT} \times 10^5 (mol / g)$, em função da concentração c_2 , para obtenção de B_{22} .

O gráfico foi obtido pelo ajuste das medidas referentes à solução de lisozima e de sulfato de amônio em pH 8,0, temperatura de 25°C e força iônica 1,0M.

Pela análise de regressão linear utilizando um software MATLAB obteve-se boa concordância com os dados de Moon ($B_{22} = -3,07 \times 10^{-4} ml - mol / g^2$ e $M_2 = 17.000 g/mol$) para $B_{22} = -3,10 \times 10^{-4} ml - mol / g^2$ e um peso molecular de $M_2 = 16.902 g/mol$, e cuja relação linear foi $y = -0,0310c_2 + 5,9164$, e um coeficiente de correlação de -0,9839, a qual comparada à equação 7.3.5, fornece esses parâmetros.

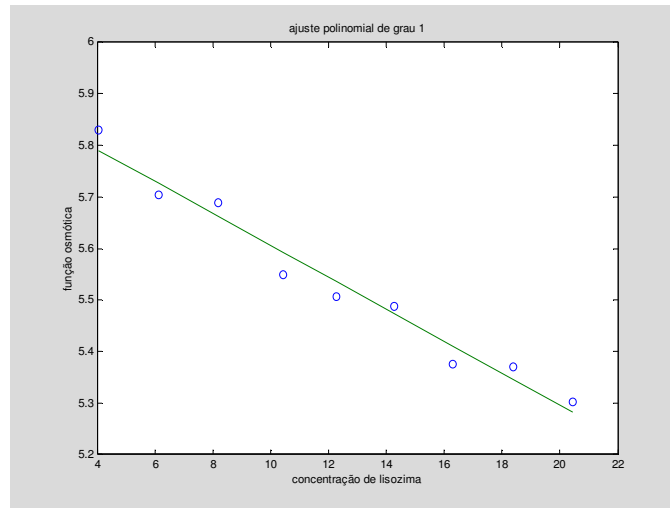


Figura 7.2 – Função osmótica para o sistema lisozima – sulfato de amônio.

8 FORÇAS INTERMOLECULARES – A ENERGIA POTENCIAL

Em vista da correlação existente entre o segundo coeficiente de virial e o potencial de interação intermolecular é importante que se conheça como este último afeta as propriedades termodinâmicas seja de uma substância pura seja de uma mistura [58,59]. Estas propriedades dependem das forças intermoleculares que atuam entre as moléculas. No caso de uma mistura, entretanto, a situação é mais complicada devido ao fato de se tratar de interações entre moléculas de mesma natureza e entre moléculas de naturezas diferentes. Por este motivo é necessário compreender a natureza das forças intermoleculares.

A constante procura por modelos teóricos que se aproximam da realidade experimental para compreender como essas forças atuam, do ponto de vista quantitativo, ainda tem sido conduzida considerando-se modelos simples e, muitas vezes, ideais. Essas relações quantitativas são fundamentais para se estabelecer um elo entre forças intermoleculares e propriedades macroscópicas, ou seja, o propósito da mecânica estatística.

Dentre as forças moleculares conhecidas destacam-se:

- Forças eletrostáticas entre partículas carregadas, íons, e entre dipolos permanentes, quadrupolos e multipolos;
- Forças de indução entre dipolo permanente, ou quadrupolo, e um dipolo induzido;
- Forças de atração, forças de dispersão, e de repulsão entre moléculas apolares;
- Forças específicas, químicas, que promovem a associação e formação de complexos, ligações de hidrogênio, por exemplo.

8.1 A função energia potencial

Além da energia cinética, as moléculas têm energia potencial resultante de suas posições relativas.

Admitindo, por simplicidade, duas moléculas com simetrias esféricas e separadas por uma distância r , a energia potencial $\phi(r)$ compartilhada pelas duas moléculas pode ser correlacionada com a força atuando entre elas por:

$$\mathbf{F} = -\frac{d\phi(r)}{dr} \quad (8.1.1)$$

ou, de forma geral, por,

$$\mathbf{F}(r, \theta, \dots) = -\nabla\phi(r, \theta, \dots) \quad (8.1.2)$$

A função energia potencial $-\phi(r)$ é o trabalho necessário a ser realizado para separar duas moléculas de uma distância intermolecular r para uma distância infinita.

8.2 O potencial de Lennard-Jones

Quando as moléculas estão muito próximas elas tendem a se repelir devido às suas nuvens eletrônicas as quais podem se superpor. A energia potencial neste caso é repulsiva.

Quando as moléculas estão muito afastadas entre si as forças de interação presentes podem ser atrativas ou repulsivas dependendo da natureza das moléculas.

O potencial total entre moléculas tem uma parte repulsiva de curto alcance e uma parte atrativa ou repulsiva, de longo alcance, sendo que o limite entre estes dois comportamentos depende do sistema termodinâmico em estudo.

O potencial de Lennard-Jones [60] é um caso típico desta condição e representa bem sistemas contendo átomos neutros e é definido como:

$$\phi(r) = \frac{c_{12}}{r^{12}} - \frac{c_6}{r^6} \quad (8.2.1)$$

Sendo r a distância intermolecular e c_i constantes.

Dependendo do sistema termodinâmico em estudo, simplificações podem ser feitas considerando átomos ou moléculas como esferas rígidas com diâmetros definidos.

8.3 O coeficiente do virial

Para que se correlacione o potencial intermolecular ou entre partículas, seja em um sistema de um componente, seja em sistema de mais de um componente, de um modo geral, é indispensável definirmos uma extensão da equação dos gases, através da expansão em termos dependentes dos potenciais de interação e da composição do meio. A representação analítica, uma vez definida, é correlacionada por coeficientes de força ou coeficientes de virial.

A situação para gases é de certa forma bem diferente daquelas para líquidos. Partículas ou moléculas em meio gasoso experimentam geometrias diferentes em vista das distâncias intermoleculares. A função de partição canônica para este caso é definida como [61],

$$f(N, V, T) = \left[\frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \right] (f_{int})^N Z^* \quad (8.3.1)$$

sendo que, além das grandezas já identificadas, f_{int} é a função de partição interna de uma molécula (inclui vibrações internas, movimentos eletrônicos, rotacionais etc.) e Z^* é a integral configuracional [62], dada por,

$$Z^* = \int \dots \int e^{-\left[\frac{\phi(r^N)}{kT} \right]} dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (8.3.2)$$

Conseqüentemente, se a densidade do meio tende a zero, o volume tende a infinito e portanto, $\phi = 0$ e Z^* tende a V^N . Tem-se então um comportamento para um gás ideal em que a pressão é dada por,

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Z^*}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{NkT}{V} \quad (8.3.3)$$

Porém, quando a densidade aumenta, as interações moleculares tornam-se relevantes, ou seja, $\phi \neq 0$ e Z^* não é mais simplesmente igual a V^N . Observa-se, então, o desvio da idealidade e outras equações de estado podem ser utilizadas para explicar este comportamento, sendo a equação de virial a mais comum,

$$\frac{P}{kT} = \rho + B(T)\rho^2 + C(T)\rho^3 + \dots \quad (8.3.4)$$

sendo $\rho = N/V$.

O segundo coeficiente de virial $B(T)$, depende somente das interações binárias i-j, o terceiro, $C(T)$, das interações ternárias i-j-k, e assim por diante. Estas interações podem ocorrer entre átomos de moléculas diferentes por exemplo. A equação 8.3.4 pode ser derivada a partir da grande função de partição canônica,

$$F(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} f(N, V, T) \lambda^N \quad (8.3.5)$$

Nota-se nesta representação as propriedades, potencial químico μ , e atividade absoluta λ , para a descrição mais completa do sistema termodinâmico condensado. Se considerarmos uma situação de simetria esférica para o potencial de interação molecular, após algumas manipulações matemáticas [61], tem-se para o segundo coeficiente de virial,

$$B(T) = -2\pi N_A \int_0^{\infty} \left[e^{-\frac{\phi(r)}{kT}} - 1 \right] r^2 dr \quad (8.3.6)$$

Quando a densidade aumenta substancialmente, a utilização da equação de virial não representa com boa exatidão o sistema em estudo, implicando em uma matemática complexa para a solução dos termos de ordem mais alta. A expansão em função da densidade muitas vezes pode divergir. Como é o caso de sistemas líquidos, moléculas muito próximas em constante interação, é necessário introduzir algum modelo de distribuição localizada que caracterize a elevada densidade molecular. Uma aproximação comumente utilizada é a introdução de uma função de distribuição radial. Esta função proporciona uma medida direta da estrutura local no ambiente ao redor das moléculas interagentes. As propriedades termodinâmicas podem, portanto, ser derivadas em termos desta função de distribuição radial, $g(r)$, que para a média de um ensemble de qualquer par de funções pode ser definida como [61],

$$\langle B \rangle = \frac{N^2}{2V} \iint B(r_i, r_j) g(r_{ij}) dr_i dr_j \quad (8.3.7)$$

Em especial, para o segundo coeficiente de virial tem-se,

$$B(T) = -\frac{1}{6kT} \int_0^\infty r \left(\frac{d\phi(r)}{dr} \right) g_0 4\pi r^2 dr \quad (8.3.8)$$

Se considerarmos $g_0 = e^{-\phi(r)/kT}$ retornamos à equação 8.3.6.

Esta breve revisão teve por objetivo dar um pouco de enfoque à natureza do segundo coeficiente de virial. Vários modelos têm sido propostos para a função de distribuição $g(r)$, dependendo do sistema em estudo. São eles:

- Modelo de Kirkwood- para potencial de força média;
- Modelo de Born-Green-Yvon (BGY);
- Modelo de Ornstein-Zernike;
- Modelo de Percus-Yevick;
- Modelo de equações de cadeias de hiper-redes.

Esses modelos são utilizados para formular equações integrais que descrevem um conjunto completo de propriedades termodinâmicas.

8.3.1 O coeficiente de virial para misturas

Para se estudar misturas constituídas por diferentes componentes, diferentes moléculas por exemplo, é importante definir o segundo coeficiente de virial. Em uma mistura binária, objetivo do presente trabalho, existem três tipos de interação entre duas moléculas i e j a saber, $i-i$, $i-j$ e $j-j$. Para cada uma destas interações existe um segundo coeficiente de virial correspondente que depende do potencial intermolecular entre as moléculas em questão.

Os três coeficientes dependem apenas da temperatura, são independentes da densidade, ou da pressão, e da composição. É possível demonstrar que para este sistema binário o coeficiente da mistura é uma função quadrática das frações molares dos dois componentes, f_i e f_j , ou seja [63],

$$B_{mis} = f_i^2 B_{ii} + 2f_i f_j B_{ij} + f_j^2 B_{jj} \quad (8.3.1.1)$$

Generalizando para um sistema de m componentes, tem-se,

$$B_{mis} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m f_i f_j B_{ij} \quad (8.3.1.2)$$

Para o terceiro coeficiente de virial, que não é o propósito deste trabalho, pode ser demonstrado que é uma função cúbica das frações molares. O terceiro coeficiente considera as interações entre três moléculas e para um sistema binário é definido como [63],

$$C_{mis} = f_i^3 C_{iii} + 3f_i^2 f_j C_{ijj} + 3f_i f_j^2 C_{ijj} + f_j^3 C_{jjj} \quad (8.3.1.3)$$

Generalizando para um sistema de m componentes, tem-se,

$$C_{mis} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m f_i f_j f_k C_{ijk} \quad (8.3.1.4)$$

9 PROBLEMAS INVERSOS EM SISTEMAS LÍQUIDOS

A proposta de se aplicar a análise linear em problemas inversos, em sistemas líquidos, deve-se ao fato que muitas pesquisas atualmente são dedicadas a interpretação de importantes propriedades termodinâmicas de líquidos puros, soluções, colóides e etc. Ampla literatura [64-70] é disponível atualmente e, geralmente, a questão central é como retirar informações microscópicas, por exemplo, sobre a estimativa de potenciais de interação iônicos, moleculares etc., a partir de propriedades de estado do meio em estudo.

Rajagopalan [70], por exemplo, descreve uma metodologia para prever a estabilidade de sistemas coloidais, tanto para dispersões diluídas como para concentradas, baseada em conceitos da termodinâmica estatística e a partir de informações sobre o segundo coeficiente de virial e da pressão osmótica. A teoria da estabilidade de colóides e as condições sob as quais materiais particulados são separados de fases líquidas através do processo de coagulação, desempenha um papel importante na tecnologia e química da água.

Prausnitz [63] analisa o comportamento de soluções salinas de lisozima a partir de medidas de pressão osmótica e do segundo coeficiente de virial, como exemplo de uma importante aplicação no processo de recuperação e purificação de proteínas em biotecnologia.

No que se refere a soluções, as propriedades de sistemas eletrolíticos dependem freqüentemente da natureza das espécies individuais, cátions e ânions, que constituem o meio, isto é, do comportamento dos coeficientes de atividade em concentrações elevadas quando as interações íon-solvente se manifestam acentuadamente. Estudar propriedades termodinâmicas iônicas individuais é complicado porque geralmente necessita-se, como ponto de partida, do conhecimento do potencial químico μ_s que é obtido apenas na forma associada, não sendo possível a separação nas contribuições iônicas [59],

$$\mu_s = v_+ \mu(M^{z+}) + v_- \mu(A^{z-})$$

sendo μ_i o potencial químico das espécies envolvidas, e v_j o número de cátions e ânions.

Entretanto, coeficientes de atividade individuais podem ser calculados, tradicionalmente, a partir da teoria do íon central de Debye-Hückel [33] para sistemas diluídos ou os de concentrações moderadas ou, através de um tratamento mais refinado, a partir da teoria de Mayer [56] envolvendo o cálculo de funções de distribuição para sistemas com mais de um componente, misturas por exemplo, baseado na mecânica estatística, e outras teorias derivadas destas, quase sempre envolvendo os diferentes tipos de potencial de interação e, conseqüentemente, funções de partição.

Apresenta-se no Anexo 3, uma relação listada por Conway [71] de áreas onde a informação sobre propriedades de íons solvatados são necessárias para a interpretação de certos fenômenos observados.

Neste contexto, propõe-se avaliar o potencial de interação molecular para um modelo de mistura líquida a partir de valores experimentais do segundo coeficiente de virial, aplicando-se a análise linear por inversão.

9.1 A função energia potencial a partir do segundo coeficiente do virial

Como muitas vezes em físico-química, o passo a seguir, após o estudo de propriedades de um sistema de baixa densidade, é a sua extensão para um sistema de densidade elevada, decidiu-se neste trabalho seguir a mesma metodologia adotada por Lemes e colaboradores [72] aplicando-se a análise linear em problemas inversos para se obter a função energia potencial esférico a partir do segundo coeficiente de virial, utilizando-se os métodos de regularização de Tikhonov e de decomposição em valores singulares-SVD.

Para a determinação da função potencial para um gás real, Lemes e colaboradores aplicaram os métodos de regularização e de decomposição a parte repulsiva do potencial interatômico a partir da equação integral de Keller e Zumino [73] para o potencial total. Esta compreende as partes repulsiva e atrativa, considerando uma separação da curva de energia potencial em duas regiões, à esquerda e à direita do potencial mínimo, ϵ , do poço de potencial.

Obteve-se, então, para o segundo coeficiente de virial a equação,

$$B(T) = \frac{2\pi N_A}{3k_B T} e^{\epsilon/k_B T} \int_0^{\infty} (r_E^3 - r_D^3) \times e^{-\phi(r)/k_B T} d\phi \quad (9.1.1)$$

sendo ϕ o potencial repulsivo, N_A a constante de Avogadro, k_B a constante de Boltzmann, r a distância interatômica sendo, r_E e r_D , respectivamente, as distâncias à esquerda e à direita da distância interatômica para o potencial mínimo e ϵ a profundidade do mínimo no poço de potencial.

A equação 9.1.1, comparada à equação de Fredholm de 1ª ordem,

$$g(x) = \int_a^b K(x, y) f(y) dy \quad (9.1.2)$$

fornece para os funcionais,

$$g(x) = \frac{3k_B T}{2\pi N_A} B(T) e^{-\epsilon/k_B T} \quad (9.1.3)$$

$$f(y) = r_E^3 - r_D^3 \quad (9.1.4)$$

$$K(x, y) = e^{-\phi/k_B T} \quad (9.1.5)$$

A etapa seguinte a esta foi aplicar a metodologia de discretização para se chegar à relação matricial $\mathbf{Kf}=\mathbf{g}$. A partir desta metodologia de análise pode-se propor a mesma linha de

raciocínio para sistemas condensados e outros funcionais termodinâmicos além de coeficientes do virial como dados de entrada.

9.2 A primeira análise para a inversão em sistemas líquidos

Uma forma de inversão, e que não utiliza a regularização ou o SVD, é exemplificada no trabalho de Rajagopalan [67], ao comparar os potenciais de interação conhecidos de Lennard - Jones , equação 8.2.1, exponencial de ordem 6 [63], equação 9.2.1 e o potencial para sistemas coloidais de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO), com os respectivos potenciais invertidos a partir de fatores estruturais em dispersões coloidais, onde a concordância dos dados foi muito boa para os potenciais relativos às interações a curta, média e longas distâncias entre partículas.

$$\phi(r) = \frac{c_{12}}{r^{12}} - \frac{c_6}{r^6} \quad (\text{potencial de Lennard-Jones}) \quad (8.2.1)$$

$$\phi(r) = \frac{\varepsilon}{1 - (6/\gamma)} \left\{ \frac{6}{\gamma} \exp\left[\gamma\left(1 - \frac{r}{r_{\min}}\right)\right] - \left(\frac{r}{r_{\min}}\right)^6 \right\} \quad (\text{potencial exponencial de ordem 6}) \quad (9.2.1)$$

Sendo em 9.2.1, $-\varepsilon$ a energia potencial mínima que ocorre para uma separação intermolecular de r_{\min} e γ mede o grau de acentuação da barreira repulsiva.

O procedimento adotado por Rajagopalan é bem trabalhoso e faz uso de simulações pelo método de Monte-Carlo e da teoria de “cadeias de hiper-redes de referência”[74] para o cálculo dos fatores estruturais.

No presente trabalho, no entanto, propõe-se obter por inversão o potencial de interação a partir de dados para o segundo coeficiente do virial, coletados na literatura utilizando-se para isso os métodos de regularização, conforme a metodologia adotada por Lemes e colaboradores [72].

Uma outra alternativa é explorar todo o espectro de interação entre partículas para o potencial $\phi(r, t)$ a partir da medida da pressão osmótica conforme a equação [75],

$$\frac{\pi}{kT} = \rho - \frac{\rho^2}{6kT} \int_0^{\infty} r \phi' e^{-\phi(r, t)/kT} 4\pi r^2 dr \quad (9.2.3)$$

sendo $\phi' = \frac{d\phi(r)}{dr}$, π a pressão osmótica, e rearranjando os termos, tem-se,

$$\frac{\pi}{kT} = \rho - \frac{4\pi\rho^2}{6kT} \int_0^{\infty} e^{-\phi(r, t)/kT} \frac{d\phi}{dr} r^3 dr \quad (9.2.4)$$

Analogamente ao problema do virial, separando o potencial ϕ em duas regiões, à direita e à esquerda do potencial mínimo, no poço, tem-se,

$$\phi = \phi_L + \phi_R - \varepsilon = \phi(r) - \varepsilon \quad (9.2.5)$$

Separando a integral 9.2.3 em duas correspondentes à distância r_m do potencial mínimo,

$$\frac{\pi}{kT} = \rho - \frac{4\Pi\rho^2}{6kT} e^{\varepsilon/kT} \left[\int_0^{r_m} e^{-\phi_L/kT} \frac{d\phi(r)}{dr} r^3 dr + \int_{r_m}^{\infty} e^{-\phi_R/kT} \frac{d\phi(r)}{dr} r^3 dr \right]$$

Mudando a variável em r para ϕ ,

$$\frac{\pi}{kT} = \rho - \frac{4\Pi\rho^2}{6kT} e^{\varepsilon/kT} \left[\int_{\infty}^0 e^{-\phi_L/kT} r_L^3 d\phi + \int_0^{\varepsilon} e^{-\phi_R/kT} r_R^3 d\phi \right]$$

Analisando a curva de potencial, para $\phi(r) > \varepsilon$, o ponto de retorno é zero, $r_R = 0$, ou seja, a segunda integral pode ter o limite superior ∞ de forma a simplificar a integral total,

$$\frac{\pi}{kT} = \rho - \frac{4\Pi\rho^2}{6kT} e^{\varepsilon/kT} \left[-\int_0^{\infty} e^{-\phi_L/kT} r_L^3 d\phi + \int_0^{\varepsilon} e^{-\phi_R/kT} r_R^3 d\phi \right]$$

ou, em função de $\phi(r)$, somente

$$\frac{\pi}{kT} = \rho - \frac{4\Pi\rho^2}{6kT} e^{\varepsilon/kT} \left[\int_0^{\infty} (r_R^3 - r_L^3) e^{-\phi(r)/kT} d\phi \right]$$

Rearrangando, tem-se,

$$\left(\frac{\pi}{kT} - \rho \right) \frac{6kT}{4\Pi\rho^2} e^{-\varepsilon/kT} = \int_0^{\infty} (r_L^3 - r_R^3) e^{-\phi(r)/kT} d\phi \quad (9.2.6)$$

A equação 9.2.6, é na realidade uma primeira aproximação de como se chegar a estruturação do problema para aplicação do processo de inversão. Associando novamente a equação integral de Fredholm,

$$g(x) = \int_a^b K(x, y) f(y) dy \quad (9.2.7)$$

Associando os termos,

$$g(x) = \left(\frac{\pi}{kT} - \rho \right) \frac{6kT}{4\Pi\rho^2} e^{-\varepsilon/kT} \quad (9.2.8)$$

$$f(y) = r_L^3 - r_R^3 \quad (9.2.9)$$

$$K(x, y) = e^{-\phi(r)/kT} \quad (9.2.10)$$

A partir das equações 9.2.7, 9.2.8, 9.2.9 e 9.2.10 e adotando-se o mesmo procedimento utilizado no trabalho de Lemes e colaboradores [72], porém levando em consideração algumas características peculiares de um sistema líquido, ficam estabelecidas as condições necessárias para se determinar o potencial de interação $\phi(r)$ por inversão, que pode ser determinado por outros modelos para o potencial de interação, dependendo do tipo de partículas ou espécies químicas envolvidas, íons, moléculas, suspensões coloidais, etc.

Um terceiro procedimento é a determinação indireta do potencial de interação a partir do coeficiente de atividade do soluto γ em uma solução via coeficiente de virial aplicando-se o mesmo tratamento da seção anterior, partindo-se da relação [75],

$$\ln \gamma = \sum_{k \geq 1} \left(\frac{k+1}{k} \right) B_{k+1}(T) \rho^k$$

Esse procedimento mostra-se bem viável tendo em vista que se encontram disponíveis na literatura valores de γ , referentes a inúmeros sistemas experimentais, incluindo aqueles referentes a soluções de moléculas polares e de íons [76].

10 MEDIDA DA PRESSÃO OSMÓTICA EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE POLI-ETILENOGLICOL E POLI-N-ISOPROPILACRILAMIDA

Como visto, anteriormente, no capítulo 7, sobre o comportamento do segundo coeficiente de virial para solução aquosa de lizosima, observa-se, segundo Ten Wolde e Frenkel [77], que propriedades de equilíbrio e em especial, diagramas de fase de proteínas estão diretamente relacionadas à este coeficiente e ao potencial efetivo entre as moléculas de proteínas. Estes potenciais podem ser determinados de uma forma mais elegante combinando técnicas experimentais como o Espalhamento de Raios X de Pequenos Ângulos com tratamentos numéricos baseados em teorias de estado líquido [78].

Na presente pesquisa optou-se por estudar um sistema mais simples de soluções aquosas poliméricas baseando-se no trabalho de Nagahama e colaboradores [79]. Nesse trabalho realizou-se o estudo de equilíbrio líquido-líquido de soluções aquosas de poli-etilenoglicol (PEG) e poli-N-isopropilacrilamida (PNIPA), através de medidas da pressão osmótica em função da temperatura e concentração das espécies, e a avaliação dos efeitos entálpicos e entrópicos para a correlação com efeitos estruturais e com interações intermoleculares associadas ao comportamento do segundo e terceiro coeficientes de virial.

Os resultados empíricos desse trabalho são utilizados na presente pesquisa para se aplicar a análise linear em problemas inversos com o propósito de se explorar os efeitos resultantes das interações moleculares através do comportamento do segundo coeficiente de virial.

10.1 Estudo do equilíbrio líquido-líquido em soluções poliméricas aquosas

Com o propósito de estudar propriedades de equilíbrio líquido-líquido em soluções aquosas poliméricas, Nagahama e colaboradores dissertam sobre os trabalhos de vários pesquisadores sobre este tema e a aplicação de importantes modelos teóricos [80,81]. Por meio do estudo conclui-se que interações fortes por exemplo, pontes de hidrogênio, desempenham um papel importante no equilíbrio de fases de soluções poliméricas aquosas.

Muitos dos modelos estudados são baseados no modelo de rede (retículos) e expressos em termos de energia livre de Gibbs ou do potencial químico. Os parâmetros termodinâmicos obtidos a partir dos modelos teóricos, em geral são determinados através do ajuste físico do modelo com os dados de equilíbrio, os quais, freqüentemente, são frações molares ou frações volumétricas de fases em equilíbrio em uma determinada temperatura.

Os parâmetros são determinados de forma a satisfazer o critério no qual a diferença no potencial químico entre fases em equilíbrio seja zero. Os dados de pressão osmótica podem proporcionar diretamente o valor do potencial químico de mistura visto que a pressão osmótica, π , pode ser correlacionada no potencial químico de mistura $\Delta\mu$ por:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \Delta\mu_i \approx -\pi v_i \quad (10.1.1)$$

sendo i o componente da mistura, ΔG a energia livre de Gibbs de mistura, n o número de moles e v o volume molar. A entalpia e entropia de mistura podem ser também determinadas a

partir da pressão osmótica em função da temperatura e ao mesmo tempo são de grande utilidade para a análise de cada termo do modelo físico adotado.

Nesse estudo foram medidas as pressões osmóticas de soluções aquosas dos polímeros PEG e PNIPA em uma ampla faixa de concentrações em várias temperaturas e determinados os segundo e terceiro coeficientes de virial, entalpia e entropia de mistura. Além disso, o trabalho consistiu, também, em ajustar o parâmetro de interação previsto pelo modelo de Prange [82] utilizando-se os dados de pressão osmótica para o cálculo dos coeficientes de virial para as soluções aquosas destes polímeros.

10.2 Parte experimental

Dois tipos de polímeros PEG de massas moleculares diferentes foram utilizados, PEG105000 e PEG520000.

As pressões osmóticas foram medidas em um osmômetro modelo WESCAN M230 em uma faixa de concentração de 0,5 a 2,5 %(p/p) e em um intervalo de temperatura de 5 a 35 °C.

Os resultados para as funções osmóticas $\frac{\pi}{cRT} \times 10^2$ em função da concentração c (kg.m⁻³) e da temperatura T (K) são detalhados na referência [79].

A função osmótica é expressa como:

$$\frac{\pi}{cRT} = \frac{1}{M_n} + B_2c + B_3c^2 + \dots \quad (10.2.1)$$

em que M_n é a massa molecular média do polímero e a pressão osmótica podendo ser relacionada ao potencial químico de mistura, $\Delta\mu_i$, por:

$$\Delta\mu_i = -\pi v_i \quad (10.2.2)$$

e o potencial químico de mistura relacionado à energia livre de Gibbs por:

$$\Delta G = \sum_i \Delta\mu_i n_i \quad (10.2.3)$$

e finalmente a entalpia e entropia de mistura derivadas das equações de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta H_i = \frac{\partial(\Delta\mu_i/T)}{\partial(1/T)} \quad \text{e} \quad \Delta S_i = -\frac{(\Delta\mu_i)}{\partial T}$$

Para os três polímeros as pressões osmóticas aumentaram com o aumento da concentração. De acordo com Nagahama [79], a massa molecular média para PNIPA, conforme a equação 10.2.1, foi estimado em $M_n = 3,6 \times 10^5$, através da extrapolação $c=0$.

Utilizando um software MATLAB, baseado em análise matricial, obteve-se neste estudo uma massa molecular média de $M_n = 3,22 \times 10^5$, e um segundo coeficiente de virial de $B_2 = 1,0 \times 10^{-4}$, considerando-se a mesma aproximação. A análise dos resultados é mostrada a seguir. Observou-se uma concordância razoável entre os valores de Nagahama e da presente análise para a massa molecular média do PNIPA.

10.2.1 Avaliação da massa molecular para o PNIPA e do segundo coeficiente de virial a 279,1K para $\pi / cRT = f$ (função osmótica)

Obteve-se para a massa molecular média do PNIPA o valor aproximado de $3,22 \times 10^5$ g a partir da equação de expansão de virial, por extrapolação para $c=0$. Para o segundo coeficiente de virial, B_2 obteve-se o valor aproximado de $1,0 \times 10^{-4}$, a partir do mesmo tratamento. A figura 10.1 apresenta a variação da função osmótica com a concentração do PNIPA, utilizando-se o software MATLAB para ajuste polinomial de grau 2.

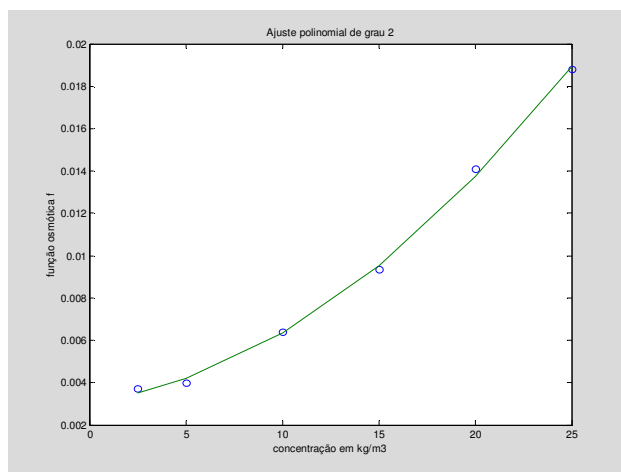


Figura 10.1 – Variação da função osmótica com a concentração de PNIPA

10.2.2 Avaliação da massa molecular para o PEG520000 e do segundo coeficiente de virial a 274,8K para $\pi / cRT = f$ (função osmótica)

Obteve-se para a massa molecular média do PEG 520000 o valor aproximado de $2,0 \times 10^5$ g a partir da equação de expansão de virial, e por extrapolação para $c=0$. Obteve-se para o segundo coeficiente de virial B_2 o valor aproximado de $2,7 \times 10^{-3}$, a partir do mesmo tratamento. A figura 10.2 apresenta a variação da função osmótica com a concentração do PEG.

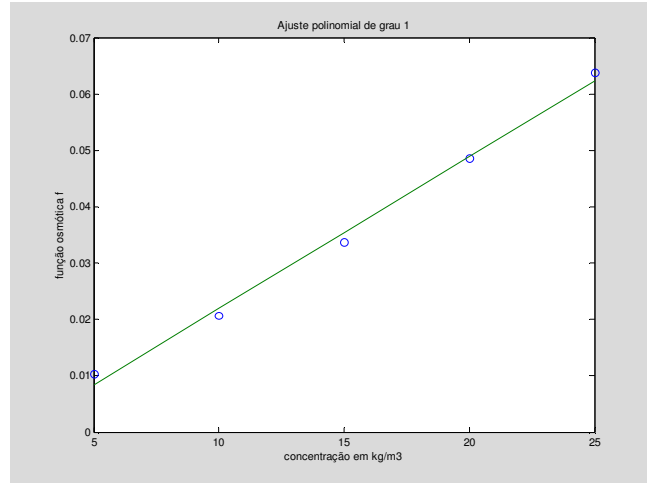


Figura 10.2 – Variação da função osmótica com a concentração de PEG

A partir dos dados obtidos por Nagahama e retirados diretamente do gráfico de variação do segundo coeficiente de virial em função da temperatura para o intervalo de 276 a 306 K, tabela 10.1, e considerando-se ajuste polinomial de graus 2 e 1, obteve-se $A_2 = A_2f(T)$ conforme figura 10.3,

Tabela 10.1 – Coeficiente de virial osmótico em função da temperatura

$A_2(\text{m}^3 \cdot \text{mol}/\text{kg}^2) \cdot 10^{-3}$	T(K)
2,13	276
1,95	284
1,81	290
1,68	296
1,56	302
1,47	306

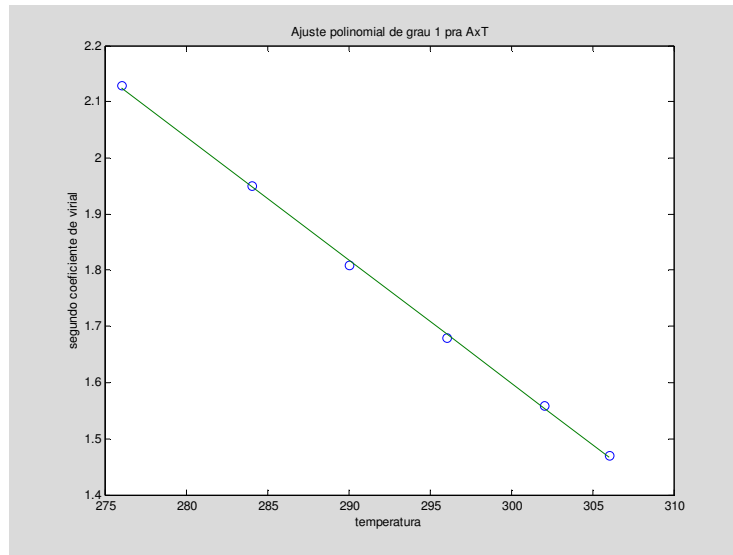


Figura 10.3 – Ajuste polinomial de grau 1 para o segundo coeficiente de virial em função da temperatura

11 APLICAÇÃO DA ANÁLISE LINEAR EM PROBLEMAS INVERSOS NA DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE INTERAÇÃO REPULSIVO PARA O SISTEMA PEG - H₂O

Considerando os dados experimentais obtidos na seção 10.2 e tabela 10.1, apresenta-se neste capítulo a aplicação do método de regularização de Tikhonov, para a inversão dos dados experimentais para o segundo coeficiente de virial, visto ser esse, também um problema mal colocado.

11.1 A estimativa da dimensão da molécula de PEG – o modelo de esfera rígida

Admitindo-se que a molécula de PEG seja uma esfera rígida, o modelo mais simples conhecido e muito utilizado por teóricos, tem-se para o potencial de interação apenas a parte repulsiva, propósito inicial deste trabalho com a seguinte forma,

$$\begin{aligned} U(r) &= \infty && \text{para } r < \sigma \\ U(r) &= 0 && \text{para } r > \sigma \end{aligned}$$

Conforme apresentado no capítulo 2, o potencial de interação entre as moléculas de PEG [58,83], a partir da equação para o 2º coeficiente de virial, representado pela função de Mayer em T e r é,

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^{\infty} [e^{-\beta u(r)} - 1] r^2 dr \quad (11.1.1)$$

e considerando apenas a parte repulsiva do potencial para o modelo de esfera rígida [58],

$$\begin{aligned} B_2(T) &= -2\pi \int_0^{\infty} [e^{-\beta u(r)} - 1] r^2 dr = 2\pi \int_0^{\sigma} [1 - e^{-\beta \infty}] r^2 dr + 2\pi \int_{\sigma}^{\infty} [1 - e^{-\beta 0}] r^2 dr \\ B_2(T) &= 2\pi \int_0^{\sigma} [1 - 0] r^2 dr + 2\pi \int_{\sigma}^{\infty} [1 - 1] r^2 dr \\ B_2(T) &= -\frac{1}{2} \int_0^{\sigma} (-) 4\pi r^2 dr = \frac{2\pi\sigma^3}{3} \end{aligned} \quad (11.1.2)$$

onde σ é o diâmetro da molécula. Nota-se na equação 11.1.2 que o coeficiente de virial é quatro vezes o volume da molécula esférica, neste caso o PEG, e é independente da temperatura. Utilizando 11.1.2, obtêm-se $\sigma \approx 400 \text{ angstroms}$. É importante observar que este ensaio é apenas uma estimativa e portanto voltando à tabela 13.1 e considerando o tratamento dado para o segundo coeficiente de virial osmótico, $B_2 = A_2 M^2 / N_A$, conforme seção 7.3, para

a massa molecular de $2,0 \times 10^5$ e a partir da equação 11.1.2, tem-se para a distância r entre as moléculas de PEG em angstroms em função de T ,

Tabela 11.1 – Distância entre as moléculas de PEG, em angstroms, em função da temperatura

$A_2(\text{m}^3 \cdot \text{mol}/\text{kg}^2) \times 10^{-3}$	$B_2(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \times 10^8$	$r(\text{angstrom})$	$T(\text{K})$
2,13	1,4106	203,40	276
1,95	1,2805	196,97	284
1,81	1,1905	192,25	290
1,68	1,1004	187,30	296
1,56	1,0200	182,59	302
1,47	0,9704	179,58	306

Se considerarmos, por exemplo, a energia potencial como RT (em Joule), tem-se em função de $1/r$ o resultado mostrado na figura 11.1.

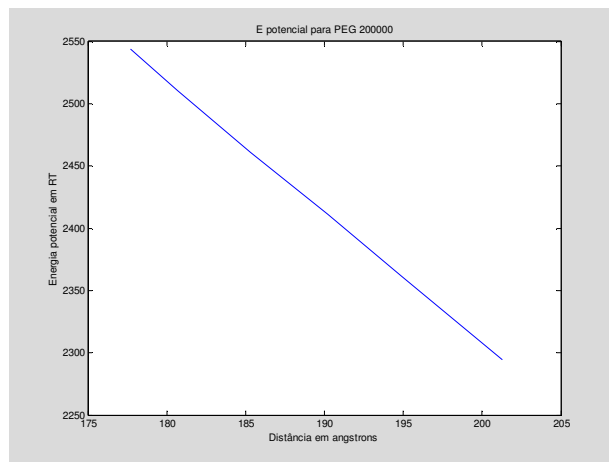


Figura 11.1 – Estimativa da energia potencial para um modelo de esfera rígida do PEG em água.

11.2 A análise linear por inversão – a determinação do potencial repulsivo

A partir da equação integral de Keller e Zumino [73], e considerando apenas a parte repulsiva do potencial tem-se,

$$B_2(T) = \frac{2\pi}{3kT} e^{-\epsilon/kT} \int_0^{\infty} r^3 e^{-\phi/kT} d\phi \quad (11.2.1)$$

$$B_2(T) = \frac{2\pi}{3kT} \int_0^\infty r^3 e^{-\frac{(\phi+\epsilon)}{kT}} dr \quad (11.2.2)$$

Definindo $U = \frac{\phi + \epsilon}{k}$, $x = 1/T$, $y = U$ e conseqüentemente, $d\phi = kdU$, substituindo em 11.2.2,

$$B_2(x) = \frac{2\pi}{3} x \int_0^\infty f(y) e^{-xy} dy \quad (11.2.3)$$

sendo $f(y) = r^3(U)$.

A equação 11.2.3 representada em uma forma discretizada,

$$B(x) \approx \frac{2\pi}{3} \sum_j f(y_j) x e^{-x y_j} \Delta y_j \quad (11.2.4)$$

Neste estágio a equação integral de Keller-Zumino para o potencial, na forma de 11.2.3, similar a equação integral de Fredholm de 1ª ordem, pode ser representada, após a discretização, equação 11.2.4, como,

$$\begin{cases} f(y_1) x_1 e^{-x_1 y_1} \Delta y_1 + f(y_2) x_1 e^{-x_1 y_2} \Delta y_2 + \dots + f(y_j) x_1 e^{-x_1 y_j} \Delta y_j = g(x_1) \\ \vdots \\ f(y_1) x_i e^{-x_i y_1} \Delta y_1 + f(y_2) x_i e^{-x_i y_2} \Delta y_2 + \dots + f(y_j) x_i e^{-x_i y_j} \Delta y_j = g(x_i) \end{cases}$$

A partir deste sistema geral de equações e para o presente caso, a varredura é feita de 1 até N , e para a primeira representação de $U=f(r)$, $N = 8$, e a varredura em x , de $1/306$ a $1/276$.

O kernel é portanto de acordo com o sistema ,

$$\mathbf{g} = \begin{bmatrix} g(x_1) \\ \vdots \\ g(x_6) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} K(x_1, y_1) & \dots & K(x_1, y_8) \\ \vdots & & \vdots \\ K(x_6, y_1) & \dots & K(x_6, y_8) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f(y_1) \\ \vdots \\ f(y_8) \end{bmatrix} = \mathbf{K} \cdot \mathbf{f}$$

Sendo portanto o kernel,

$$K(x_i, y_j) = x_i e^{-x_i y_j} \Delta y_j$$

11.3 A aplicação da regularização de Tikhonov

A solução do presente problema não considerando flutuações nos dados experimentais, e qualquer restrição que no momento seria alguma característica do sistema químico, o que deverá ser ainda explorada em trabalhos futuros, ou seja, o valor de $\hat{\mathbf{f}}$, equação 2.7.2, o que simplifica em muito ao considerarmos para a solução do problema [84],

$$\mathbf{f}(\lambda) = (\mathbf{K}^T \mathbf{K} + \lambda \mathbf{I})^{-1} \times (\mathbf{K}^T \mathbf{g} + \lambda \hat{\mathbf{f}}) \quad (11.3.1)$$

ou seja para $\hat{\mathbf{f}} = 0$, tem-se,

$$\mathbf{f}(\lambda) = (\mathbf{K}^T \mathbf{K} + \lambda \mathbf{I})^{-1} \times \mathbf{K}^T \mathbf{g} = r^3 \quad (11.3.2)$$

Para o presente experimentou-se o fator de regularização $\lambda = 0,1$, sem o levantamento da curva L . A partir da equação 11.3.2 e da aplicação do software MATLAB, obtém-se o potencial repulsivo em função de r para o sistema PEG-H₂O, conforme a figura 11.2. Note-se que utilizando a técnica de inversão, não é necessário fazer aproximações como, por exemplo, considerar a molécula de PEG como um modelo de esfera rígida.

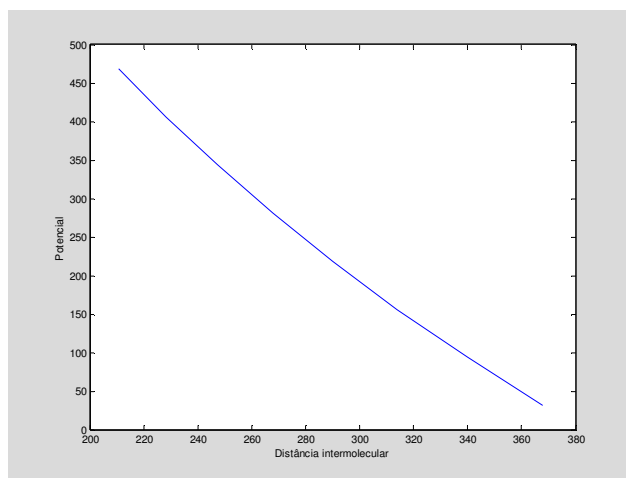


Figura 11.2 – Potencial de interação em função da distância intermolecular para PEG em água.

12 CONCLUSÕES GERAIS E PROJEÇÕES FUTURAS

Nesta pesquisa dois temas foram abordados com propósito de se utilizar o tratamento de dados experimentais e teóricos por meio da análise linear por inversão em problemas mal colocados tendo como base sistemas líquidos e a espectroscopia de aniquilação de pósitrons. Nas duas situações a preocupação foi dirigida para solução de problemas em Química tendo em vista serem muito poucos os casos explorados na literatura. Pode-se dizer que essa pesquisa é inédita nesse contexto.

A abordagem para o espectro de aniquilação de pósitrons mostrou que a aplicação dos algoritmos, redes de Hopfield e Decomposição em Valores Singulares – SVD, mostraram as suas potencialidades com um primeiro enfoque considerando apenas o ruído nos dados experimentais extraídos da literatura, para o sistema lizosima – água, e que com auxílio do filtro de regularização de Tikhonov ao se aplicar a decomposição SVD e ao confrontar os resultados com aqueles obtidos pelas redes foi obtida uma boa concordância para o parâmetro λ da função densidade de probabilidade e as áreas dos picos espectrais.

A análise puramente teórica do espectro de aniquilação do pósitron foi seguida de um tratamento mais rigoroso, a análise de dados experimentais, obtidos agora a partir dos resultados de contagens para o complexo cristalino dipivaloilmetanoato de alumínio considerando um segundo refinamento com a introdução dos erros experimentais associados às contagens. Com o mesmo processo de filtragem e de regularização, obteve-se novamente uma boa concordância entre os parâmetros λ e áreas sob os picos espectrais.

A aplicação ao problema aniquilação de pósitrons é um bom exemplo da versatilidade da técnica de análise linear por inversão em problemas mal colocados.

Uma breve revisão de parte da teoria de sistemas líquidos foi realizada, destacando-se o trabalho de van Laar e a aplicação desse a uma mistura líquida em condições de altas pressões e temperaturas, onde se obteve resultados concordantes com este modelo. Obviamente que devem ser pesquisadas ainda outras misturas e a variável pesquisada em particular, a mudança de potencial intermolecular, ser confrontada com dados a serem extraídos da literatura ou comparados com outros modelos teóricos ou ainda a partir de dados experimentais.

As propriedades termodinâmicas em excesso resultantes desses sistemas em coerência com o modelo de van Laar podem vir a ser utilizadas como dados experimentais de entrada no processo de inversão para a determinação, por exemplo, da função de distribuição radial, $g(r, \phi, T)$ e potencial de interação molecular, $u(r)$ de acordo com,

$$\frac{E}{NkT} = \frac{3}{2} + \frac{\rho}{2kT} \int_0^{\infty} u(r)g(r, \phi, T)4\pi r^2 dr, \text{ e sendo } H_{\text{excesso}} = E + pV$$

“Sempre é possível achar um problema mal colocado para um sistema termodinâmico”.

A pesquisa foi estendida para a estimativa do potencial de interação molecular desta vez utilizando o sistema polietilenoglicol – água, tendo em vista a importância atual em se estudar misturas binárias e ternárias envolvendo polímeros e proteínas, e suas alterações estruturais

através da avaliação do segundo coeficiente de virial e cujo valor obtido apresentou uma boa concordância com aquele da literatura para o sistema lizosima-água.

O tratamento pelo método de inversão, utilizando a regularização de Tikhonov, para a estimativa do potencial de interação, mostrou em primeira análise um comportamento previsível em função da distância intermolecular para a região repulsiva do potencial. Informações adicionais da literatura, são ainda indispensáveis para comparações com propriedades moleculares características desse sistema, atividade prevista para a continuação desse estudo e refinamento do método de regularização.

A presente pesquisa merece ainda uma projeção futura para explorar as ferramentas disponíveis em análise linear em problemas inversos aplicadas a sistemas líquidos. Não se comentou aqui aplicação da análise não-linear o que também será propósito de investigação em trabalhos futuros sem a necessidade de simplificações utilizando a transformação entre os subespaços na forma $K(f) = g$.

Quanto a aplicação de outras propriedades de sistemas líquidos, conforme apresentado no início deste trabalho, o potencial de interação molecular pode ser avaliado a partir do coeficiente de atividade de uma determinada espécie, com o mesmo procedimento para a inversão do virial, sugerindo-se as seguintes equações,

$$\ln \gamma = \sum_{k \geq 1} \left(\frac{k+1}{k} \right) B_{k+1} \rho^k$$

que para os segundo coeficiente de virial assume a forma,

$$\ln \gamma = 2B_2 \rho^2$$

Dados experimentais para γ são muito freqüentes na literatura o que merece especial atenção para futuros desenvolvimentos nessa pesquisa.

Considerando o 2º coeficiente de virial para o potencial total, tem-se,

$$\ln \gamma = \frac{4\pi N_A}{3k_B T} e^{\epsilon/k_B T} \rho^2 \int_0^{\infty} (r_L^3 - r_R^3) \times e^{-\phi(r)/k_B T} d\phi$$

Visto essa proposição, para moléculas neutras, é possível experimentar a determinação do potencial de interação para soluções iônicas simplesmente considerando o coeficiente de atividade médio γ_{\pm} .

ANEXO 1

SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO INTEGRAL $y(x) = x + \lambda \int_0^1 xzy(z) dz$
PELO MÉTODO DE FREDHOLM [7]

$$y(x) = f(x) + \lambda \int_a^b R(x, z; \lambda) f(z) dz$$

$$R(x, z; \lambda) = \frac{D(x, z; \lambda)}{d(x)}$$

$$y(x) = x + \lambda \int_0^1 xzy(z) dz$$

Solução pelo método de Fredholm

Escrevendo na forma:

$$\lambda(x) = x + \lambda \int_0^1 R(x, z; \lambda) z dz = x + \lambda \int_0^1 \frac{D(x, z; \lambda)}{d\lambda} z dz \quad (1)$$

Para encontrar a forma do resolvente (*kernel*) $R(x, z; \lambda)$, estabelecendo:

$$D_0(x, z) = k(x, z) = xz \text{ e } d_0 = 1$$

Onde $k(x, z)$ vem da integral original,

$$\gamma(x) = f(x) + \lambda \int_a^b k(x, z) y(z) dz \quad (2)$$

Utilizando as relações de recorrência,

$$D_n = \int_a^b D_{n-1}(x, z) dz \quad (3)$$

$$D_n(x, \gamma) = k(x, z) d_{n-1} - n \int_a^b k(x, z) D_{n-1}(z_1, z) dz_1$$

para $n=1$, $a=0$ e $b=1$, $D_0(x,z) = D_0(x,x) = xz = x^2$;

$$d_1 = \int_0^1 D_0(x,x) dx = \int_0^1 x^2 dx = \frac{1}{3} \quad (4)$$

$$D_1(x,z) = k(x,z) d_1 - \int_0^1 k(x,z) D_0(z_1,z) dz_1$$

$$D_1(x,z) = D_0(x,z) d_1 - \int_0^1 xz_1 z_1 z dz_1$$

$$D_1(x,z) = \frac{xz}{3} - \int_0^1 xz_1^2 z dz_1 = \frac{xz}{3} - xz \left(\frac{z_1^3}{3} \right) \Big|_0^1 = 0 \quad (5)$$

Aplicando novamente a relação de recorrência;

$$d_2 = \int_0^1 D_1(x,x) dx = \int_0^1 D_1(x,z) dx = \int_0^1 0 dx = 0 \quad (6)$$

$$D_2(x,z) = xz d_2 - 2 \int_0^1 k(x,z) D_1(z_1,z) dz_1$$

$$= xz \cdot 0 - 2 \int_0^1 xz_1 D_1(z_1,z) dz_1$$

$$D_2(x,z) = -2 \int_0^1 xz_1 D_1(z_1,z) dz_1 \quad (7)$$

Para evitar confusão, fazendo $y=z_1$,

$$D_2(x,z) = -2 \int_0^1 xy D_1(y,z) dy \quad (8)$$

Determinando $D_1(y,z)$ em (8),

$$D_1(y,z) = k(y,z) d_1 - \int_0^1 k(y,w) D_0(w,z) dw$$

$$D_1(y, z) = \frac{yz}{3} - \int_0^1 y w w z dw$$

$$D_1(y, z) = \frac{yz}{3} - yz \int_0^1 w^2 dw = \frac{yz}{3} - yz \left(\frac{w^3}{3} \right)_0^1 = 0$$

$$D_1(y, z) = 0 \text{ e portanto } D_2(x, z) = 0$$

Estendendo para n qualquer $dn = 0$ e $D_n(x, z) = 0$. Sendo assim para $n > 1$,

$$D(x, z; \lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} D_n(x, z) \lambda^n$$

$$= D_0(x, z) - D_1(x, z) \lambda + \frac{1}{2} D_2(x, z) \lambda^2 + \dots$$

$$d(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} d_n \lambda^n$$

$$d(\lambda) = d_0 + d_1 \lambda + \frac{1}{2} d_2 \lambda^2 + \dots$$

Tem-se que o kernel é

$$R(x, z; \lambda) = \frac{D_0(x, z)}{d_0 d_1 \lambda} = \frac{xz}{1 - \lambda/3} \quad (10)$$

Substituindo (10) em (1),

$$y(x) = x + \lambda \int_0^1 \frac{xz^2}{1 - \lambda/3} dz$$

$$= x + \frac{\lambda x}{1 - \lambda/3} \int_0^1 z^2 dz$$

$$= x + \frac{\lambda x}{1 - \lambda/3} \left(\frac{z^3}{3} \right)_0^1 = x + \frac{\lambda x}{1 - \lambda/3} \left(\frac{1}{3} \right)$$

$$= x + \frac{\lambda x}{3-\lambda}$$

$$y(x) = \frac{3x}{3-\lambda}$$

ANEXO 2

DEMONSTRAÇÃO DA EQUAÇÃO PARA ENERGIA INTERNA, SEGUNDO VAN LAAR, SEÇÃO 6.2.

A partir da equação 6.1.2 tem-se,

$$\ln F = N_1 \left[\ln f_1 + \ln \frac{(N_1 + N_2)}{N_1} \right] + N_2 \left[\ln f_2 + \ln \frac{(N_1 + N_2)}{N_2} \right] - \frac{U}{kT}$$

$$\left(\frac{d \ln F}{dT} \right)_V = N_1 \left(\frac{d \ln f_1}{dT} \right)_V + N_2 \left(\frac{d \ln f_2}{dT} \right)_V - \left(\frac{d U}{dT kT} \right)_V$$

$$\ln f_1 = \frac{3}{2} [\ln 2\pi m_1 k + \ln T] + \ln V + \ln e - \ln h^3 N_1$$

$$\left(\frac{d \ln f_1}{dT} \right)_V = \frac{3}{2} T^{-1}$$

$$\left(\frac{d \ln f_2}{dT} \right)_V = \frac{3}{2} T^{-1}$$

$$\left(\frac{d U}{dT kT} \right)_V = -\frac{U}{kT^2}$$

A partir da equação para a energia interna tem-se,

$$E = kT^2 \left(\frac{d \ln F}{dT} \right)_V$$

$$E = kT^2 \left[N_1 \left(\frac{3}{2T} \right) + N_2 \left(\frac{3}{2T} \right) + \frac{U}{kT^2} \right]$$

Substituindo a energia potencial U pela equação 5.3.6 tem-se,

$$E = \left[N_1 \left(\frac{3}{2} kT \right) + N_2 \left(\frac{3}{2} kT \right) + N_1 u_1^0 + N_2 u_2^0 + \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \Delta u^0 \right]$$

$$E = \left[N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 + N_1 u_1^0 + N_2 u_2^0 + \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \Delta u^0 \right]$$

ou, conforme a equação 6.2.2,

$$E = \left[N_1 (\varepsilon_1 + u_1^0) + N_2 (\varepsilon_2 + u_2^0) + \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \Delta u^0 \right]$$

ANEXO 3**ÁREAS ONDE A INFORMAÇÃO SOBRE PROPRIEDADES INDIVIDUAIS DOS ÍONS É NECESSÁRIA PARA INTERPRETAÇÃO DE FENÔMENOS OBSERVADOS**

As dificuldades envolvidas nas indefinições exatas das contribuições individuais dos íons, para a determinação de propriedades das soluções, compreendem não somente o parâmetro coeficiente de atividade iônico mas também as propriedades a este relacionadas como a entalpia, entropia e energia livre de solvatação iônicas.

Conway [71] relaciona algumas áreas onde as informações sobre estas propriedades são importantes:

- Na especificidade em interações do tipo íon-solvente, principalmente no que diz respeito a origem das diferenças de interação que ocorrem entre cátions e ânions de mesmo tamanho com vários solventes, em particular, H₂O e D₂O
- Nos efeitos associados com íons em interações de Gurney, além das do tipo Coulomb, em soluções eletrolíticas concentradas ($\geq 1,0$ M).
- No comportamento da água e outros solventes em resinas de troca iônica e em membranas, um item importante nos processos de troca iônica e eletrodialise.
- Na especificidade de efeitos de hidratação (solvatação) na formação de pares iônicos.
- Em efeitos específicos a íons em biofísica, nas ligações iônicas em proteínas e polinucleotídeos e em polieletrólitos e micelas; na permeabilidade iônica em membranas.
- Nos efeitos individuais dos íons em adsorção em interfaces (ar/água, eletrodo/água e interfaces coloidais).
- Nos comportamentos individuais na solvatação de íons, no que diz respeito a reações com transferência de fase e distribuição iônica em fases imiscíveis; funções para transferência de íons entre vários solventes.
- Na avaliação da cinética de processos eletródicos, os quais geralmente envolvem um tipo de íon para um determinado eletrodo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hadamard J. **Lectures on the Cauchy Problem in Linear Partial Differential Equations.** Yale University Press, 1923.
2. Tikhonov, A.N.; Goncharsky, A.V. **Ill-Posed Problem in Natural Sciences.** Moscow: Mir, 1987.
3. Tikhonov, A.N.; Arsénine, V. **Solutions of Ill-Posed Problems.** Moscow: Mir, 1974.
4. Nedelkov, I.P. **Computer Physics Communications.**, v.4, p. 157-164, 1972.
5. Landau, L.D.; Lifshitz, E.M. **Mechanics.** New York: Pergamom Press, 1982.
6. LEMES, N.H.T. **Problemas Inversos em Termodinâmica. Estudos Dinâmicos em Colisões Atômicas e Moleculares.** 1998. Tese (Mestrado em Química) Departamento de Química, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1998.
7. Margenau, H.; Murphy, G.M. **The Mathematics of Physics and Chemistry.** New York: Van Nostrand, 1943.
8. Riley, K.F. et al. **Mathematical Methods for Physics and Engineering.** Cambridge, 1997.
9. te Riele, H.J.J. **Computer Physics Communications.**, v.36, p. 423-432, 1985.
10. Braga, J.P. **Notas Pessoais em Álgebra Linear.**
11. Lima, E.L. **Álgebra Linear.** IMPA, 1998.
12. Leon, S.J. **Álgebra Linear com Aplicações.** LTC, 1998.
13. Golub,G.H.; Van Loan,C.F. **Matrix Computations.** Baltimore: John Hopkins University Press, 1989.
14. Stewart, G.W. **SIAM Review.**, v.35, p. 551-566, 1993.
15. Mogensen, O.E. **Positron Annihilation in Chemistry.** Heidelberg: Springer Verlag, 1995.
16. Dupasquier, A.; Mills Jr., A.P. **Positron Spectroscopy of Solids,** 1995.
17. Schrader , D.M.; Jean, Y.C. **Positron and Positronium Chemistry Studies in Theoretical Chemistry.** Oxford: Elsevier, 1988

18. Provencher, S.W. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic equation or integral equations. **Comput. Phys. Commun.**, v.27, p. 213-227, 1982.
19. sp@s-provencher.com
20. Viterbo, V.C.; Braga, J.P.; Braga, A P.; de Almeida, M.B.. **J. Chem.Inf.Comput.Sci.**, v.41, p. 309-313, 2001
21. Viterbo, V.C.; Neves,J.L.; Braga, J.P.; Monteiro, R.P.G.; de Magalhães, W.F.. **International Journal of Quantum Chemistry.**, v.95, p. 97-102, 2003
22. Viterbo, V.C. et al. Probability density function from experimental positron annihilation lifetime spectra. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, in press.
23. Monteiro, R.P.G. et al. Análise do espectro de vida média de aniquilação do pósitron através de estudos de problemas inversos. **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento**, v.4(3), parte 2- Setembro 2002.
24. Monteiro, R.P.G. et al. Análise do espectro de vida média de aniquilação do pósitron através de estudos de problemas inversos. In: **VI Encontro Nacional de Aplicações Nucleares**. Rio de Janeiro, 2002.
25. Gregory, R.B.; ZHU, Y. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**. A290, p. 172-182, 1990.
26. Green, J.; Lee, J. **Positronium Chemistry**. NewYork: Academic Press, 1964.
27. Forsythe, G.E.; Malcolm, M.A.; Moler, C.B. **Computer methods for mathematical computations**. New Jersey: Prentice – Hall, Inc., 1977.
28. Hansen, P.C. **Rank-Deficient and Discret Ill-Posed Problem**. Philadelphia: SIAM, 1998.
29. Porto, A.O.; Magalhães, W.F.; Machado, J.C. **Chem. Phys. Lett.**, 329.
30. Gupta, M.C. **Statistical Thermodynamics**. John Wiley & Sons, 1990.
31. Mayer, J.E. **Statistical Mechanics**. John Wiley & Sons, 1977.
32. MONTEIRO, R.P.G., **Contribuição ao Estudo de Coeficientes de Atividade de Espécies Químicas em Soluções Eletrolíticas**. 1987. 168p. Tese (Mestrado em Química) Departamento de Química, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1987.
33. Debye, P.; Hückel, E. **Zeitschrift fuer Physic.**, v.24, p. 305, 1923.
34. Dickerson, R.E. **Molecular Thermodynamics**. 1969.
35. Moelwyn-Hughes, E.A. **Physical Chemistry**. Pergamon Press,1961.
36. Castellan, G.W. **Physical Chemistry**. 3. ed. Adisson-Wesley, 1983.

37. Rowlinson, J.S.; Swinton, F.L. **Liquids and Liquid Mixtures**. 3. ed. Butterworth, 1982.
38. Rowlinson, J.S., J.D. Van der Waals, On the continuity of the Gaseous and the Liquid States, **Studies in Statistical Mechanics XIV**. J.L. Lebowitz, Ed., North Holland, Amsterdam, 1988.
39. Van Laar, J.J. On the different forms of transformations of the boundary curves in the case of partial miscibility of two liquids. **Proceedings of the Section Sciences**. Koninklijke Akademie van Wetenschappen, v. VII, pp. 636-646, 1905.
40. Van Laar, J.J. An exact expression for the course of the spinodal curves and their plaitpoints for all temperatures in the case of mixtures of normal substances. **Proceedings of the Section Sciences**. Koninklijke Akademie van Wetenschappen, v. VII, pp. 646-657, 1905.
41. Schmidt, G.C. **Z. Physik. Chem.**, v.121, p. 221, 1926.
42. Brown, I.; Fock, W. **Australian J. Chem.**, v.8, p. 361, 1955.
43. Wormald, C.J.; Lloyd, M.J. **J. Chem. Thermodynamics**. v.28, p. 615-626, 1996.
44. Monteiro, R.P.G.; Virtuoso, L.S.; Silva, L.H.M.; Braga, J.P. Determinação da mudança de energia potencial intermolecular na mistura $\{x(\text{H}_2\text{O})+(1-x)\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\}$ usando o modelo de van Laar. In: **XII Simpósio Brasileiro de Química Teórica**, 2003.
45. Ghogomu, P.M. et al. **Thermochimica Acta**. v. 306, p. 69-71, 1997.
46. Kuroki, T. et al. **Physical and Chemical Properties Division, National Institute of Standards and Technology**. Boulder, Colorado 80303-3328, USA.
47. Lama, R.F.; Lu, B.C.-Y. Excess Thermodynamic Properties of Aqueous Alcohol Solutions. **J. Chem. Eng. Data**. v.10, p. 216-219, 1965.
48. Simonson, J.M.; Bradley, D.J.; Busey, R.H.. Excess Molar Enthalpies and the Thermodynamics of (methanol+water) to 573K and 40Mpa. **J. Chem. Thermodyn.** V.19, p. 479-492, 1987.
49. Magee, J.W.; Kagawa, N. Specific Heat Capacity at Constant Volume for $\{x\text{NH}_3+(1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ at Temperatures from 300 to 520K and Pressures to 20 MPa. **J. Chem. Eng. Data**. v.43, p. 1082-1090, 1999.
50. Petek, A.; Dolecek, V. **Acta Chim. Slov.** v.45(2), p. 153-160, 1998.
51. Flory, P.J. **Principles of Polymer Chemistry**. New York: Cornell University Press, 1953.
52. Moon, Y.U. et al. **Fluid Phase Equilibria**, v.168, p. 229-239, 2000.
53. F. Rothstein. **Protein Purification Process Engineering**. New York: Marcel Dekker, 1994.
54. Hofmeister, F. **Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.** v.24, p. 247-260, 1988.
55. George, A.; Wilson, W.W., **Acta Crystallogr.**, D50, p. 361-365, 1994.

56. McMillan Jr., W. G.; Mayer, J.E. The Statistical Thermodynamics of Multicomponent Systems. **The Journal of Chemical Physics**. v.13(7), 1945.
57. Verwey, E.J.W.; Overbeek, J.T.K. **Theory of Stability of Lyophobic Colloids**. Amsterdam: Elsevier, 1948.
58. Braga, J.P. **Físico-Química –Aspectos Moleculares e Fenomenológicos**. Viçosa: Editora UFV, 2002.
59. Bates, R.G. **Determination of pH – Theory and Practice**. New York: J. Wiley, 1964.
60. Hirschfelder, J.O. et al. **Molecular Theory of Gases and Liquids**. NY: John Wiley & Sons, 1964.
61. Tester, J.W.; Modell, M. **Thermodynamics and its Applications**. 3 Ed. Prentice Hall, 1997.
62. Mayer, J.E.; Mayer, M.G. **Statistical Mechanics**. 2. ed. New York: Wiley Interscience, 1977.
63. Prausnitz, J.M. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. N.J.: Prentice-Hall, 1986.
64. Baxter, R.J. **The Journal of Chemical Physics**., v.49, p. 2770-2774, 1968.
65. Chatterjee, A.P.; Schweizer, K.S. **Macromolecules**., v.31, p. 2353-2367, 1998.
66. Itri, R.; Amaral, C.L.C.; Politi, M.J. **Journal of Chemical Physics**., v.11, p. 7668-7674, 1999.
67. Rajagopalan, R. **Wat.Sci.Tech.**, v.27, p.117-129, 1993.
68. Regnaut, C.; Amokrane, S.; Heno, Y. **J. Chem. Phys.**, v.102, p. 6230-6240, 1995.
69. Skaggs, T.H.; Kabala, Z.J. **Water Resources Research**., v.30, p. 71-79, 1994.
70. Rajagopalan, R. **Langmuir**., v.8, p.2898-2906, 1992.
71. Conway, B.E. **Journal of Solution Chemistry**., v.7, p. 721-770, 1978.
72. Lemes, N.H.T.; Braga, J.P.; Belchior, J.C. **Chemical Physics Letters**., v.296, p. 233-238, 1998.
73. Keller, J.B.; Zumino, B. J. **Chem. Phys.**, v.30, p.1351, 1959.
74. Ailawaki, N.K. **Phys. Re.**, v.57, p.241, 1980.
75. Hill, T. L. **An Introduction to Statistical Thermodynamics**. New York: Dover, 1986.
76. Robinson, R.A.; Stokes, R.H. **Electrolyte Solutions**. 2. ed., London, 2002.
77. Ten Wolde, P.R.; Frenkel, D. **Science**., v.277, p.1975-78, 1997.

78. Belloni, L. **J. Phys. Condens. Matter** ., v.12, R549-R587, 2000.
79. Nagahama, K.; Inomata, H.; Saito, S. **Fluid Phase Equilibria.**, v. 96, p. 203-214, 1994.
80. Flory, P.J. **Principles of Polymer Chemistry**. NY: Cornell University Press, 1953.
81. Guggenheim, E.A. **Mixtures**. Oxford: Clarendon Press, 1952.
82. Prange, M.M.; Hooper, H.H.; Prausnitz, J.M. Thermodynamics of aqueous systems containing hydrophilic polymers or gels. **AIChE J.**, v.35, p. 803, 1989.
83. McQuarrie, D. A. **Statistical Mechanics**. USB, 2000.
84. Braga, J.P., **Inverse Problems in Chemistry, Notas Pessoais**.