



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José do Rio Preto

Daniel Lucas Zago Caetano

Estudo das Interações Eletrostáticas em
Superfícies e Macromoléculas por meio de
Simulações de Monte Carlo

São José do Rio Preto

2017

Daniel Lucas Zago Caetano

**Estudo das Interações Eletrostáticas em
Superfícies e Macromoléculas por meio de
Simulações de Monte Carlo**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Biofísica Molecular, junto ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: FAPESP - Proc. 2013/13151-7

Orientador: Prof. Dr. Sidney Jurado de Carvalho

**São José do Rio Preto
2017**

Caetano, Daniel Lucas Zago.

Estudo das interações eletrostáticas em superfícies e macromoléculas por meio de simulações de Monte Carlo/ Daniel Lucas Zago Caetano . -- São José do Rio Preto, 2017
126f. : il., tabs.

Orientador: Sidney Jurado de Carvalho
Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Biologia molecular. 2. Biofísica. 3. Polieletrólitos. 4. Eletrostática. 5. Simulação (Computadores). 6. Monte Carlo, Método de. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.

CDU – 537.2

Daniel Lucas Zago Caetano

**Estudo das Interações Eletrostáticas em
Superfícies e Macromoléculas por meio de
Simulações de Monte Carlo**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Biofísica Molecular, junto ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: FAPESP - Proc. 2013/13151-7

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Sidney Jurado de Carvalho
UNESP – São José do Rio Preto – SP
Orientador

Prof. Dr. João Ruggiero Neto
UNESP – São José do Rio Preto – SP

Prof. Dr. Elso Drigo Filho
UNESP – São José do Rio Preto – SP

Prof. Dr. Nelson Augusto Alves
USP – Ribeirão Preto – SP

Prof. Dr. Luís Gustavo Dias
USP – Ribeirão Preto – SP

São José do Rio Preto, 26 de Setembro de 2017.

Dedico este trabalho a toda minha família, principalmente ao meu pai Milton, à minha mãe Rosemeire, ao meu irmão Gustavo e à Kessy, que sempre me apoiaram e me incentivaram nesta jornada.

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente a Deus e ao meu anjo da guarda.

Gostaria de agradecer a toda minha família, que sempre me apoiou e que sempre acreditou no meu potencial. Em especial, agradeço ao meu pai Milton, à minha mãe Rosemeire, e ao meu irmão Gustavo. Sem o apoio e a confiança deles, especialmente nos momentos de dificuldade, eu não teria conseguido vencer mais esta etapa em minha vida.

Aos meus amigos-irmãos Héber e Fernando, pela suas amizades incondicionais nesses quase trinta anos de amizade. Tenham a certeza que a amizade de vocês é um dos maiores presentes que eu tenho.

Agradeço também ao Sidney, meu orientador durante toda a minha vida acadêmica (Iniciação Científica, Mestrado e, agora, Doutorado), pela sua dedicação, paciência e orientação durante este intervalo de tempo. Muito obrigado pela oportunidade e confiança em meu trabalho.

Durante todo o meu tempo no IBILCE, tive a oportunidade e o privilégio de conviver e conhecer pessoas formidáveis, pelas quais tenho grande admiração. Aos meus amigos e amigas de Pós-Graduação em Biofísica Molecular – Josimar, Tiago, Vinícius Contessoto, Fernando, Fernanda, Ingrid, Gabriela, Paulo Mouro, Carolina, Mirian, Hugo, Paulo Henrique, João Paulo, Bruno, Raphael, Nayara, Monique, Taísa, Dayane, Ícaro, Ana Paula, Gabriel, Janine e Alex – meu muito obrigado! Agradeço também aos meus amigos que já terminaram esta etapa, mas que conviveram comigo durante algum tempo: Marcelo Tozo, Gisele Baldissera, Gabriel e Natália, Rafael Musa, Anwar e Rehana, Ronaldo, Luciane, Flávio, Carolina, Pedro e Renata. Me desculpem se eu esqueci de listar algum nome, mas tenham a certeza que possuo uma gratidão enorme por todos vocês!

Em especial, gostaria de agradecer aos meus amigos “old-school”, desde 2007 – Goiás, Jesus, Tibúrcio e Davi! Como eu já disse, eu tive muita sorte em fazer parte de uma turma formada por pessoas tão especiais. Espero que nossa amizade

continue após o término dos nossos estudos!

Agradeço a todos os professores do Departamento de Física, com quem tive o prazer de aprender um pouco mais: Alexandre, Augusto (*in memoriam*), Elói, Sidney, Marcelo, Ramon, Chahine, Zelão, João, Lucas, Elso, Marinonio, Geraldo, Fátima, Valmir, Vitor, Fernando, Leandro e Arni. Agradeço igualmente a todos os funcionários do Departamento de Física - Ilva, Paulinho, Barbosa, Marcelino, Bruno e Valéria - que sempre estiveram dispostos a me auxiliar quando precisei.

Gostaria de deixar registrado o meu muito obrigado ao Professor Sylvio May e ao Guilherme, da Universidade Estadual da Dakota do Norte (NDSU). Vocês foram extremamente prestativos durante a minha estadia nos Estados Unidos. Além disso, vocês contribuíram de forma significativa para o meu amadurecimento pessoal e profissional. Muito obrigado mesmo!

Gostaria de agradecer aos membros da banca do exame geral de qualificação, professores Jorge Chahine e José Roberto Ruggiero, pela disponibilidade em ler o texto apresentado. Além disso, agradeço as sugestões e críticas dadas. Elas foram fundamentais para a melhoria deste trabalho.

Agradeço também aos membros da banca de defesa, professores João Ruggiero Neto, Elso Drigo Filho, Nelson Augusto Alves e Luís Gustavo Dias que, junto com meu orientador, se dispuseram a ler o trabalho apresentado nesta tese. As sugestões e críticas explanadas foram significativas não só para este estudo, como também para minha carreira profissional.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro no início do meu Doutorado. Agradeço também à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, Processos nº 2013/13151-7 e 2015/03549-9) pelos suportes financeiros ao meu Doutorado e ao meu estágio de pesquisa no exterior. Agradeço ao Núcleo de Computação Científica (NCC/GridUNESP) da Universidade Estadual Paulista (UNESP) pela disponibilização dos recursos computacionais imprescindíveis para a realização deste trabalho.

“Se quiser triunfar na vida, faça da perseverança a sua melhor amiga; da experiência, a sua conselheira; da prudência, a sua irmã mais velha; e da esperança, o seu anjo da guarda.”

Joseph Addison (1672-1719)

Resumo

Este trabalho tem por objetivo estudar, por meio de simulações computacionais baseadas no método de Monte Carlo, interações eletrostáticas em superfícies e macromoléculas. Na primeira parte deste estudo é abordada a interação entre polieletrólitos, mais especificamente, homopolímeros e copolímeros em bloco suscetíveis à variações de pH, e macromoléculas com distribuição helicoidal de carga compatível com a encontrada em polinucleotídeos. A macromolécula foi representada por um cilindro rígido infinito que simula a parte central do DNA/RNA, totalmente inacessível ao polieletrólito. Visando simular os sulcos do DNA, duas esferas completam o modelo: uma localizada na posição dos grupos fosfato (esfera externa) e outra localizada entre a esfera externa e o cilindro (esfera interna). A distribuição de carga da macromolécula é dada por um conjunto de cargas negativas monovalentes centradas nas esferas externas. O polieletrólito foi representado por uma cadeia de N esferas rígidas carregadas, conectadas por um potencial harmônico e com um valor de pKa específico. A solução eletrolítica foi tratada pela teoria de Debye-Hückel. Os efeitos do pH, da concentração de sal, da estrutura primária e da rigidez da cadeia polimérica e da distribuição de carga da macromolécula sobre as propriedades conformacionais e físico-químicas da cadeia adsorvida foram calculados. Verificou-se que a presença da macromolécula modifica as propriedades ácido/base do polieletrólito e que o efeito de regulação de carga afeta o processo de adsorção/dessorção. Além disso, constatou-se uma dependência entre as conformações adotadas pelo polieletrólito na superfície da macromolécula e a concentração de sal da solução. Na segunda parte deste trabalho é investigada a influência das interações de hidratação sobre a capacitância diferencial da dupla camada elétrica por meio de simulações de Monte Carlo e por modelos teóricos baseados na aproximação de Campo Médio. Um eletrodo plano e carregado foi inserido em uma solução eletrolítica constituída por íons monovalentes e com concentração próxima às condições fisiológicas. As interações de hidratação foram descritas por meio de potenciais de Yukawa, as quais foram adicionadas às interações de Coulomb e de volume excluído entre os íons e entre os íons e o eletrodo. O modelo de Campo Médio proposto não só inclui interações de hidratação aos pares ânion-ânion, ânion-cátion e cátion-cátion de

intensidades arbitrárias, mas também leva em consideração o tamanho finito dos íons por meio de duas abordagens distintas: i) equação de estado de Carnahan-Starling; e ii) modelo de rede. A capacitância diferencial obtida não só pelas simulações de Monte Carlo, mas também pelas aproximações de Campo Médio, apresenta o característico pico duplo, usualmente denominado de *camel-shape*, no qual seu decaimento reflete o empacotamento dos contraíons nas proximidades do eletrodo. Verificou-se também que a presença das interações de hidratação entre os íons e entre o eletrodo e os íons promove o surgimento de uma pequena região de depleção de carga nas proximidades do eletrodo, similar à camada de Stern.

Palavras-chave: Polieletrólitos. Interação eletrostática. Interação de hidratação. Distribuição iônica. Simulação computacional. Método de Monte Carlo.

Abstract

This work aims to analyze electrostatic interactions on surfaces and macromolecules through the use of computational simulations based on the Monte Carlo method. In the first part of this study, we discuss the interaction between polyelectrolytes – more specifically homopolymers and block-copolymers which are susceptible to variations in pH – and macromolecules with helical charge distribution compatible with that found in polynucleotides. The macromolecule was represented by an infinite rigid cylinder, which mimics the central core of RNA/DNA, totally inaccessible to the polyelectrolyte. In order to simulate DNA grooves, two additional spheres complete the model: one being centered at the position of the phosphate groups (outer sphere) and the other being located between the outer sphere and the cylinder (inner sphere). The charge distribution of the macromolecule is given by a helical set of monovalent negative charges centered at the outer spheres. The polyelectrolyte was represented by a chain with charged hard spheres connected by harmonic bonds and presenting a specific pKa value. The electrolyte solution was treated at the Debye-Hückel level. The effects of pH, salt concentration, primary structure and stiffness of the polymer chain on the conformational and physicochemical properties of the adsorbed chain were investigated. Results show that the presence of the macromolecule modifies the acid/base properties of the polyelectrolyte and that the effect of charge regulation affects the adsorption/desorption process. Furthermore, a dependence between the conformations adopted by the polyelectrolyte on the surface of the macromolecule and the salt concentration of the solution was also observed. In the second part of this study, we investigated the influence of hydration interactions on the differential capacitance of an electric double layer by means of Monte Carlo simulations and by theoretical models based on mean-field approximation. A charged planar electrode was inserted in an electrolyte solution composed of monovalent ions and with concentration close to that found at physiological conditions. The hydration interactions were modeled through Yukawa potentials, which were added to Coulomb and excluded volume interactions among the ions and between the ions and the electrode. The proposed mean-field model not only include hydration interactions to the cation-cation, anion-anion and cation-

anion pairs, but also take into account the finite size of the ions through two distinct approaches: i) the Carnahan-Starling equation of state, and ii) the lattice gas model. We found that both our Monte Carlo simulations and mean-field approaches predict a characteristic double-peak (the so-called camel shape) of the differential capacitance, where its decrease reflects the packing of the counterions near the electrode. We also found that the presence of hydration interactions among the ions and between the ions and the electrode promotes the emergence of a small region of charge depletion near the electrode, similar to the Stern layer.

Keywords: Polyelectrolytes. Electrostatic interaction. Hydration interaction. Ionic distribution. Computational simulation. Monte Carlo method.

Lista de Figuras

3.1	Representação esquemática do modelo da célula em geometria cilíndrica, exibindo uma macromolécula, um polieletrólito e os íons de sal	33
3.2	Ilustração simplificada do modelo adotado para a macromolécula neste trabalho	34
3.3	Representação da distribuição dos diferentes tipos de monômeros em um polímero	36
3.4	Representação esquemática das possíveis ações utilizadas para gerar novas configurações do sistema	43
3.5	Ilustração simplificada das conformações <i>trains</i> , <i>loops</i> e <i>tails</i> de um polieletrólito adsorvido sobre uma superfície	47
4.1	Fração de monômeros carregados de um homopolímero, α , em função do pH, para duas concentrações de sal distintas e na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal simples de carga	49
4.2	A) Energia de ligação média, $\langle U_{lig} \rangle$, em função da concentração de sal, C_s , obtida em pH = 1, pH = 6 e pH = 7. B) Energia total e energia de ligação em função do número de passos de Monte Carlo. C) Diagrama dos estados característicos do homopolímero	50
4.3	A) Raiz quadrada da componente radial do raio de giro quadrático médio de um homopolímero, $\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$, em função da concentração de sal da solução para três valores diferentes de pH. B) Raiz quadrada da componente axial do raio de giro quadrático médio de um homopolímero, $\langle R_G^{z^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$, em função da concentração de sal para os mesmos valores de pH utilizados em A	51
4.4	<i>Snapshots</i> de algumas configurações típicas de um homopolímero na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal simples de carga	52

4.5	A) Número médio de monômeros em <i>trains</i> , em <i>loops</i> e em <i>tails</i> de um homopolímero em função de C_s/C_s^* . B) Número médio de <i>trains</i> , de <i>loops</i> e de <i>tails</i> de um homopolímero em função de C_s/C_s^*	53
4.6	Número médio de contatos formados entre os monômeros de um homopolímero e as cargas de uma macromolécula com distribuição helicoidal simples de carga, $\langle N_{cont} \rangle$, em função de C_s/C_s^* para três valores de pH diferentes	54
4.7	Diferença entre α^{dupla} (fração de monômeros carregados de um homopolímero na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal dupla de carga) e $\alpha^{simples}$ (fração de monômeros carregados de um homopolímero na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal simples de carga) em função do pH e em baixa concentração de sal	56
4.8	A) Diagrama dos estados característicos do homopolímero na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal de carga simples ou dupla. B) Número de contatos formados entre os monômeros do homopolímero e as cargas da macromolécula, $\langle N_{cont} \rangle$, em função de C_s/C_s^* , para dois valores de pH e na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal carga simples ou dupla de carga	57
4.9	A) Raiz quadrada da componente radial do raio de giro quadrático médio, $\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$, em função da concentração de sal da solução. B) Número médio de contatos formados entre os monômeros do homopolímero e as cargas da macromolécula, $\langle N_{cont} \rangle$, em função de C_s/C_s^*	58
5.1	A) Diferença entre a fração de monômeros carregados obtida pelas simulações de Monte Carlo, α^{el} , e a fração de monômeros carregados considerando-se o caso ideal (na ausência de interações eletrostáticas), α^{ideal} , em função do pH da solução, para as quatro estruturas primárias do copolímero e em duas concentrações de sal diferentes: $C_s = 1$ mM e $C_s = 150$ mM. B) Carga média da cadeia polimérica, $\langle Q_p \rangle$, em função do pH da solução, para as mesmas condições apresentadas em A.	61
5.2	A) Energia de ligação média, $\langle U_{lig} \rangle$, em função da concentração de sal, C_s , obtida em pH = 1, para as quatro estruturas primárias do copolímero. B) Diagrama dos estados característicos do copolímero com estrutura em dibloco	62

5.3	Raiz quadrada da componente radial do raio de giro quadrático médio, $\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$, em função da concentração de sal da solução, C_s , obtida em pH = 1 (A) e em pH = 2 (B), para as quatro estruturas primárias do copolímero	64
5.4	Distribuição dos monômeros, $n(r)$, em função da distância radial, r , ao eixo da macromolécula, obtida em pH = 1 e em três concentrações de sal diferentes	66
5.5	Distribuição dos monômeros, $n(r)$, em função da distância radial, r , ao eixo da macromolécula, obtida em $C_s = 1$ mM e em três valores de pH diferentes	67
5.6	Número médio de monômeros em <i>trains</i> , em <i>loops</i> e em <i>tails</i> e número médio de <i>trains</i> , de <i>loops</i> e de <i>tails</i> em função da concentração de sal e em pH = 1	69
5.7	Número médio de monômeros em <i>trains</i> , em <i>loops</i> e em <i>tails</i> e número médio de <i>trains</i> , de <i>loops</i> e de <i>tails</i> , em função do pH da solução, obtido em baixa concentração de sal	71
5.8	Número médio de contatos formados entre os monômeros de um copolímero e as cargas de uma macromolécula com distribuição helicoidal simples de carga, $\langle N_{cont} \rangle$, em função de C_s/C_s^* e em pH = 1, para as quatro estruturas primárias do copolímero	72
5.9	A) Diferença entre α^{dupla} (fração de monômeros carregados de um copolímero na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal dupla de carga) e $\alpha^{simples}$ (fração de monômeros carregados de um copolímero na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal simples de carga) em função do pH e em baixa concentração de sal. B) Carga média da cadeia polimérica, $\langle Q_p \rangle$, em função do pH da solução e em baixa concentração de sal	74
5.10	A) Diagrama dos estados característicos de um copolímero, com estrutura em dibloco, na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal simples e dupla de carga. B) Número de contatos formados entre os monômeros de um copolímero e as cargas da macromolécula, $\langle N_{cont} \rangle$, em função de C_s/C_s^* , na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal simples e dupla de carga	75

5.11	A) Energia de ligação média, $\langle U_{lig} \rangle$, em função da concentração de sal, C_s , obtida em pH = 1, para as estruturas alternada e em dibloco do copolímero. B) Raiz quadrada da componente radial do raio de giro quadrático médio, $\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$, em função da concentração de sal da solução, C_s , obtida em pH = 1, para as estruturas alternada e em dibloco do copolímero. Nos dois gráficos, a rigidez estrutural da cadeia foi variada	76
9.1	Representação simplificada do modelo estudado na segunda parte deste trabalho	85
9.2	Seção transversal da célula empregada nas simulações de Monte Carlo .	94
9.3	A) Potencial eletrostático na superfície do eletrodo, $\Psi_e(0)$, em função da densidade superficial de carga do eletrodo, σ_e . B) Capacitância diferencial, C^{dif} , em função da densidade de carga do eletrodo, σ_e , obtida por dois métodos distintos: i) pelo algoritmo proposto por Lamperski e Zydor; e ii) pelo coeficiente angular entre dois pontos consecutivos . . .	97
10.1	A) Capacitância diferencial, C^{dif} , em função da densidade superficial de carga do eletrodo, σ_e . B) Concentração média dos contraíons, $n_-(x)$, em função da distância ao eletrodo para três densidades de carga diferentes	100
10.2	Capacitância diferencial, C^{dif} , em função da densidade superficial de carga do eletrodo, σ_e , para vários raios iônicos quando somente interações eletrostáticas e estéricas são consideradas	101
11.1	Capacitância diferencial, C^{dif} , em função da densidade superficial de carga do eletrodo, σ_e , para um raio iônico fixo $R = 0,2$ nm e para três valores distintos dos parâmetros de hidratação a , b e c	104
11.2	Capacitância diferencial, C^{dif} , em função da densidade superficial de carga do eletrodo, σ_e , com os parâmetros de hidratação fixados em $a = b = c = 0,6$ nm e para diferentes valores dos raios iônicos.	105
11.3	A) Concentração média dos ânions, $n_-(x)$, em função da distância ao eletrodo e em $\sigma_e = 0$, obtida pelas simulações de Monte Carlo e pelos modelos PHCS e Stern-PB. B) Concentração média dos ânions, $n_-(x)$, em função da distância ao eletrodo e em $\sigma_e = 1$ e/nm ² , obtida pelas simulações de Monte Carlo e pelo modelo PHMR. C) Concentração média dos ânions, $n_-(x)$, em função da distância ao eletrodo e em $\sigma_e = 1$ e/nm ² , obtida pelas simulações de Monte Carlo e pelo modelo PHCS	107

Lista de Tabelas

3.1	Relação dos dados solicitados pelo código computacional no início de sua execução	41
5.1	Valores da concentração de sal, C_s , que delimitam a região de coexistência entre os estados adsorvido e desorvido do copolímero, para diferentes valores de pH	63

Lista de Abreviaturas e Siglas

DNA	<i>Deoxyribonucleic acid</i> (ácido desoxirribonucleico)
WKB	Wentzel-Kramers-Brillouin
RNA	<i>Ribonucleic acid</i> (ácido ribonucleico)
NVT	Número, Volume e Temperatura
PHB	Poisson-Helmholtz-Boltzmann
PB	Poisson-Boltzmann
PCS	Poisson-Carnahan-Starling
PMR	Poisson-Modelo de Rede
PHCS	Poisson-Helmholtz-Carnahan-Starling
PHMR	Poisson-Helmholtz-Modelo de Rede
MPE	Método do Potencial Externo

Lista de Símbolos

L_c	Altura da célula cilíndrica
R_c	Raio da célula cilíndrica
R_i	Raio da i -ésima espécie móvel
r_i	Distância radial da i -ésima espécie móvel ao eixo da célula ou da macromolécula
U^{conf}	Potencial confinante
R_m	Raio do cilindro que constitui a macromolécula
Å	Angstrom
R_{e1}	Raio da esfera 1 (ou esfera interior)
R_{e2}	Raio da esfera 2 (ou esfera exterior)
z	Coordenada z no sistema de coordenadas cilíndricas
θ	Coordenada θ no sistema de coordenadas cilíndricas
r	Coordenada r no sistema de coordenadas cilíndricas
D	Passo da hélice
N_c	Número de cargas por volta na hélice
ϵ_m	Constante dielétrica no interior da macromolécula
ϵ_s	Constante dielétrica do solvente
N_p	Número de monômeros do polieletrólito
R_p	Raio dos monômeros do polieletrólito
U_p^{harm}	Energia potencial elástica
$r_{i,i+1}$	Distância entre os centros de dois monômeros consecutivos
k_{elas}	Constante de força elástica
r_0	Distância de equilíbrio
N	Newton
m	Metro
U_p^{ang}	Energia potencial angular
$\phi_{i,i+2}$	Ângulo formado entre três monômeros consecutivos
k_{ang}	Constante de força angular
ϕ_0	Ângulo de equilíbrio

rad	Radiano
k_B	Constante de Boltzmann
T	Temperatura
J	Joule
K	Kelvin
N_p^A	Número de monômeros ácidos do polieletrólito
N_p^B	Número de monômeros básicos do polieletrólito
e	Carga elementar
C	Coulomb
$U_{i,j}^{el}$	Energia potencial eletrostática entre os monômeros i e j
r_{ij}	Distância entre os centros dos monômeros ou íons i e j
Z_i	Valência do monômero i
Z_j	Valência do monômero j
ϵ_0	Permissividade elétrica do vácuo
κ	Inverso do comprimento de Debye
N_A	Número de Avogadro
C_{0i}	Concentração molar, no <i>bulk</i> , da i -ésima espécie
$U_{i,macro}^{el}$	Energia potencial eletrostática entre o monômero i e a macromolécula
r_{ik}	Distância entre os centros do monômero i do polieletrólito e da carga k da macromolécula
NC	Número total de cargas da macromolécula
Z_k	Valência da carga k da macromolécula
U^{total}	Energia total de uma determinada configuração do sistema
P_i	Probabilidade do sistema assumir a configuração i
P_j	Probabilidade do sistema assumir a configuração j
w	Razão entre as probabilidades do sistema assumir duas configurações quaisquer
U_i^{total}	Energia total da configuração i
U_j^{total}	Energia total da configuração j
ΔU^{total}	Diferença entre as energias totais de duas configurações quaisquer
ζ_i	Número aleatório definido dentro do intervalo $[-\zeta, \zeta]$
β	Número aleatório definido dentro do intervalo $[0,1]$
μm	Micrometro
x	Coordenada x do sistema de coordenadas cartesiano
y	Coordenada y do sistema de coordenadas cartesiano
z	Coordenada z do sistema de coordenadas cartesiano
Δx	Varição na coordenada x

Δx	Variação na coordenada x
Δy	Variação na coordenada y
Δz	Variação na coordenada z
i	Eixo cartesiano x
j	Eixo cartesiano y
k	Eixo cartesiano z
ΔU^{tit}	Variação da energia total decorrente da protonação ou desprotonação de um monômero
ΔU^{el}	Variação da energia eletrostática decorrente da protonação ou desprotonação de um monômero
χ	Constante relacionada com o tipo do monômero (básico ou ácido)
pK_a^i	Valor de pK_a do monômero do i -ésimo tipo
γ_1	Número aleatório, definido dentro do intervalo $[0,1]$, relacionado com a translação de um monômero
γ_2	Número aleatório, definido dentro do intervalo $[0,1]$, relacionado com a titulação de um monômero
G	Grandeza física qualquer
$\langle G \rangle$	Valor médio de um grandeza G
N_{MC}	Número de passos de Monte Carlo
σ_m	Desvio padrão da média
α_A	Fração de monômeros ácidos carregados
K_a^A	Constante de ionização dos monômeros ácidos
$[H^+]$	Concentração molar de prótons na solução
α_B	Fração de monômeros básicos carregados
K_a^B	Constante de ionização dos monômeros básicos
n_k^i	Número médio de monômeros do tipo k (básico ou ácido) que estão situados no interior da i -ésima fatia
$\langle R_{ee}^2 \rangle$	Distância <i>end-to-end</i> quadrática média
r_1	Posição do primeiro monômero do polieletrólito
r_{N_p}	Posição do último monômero do polieletrólito
x_1	Coordenada cartesiana x do primeiro monômero do polieletrólito
y_1	Coordenada cartesiana y do primeiro monômero do polieletrólito
z_1	Coordenada cartesiana z do primeiro monômero do polieletrólito
x_{N_p}	Coordenada cartesiana x do último monômero do polieletrólito
y_{N_p}	Coordenada cartesiana y do último monômero do polieletrólito
z_{N_p}	Coordenada cartesiana z do último monômero do polieletrólito
R_G	Raio de giro
$\langle R_G^2 \rangle$	Raio de giro quadrático médio

r_{CM}	Posição do centro de massa do polieletrólito
$\langle R_G^{xy^2} \rangle$	Componente perpendicular à superfície da macromolécula do raio de giro quadrático médio
$\langle R_G^{z^2} \rangle$	Componente tangencial à superfície da macromolécula do raio de giro quadrático médio
δ	Largura arbitrária para se considerar se um monômero forma um <i>train</i>
C_s	Concentração de sal
mM	Milimolar
$\langle U_{lig} \rangle$	Energia de ligação média entre o polieletrólito e a macromolécula
C_s^*	Concentração de sal que marca o início da região de coexistência entre os estados adsorvido e desorvido do polieletrólito
$\langle N_{cont} \rangle$	Número médio de contatos formados entre os monômeros do polieletrólito e as cargas da macromolécula
$G(m)$	Função correlação proposta por Chen e colaboradores
m	Número de elementos entre dois monômeros
\mathbf{l}_i	Vetor que conecta o i -ésimo monômero ao monômero $i + 1$
$F(m)$	Função utilizada para <i>fitar</i> os resultados de $G(m)$
ξ	Comprimento de correlação orientacional
P	Número de monômeros por volta da hélice
α^{dupla}	Fração de monômeros carregados na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal dupla de carga
$\alpha^{simples}$	Fração de monômeros carregados na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal simples de carga
α^{el}	Fração de monômeros carregados obtida pelas simulações de Monte Carlo
α^{ideal}	Fração de monômeros carregados considerando-se o caso ideal (ausência de interações eletrostáticas)
$\langle Q_p \rangle$	Carga média do polieletrólito
$n(r)$	Número médio de monômeros em função da distância radial ao eixo da macromolécula
σ_e	Densidade superficial de carga
n_0	Concentração iônica no <i>bulk</i>
ϵ_w	Constante dielétrica da solução eletrolítica
κ_h^{-1}	Decaimento característico associado ao potencial de hidratação
l_B	Comprimento de Bjerrum
U_{aa}	Interação ânion-ânion
a	Distância em que a energia de hidratação ânion-ânion se iguala à $k_B T$

U_{ac}	Interação ânion-cátion
b	Distância em que a energia de hidratação ânion-cátion se iguala à $k_B T$
U_{cc}	Interação cátion-cátion
c	Distância em que a energia de hidratação cátion-cátion se iguala à $k_B T$
nm	Nanômetro
F_{tot}	Energia livre total
U_{el}	Energia eletrostática
U_{hid}	Energia de hidratação
F_{mis}	Componente entrópica da energia livre
V	Volume
\mathbf{r}	Vetor posição
\mathbf{r}'	Derivada de \mathbf{r}
n_+	Concentração dos cátions
n_-	Concentração dos ânions
$(\cdot \cdot \cdot)^T$	Matriz transposta
\mathcal{A}_e	Matriz de interação eletrostática
Ψ_e	Potencial eletrostática adimensional
Φ	Potencial eletrostático
∇^2	Operador de Laplace
$G(\mathbf{r})$	Função de Green
∇	Operador diferencial <i>del</i>
\mathcal{A}_h	Matriz de interação de hidratação
Ψ_a	Potencial de hidratação ânion-ânion
Ψ_c	Potencial de hidratação cátion-cátion
\mathcal{A}_h^{-1}	Matriz inversa de \mathcal{A}_h
p	Pressão
N	Número de partículas
g	Função utilizada para considerar o tamanho finito dos íons
g'	Derivada de g
R	Raio do íon
δF_{tot}	Varição da energia livre total
δn_-	Varição na concentração dos ânions
δn_+	Varição na concentração dos cátions
Ψ_e''	Derivada segunda de Ψ_e
Ψ_a''	Derivada segunda de Ψ_a
Ψ_c''	Derivada segunda de Ψ_c

∞	Infinito
σ_-	Densidade superficial das fontes responsáveis pelas interações de hidratação entre os ânions
σ_+	Densidade superficial das fontes responsáveis pelas interações de hidratação entre os cátions
C^{dif}	Capacitância diferencial
l_D	Comprimento de Debye
C_{PB}^{dif}	Capacitância diferencial do modelo PB
C_{Stern}	Capacitância do modelo de Stern
C_{MR}^{dif}	Capacitância diferencial do modelo de rede
$H \times L \times L$	Dimensão da célula de simulação
z_i	Valência do íon i
z_j	Valência do íon j
ϕ_{ext}	Potencial eletrostático externo
ρ	Densidade de carga
x_i	Distância entre i -ésimo íon e o eletrodo
F	Faraday
M	Molar

Divisão do Trabalho

Este trabalho tem por objetivo estudar, por meio de simulações computacionais baseadas no método de Monte Carlo, interações eletrostáticas em superfícies e macromoléculas. Na primeira parte é abordada a interação entre polieletrólitos (homopolímeros e copolímeros em bloco), suscetíveis à variações de pH, e macromoléculas com distribuição helicoidal de carga, como, por exemplo, RNA e DNA. Nesta parte do trabalho, as interações eletrostáticas são tratadas dentro do formalismo da teoria de Debye-Hückel e os efeitos de diversos parâmetros sobre o processo de adsorção/dessorção e sobre as propriedades conformacionais do polieletrólito são investigados. Já na segunda parte deste estudo, é analisada a influência da associação de interações de hidratação com interações eletrostáticas e estéricas sobre a capacitância diferencial da dupla camada elétrica. Nesta etapa, os íons de sal são considerados explicitamente e, portanto, as interações eletrostáticas são dadas, simplesmente, pelas interações Coulombianas. Em ambas as partes deste trabalho, um código computacional foi desenvolvido exclusivamente para estudar cada um dos modelos propostos.

Sumário

I	Interação entre Polieletrólitos e Macromoléculas com Distribuição Helicoidal de Carga	26
1	Introdução	27
2	Objetivos	31
3	Metodologia	32
3.1	Modelo	32
3.1.1	Modelo da Célula	32
3.1.2	Macromolécula	33
3.1.3	Polieletrólito	35
3.1.4	Solução Eletrolítica	37
3.2	Abordagem Computacional	38
3.2.1	Método de Monte Carlo	39
3.2.2	Código Computacional	40
3.3	Propriedades Médias Calculadas	44
3.3.1	Fração de Monômeros Carregados	45
3.3.2	Distribuição Radial dos Monômeros	45
3.3.3	Número Médio de Contatos	46
3.3.4	Propriedades Conformacionais do Polieletrólito	46
4	Homopolímeros	48
4.1	Efeito da Concentração de Sal e do pH	48

4.2	Efeito da Distribuição de Carga da Macromolécula	55
4.3	Efeito da Rigidez da Cadeia Polimérica	57
5	Copolímeros	60
5.1	Efeito da Concentração de Sal, do pH e da Estrutura Primária da Cadeia	60
5.2	Efeito da Distribuição de Carga da Macromolécula	73
5.3	Efeito da Rigidez da Cadeia Polimérica	75
6	Conclusões	78
 II Influência das Interações de Hidratação sobre a Capacitância Diferencial da Dupla Camada Elétrica		80
7	Introdução	81
8	Objetivos	84
9	Metodologia	85
9.1	Modelo	85
9.1.1	Aproximação de Campo Médio	87
9.1.2	Capacitância Diferencial	92
9.1.3	Simulação de Monte Carlo	93
10	Efeito das Interações Estéricas sobre a Capacitância Diferencial	99
11	Efeito das Interações de Hidratação na Capacitância Diferencial	103
12	Conclusões	111
 Referências Bibliográficas		113
A	Produção Acadêmica	125

Parte I

Interação entre Polieletrólitos e Macromoléculas com Distribuição Helicoidal de Carga

Capítulo 1

Introdução

Polieletrólitos são polímeros formados por sequências de monômeros, os quais, por sua vez, apresentam grupos iônicos e/ou ionizáveis em sua constituição. Desse modo, um polieletrólito pode estar carregado ou não em solução [1]. Quando um polímero é constituído por um único tipo de monômero, somente por monômeros básicos, por exemplo, dá-se o nome de homopolímero. Já quando o polímero é formado por dois ou mais tipos diferentes de monômeros, por exemplo, por monômeros básicos e ácidos, ele é denominado heteropolímero ou copolímero. Além disso, tanto os homopolímeros como os copolímeros também podem ser divididos de acordo com sua densidade de carga. Polieletrólitos que possuem densidade de carga constante, isto é, o seu número de monômeros carregados é invariável, são denominados polieletrólitos fortes ou *quenched*. Já os polieletrólitos que apresentam uma densidade de carga variável, ou seja, que é dependente das propriedades da solução, como, por exemplo, força iônica ou pH, são chamados de polieletrólitos fracos ou *annealed* [2, 3]. Como exemplos de polieletrólitos fortes e fracos, podem-se citar os poliestirenos sulfonados e as poliaminas, respectivamente.

Uma das principais características dos polieletrólitos é a sua capacidade de adsorção em superfícies carregadas [3–5]. Devido à essa característica, nas últimas décadas, a busca pelo entendimento dos fatores que determinam a estabilidade da adsorção de polieletrólitos em superfícies carregadas tem sido o foco de inúmeros estudos [6–9]. Além de ser um tópico central da Física de Polímeros, o interesse por esta área de estudo se deve a sua importância para o entendimento de processos biológicos, como a compactação do material genético por meio da associação da molécula de DNA com as proteínas histonas [10], assim como para o desenvolvimento de aplicações (bio)tecnológicas. Como outros exemplos práticos da aplicabilidade desta área de pesquisa, pode-se citar o controle de suspensões coloidais direcionadas para o tratamento

de água [11, 12], o desenvolvimento de microcápsulas para entrega racional de fármacos [13–15] e a busca por novas formas de terapia gênica não-viral por meio da interação entre a molécula de DNA e policátions [16–18]. Nestes dois casos, é desejável que as estruturas formadas sejam sensíveis às variações de pH do meio, uma vez que, normalmente, tecidos inflamados e tumores apresentam um ambiente ligeiramente mais ácido do que o encontrado em células saudáveis [19, 20].

Em soluções contendo polieletrólitos e outras macromoléculas carregadas, verifica-se que a variação da concentração de sal, do pH ou da temperatura, acarreta não só a adsorção/dessorção dos polieletrólitos, como também afeta a conformação dos polímeros quando estão adsorvidos ou livres em solução [5, 21–24]. Sabe-se que em regimes de baixa força iônica, o polieletrólito interage com a macromolécula de forma a maximizar o contato entre seus monômeros e as cargas da macromolécula. Conseqüentemente, os monômeros opostamente carregados à macromolécula adsorvem diretamente sobre sua superfície, formando o que é usualmente chamado de *trains* [25–27]. Aumentando-se a concentração de sal, a interação entre os monômeros e a macromolécula é atenuada, possibilitando ao polieletrólito adotar novas conformações nas quais seus monômeros se estendem em direção à solução, formando estruturas chamadas de *loops* e *tails* [25–27]. Estudos anteriores mostram que tanto homopolímeros como copolímeros apresentam, sob determinadas condições – pH, concentração de sal, densidade de carga, rigidez e grau de polimerização da cadeia polimérica, etc. –, estruturas e regimes bem definidos quando estão adsorvidos em outras macromoléculas [4, 25–29].

Várias abordagens teóricas foram propostas com a finalidade de investigar os fatores que ocasionam mudanças conformacionais na cadeia adsorvida e que também promovam a dessorção abrupta do polieletrólito sobre uma macromolécula [30–36]. Recentemente, Cherstvy e Winkler aplicaram o método WKB na resolução da equação de Edwards e desenvolveram uma descrição universal para a adsorção de polieletrólitos em superfícies planas, cilíndricas e esféricas oposta e homogênea e carregadas [36]. Levando-se ainda em consideração modelos simplificados para a distribuição de carga das macromoléculas, simulações computacionais têm sido realizadas para investigar a influência de diversos fatores, como, por exemplo, concentração de sal, pH, carga e geometria das macromoléculas, grau de polimerização e rigidez da cadeia polimérica, sobre o processo de adsorção/dessorção e sobre as propriedades conformacionais da cadeia adsorvida [9, 25, 37–44].

Um fato que deve ser evidenciado é que a grande maioria dos estudos já publicados, sejam eles teóricos, experimentais ou computacionais, tem por objetivo investigar as propriedades conformacionais e estruturais de polieletrólitos isolados em

solução [6, 45–49] ou a sua interação com esferas ou planos opostamente carregados [4, 25, 30–32, 37–40, 50, 51]. Considerando-se, agora, somente a quantidade de trabalhos com enfoque na interação entre polieletrólitos e macromoléculas cilíndricas [31, 41, 52–54], nota-se uma diferença considerável no número desses trabalhos ao se comparar com a quantidade de estudos direcionados na interação entre cadeias poliméricas e macromoléculas esféricas e planas. Desse modo, fica evidente a necessidade de se desenvolver estudos focados nos aspectos energéticos e conformacionais de polieletrólitos na presença de macromoléculas cilíndricas, como, por exemplo, polinucleotídeos.

Embora os estudos já citados tenham contribuído significativamente para o entendimento da interação entre polieletrólitos e macromoléculas, um grande número de sistemas experimentalmente relevantes contém macromoléculas com padrões espaciais específicos de carga em sua superfície. Estudos da interação de poliânions com proteínas do leite em seu ponto isoelétrico, realizadas por de Vries, mostraram que a estabilidade da adsorção está diretamente relacionada com a presença de regiões com alta densidade de carga positiva na superfície dessas proteínas, denominadas *patches* de carga [55]. Em várias outras situações de interesse, verifica-se que a adsorção ocorre “do lado errado do ponto isoelétrico”, em condições nas quais as cargas líquidas das macromoléculas são do mesmo sinal e, portanto, repulsivas entre si. No entanto, efeitos eletrostáticos de segunda ordem ou de ordem mais alta favorecem a adsorção [56–58]. Seyrek e colaboradores mostraram que este efeito promove uma dependência não monotônica do pH crítico em relação a força iônica, de forma que as relações de escala obtidas para superfícies homogêneas não são mais satisfeitas nestas situações [59].

A existência de padrões específicos de distribuição de carga leva ao questionamento de como os polieletrólitos reconhecem estes padrões e como eles assumem conformações que estabilizem o seu processo de adsorção. Muito além de ser um problema de minimização de energia, com potenciais específicos que possam levar a estruturas conhecidas experimentalmente, é necessário obter princípios gerais sobre a questão de reconhecimento molecular [60–63]. Em geral, a contribuição entrópica devido aos diferentes arranjos nos contatos entre os grupos existentes no polieletrólito e os que estão na superfície da macromolécula ocasiona a formação de diversos *loops* na cadeia adsorvida, resultando em um perfil de energia livre com muitos estados metaestáveis, separados por barreiras energéticas que podem levar a um comportamento cinético lento. A existência desses estados metaestáveis produz um perfil de energia livre “rugoso”, com vários mínimos locais que “armadilham” o polieletrólito por um determinado tempo. Uma das alternativas encontradas para diminuir essa rugosidade e, conseqüentemente, acelerar a cinética do sistema, é evitar a formação desses *loops* ou

atenuar a interação das cargas que estão na superfície da macromolécula com os grupos ionizáveis que compõem a cadeia polimérica [64, 65]. A utilização de polianfóteros suscetíveis a variações de pH e que possuam estrutura primária em bloco, torna-se, então, uma alternativa satisfatória, como de fato foi verificado no trabalho de Jayaraman e colaboradores [65].

A partir do que foi exposto, esta parte do trabalho tem como objetivo principal o estudo da adsorção de polieletrólitos, homopolímeros e copolímeros em bloco, sobre uma macromolécula com distribuição helicoidal de carga negativa, compatível com a encontrada em polinucleotídeos, como, por exemplo, RNA e DNA. Os efeitos da concentração de sal, do pH, da distribuição de carga da macromolécula e da rigidez e da estrutura primária da cadeia polimérica sobre a conformação do polieletrólito serão avaliados com ênfase na transição entre os estados adsorvido e desorvido. Ademais, esta parte do trabalho também abordará a questão do reconhecimento molecular, visando verificar como as diferentes estruturas primárias do polímero e o efeito de regulação de carga influenciam o reconhecimento da cadeia polimérica sobre a distribuição helicoidal de carga da macromolécula.

Capítulo 2

Objetivos

O objetivo principal desta parte do trabalho é estudar, por meio de simulações de Monte Carlo, a interação entre polieletrólitos fracos e macromoléculas com distribuição helicoidal de carga. Assim, pode-se dividir os objetivos deste estudo nas seguintes partes:

1. Desenvolver um código computacional próprio, baseado no método de Monte Carlo, para estudar a interação entre polieletrólitos fracos e macromoléculas carregadas de interesse (bio)tecnológico;
2. Verificar o efeito da concentração de sal, do pH, da rigidez da cadeia polimérica e da distribuição de carga da macromolécula sobre as propriedades conformacionais de homopolímeros e copolímeros em bloco adsorvidos em macromoléculas com distribuição helicoidal de carga negativa;
3. Verificar a influência dos fatores citados no item anterior sobre o processo de adsorção/dessorção desses polieletrólitos;
4. Analisar o efeito da estrutura primária dos copolímeros sobre o processo de adsorção sobre macromoléculas com distribuição helicoidal de carga negativa;
5. Calcular o número de contatos formados entre os monômeros do polieletrólito e as cargas da macromolécula, visando averiguar quais características da solução e do polieletrólito favorecem uma maior estabilidade no processo de adsorção.

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Modelo

Uma vez que o sistema apresentado em todo este trabalho envolve vários constituintes (macromoléculas, polímeros, íons de sal, contraíons e solvente), os quais interagem por meio de interações eletrostáticas de longo alcance, o tratamento teórico desse problema não é trivial. Existem limitações de natureza matemática, além de um alto custo computacional necessário para tratar esse problema numericamente. Para contornar essa situação, deve-se procurar um modelo geral e simplificado que possibilite extrair as principais características físicas do sistema e que possua uma formulação matemático-computacional exequível dentro de um tempo razoável [66–69].

3.1.1 Modelo da Célula

Em soluções suficientemente diluídas, pode-se considerar que os constituintes macromoleculares se comportem de forma independente entre si. Assumindo-se essa condição, é possível utilizar o *modelo da célula* [70–72], no qual o volume total da solução pode ser dividido em regiões compostas por uma macromolécula, um polieletrólito e os pequenos íons da solução. Assim, valendo-se desse modelo, todo o sistema foi confinado em uma célula cilíndrica, com altura L_c e com raio R_c , definidos de forma a eliminar possíveis perdas conformacionais do polieletrólito. Um desenho esquemático do modelo da célula utilizado neste estudo pode ser observado na Figura 3.1.

A interação entre quaisquer componentes pertencentes a células distintas é completamente desprezada. Para que isso ocorra, é necessário que cada célula seja eletricamente neutra. Logo, todas as partículas móveis, com raio R_i e situadas a uma

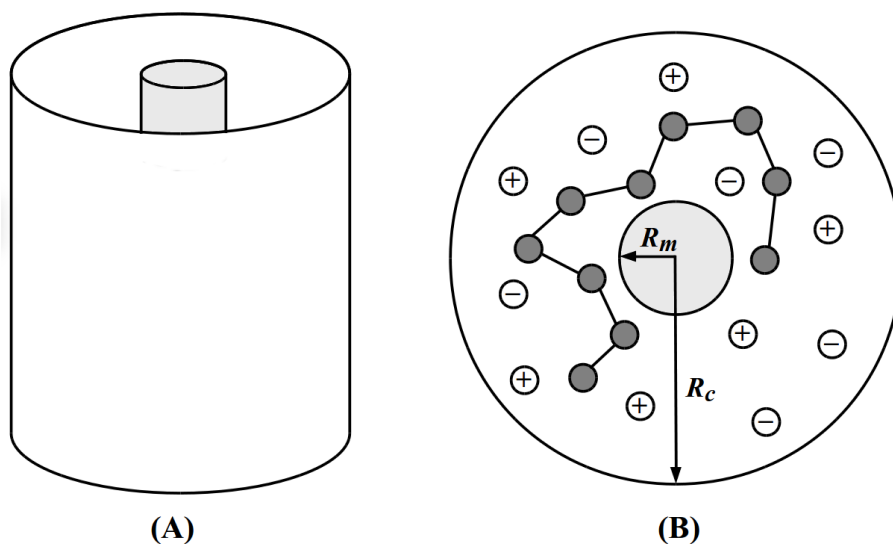
distância r_i em relação ao eixo da célula, estão sujeitas a um potencial confinante:

$$U^{conf}(r_i) = \begin{cases} \infty, & r_i \geq (R_c - R_m), \\ 0, & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (3.1)$$

3.1.2 Macromolécula

A macromolécula foi representada por um cilindro rígido, com raio $R_m = 4$ Å e com altura L_c , mantido fixo no centro da célula, com seu eixo coincidindo com o eixo da célula de simulação. No entanto, visando representar os sulcos existentes na molécula de DNA, duas esferas, com raios $R_{e1} = R_{e2} = 2$ Å, foram dispostas sobre a superfície do cilindro. As esferas possuem as mesmas coordenadas z e θ apresentadas na equação 3.2. Já as coordenadas radiais dessas duas esferas são distintas: a primeira esfera possui coordenada $r = 6,0$ Å, enquanto que a coordenada da segunda esfera é $r = 10,0$ Å. A distribuição dessas esferas ocorre periodicamente sobre o cilindro. A macromolécula também possui uma distribuição helicoidal de carga dada por um conjunto de cargas monovalentes negativas. Essas cargas estão centradas nas esferas externas, com coordenada radial $r = 10,0$ Å. A Figura 3.2 é uma ilustração simplificada

Figura 3.1: Representação esquemática do modelo da célula em geometria cilíndrica, exibindo uma macromolécula, um polieletrólito e os íons de sal. A) Vista lateral do modelo; B) Vista superior do modelo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

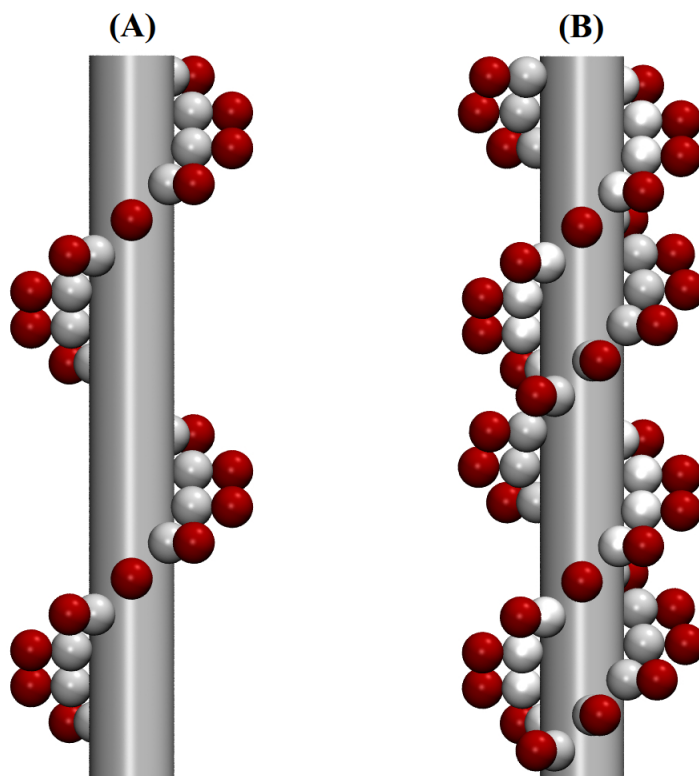
do modelo adotado para a macromolécula.

$$\begin{aligned}\theta_i &= \theta_0 + 36i, \\ z_i &= z_0 + 3,4i,\end{aligned}\tag{3.2}$$

onde i representa a i -ésima esfera da macromolécula; z e θ são dados em angstroms e em graus, respectivamente. Quando uma única hélice é considerada, adota-se θ_0 e z_0 iguais a zero; já no caso de um hélice dupla, tem-se $\theta_0 = z_0 = 0$ para a primeira hélice, enquanto que, para a segunda, atribui-se $\theta_0 = 154,0^\circ$ e $z_0 = 0,8 \text{ \AA}$. De posse dessas informações, é possível definir o passo da hélice, $D = 34 \text{ \AA}$ e o número de cargas por volta, $N_c = 10$. A distribuição de carga da macromolécula é compatível com aquela encontrada em polinucleotídeos. Por exemplo, quando a macromolécula possui uma distribuição helicoidal dupla de carga negativa, a densidade linear de carga é semelhante àquela encontrada na molécula de DNA.

Assumiui-se também que a constante dielétrica no interior da macromolécula, ϵ_m , fosse idêntica à constante dielétrica do meio externo, ou seja, $\epsilon_m = \epsilon_s$. Com

Figura 3.2: Ilustração simplificada do modelo adotado para a macromolécula neste trabalho. A) Hélice simples; B) Hélice dupla.



Fonte: Elaborada pelo autor.

esta aproximação, não há a criação de cargas de polarização [25, 73, 74].

3.1.3 Polieletrólito

O polieletrólito foi modelado simplesmente como uma cadeia de $N_p = 104$ esferas rígidas com raio $R_p = 2 \text{ \AA}$, na qual duas esferas consecutivas estão conectadas por um potencial harmônico

$$U_p^{harm}(r_{i,i+1}) = \frac{1}{2}k_{elas}(r_{i,i+1} - r_0)^2, \quad (3.3)$$

onde k_{elas} representa a constante de força elástica; $r_{i,i+1}$ é a distância entre os centros de duas esferas conectadas; e r_0 é a distância de equilíbrio. Neste trabalho, adotaram-se os valores de $k_{elas} = 2,0 \text{ N/m}$ e de $r_0 = 7,0 \text{ \AA}$, resultando, assim, ao final de cada simulação, em uma separação média monômero-monômero igual a, aproximadamente, $7,2 \text{ \AA}$ (distância acima do limite estabelecido pela teoria da condensação de contraíons [75]). A rigidez estrutural da cadeia foi modelada de acordo com um potencial harmônico angular do tipo

$$U_p^{ang}(\phi_{i,i+2}) = \frac{1}{2}k_{ang}(\phi_{i,i+2} - \phi_0)^2, \quad (3.4)$$

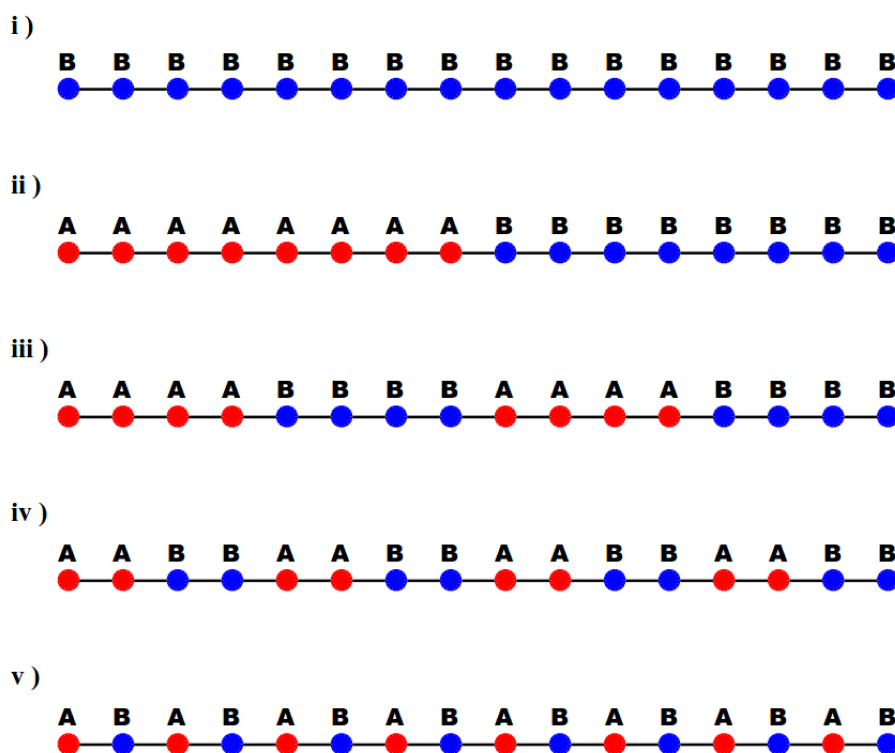
onde k_{ang} representa a constante de força angular; $\phi_{i,i+2}$ é o ângulo formado entre três monômeros consecutivos; e ϕ_0 representa o ângulo de equilíbrio. De forma análoga ao procedimento realizado para o potencial harmônico (equação 3.3), foi adotado o valor de $\phi_0 = \pi \text{ rad}$. Já o valor da constante de força angular foi variado entre $0 \text{ } k_B T / \text{rad}^2$ (onde a componente eletrostática do comprimento de persistência é a única responsável pela flexibilidade do polieletrólito) e $10 \text{ } k_B T / \text{rad}^2$ (onde k_B é a constante de Boltzmann, cujo valor é $1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ e $T = 298,15 \text{ K}$ é a temperatura do sistema na escala absoluta).

Neste estudo, dois tipos de monômeros foram considerados: monômeros ácidos, denominados monômeros do tipo A; e monômeros básicos, classificados como monômeros do tipo B. Assumiu-se também que o número de monômeros ácidos (N_p^A) fosse igual ao número de monômeros básicos (N_p^B), ou seja, $N_p^A = N_p^B$. Os valores dos pK_a s dos monômeros ácidos e básicos são parâmetros de entrada do código computacional desenvolvido. Cada monômero pode, em determinado valor do pH da solução, ser neutro ou possuir uma carga em seu centro (monômeros do tipo A podem ser neutros ou possuir uma carga igual a $-1e$, enquanto que monômeros do tipo B podem ser neutros ou ter uma carga igual a $+1e$, onde e é a carga elementar, cujo valor é

$1,60219 \times 10^{-19}$ C). Também foi levado em consideração o caso do polieletrólito ser constituído por apenas um tipo de monômero (homopolímero), com apenas um valor de pK_a . Desse modo, garante-se a generalidade do modelo, podendo-se representar quaisquer biopolímeros. Deve ficar claro, contudo, que no início de cada simulação, o polieletrólito está com todos os seus monômeros carregados.

A distribuição desses dois tipos de monômeros (ácidos e básicos) no polieletrólito foi feita de cinco maneiras distintas: i) homopolímero composto exclusivamente por 16 monômeros do tipo B; ii) dibloco, com os monômeros do tipo A e do tipo B formando um bloco composto por 8 monômeros de cada tipo; iii) tetrabloco, com os monômeros do tipo A e do tipo B formando dois blocos, alternados entre si, constituídos por 4 monômeros; iv) octobloco, com os monômeros do tipo A e do tipo B formando quatro blocos, também alternados entre si, compostos por 2 monômeros; e v) alternado, com 8 monômeros do tipo A e 8 monômeros do tipo B alternados entre si. A Figura 3.3 ilustra as distribuições dos tipos de monômeros utilizadas no estudo aqui apresentado para um polieletrólito com grau de polimerização igual a 16

Figura 3.3: Representação esquemática da distribuição dos diferentes tipos de monômeros em um polímero com grau de polimerização igual a 16. A letra A representa os monômeros ácidos, enquanto a letra B ilustra os monômeros básicos. i) homopolímero; ii) dibloco; iii) tetrabloco; iv) octobloco; v) alternado.



Fonte: Elaborada pelo autor.

($N_p = 16$).

3.1.4 Solução Eletrolítica

Os íons móveis existentes na solução eletrolítica (os cátions e os ânions de sal e os contraíons dissociados da macromolécula e do polieletrólito) podem ser modelados explicitamente, de acordo com o *Modelo Primitivo Restrito* [76, 77]. Contudo, em altas concentrações de sal, o número de partículas presentes em solução se torna muito grande. Consequentemente, o tempo computacional necessário para obtenção da convergência das propriedades físicas médias é altíssimo. Devido a este fato, a utilização do Modelo Primitivo Restrito torna-se bastante inviável.

Uma maneira de contornar essa situação é tratar os íons da solução implicitamente, ou seja, considerar um potencial eletrostático efetivo, caracterizado pelo comportamento médio dessas espécies. Como consequência dessa aproximação, a interação entre as espécies macromoleculares é atenuada pela distribuição desses íons. Esse potencial eletrostático efetivo pode ser determinado por meio da teoria de *Debye-Hückel* [77–79], na qual a interação entre duas partículas carregadas é dada pelo potencial de Coulomb blindado. Logo, introduzindo a condição em que dois monômeros distintos não podem se sobrepor, a energia de interação entre quaisquer dois monômeros do polieletrólito é dada pela seguinte expressão:

$$U_{i,j}^{el}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & , \quad r_{ij} < (2R_p), \\ \frac{Z_i Z_j e^2 \exp(-\kappa r_{ij})}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r_{ij}} & , \quad \text{caso contrário,} \end{cases} \quad (3.5)$$

onde e representa a carga elementar; $\epsilon_s = 78,7$ é a constante dielétrica do solvente; ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, cujo valor é $8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$; r_{ij} é a distância entre os centros dos monômeros i e j ; R_p é o raio dos monômeros que constituem o polieletrólito; Z_i é a valência do i -ésimo monômero; e κ^{-1} é o comprimento de Debye [77, 78], definido em função da concentração molar, no *bulk*, dos íons de sal da solução:

$$\kappa = \left[\frac{1000e^2 N_A}{\epsilon_0\epsilon_s k_B T} \sum_{i=1}^3 Z_i^2 C_{0i} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.6)$$

onde N_A representa o número de Avogadro, cujo valor é $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; T é a temperatura absoluta do sistema; k_B é a constante de Boltzmann; e C_{0i} representa a concentração molar, no *bulk*, da i -ésima espécie.

A energia de interação entre um monômero qualquer e a macromolécula

é dada pela somatória das energias de interação provenientes de todas as cargas que constituem a macromolécula, ou seja:

$$U_{i,macro}^{el}(r_{ik}) = \begin{cases} \infty & , \quad r_{ik} < (R_p + R_{e1,2}), \\ \sum_{k=1}^{NC} \frac{Z_i Z_k e^2 \exp(-\kappa r_{ik})}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r_{ik}} & , \quad \text{caso contrário,} \end{cases} \quad (3.7)$$

onde NC representa o número total de cargas que constituem a macromolécula; Z_i é a valência do i -ésimo monômero; Z_k é a valência da k -ésima carga da macromolécula; e r_{ik} é a distância entre os centros do monômero i e da carga k .

Sendo N_p o número total de monômeros do polieletrólito no interior da célula, a energia total de uma determinada configuração do sistema é dada por

$$U^{total} = \sum_{i=1}^{N_p} U^{conf}(r_i) + \sum_{i=1}^{N_p-1} \sum_{j=i+1}^{N_p} U_{i,j}^{el}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^{N_p} U_{i,macro}^{el}(r_i) + \sum_{i=1}^{N_p-1} U_p^{harm}(r_{i,i+1}) + \sum_{i=1}^{N_p-2} U_p^{ang}(\phi_{i,i+2}). \quad (3.8)$$

O primeiro termo da equação 3.8 refere-se à interação de confinamento das partículas no interior da célula (equação 3.1); o segundo e o terceiro termos se referem às interações eletrostáticas monômero-monômero (equação 3.5) e monômero-macromolécula (equação 3.7), respectivamente; o quarto termo representa a interação que mantém os monômeros do polieletrólito conectados (equação 3.3); e o último termo se refere à interação que determina a rigidez estrutural da cadeia polimérica (equação 3.4).

3.2 Abordagem Computacional

Existem diversas abordagens por simulação computacional para tratar problemas envolvendo a interação entre macromoléculas. Dentre essas abordagens, podem ser destacados dois métodos principais. O primeiro deles é o método de Monte Carlo [80, 81], que se baseia na geração de configurações aleatórias do sistema, que são utilizadas para o cálculo, de acordo com os princípios da Mecânica Estatística, das propriedades estruturais e termodinâmicas médias de interesse. O segundo método é denominado Dinâmica Molecular [80–82], que tem por base a integração numérica das equações de movimento da Mecânica Clássica atribuídas a cada componente do sistema, obtendo-se, desse modo, propriedades dinâmicas em conjunto com grandezas médias

efetuadas sobre o tempo. Neste estudo, optou-se pela primeira abordagem (método de Monte Carlo associado ao algoritmo de Metropolis) para tratar o problema proposto. Deve-se salientar também que o código computacional foi escrito, em linguagem Fortran, exclusivamente para este trabalho.

3.2.1 Método de Monte Carlo

O método de Monte Carlo pode ser descrito como um método estatístico [80, 81] que utiliza uma sequência de números aleatórios para a realização de uma simulação. Simulações estatísticas contrastam com os métodos convencionais de discretização das variáveis do processo físico em estudo que, tipicamente, são aplicados em sistemas de equações diferenciais parciais ou ordinárias. Em muitas aplicações práticas do método de Monte Carlo, o processo físico é simulado diretamente, sem a necessidade de descrever as equações matemáticas que representam o comportamento do sistema. O único requisito necessário é que o processo físico possa ser descrito por funções densidades de probabilidade. Assim, o resultado desejado é obtido por meio da estimativa do valor médio das grandezas observadas durante um determinado número de simulações.

Dentre os algoritmos que utilizam o método de Monte Carlo, o algoritmo de Metropolis [83], também conhecido por algoritmo de Metropolis-Hastings, é provavelmente o método de Monte Carlo mais utilizado na Física. O algoritmo de Metropolis tem como finalidade determinar os valores médios das propriedades do sistema que está sendo simulado por meio de uma média sobre uma amostra. Desse modo, o algoritmo é concebido de modo a se obter uma amostra que siga uma distribuição de Boltzmann. Para se determinar a probabilidade de uma dada configuração, seria necessário conhecer a chance de ocorrência de todas as demais configurações. No caso de variáveis contínuas, seria necessária uma integração da densidade de probabilidade sobre todo o espaço de configurações.

O diferencial do algoritmo de Metropolis está diretamente ligado ao fato dele não levar em conta a probabilidade das configurações em si, mas sim a razão entre elas, pois a razão entre as probabilidades de duas configurações pode ser determinada de forma independente das demais. Desse modo, dadas quaisquer duas configurações i e j , a razão entre a probabilidade da configuração j , aqui denominada simplesmente de P_j , e a probabilidade da configuração i , representada por P_i , pode ser escrita da

seguinte maneira:

$$w = \frac{P_j}{P_i} = \frac{Ae^{-\frac{U_j^{total}}{k_B T}}}{Ae^{-\frac{U_i^{total}}{k_B T}}} = \exp \left[\frac{-(U_j^{total} - U_i^{total})}{k_B T} \right] = \exp \left[-\frac{\Delta U^{total}}{k_B T} \right], \quad (3.9)$$

onde A é uma constante de normalização; k_B é a constante de Boltzmann; T é a temperatura do sistema na escala absoluta; e U_i^{total} e U_j^{total} são as energias totais das configurações i e j , respectivamente.

Baseando-se na equação 3.9, o algoritmo de Metropolis pode ser implementado através do seguinte conjunto de regras:

1. Gera-se uma configuração inicial aleatória, ou seja, com valores aleatórios para todos os graus de liberdade do sistema, respeitando as suas restrições. Nesse caso, atribuir-se-á o índice i a essa configuração, que é aceita para a amostra;
2. Gera-se uma nova “configuração-tentativa” de índice j , que é o resultado de pequenas modificações nas coordenadas da configuração i , como, por exemplo, $x_j = x_i + \zeta_i$, onde ζ_i é um número aleatório dentro do intervalo $[-\zeta, \zeta]$;
3. Calcula-se a variação de energia entre a nova configuração-tentativa e a configuração atual do sistema, ou seja, $\Delta U^{total} = U_j^{total} - U_i^{total}$;
4. Se $\Delta U^{total} \leq 0$, a configuração-tentativa é aceita e atribui-se a ela o índice i a partir desse momento;
5. Se $\Delta U^{total} > 0$, gera-se um número aleatório, β , entre 0 e 1 e calcula-se o valor de w por meio da equação 3.9;
6. Se $w > \beta$, a configuração-tentativa é aceita e atribui-se a ela o índice i a partir desse momento. Caso contrário, o índice i permanece designando a configuração inicial;
7. Repetem-se os passos 1 a 6 até que algum critério de parada seja satisfeito. Por definição, cada uma dessas repetições é denominada passo de Monte Carlo.

3.2.2 Código Computacional

O código computacional foi escrito exclusivamente para este trabalho, no qual implementou-se o método de Monte Carlo associado ao algoritmo de Metropolis, como descrito no tópico anterior, no ensemble canônico (NVT) [80]. Todo o sistema,

Tabela 3.1: Relação dos dados solicitados pelo código computacional no início de sua execução.

Dados de entrada	
Parâmetros referentes ao modelo	Informações referentes à simulação
Raio da macromolécula	Número de passos para equilíbrio
Raio das esferas intermediárias	Número de passos para produção
Raio das esferas com carga	Número de movimentos independentes
Hélice simples ou dupla?	Deslocamento máximo dos monômeros
Ângulo inicial	Deslocamento máximo da cadeia
Coordenada z inicial	Ângulo máximo para pivotar
Passo da hélice	Semente do gerador de números aleatórios
Número de cargas por volta	Probabilidade de titular os monômeros
Valência das cargas da hélice	Probabilidade de deslocar a cadeia e executar o pivô
Número de passos da hélice	Distância para considerar um contato favorável
Raio da célula	Distância para considerar um monômero em train
Número de monômeros	Importar a última configuração válida?
Raio dos monômeros	Executar produção?
Separação de equilíbrio dos monômeros	
Ângulo de equilíbrio entre os monômeros	
Constante de força elástica	
Constante de força angular	
Concentração de sal	
Temperatura	
pH da solução	
pK_a dos monômeros	

Fonte: Elaborada pelo autor.

composto por uma macromolécula e um polieletrólito, foi confinado em uma célula cilíndrica, com raio R_c igual a 10000 Å (ou 1 μm) e altura $L = 60D = 2040$ Å. Deve ficar claro que a macromolécula e a célula de simulação possuem a mesma altura L e essa altura é dada por múltiplos do número de passos da hélice (no presente estudo, cada passo da hélice possui tamanho igual a $D = 34$ Å). Como, neste trabalho, a solução eletrolítica foi modelada com base na teoria de Debye-Hückel, não há a necessidade de se utilizar condições de contorno periódicas e a convenção de mínima imagem, pois não há, explicitamente, íons de sal e contraíons em solução.

Funcionamento Geral do Código Computacional

Inicialmente, o código desenvolvido solicita não só os parâmetros referentes ao modelo, mas também as informações relacionadas à execução da simulação. Os dados solicitados pelo programa estão transcritos na Tabela 3.1.

Em seguida, o programa calcula, a partir da concentração de sal e da valência dos íons móveis (cátions, ânions e contraíons), o valor do inverso do comprimento de Debye (κ), que será utilizado em todos os cálculos envolvendo interações eletrostáticas. Apesar de ser um parâmetro de entrada, em todos os resultados obtidos neste estudo, não só os contraíons e os íons de sal, mas também os monômeros que constituem o polieletrólito, foram considerados monovalentes, ou seja, com valência $Z_i = \pm 1$.

As posições iniciais dos monômeros que formam o polieletrólito são estabelecidas de duas formas distintas. Se não for indicado para o programa importar a última configuração válida, as posições dos monômeros são definidas aleatoriamente e, ao final de cada simulação, um arquivo de saída é gerado com as coordenadas finais (x, y, z) de todos os monômeros. Estas coordenadas podem, por sua vez, ser utilizadas como um parâmetro de entrada para uma próxima simulação.

Em cada passo da simulação, as configurações do sistema são geradas por meio de três tipos de movimentos e pelo processo de titulação dos monômeros. Abaixo, encontra-se uma descrição sucinta de cada uma dessas ações que alteram a configuração do sistema.

1. **Translação de um monômero:** Quando este tipo de movimento é selecionado, um monômero é escolhido aleatoriamente e suas coordenadas (x, y, z) são acrescidas de um pequeno deslocamento ($\Delta x, \Delta y, \Delta z$);
2. **Deslocamento da cadeia inteira:** Neste tipo de movimento, todos os monômeros do polieletrólito são movimentados radialmente conforme o procedimento descrito no item anterior;
3. **Movimento de pivô:** Selecionando-se este tipo de movimento, um monômero do polieletrólito e um eixo cartesiano ($\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$) são escolhidos aleatoriamente. Em seguida, é aplicada uma matriz de rotação sobre o eixo escolhido e sobre a menor parte da cadeia polimérica, tendo, como referência, o monômero escolhido inicialmente;
4. **Titulação de um monômero:** Quando esta opção é adotada, um monômero é escolhido aleatoriamente e sua valência é alterada ($+1 \leftrightarrow 0$, caso o monômero

seja básico; $-1 \leftrightarrow 0$, caso o monômero seja ácido), conforme a seguinte expressão para a variação da energia [45, 47, 49]:

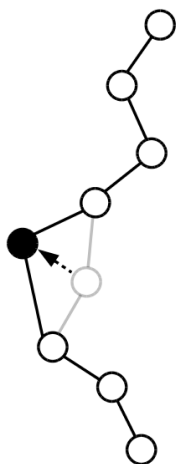
$$\Delta U^{tit} = \Delta U^{el} \pm \chi [k_B T (pH - pK_a^i) \ln(10)], \quad (3.10)$$

onde o sinal positivo é utilizado quando o monômero é protonado e o sinal negativo é usado quando o monômero é desprotonado. A constante χ é igual a +1 ou -1 quando um monômero ácido ou básico é selecionado, respectivamente.

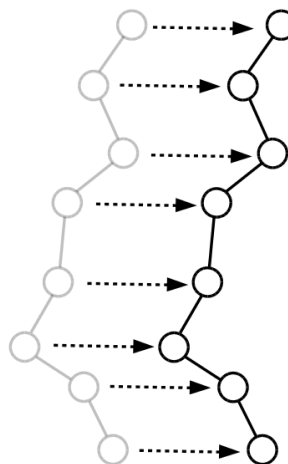
A escolha de cada uma dessas ações é determinada, no início de cada passo

Figura 3.4: Representação esquemática das possíveis ações utilizadas para gerar novas configurações do sistema tratado neste trabalho. 1. Translação de um monômero; 2. Deslocamento da cadeia inteira; 3. Movimento de pivô; 4. Titulação de um monômero.

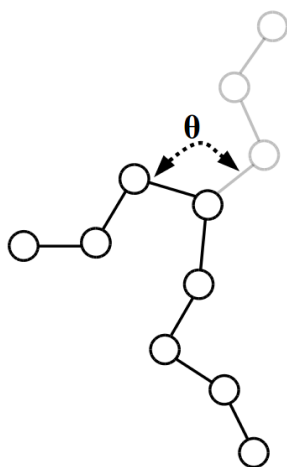
1. Translação de um monômero



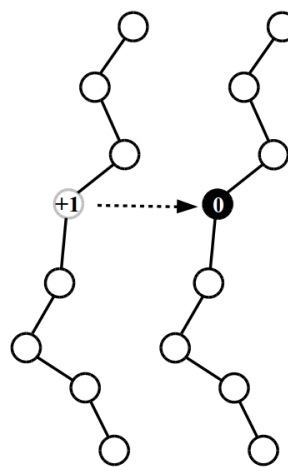
2. Deslocamento da cadeia inteira



3. Movimento de pivô



4. Titulação de um monômero



Fonte: Elaborada pelo autor.

de Monte Carlo, por meio da geração de um número aleatório γ_1 . Se γ_1 for maior que a probabilidade informada no início do programa para deslocar a cadeia e executar o pivô (vide 3.1), um monômero aleatório é transladado (ação 1). Caso contrário, um novo número aleatório é gerado, aqui denominado simplesmente por γ_2 . Se γ_2 for maior que a probabilidade de titular um monômero (vide 3.1), que também é informada no início do programa, todo o polieletrólito é deslocado e o movimento de pivô também é executado (ações 2 e 3). Caso contrário, o processo de titulação de um monômero é realizado (ação 4). A Figura 3.4 apresenta uma ilustração simplificada de cada uma dessas ações.

A simulação possui basicamente duas etapas principais. A primeira delas é chamada fase de equilíbrio e tem por objetivo levar o sistema ao estado de equilíbrio, de tal forma que as propriedades médias calculadas não dependam da configuração inicial do sistema. Essa etapa é finalizada quando as propriedades físicas do sistema variem em torno de uma média bem definida. No presente estudo, utilizou-se a energia total do sistema (equação 3.8) como critério de checagem para o término da fase de equilíbrio. A segunda etapa é chamada fase de produção, na qual as grandezas físicas de interesse são armazenadas a cada passo e, ao final desta etapa, as suas médias são calculadas. Esta etapa tem por característica a independência estatística entre as configurações geradas, uma vez que o programa solicita o número de movimentos independentes para descorrelacionar uma configuração da outra. Em geral, foram utilizados $1,0 \times 10^7$ passos de Monte Carlo na fase de equilíbrio e $1,0 \times 10^6$ passos de Monte Carlo descorrelacionados na fase de produção (vide 3.1).

3.3 Propriedades Médias Calculadas

Para a descrição do sistema em questão, a Mecânica Estatística fornece as ferramentas necessárias para a obtenção da distribuição dos monômeros e, consequentemente, das propriedades termodinâmicas de interesse. Logo, o valor médio de uma grandeza G qualquer pode ser obtida pela expressão matemática

$$\langle G \rangle = \frac{\sum_i G_i}{N_{MC}}, \quad (3.11)$$

onde N_{MC} representa o número de passos de Monte Carlo utilizados. Ademais, uma maneira de se obter uma estimativa das flutuações associadas ao valor de uma grandeza obtida pela equação 3.11 é calcular o seu desvio padrão da média, σ_m . Em termos

matemáticos, tem-se:

$$\sigma_m = \sqrt{\langle G^2 \rangle - \langle G \rangle^2}, \quad (3.12)$$

onde o valor de $\langle G \rangle$ é dado pela equação 3.11 e o valor de $\langle G^2 \rangle$ é dado pela expressão

$$\langle G^2 \rangle = \frac{\sum_i G_i^2}{N_{MC}}. \quad (3.13)$$

A seguir, serão descritas algumas das propriedades físicas obtidas por meio do código computacional desenvolvido.

3.3.1 Fração de Monômeros Carregados

Na ausência de interações eletrostáticas entre os monômeros do polieletrólito e com outros corpos carregados (caso ideal), a fração de monômeros carregados do tipo i , α_i , onde i é igual a A ou B, é dada, de acordo com o pH da solução, pelas equações 3.14 e 3.15 [84]:

$$\alpha_A = \frac{K_a^A}{K_a^A + [H^+]}, \quad (3.14)$$

$$\alpha_B = \frac{[H^+]}{K_a^B + [H^+]}, \quad (3.15)$$

onde K_a^A ($pK_a^A = -\log K_a^A$) e K_a^B ($pK_a^B = -\log K_a^B$) representam, respectivamente, as constantes de ionização dos monômeros ácidos e básicos; e $[H^+]$ ($pH = -\log[H^+]$) é a concentração molar de prótons na solução.

Contudo, devido não só à interação entre os monômeros constituintes do polieletrólito, mas também entre eles e a macromolécula, suas propriedades ácido/base são diferentes das propriedades calculadas para o caso ideal [6, 26]. Logo, o cálculo da fração de monômeros carregados deve ser efetuado de forma cuidadosa, considerando-se essas interações. Computacionalmente, a carga de cada monômero é acumulada a cada passo de Monte Carlo e, posteriormente, a fração média de monômeros carregados é determinada ao final da simulação.

3.3.2 Distribuição Radial dos Monômeros

Para calcular a distribuição radial dos monômeros computacionalmente, a célula foi dividida em “fatias” concêntricas ao eixo da macromolécula e com largura

igual a 1 Å. Ao final de cada simulação, o número de monômeros do k -ésimo tipo (ácido, básico ou total), n_k^i , localizados no interior da i -ésima fatia, é calculado por meio da equação 3.11.

3.3.3 Número Médio de Contatos

A cada passo de Monte Carlo, a distância entre cada monômero do i -ésimo tipo (básico ou ácido) do polieletrólito e as cargas da macromolécula é calculada. Caso essa distância seja menor ou igual a uma distância arbitrária δ_c , contabiliza-se um contato formado. Neste estudo, considerou-se $\delta_c = R_{e2} + R_p + 2 = 6$ Å. Além disso, cada monômero do polieletrólito só pode formar um único contato a cada passo de Monte Carlo, de forma que monômeros situados a uma distância inferior ou igual a δ_c em relação a mais de uma carga da macromolécula contribuem apenas uma vez para o número de contatos formados.

3.3.4 Propriedades Conformacionais do Polieletrólito

Distância *End-to-End* Quadrática Média

A distância *end-to-end* quadrática média é definida pela distância ao quadrado entre as extremidades do polieletrólito, ou seja, o quadrado da distância entre o primeiro e o último monômero que constitui a cadeia polimérica:

$$\langle R_{ee}^2 \rangle = \langle (r_1 - r_{N_p})^2 \rangle, \quad (3.16)$$

onde r_1 representa a posição do primeiro monômero (x_1, y_1, z_1) e r_{N_p} corresponde a posição do último monômero do polieletrólito $(x_{N_p}, y_{N_p}, z_{N_p})$.

Raio de Giro Quadrático Médio

Assim como a distância *end-to-end*, o raio de giro, R_G , de um polieletrólito é uma propriedade bastante significativa, uma vez que ela fornece uma estimativa do tamanho da cadeia polimérica em sua forma globular. Essa propriedade conformacional é também a quantidade que é geralmente determinada experimentalmente [27, 85]. Com isto exposto, o raio de giro quadrático médio é definido pela distância média

entre todos os monômeros e o centro de massa do polieletrólito:

$$\langle R_G^2 \rangle = \frac{1}{N_p} \left\langle \sum_{i=1}^{N_p} (r_{CM} - r_i)^2 \right\rangle, \quad (3.17)$$

onde r_i representa a posição do i -ésimo monômero e r_{CM} é a posição do centro de massa do polieletrólito, dada pela expressão

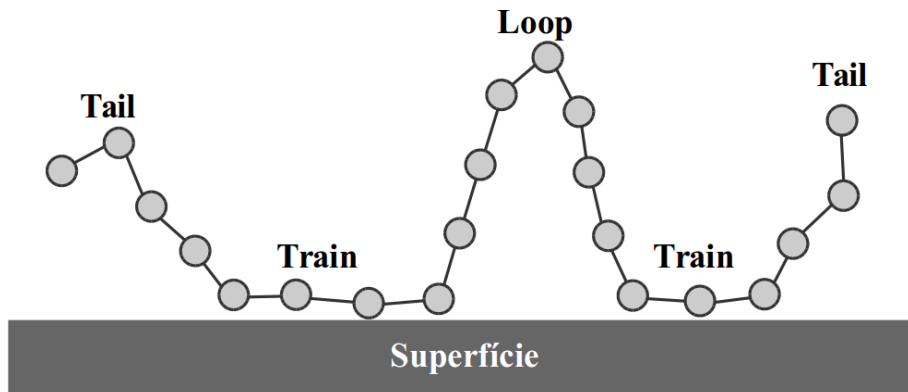
$$r_{CM} = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} r_i. \quad (3.18)$$

Ao final de cada simulação, não só o raio de giro quadrático médio, $\langle R_G^2 \rangle$, mas também as suas componentes perpendicular, $\langle R_G^{xy^2} \rangle$, e tangencial, $\langle R_G^{z^2} \rangle$, à superfície da macromolécula são calculadas por meio das equações 3.11 e 3.17.

Trains, Loops e Tails

Os termos *trains*, *loops* e *tails* se referem a diferentes conformações que a cadeia polimérica pode adotar sobre a superfície da macromolécula: *trains* são caracterizados por monômeros em contato direto com a macromolécula, ou seja, localizados dentro de uma camada com largura, definida para este estudo, igual a $\delta = R_m + 2R_{e1} + 2R_{e2} = 12 \text{ \AA}$; *loops* ocorrem sempre entre dois *trains* e se estendem em direção à solução; e *tails* correspondem aos finais da cadeia polimérica que não estão em contato com a macromolécula [25, 27]. A Figura 3.5 é uma ilustração simplificada dessas possíveis conformações que o polieletrólito pode adotar quando adsorvido sobre a macromolécula.

Figura 3.5: Ilustração simplificada das conformações *trains*, *loops* e *tails* de um polieletrólito, com grau de polimerização igual a 21, adsorvido sobre uma superfície.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Capítulo 4

Homopolímeros

Neste capítulo são apresentados os resultados referentes à interação entre um homopolímero básico, com $pK_a = 7$, e uma macromolécula com distribuição helicoidal simples e dupla de carga discreta negativa. Inicialmente, são avaliados os efeitos da concentração de sal e do pH da solução sobre as propriedades conformacionais do homopolímero adsorvido e sobre o seu processo de adsorção/dessorção. Em seguida, a influência da rigidez da cadeia polimérica e da distribuição de carga da macromolécula, sobre as características gerais da interação entre o homopolímero e a macromolécula, também é investigada. Em todos os resultados exibidos neste capítulo, as barras de erro são menores que o tamanho dos símbolos utilizados.

4.1 Efeito da Concentração de Sal e do pH

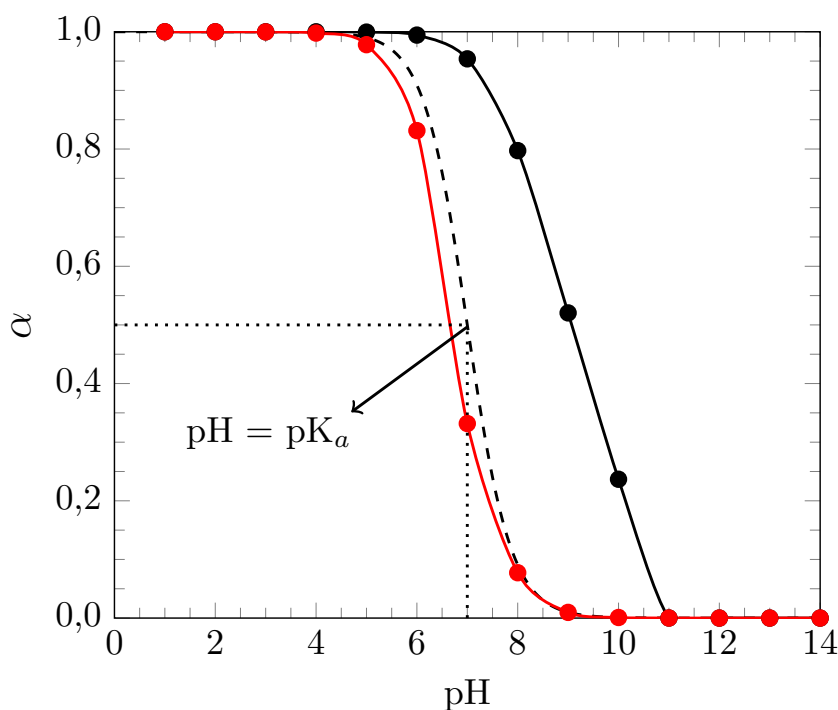
Nesta primeira seção, todos os resultados que serão apresentados tratam da interação entre um homopolímero, cuja flexibilidade é dada somente pela interação eletrostática entre seus monômeros ($k_{ang} = 0 k_B T / \text{rad}^2$), e uma macromolécula com distribuição helicoidal simples de carga negativa (hélice simples). Nas seções posteriores, os efeitos da rigidez da cadeia polimérica e da distribuição de carga da macromolécula serão averiguados.

Como primeiro resultado, construiu-se o gráfico da fração de monômeros carregados, α , em função do valor do pH da solução para duas concentrações de sal distintas ($C_s = 1 \text{ mM}$ e $C_s = 150 \text{ mM}$). Baseando-se na Figura 4.1, nota-se que, em baixa concentração de sal ($C_s = 1 \text{ mM}$), a fração de monômeros carregados é maior do que o caso ideal na faixa de pH entre 4 e 11 – região que inclui o valor do pK_a dos monômeros –, indicando que a existência de interações eletrostáticas entre os

monômeros e com a macromolécula influencia o processo de protonação/desprotonação dos monômeros do homopolímero (efeito de regulação de carga). Aumentando-se a concentração de sal ($C_s = 150$ mM), a blindagem eletrostática se torna mais efetiva, de forma que as interações eletrostáticas não afetem, de forma tão significativa, a protonação/desprotonação dos monômeros. Esse efeito pode ser verificado pela aproximação entre a curva obtida em alta concentração de sal e a curva que representa o caso obtido na ausência de interações eletrostáticas (caso ideal).

O efeito da concentração de sal (e, conseqüentemente, da blindagem eletrostática) e do pH da solução, também pode ser constatado pelo gráfico da energia de ligação média (equação 3.7), $\langle U_{lig} \rangle$, em função da concentração de sal da solução. Analisando-se a Figura 4.2-A, é possível afirmar que, em baixas concentrações de sal, o homopolímero está adsorvido sobre a macromolécula em todos os valores de pH apresentados. Nesta situação, a energia eletrostática atrativa entre os monômeros e a macromolécula é negativa o suficiente para compensar a redução dos graus de liberdade do homopolímero e sua perda entrópica devido ao seu confinamento. Já o crescimento de $\langle U_{lig} \rangle$ com o aumento da concentração de sal, comum a todos os valores de pH, se

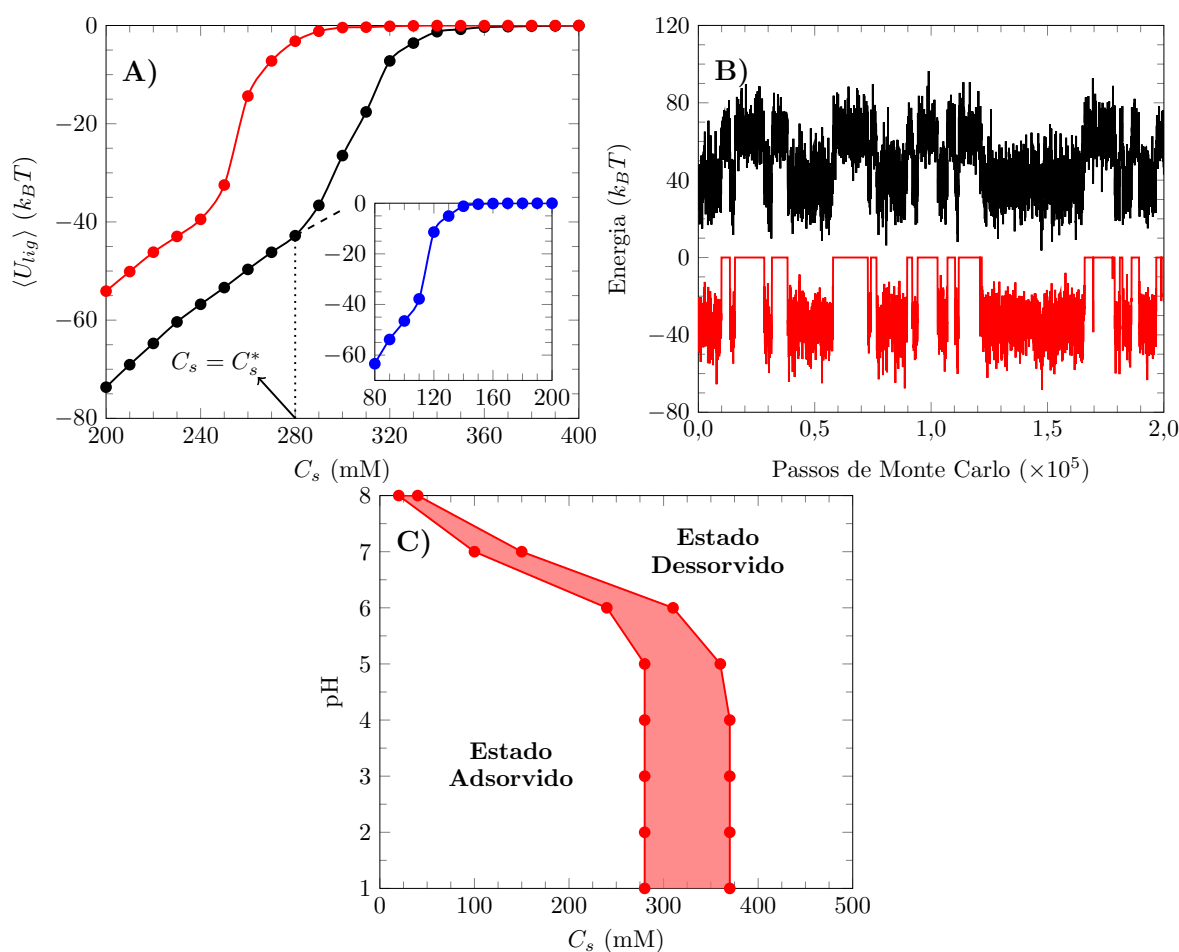
Figura 4.1: Fração de monômeros carregados de um homopolímero, α , em função do pH, para duas concentrações de sal distintas: 1 mM (círculos e linhas pretas) e 150 mM (círculos e linhas vermelhas) e na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal simples de carga. A linha tracejada ilustra o caso ideal (na ausência de interações eletrostáticas entre os monômeros).



Fonte: Elaborada pelo autor.

deve à intensificação da blindagem eletrostática na interação entre a macromolécula e o homopolímero. Valendo-se ainda da Figura 4.2-A, nota-se também que há uma concentração de sal, aqui denominada C_s^* que, a partir desse valor, a energia de ligação média cresce de forma abrupta, desviando do seu comportamento esperado. Esse crescimento acentuado de $\langle U_{lig} \rangle$, em $C_s > C_s^*$, se deve à coexistência entre dois estados distintos do homopolímero: i) o estado adsorvido, caracterizado por valores negativos da energia de ligação média; e ii) o estado dessorvido, no qual a energia de ligação média é aproximadamente nula ($\langle U_{lig} \rangle \approx 0$). Este comportamento pode ser verificado

Figura 4.2: A) Energia de ligação média, $\langle U_{lig} \rangle$, em função da concentração de sal da solução, C_s , obtida para três valores diferentes de pH: pH = 1 (círculos e linhas pretas); pH = 6 (círculos e linhas vermelhas); e pH = 7 (círculos e linhas azuis do gráfico interior). A linha pontilhada indica a concentração de sal em que $\langle U_{lig} \rangle$ aumenta abruptamente, desviando de sua trajetória esperada (linha tracejada). B) Energia total (linha preta) e energia de ligação (linha vermelha) em função do número de passos de Monte Carlo obtidas em pH = 7 e $C_s = 120$ mM. C) Diagrama dos estados característicos do homopolímero, onde a área sombreada em vermelho representa a região de coexistência entre os estados adsorvido e dessorvido do homopolímero.



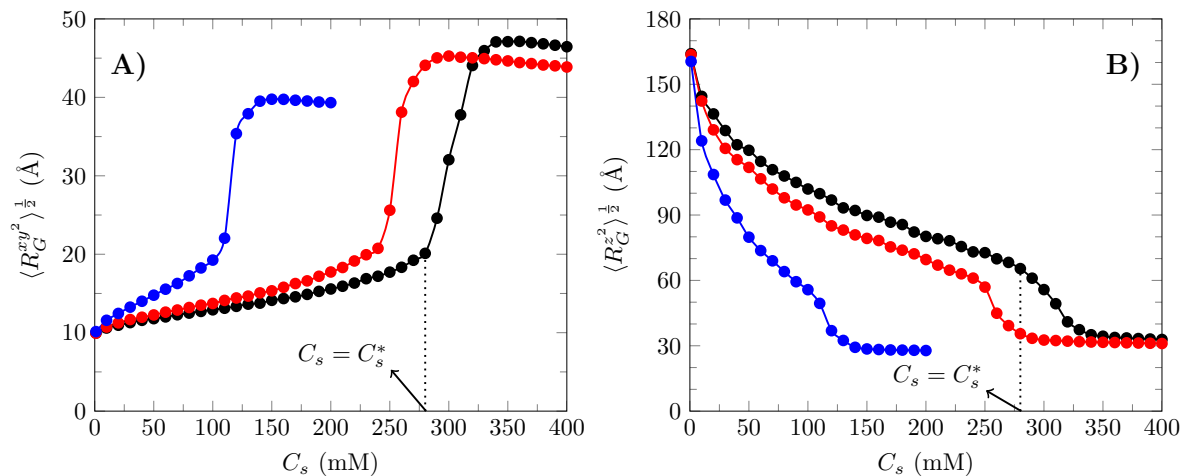
Fonte: Elaborada pelo autor.

ao se observar a trajetória da energia total e da energia de ligação média em função do número de passos de Monte Carlo (Figura 4.2-B). Esse comportamento característico de $\langle U_{lig} \rangle$ já foi constatado em estudos anteriores focados não só na adsorção de homopolímeros fortes e fracos em macroíons esféricos [39, 42], mas também na interação entre homopolímeros fortes e macroíons cilíndricos [41].

A influência do pH da solução pode ser verificada ao se observar o diagrama de estados apresentado na Figura 4.2-C. Nessa figura, é possível visualizar a região de coexistência entre os estados adsorvidos e desorvidos do homopolímero. Essa região é delimitada por C_s^* e pelo maior valor de C_s na qual $\langle U_{lig} \rangle \neq 0$. Verifica-se também que, para valores maiores de pH, a região de coexistência é deslocada para concentrações de sal menores. Esse deslocamento se deve à diminuição do número de monômeros carregados do homopolímero nesses valores de pH (vide Figura 4.1) e, conseqüentemente, menores concentrações de sal são requeridas para promover a total dessorção do homopolímero.

As propriedades conformacionais da cadeia polimérica também são influenciadas pela concentração de sal e pelo pH da solução. Esse efeito pode ser examinado pelos gráficos da raiz quadrada das componentes radial e axial do raio de giro quadrático médio do homopolímero, $\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$ e $\langle R_G^{z^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$, em função da concentração de sal para os mesmos valores de pH apresentados na Figura 4.2-A. Assim, considerando-se os gráficos

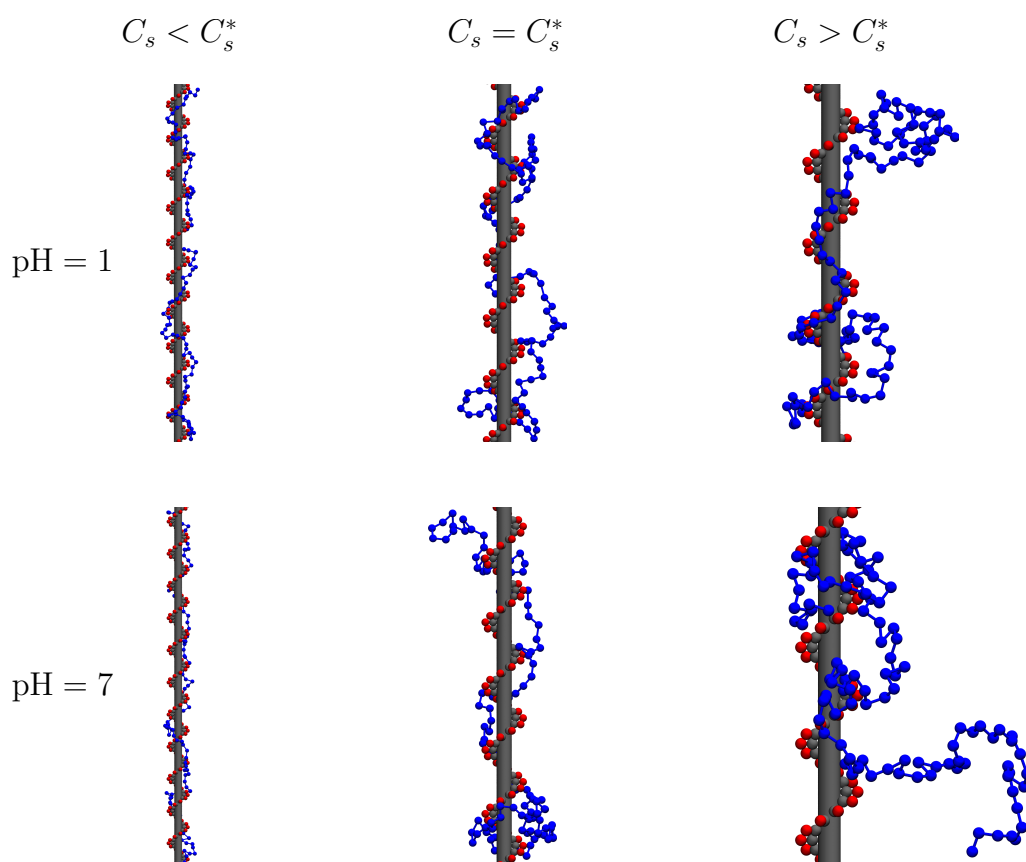
Figura 4.3: A) Raiz quadrada da componente radial do raio de giro quadrático médio de um homopolímero, $\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$, em função da concentração de sal da solução para três valores diferentes de pH: pH = 1 (círculos e linhas pretas); pH = 6 (círculos e linhas vermelhas); e pH = 7 (círculos e linhas azuis). B) Raiz quadrada da componente axial do raio de giro quadrático médio de um homopolímero, $\langle R_G^{z^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$, em função da concentração de sal para os mesmos valores de pH utilizados em $\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

ilustrados na Figura 4.3, verifica-se que o aumento da concentração de sal promove, além de uma transição energética bem característica entre os estados adsorvido e desorvido do homopolímero, uma transição conformacional da cadeia polimérica entre esses dois estados. Ao se analisar os gráficos contidos na Figura 4.3, nota-se que as componentes do raio de giro do homopolímero exibem comportamentos semelhantes em todos os pHs examinados. Em baixas concentrações de sal, $\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$ apresenta valores próximos à dimensão radial da macromolécula ($\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}} \approx R_m + 2R_{e1} + 2R_{e2} \approx 12 \text{ \AA}$); já $\langle R_G^{z^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$ exibe valores elevados em baixas concentrações de sal. Tal fato indica que, nesses valores de C_s , o homopolímero tangencia ou se enrola sobre a macromolécula, mantendo-se, ao mesmo tempo, uma conformação alongada axialmente. Essas conformações indicam que a cadeia polimérica busca maximizar o contato entre seus monômeros e as cargas da macromolécula, o que pode ser constatado nos *snapshots* da coluna da esquerda da Figura 4.4. Aumentando-se a concentração de sal até $C_s = C_s^*$, $\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$ aumenta gradativamente, enquanto $\langle R_G^{z^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$ diminui, indicando que a blindagem eletrostática começa a se tornar mais efetiva (coluna central da Figura 4.4). Ao se atingir concentrações

Figura 4.4: *Snapshots* de algumas configurações típicas de um homopolímero na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal simples de carga.

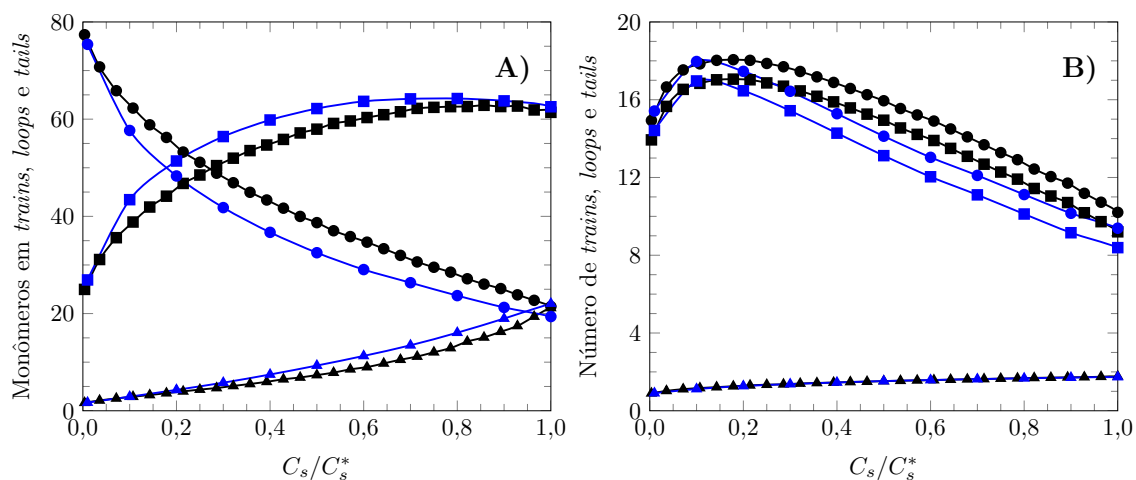


Fonte: Elaborada pelo autor.

de sal maiores que C_s^* , há um crescimento e um decréscimo abrupto em $\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$ e em $\langle R_G^z \rangle^{\frac{1}{2}}$, respectivamente, indicando a contribuição de conformações desorvidas do homopolímero para os valores médios dessas propriedades conformacionais (coluna da direita da Figura 4.4).

Visando avaliar como os monômeros se distribuem nas proximidades da macromolécula, confeccionaram-se os gráficos do número médio de monômeros em *trains*, em *loops* e em *tails* (Figura 4.5-A) e do número médio de *trains*, de *loops* e de *tails* (Figura 4.5-B) para dois valores de pH distintos (pH = 1 e pH = 7). Em todos os gráficos, a solução de sal foi variada até se atingir o valor $C_s = C_s^*$, abrangendo, desse modo, somente configurações nas quais o homopolímero está adsorvido sobre a macromolécula. De posse da Figura 4.5-A, verifica-se que o aumento da concentração de sal promove, em ambos os valores de pH, uma diminuição no número médio de monômeros em *trains* e um aumento no número médio de monômeros em *loops* e em *tails*. Essa variação se deve ao aumento da blindagem eletrostática e, por consequência, a interação atrativa homopolímero-macromolécula não é forte o suficiente para superar a perda entrópica devido à redução dos graus de liberdade do homopolímero (essas variações também podem ser visualizadas nos *snapshots* apresentados na Figura 4.4). Baseando-se agora na Figura 4.5-B, nota-se que há um aumento no número médio de *trains* e de *loops* até uma determinada concentração de sal ($C_s = 50$ mM em pH = 1 e $C_s = 10$ mM para pH = 7). Nesta situação, o aumento no número de *loops* formados

Figura 4.5: A) Número médio de monômeros em *trains* (círculos), em *loops* (quadrados) e em *tails* (triângulos) de um homopolímero em função de C_s/C_s^* . B) Número médio de *trains* (círculos), de *loops* (quadrados) e de *tails* (triângulos) de um homopolímero em função de C_s/C_s^* . Nos dois gráficos, o homopolímero está na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal simples de carga. As cores preta e azul representam os resultados obtidos em pH = 1 e pH = 7, respectivamente.

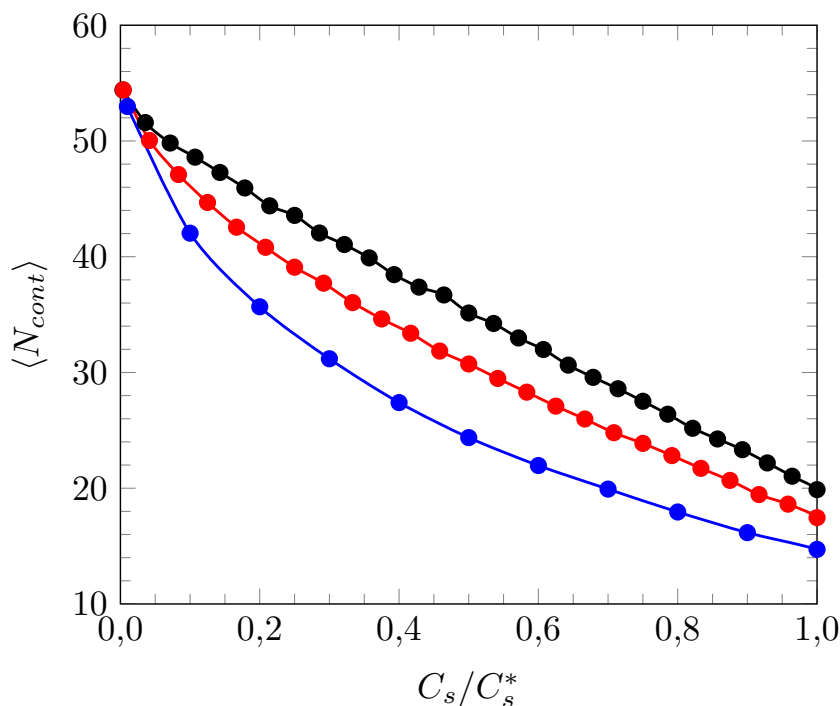


Fonte: Elaborada pelo autor.

indica que o homopolímero tende a adotar configurações nas quais possibilite aumentar os graus de liberdade da cadeia, mesmo quando adsorvida sobre a macromolécula. Após atingir esses valores, o número de *trains* e de *loops* começa a diminuir até a total dessorção do homopolímero. Em contrapartida, o número médio de *tails* apresenta um crescimento bem discreto e monotônico com o aumento da concentração para os dois valores de pH exibidos.

Como último resultado desta seção e visando também explorar, mesmo que de forma superficial, a questão do reconhecimento molecular, construiu-se o gráfico do número médio de contatos formados, $\langle N_{cont} \rangle$, em função de C_s/C_s^* para três valores diferentes de pH (pH = 1, 6 e 7). Nesta parte do trabalho, considera-se um contato formado quando a distância entre um monômero qualquer do homopolímero e quaisquer cargas da macromolécula for menor que 6 \AA durante um passo de Monte Carlo. Com isto exposto e analisando-se a Figura 4.6, nota-se que, em baixa concentração de sal e nos valores de pH considerados, há a formação de, aproximadamente, cinquenta e cinco contatos, ou seja, cerca de 53% dos monômeros reconhecem a discretização das cargas da macromolécula. Além disso, em $C_s = 1 \text{ mM}$, praticamente é formado

Figura 4.6: Número médio de contatos formados entre os monômeros de um homopolímero e as cargas de uma macromolécula com distribuição helicoidal simples de carga, $\langle N_{cont} \rangle$, em função de C_s/C_s^* para três valores de pH diferentes: pH = 1 (círculos e linhas pretas); pH = 6 (círculos e linhas vermelhas); e pH = 7 (círculos e linhas azuis).



Fonte: Elaborada pelo autor.

o mesmo número de contatos para os três valores de pH exibidos na Figura 4.6, pois, nesta situação, a carga líquida do homopolímero é praticamente igual (vide Figura 4.1). Outra característica que pode ser observada na Figura 4.6 é que o número de contatos mínimo para que o homopolímero permaneça adsorvido sobre a macromolécula diminui com o aumento do pH. Esse comportamento já era esperado, uma vez que a densidade de carga do homopolímero (ou número de monômeros carregados) diminui com o aumento do pH, atenuando a interação atrativa homopolímero-macromolécula em valores de pH maiores que 5. Ainda com base na questão do reconhecimento molecular, foi verificado se os polieletrólitos (homopolímeros e copolímeros) adotam uma conformação helicoidal sobre a macromolécula. Essa conformação foi averiguada por meio da função de correlação proposta por Chen e colaboradores [86], $G(m)$, entre dois monômeros separados por m elementos sequencialmente ao longo da cadeia polimérica:

$$G(m) = \frac{1}{N_p - 3} \sum_{i=2}^{N_p-2} \left[\frac{\sum_{j=1}^{N_p-m-1} (\cos \theta_{i,j} - \langle \cos \theta_{i,j} \rangle) (\cos \theta_{i,j+m} - \langle \cos \theta_{i,j} \rangle)}{\sum_{j=1}^{N_p-1} (\cos \theta_{i,j} - \langle \cos \theta_{i,j} \rangle)^2} \right], \quad (4.1)$$

onde $\cos \theta_{i,j} = \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j / |\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j|$; e \mathbf{l}_i é o vetor que conecta o i -ésimo monômero ao monômero $i + 1$. Os parâmetros da hélice podem ser obtidos pelo *fit* de $G(m)$ pela equação $F(m) = \exp(-m/\xi) \cos(2\pi m/P)$, onde P e ξ representam o número de monômeros por volta da hélice e o comprimento de correlação orientacional, respectivamente. No caso de uma hélice ideal, tem-se $\xi \rightarrow \infty$, enquanto que para uma conformação *coil*, $F(m)$ decai exponencialmente. No entanto, em todos os resultados obtidos, não foi verificada a conformação helicoidal para o polieletrólito, seja ele um homopolímero ou um copolímero, uma vez que a função $G(m)$ e, conseqüentemente, $F(m)$, apenas decaem exponencialmente.

4.2 Efeito da Distribuição de Carga da Macromolécula

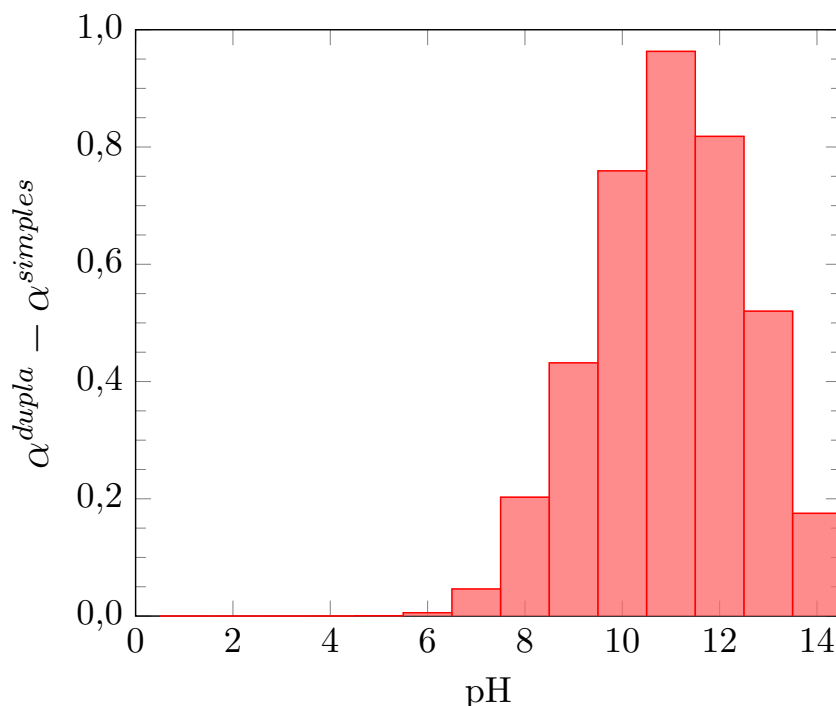
Nesta seção será avaliado o efeito da distribuição de carga da macromolécula (hélice simples e hélice dupla) sobre algumas propriedades gerais do homopolímero e sobre seu processo de adsorção/dessorção. Em todos os resultados que aqui serão apresentados, considerou-se um homopolímero totalmente flexível, ou seja, $k_{ang} = 0 \text{ k}_B T / \text{rad}^2$.

Com o objetivo de averiguar como a distribuição de carga da macromolécula modifica o processo de protonação/desprotonação dos monômeros do homopolímero, construiu-se o gráfico da diferença entre α^{dupla} (fração de monômeros carregados na pre-

sença da macromolécula com distribuição helicoidal dupla de carga) e $\alpha^{simples}$ (fração de monômeros carregados na presença da macromolécula com distribuição helicoidal simples de carga) em função do valor do pH da solução e em baixa concentração de sal ($C_s = 1$ mM). Analisando-se a Figura 4.7, nota-se que a distribuição de carga da macromolécula altera drasticamente o processo de protonação/desprotonação dos monômeros do homopolímero em regime de baixa blindagem eletrostática. A presença de uma macromolécula com distribuição simples de carga já modifica de forma significativa a protonação dos monômeros quando comparada com o caso ideal (vide Figura 4.1 da Seção 4.1), mas quando a distribuição de carga da macromolécula é alterada para uma hélice dupla, esse efeito torna-se ainda mais evidente. Neste caso, a macromolécula com distribuição helicoidal dupla de carga favorece ainda mais a protonação dos monômeros, mesmo em valores de pH muito maiores do que o pK_a dos monômeros, ou seja, em $\text{pH} \geq 9$.

A alteração da distribuição de carga da macromolécula também modifica os intervalos de concentração de sal e de pH nos quais o homopolímero está adsorvido ou

Figura 4.7: Diferença entre α^{dupla} (fração de monômeros carregados de um homopolímero na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal dupla de carga) e $\alpha^{simples}$ (fração de monômeros carregados de um homopolímero na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal simples de carga) em função do pH e em baixa concentração de sal ($C_s = 1$ mM).



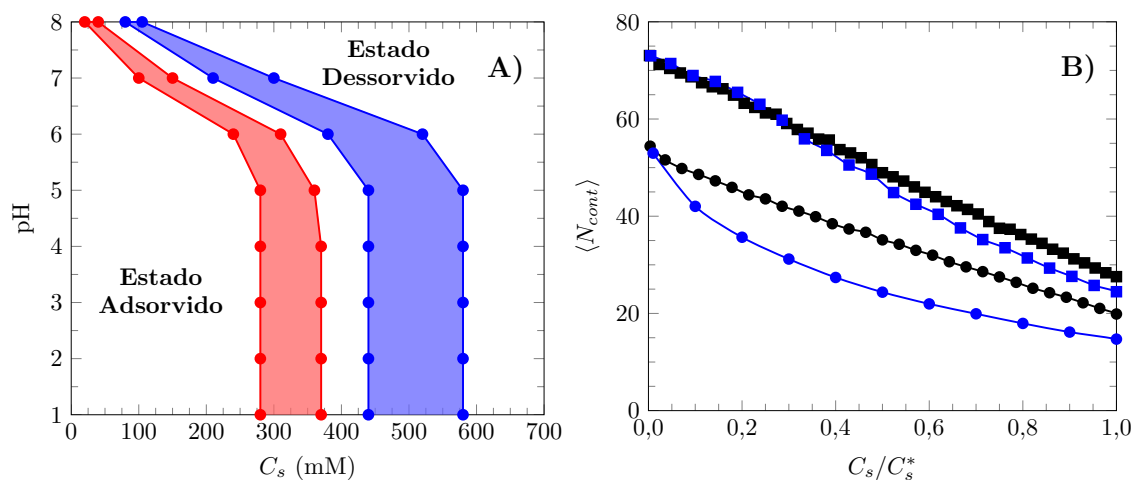
Fonte: Elaborada pelo autor.

dessorvido. Ao se observar o diagrama de estados ilustrado na Figura 4.8-A, nota-se um aumento da região que compreende o estado adsorvido do homopolímero, indicando que uma maior concentração de sal é necessária para promover o início de sua dessorção em um dado valor de pH. Além disso, a região de coexistência entre os estados adsorvido e dessorvido do homopolímero também sofre um aumento. Ao se observar as áreas sombreadas da Figura 4.8-A, nota-se que a área em azul é maior que a área em vermelho. Consequentemente, pode-se afirmar que a interação eletrostática homopolímero-hélice dupla é mais forte do que a interação homopolímero-hélice simples. Tal fato pode ser endossado ao se observar a Figura 4.8-B, onde é possível verificar que um maior número de contatos é formado quando o homopolímero está na presença de uma macromolécula com distribuição dupla de carga (aproximadamente, vinte contatos a mais são formados em baixas concentrações de sal).

4.3 Efeito da Rigidez da Cadeia Polimérica

Nesta seção será avaliado o efeito da rigidez da cadeia polimérica sobre a componente radial do raio de giro quadrático médio do homopolímero e sobre o

Figura 4.8: A) Diagrama dos estados característicos do homopolímero na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal de carga simples (círculos e linhas vermelhas) ou dupla (círculos e linhas azuis). As áreas sombreadas representam a região de coexistência entre os estados adsorvido e dessorvido do homopolímero. B) Número de contatos formados entre os monômeros do homopolímero e as cargas da macromolécula, $\langle N_{cont} \rangle$, em função de C_s/C_s^* , para dois valores de pH: pH = 1 (símbolos pretos) e pH = 7 (símbolos azuis). Os círculos representam os resultados obtidos na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal simples de carga enquanto que os quadrados ilustram os resultados gerados na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal dupla de carga.

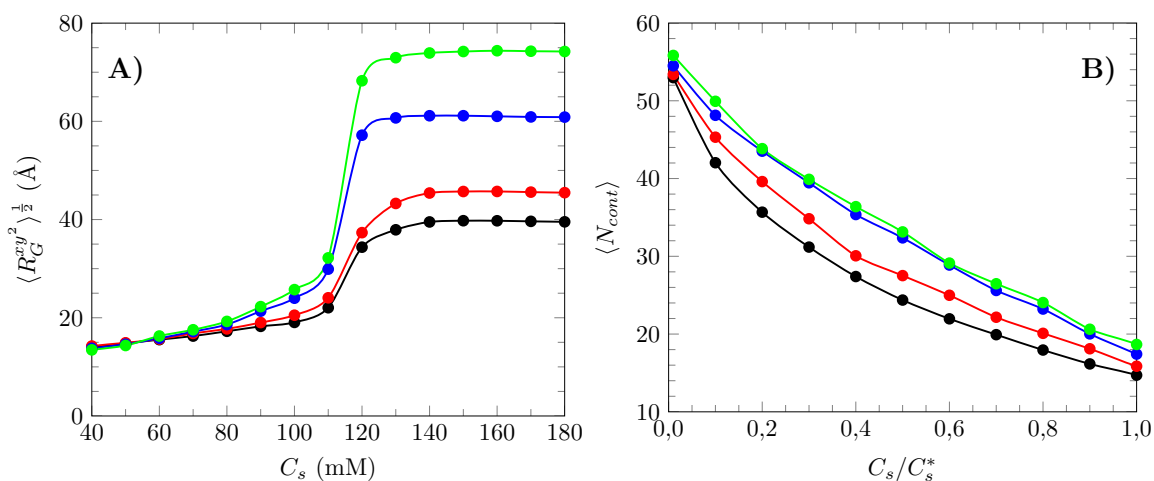


Fonte: Elaborada pelo autor.

número de contatos formados entre as cargas da macromolécula e os monômeros do homopolímero. Os resultados que aqui serão discutidos foram obtidos na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal simples de carga.

Baseando-se no gráfico ilustrado na Figura 4.9-A, nota-se que, em concentrações de sal menores que 60 mM, não há uma distinção significativa entre os valores dessa propriedade conformacional para os diferentes valores de rigidez da cadeia polimérica. Já em concentrações de sal superiores à 60 mM, constata-se um aumento gradativo no valor de $\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$ com a ampliação da rigidez da cadeia, perdurando até a total dessorção do homopolímero. Esse comportamento se deve ao aumento da blindagem eletrostática na interação atrativa homopolímero-macromolécula. Em baixas concentrações de sal, a interação eletrostática atrativa é forte o suficiente para manter o homopolímero junto à macromolécula, mesmo quando a rigidez da cadeia é alta. Já em concentrações de sal maiores ou próximas do início da região de coexistência, a interação eletrostática já não é tão intensa, permitindo que os homopolímeros mais rígidos adquiram conformações com raio de giro maiores devido ao domínio da componente não-eletrostática do comprimento de persistência da cadeia. Observando-se o gráfico contido na Figura 4.9-B, constata-se que o homopolímero adquire uma maior estabilidade em seu estado adsorvido ($C_s \leq C_s^*$) com o aumento da sua rigidez estrutural. Este efeito está relacionado com o aumento do número de contatos

Figura 4.9: A) Raiz quadrada da componente radial do raio de giro quadrático médio, $\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$, em função da concentração de sal da solução. B) Número médio de contatos formados entre os monômeros do homopolímero e as cargas da macromolécula, $\langle N_{cont} \rangle$, em função de C_s/C_s^* . Em todos o gráficos, a rigidez da cadeia polimérica foi variada: $k_{ang} = 0 \text{ k}_B\text{T}/\text{rad}^2$ (círculos e linhas pretas); $k_{ang} = 1 \text{ k}_B\text{T}/\text{rad}^2$ (círculos e linhas vermelhas); $k_{ang} = 5 \text{ k}_B\text{T}/\text{rad}^2$ (círculos e linhas azuis); e $k_{ang} = 10 \text{ k}_B\text{T}/\text{rad}^2$ (círculos e linhas verdes). Além disso, tem-se $\text{pH} = 7$ e a macromolécula possui uma distribuição helicoidal simples de carga.



Fonte: Elaborada pelo autor.

formados entre os monômeros do homopolímero e as cargas da macromolécula. Em $k_{ang} = 10 \ k_B T / \text{rad}^2$ são formados, em média, quatro contatos a mais do que quando tem-se $k_{ang} = 0 \ k_B T / \text{rad}^2$.

Capítulo 5

Copolímeros

Neste capítulo são expostos os resultados obtidos a partir da interação entre uma macromolécula com distribuição helicoidal simples e dupla de carga negativa e copolímeros em bloco. Cada bloco é formado por monômeros básicos, com $pK_a^B = 9,53$ (valor que representa a basicidade média dos grupos amina em aminoácidos) ou por monômeros ácidos, com $pK_a^A = 2,17$ (valor que busca retratar a atividade ácida dos grupos carboxílicos dos aminoácidos). Em semelhança ao que foi realizado no Capítulo 4, a influência do pH, da concentração de sal e da estrutura primária da cadeia sobre o processo de adsorção/dessorção dos copolímeros e sobre suas propriedades conformacionais, quando adsorvidos, é investigada. Posteriormente, o efeito da rigidez dos copolímeros e da distribuição de carga da macromolécula sobre as características gerais da interação entre os copolímeros e a macromolécula também é examinada. Assim como no capítulo anterior, as barras de erro são menores que o tamanho dos símbolos utilizados para ilustrar os resultados obtidos.

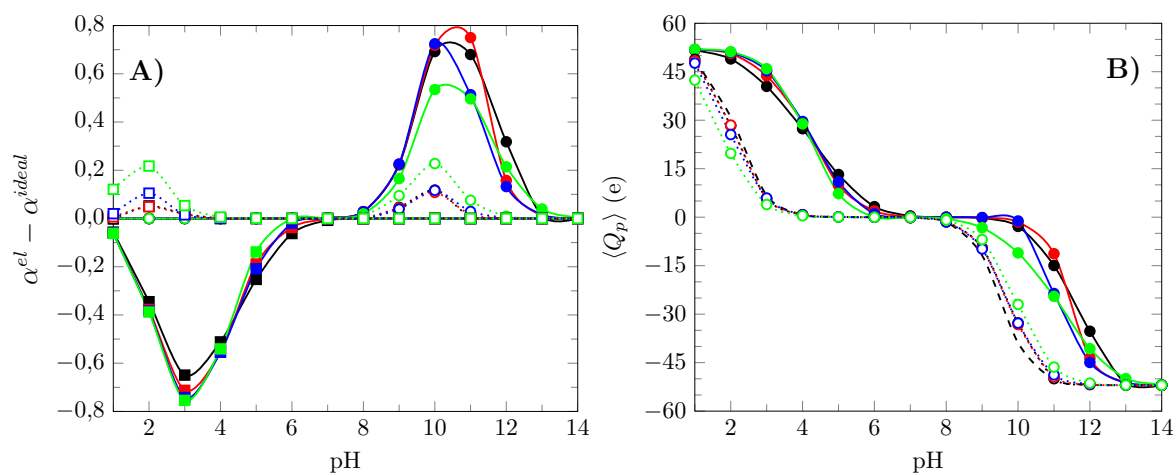
5.1 Efeito da Concentração de Sal, do pH e da Estrutura Primária da Cadeia

Nesta primeira seção, todos os resultados que serão apresentados tratam da interação entre copolímeros em bloco, com flexibilidade dada somente pela interação eletrostática entre seus monômeros ($k_{ang} = 0 \text{ } k_B T / \text{rad}^2$), e uma macromolécula com distribuição helicoidal simples de carga negativa (hélice simples). Nas próximas seções, os efeitos da rigidez da cadeia polimérica e da distribuição de carga da macromolécula serão analisados.

Inicialmente, elaborou-se o gráfico da diferença entre a fração de monômeros

carregados obtida pelas simulações de Monte Carlo, α^{el} , e a fração de monômeros carregados considerando-se o caso ideal (na ausência de interações eletrostáticas), α^{ideal} , em função do pH da solução, para as quatro estruturas primárias do copolímero e em duas concentrações de sal diferentes, $C_s = 1$ mM e $C_s = 150$ mM. Baseando-se na Figura 5.1-A, nota-se claramente que as interações eletrostáticas entre os monômeros e com a macromolécula influenciam drasticamente o processo de protonação e desprotonação dos monômeros básicos e ácidos. Considerando-se apenas os monômeros ácidos e em baixa concentração de sal ($C_s = 1$ mM), verifica-se que, quando essas interações estão presentes, os monômeros ácidos tendem a ficar protonados (descarregados) em baixos valores do pH, especialmente na região próxima ao pK_a desses monômeros. Já em concentrações de sal maiores ($C_s = 150$ mM), constata-se uma inversão, ou seja, os monômeros negativos tendem a ficar desprotonados (carregados) em baixos valores do pH. Levando-se em conta essas duas situações, é possível sugerir que há uma espécie de “competição” entre as interações monômero-macromolécula e monômero-monômero. Em baixas concentrações de sal, o copolímero está adsorvido sobre a macromolécula e, portanto, a interação eletrostática monômero-macromolécula dificulta a desprotonação

Figura 5.1: A) Diferença entre a fração de monômeros carregados obtida pelas simulações de Monte Carlo, α^{el} , e a fração de monômeros carregados considerando-se o caso ideal (na ausência de interações eletrostáticas), α^{ideal} , em função do pH da solução e em duas concentrações de sal diferentes: $C_s = 1$ mM (linhas sólidas e símbolos cheios) e $C_s = 150$ mM (linhas pontilhadas e símbolos vazios). B) Carga média da cadeia polimérica, $\langle Q_p \rangle$, em função do pH da solução, para as mesmas condições apresentadas em A. A linha preta tracejada representa o caso ideal. Em todos os gráficos, as estruturas primárias do copolímero foram as seguintes: dibloco (linhas e símbolos pretos); tetrabloco (linhas e símbolos vermelhos); octobloco (linhas e símbolos azuis); e alternado (linhas e símbolos verdes). Os círculos representam os resultados obtidos para os monômeros básicos ($pK_a^B = 9,53$), enquanto que os quadrados ilustram os dados relacionados aos monômeros ácidos ($pK_a^A = 2,17$).

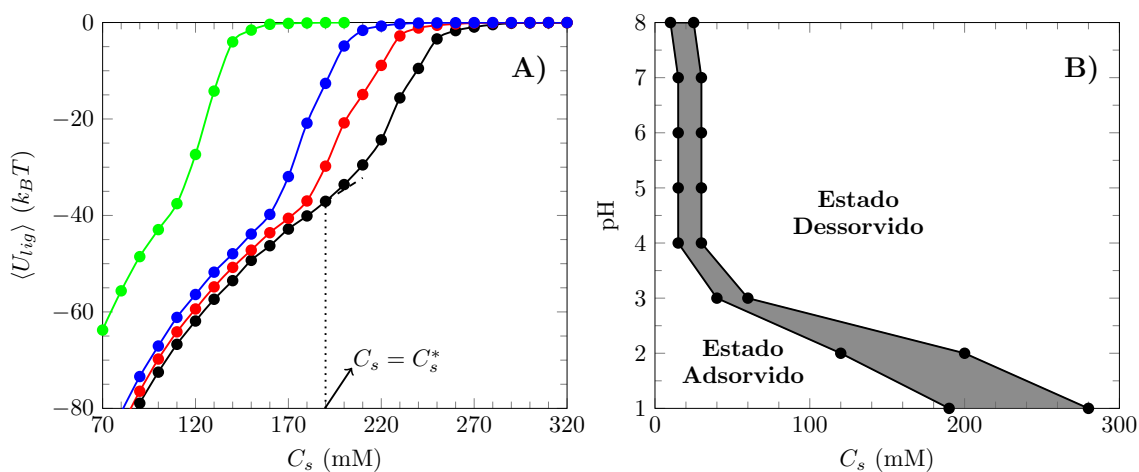


Fonte: Elaborada pelo autor.

dos monômeros ácidos, superando, assim, o efeito exercido pelas interações monômero-monômero, que tendem a facilitar o processo de desprotonação. Já em $C_s = 150$ mM, o copolímero está no início da região de coexistência entre os estados adsorvido e desorvido ou já está livre em solução (vide Figura 5.2 e Tabela 5.1) e, portanto, as interações eletrostáticas monômero-monômero facilitam a desprotonação dos monômeros ácidos (vide Figuras 4.1 e 5.1 da referência [87]). Além disso, nota-se que a estrutura alternada promove uma maior desprotonação dos monômeros ácidos. Tal fato se deve não só à maior proximidade entre monômeros ácidos e básicos, mas também à conformação que a estrutura alternada adota em concentrações de sal elevadas [6, 87, 88].

Com relação aos monômeros básicos, verifica-se um aumento na fração de monômeros carregados obtida pelas simulações de Monte Carlo quando comparada com o caso ideal, tanto em baixas como em altas concentrações de sal. Em baixa concentração de sal ($C_s = 1$ mM), as interações eletrostáticas atrativas monômero-macromolécula e monômeros básicos-monômeros ácidos favorecem a protonação dos monômeros básicos, promovendo uma maior diferença com o caso ideal no intervalo de pH próximo ao pK_a dos monômeros básicos. Aumentando-se a concentração de sal ($C_s = 150$ mM), este efeito ainda persiste, mas com menor intensidade. A influência das interações eletrostáticas sobre o processo de protonação/desprotonação produz uma

Figura 5.2: A) Energia de ligação média, $\langle U_{lig} \rangle$, em função da concentração de sal da solução, C_s , obtida em pH = 1, para as quatro estruturas primárias do copolímero: dibloco (círculos pretos); tetrabloco (círculos vermelhos); octobloco (círculos azuis); e alternado (círculos verdes). A linha pontilhada indica a concentração de sal em que $\langle U_{lig} \rangle$ da estrutura em dibloco aumenta abruptamente, desviando de sua trajetória esperada (linha tracejada). B) Diagrama dos estados característicos do copolímero com estrutura em dibloco. A área sombreada em preto representa a região de coexistência entre os estados adsorvido e desorvido do copolímero.



Fonte: Elaborada pelo autor.

alteração na carga média da cadeia polimérica quando comparada com o caso ideal (vide Figura 5.1-B). Nota-se que, no caso ideal (linha preta tracejada), há uma região de eletroneutralidade no intervalo compreendido entre os valores de pH igual a 4 e 8. Em baixa concentração de sal, essa região de eletroneutralidade é reduzida e deslocada para valores de pH maiores, ou seja, esse novo intervalo ocorre entre os valores de pH igual a, aproximadamente, 7 e 9 para as estruturas dibloco, tetrabloco e octobloco, e entre os valores 6 e 8 para o caso alternado. Aumentando-se a concentração de sal, a carga média do copolímero, para todas as estruturas consideradas, se aproxima do caso ideal. Este efeito pode ser verificado pela redução da carga média do copolímero em valores de pH inferiores a 6 e pelo seu aumento para valores de pH maiores que 8.

Buscando averiguar como a concentração de sal influencia o processo de adsorção/dessorção do copolímero, confeccionou-se o gráfico da energia de ligação média (equação 3.7), $\langle U_{lig} \rangle$, em função da concentração de sal, C_s , obtida em pH = 1, para as quatro estruturas primárias consideradas neste trabalho. Analisando-se a Figura 5.2-A, nota-se que os copolímeros estão adsorvidos sobre a macromolécula em baixas concentrações de sal. Nestas condições, assim como no caso dos homopolímeros (vide seção 4.1 do capítulo anterior), a energia eletrostática atrativa entre a macromolécula e os monômeros básicos é negativa o suficiente para compensar a repulsão eletrostática entre a macromolécula e os monômeros ácidos e a perda entrópica devido à diminuição dos graus de liberdade da cadeia polimérica. O crescimento de $\langle U_{lig} \rangle$, comum a todas as estruturas primárias, decorre do aumento da blindagem eletrostática na interação entre os monômeros básicos do copolímero e a macromolécula. Considerando-se ainda a Figura 5.2-A, constata-se que existe uma concentração de sal específica, denominada

Tabela 5.1: Valores da concentração de sal, C_s , que delimitam a região de coexistência entre os estados adsorvido e dessorvido do copolímero, para diferentes valores de pH e para as estruturas primárias tetrabloco, octobloco e alternado.

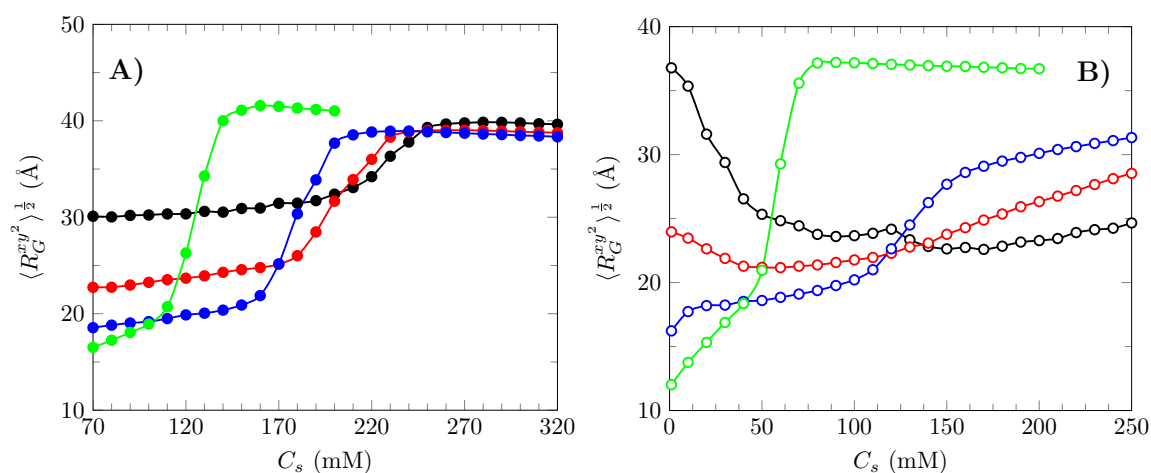
Intervalo de coexistência (mM)						
pH	Tetrabloco		Octobloco		Alternado	
	Início	Término	Início	Término	Início	Término
1	170	240	150	220	100	150
2	110	180	100	160	40	70
3	40	60	30	60	10	25
4	15	30	15	30	–	–
5	15	30	15	30	–	–
6	15	30	15	30	–	–
7	15	30	15	25	–	–
8	10	25	10	25	–	–

Fonte: Elaborada pelo autor.

C_s^* , em que $\langle U_{lig} \rangle$ cresce abruptamente, desviando do comportamento esperado. Esse comportamento da energia média de ligação, em $C_s > C_s^*$, se deve ao início da coexistência de estados adsorvido ($\langle U_{lig} \rangle < 0$) e dessorvido ($\langle U_{lig} \rangle \approx 0$) do copolímero, como já verificado em trabalhos anteriores [39, 41–44, 89].

O efeito da estrutura primária da cadeia e do pH da solução sobre o processo de adsorção/dessorção pode ser verificado ao se analisar as Figuras 5.2-A e 5.2-B em conjunto com a tabela 5.1. Nota-se que, para valores de pH menores que 3, o aumento no número de blocos da estrutura resulta em valores menores de C_s^* . Tal fato se deve não só à gradativa diminuição da carga líquida da cadeia polimérica com o aumento no número de blocos, mas também como essa densidade de carga é distribuída ao longo do copolímero. Em $C_s = 1$ mM e em pH = 1, por exemplo, todas as estruturas apresentam $\langle Q_p \rangle \approx 52$ e. Considerando-se ainda esse mesmo valor de pH, mas aumentando-se a concentração de sal para $C_s = C_s^*$, os valores da carga média para as estruturas alternada, octobloco, tetrabloco e dibloco são, respectivamente, $\langle Q_p \rangle \approx 45$ e, $\langle Q_p \rangle \approx 47$ e, $\langle Q_p \rangle \approx 48$ e e $\langle Q_p \rangle \approx 49$ e. Em contrapartida, em valores de pH maiores que 3, todas as estruturas, excetuando-se a estrutura alternada, apresentam o mesmo intervalo de coexistência, pois, nesses valores de pH, a carga média da cadeia é aproximadamente zero (copolímero neutro).

Além do aspecto energético, a conformação da cadeia também é influenciada pela concentração de sal, pelo pH e pela estrutura primária da cadeia. Com isto exposto, a Figura 5.3-A apresenta os valores da raiz quadrada da componente radial do raio de giro quadrático médio, $\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$, em função da concentração de sal da solução, C_s , obtida em pH = 1 (A) e em pH = 2 (B), para as quatro estruturas primárias do copolímero: dibloco (círculos pretos); tetrabloco (círculos vermelhos); octobloco (círculos azuis); e alternado (círculos verdes).

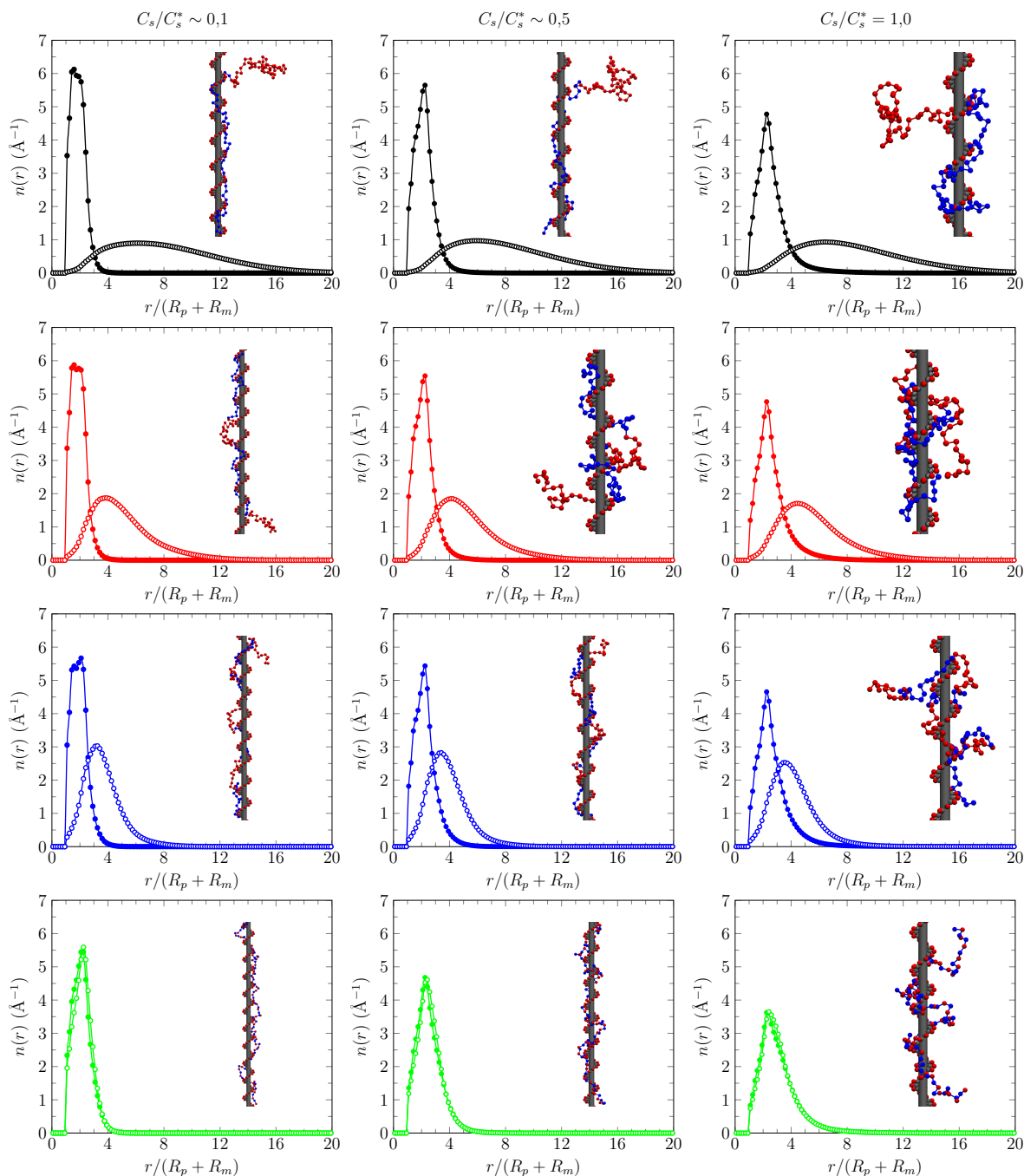


Fonte: Elaborada pelo autor.

raio de giro quadrático médio, $\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$, em função da concentração de sal da solução, C_s , obtida em $\text{pH} = 1$, para as quatro estruturas primárias do copolímero. Assim como os homopolímeros (vide Figura 4.3 da seção 4.1), em baixas concentrações de sal e independentemente da sua estrutura primária, o copolímero está adsorvido sobre a macromolécula. O aumento da concentração de sal acarreta, para as quatro estruturas primárias, um gradativo aumento de $\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$ até $C_s = C_s^*$. Em concentrações de sal maiores que C_s^* , verifica-se um crescimento significativo de $\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$, indicando a coexistência e, portanto, a contribuição de conformações referentes aos estados adsorvido e desorvido para o valor médio dessa propriedade conformacional. Levando-se em conta as diferentes estruturas primárias, nota-se que, em concentrações de sal menores que C_s^* , a componente radial do raio de giro diminui com o aumento do número de blocos. Assim, a estrutura em dibloco, por apresentar um grande *tail* formado pelos monômeros ácidos, possui maior $\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$. As estruturas em tetrabloco e octobloco exibem, sucessivamente, um decréscimo na componente radial do raio de giro, pois seus blocos compostos por monômeros ácidos são menores (vinte e seis e treze monômeros por bloco, respectivamente), os quais formam pequenos *loops* e *tails*. Já a estrutura alternada, devido à grande proximidade entre monômeros de tipos opostos, apresenta os menores valores de $\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$. O efeito do pH sobre a conformação dos copolímeros pode ser verificado ao se comparar as curvas contidas nas Figuras 5.3-A e 5.3-B. As estruturas em octobloco e alternada continuam exibindo um crescimento abrupto de $\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$ em $C_s = C_s^*$. Em contraste, a estrutura em dibloco apresenta um ligeiro decréscimo em $C_s = C_s^*$ na componente radial do raio de giro, enquanto que, para a estrutura em tetrabloco, não é possível verificar nenhuma mudança perceptível nos seus valores de $\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$. Esse comportamento do $\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$ das estruturas em dibloco e tetrabloco é semelhante ao observado para copolímeros fortes e neutros [89], ou seja, aumentando-se o valor do pH da solução, um maior número de monômeros ácidos estão desprotonados e, portando, a carga líquida da cadeia se aproxima da neutralidade. Esses efeitos também podem ser visualizados nos *snapshots* das Figuras 5.4 e 5.5.

Objetivando-se obter informações sobre a distribuição dos diferentes tipos de monômeros que constituem o copolímero, construíram-se os gráficos da distribuição dos monômeros, $n(r)$, em função da distância radial, r , ao eixo da macromolécula. A Figura 5.4 apresenta os resultados obtidos em $\text{pH} = 1$ e para três concentrações de sal diferentes: i) $C_s/C_s^* \sim 0,1$ (coluna da esquerda); ii) $C_s/C_s^* \sim 0,5$ (coluna central); e iii) $C_s/C_s^* = 1,0$ (coluna da direita). Nota-se que o aumento da concentração de sal promove, para as quatro estruturas consideradas, uma diminuição no número médio de monômeros básicos nas proximidades da macromolécula devido ao aumento da blindagem eletrostática na interação entre esses monômeros e as cargas da macro-

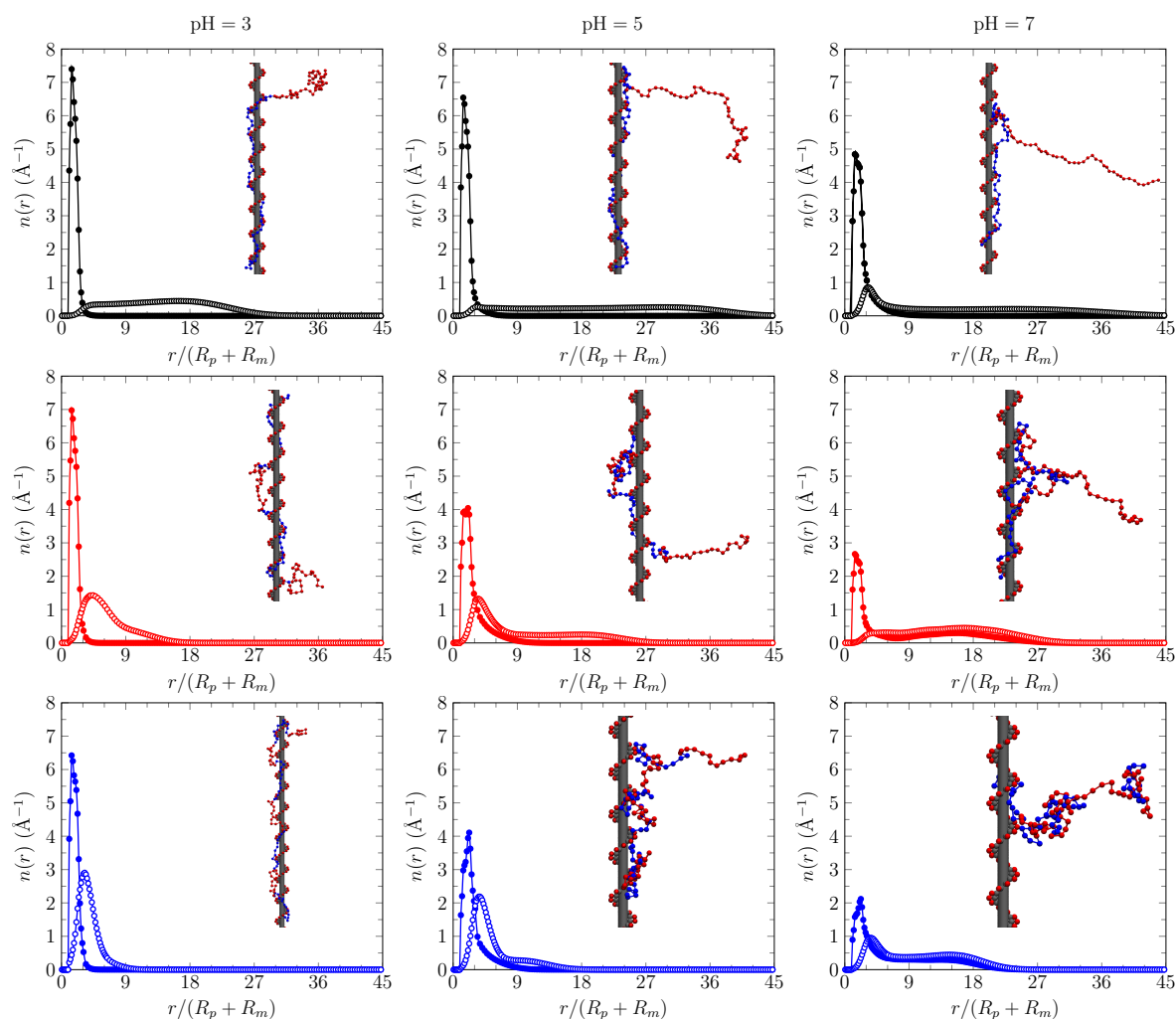
Figura 5.4: Distribuição dos monômeros, $n(r)$, em função da distância radial, r , ao eixo da macromolécula, obtida em pH = 1 e em três concentrações de sal diferentes: $C_s/C_s^* \sim 0,1$ (coluna da esquerda); $C_s/C_s^* \sim 0,5$ (coluna central); e $C_s/C_s^* = 1,0$ (coluna da direita). As estruturas primárias do copolímero consideradas foram: dibloco (círculos e linhas pretas); tetrabloco (círculos e linhas vermelhas); octobloco (círculos e linhas azuis); e alternado (círculos e linhas verdes). Em todos os gráficos, os círculos cheios representam os monômeros básicos, enquanto que os círculos vazios ilustram os monômeros ácidos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

molécula. Além disso, verifica-se também uma ampliação da espessura na distribuição dos monômeros básicos devido ao aumento no número desses monômeros em *loops* (vide Figura 5.6). Considerando-se agora os monômeros ácidos, verifica-se que o aumento da concentração de sal ocasiona um ligeiro decréscimo no número médio dos monômeros ácidos na vizinhança da macromolécula. Além disso, constata-se um discreto deslocamento do pico da distribuição para distâncias radiais maiores. Esses efeitos podem ser atribuídos ao gradativo aumento na fração de monômeros ácidos carregados (vide Figura 5.1-A). Outro aspecto que vale a pena ser citado é a influência da

Figura 5.5: Distribuição dos monômeros, $n(r)$, em função da distância radial, r , ao eixo da macromolécula, obtida em $C_s = 1$ mM e em três valores de pH diferentes: pH = 3 (coluna da esquerda); pH = 5 (coluna central); e pH = 7 (coluna da direita). As estruturas primárias do copolímero consideradas foram: dibloco (círculos e linhas pretas); tetrabloco (círculos e linhas vermelhas); e octobloco (círculos e linhas azuis). Em todos os gráficos, os círculos cheios representam os monômeros básicos, enquanto que os círculos vazios ilustram os monômeros ácidos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

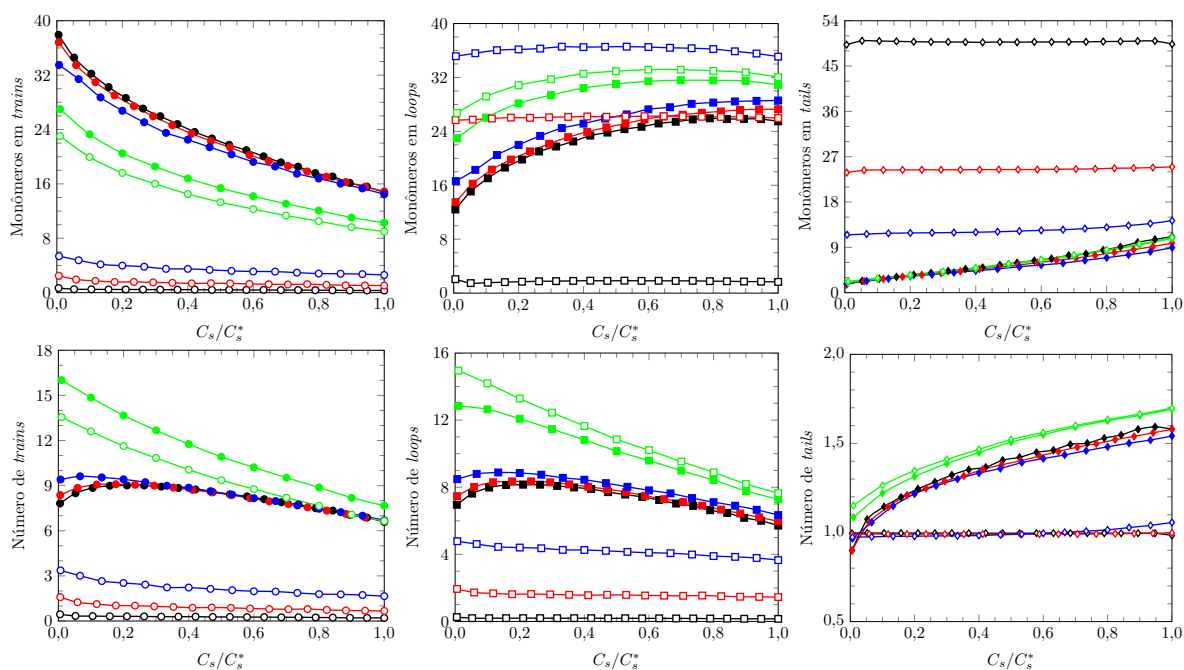
estrutura primária do copolímero sobre a distribuição dos monômeros. Nas quatro estruturas, os monômeros básicos apresentam o mesmo comportamento, ou seja, um pico bem pronunciado em distâncias próximas à macromolécula, sugerindo que esses monômeros formam, predominantemente, *trains* e pequenos *loops* e *tails*. Também é verificada a existência de um pico na distribuição dos monômeros ácidos. Contudo, a amplitude e a posição desse pico é dependente da estrutura primária do copolímero. Nota-se também que o aumento no número de blocos do copolímero resulta no aumento e no estreitamento da distribuição dos monômeros ácidos. A estrutura em dibloco, por exemplo, exhibe uma distribuição bastante larga devido à formação de um *tail* grande. Nas demais estruturas, devido à diminuição sucessiva no tamanho dos seus blocos, é possível observar um estreitamento e uma aproximação gradativa da distribuição dos monômeros ácidos, os quais formam, gradativamente, *loops* e *tails* cada vez menores.

O efeito do pH da solução sobre a distribuição dos monômeros pode ser verificado ao se analisar os gráficos na Figura 5.5. Nesses gráficos, a concentração de sal foi fixada em $C_s = 1$ mM e variou-se o pH da solução em três valores diferentes: i) pH = 3 (coluna da esquerda); ii) pH = 5 (coluna central); e iii) pH = 7 (coluna da direita). Deve-se salientar que, devido à estrutura alternada só estar adsorvida em valores de pH menores que 3, optou-se por não incluí-la nesta discussão. Ademais, devido à proximidade entre os monômeros básicos e ácidos na estrutura alternada, a distribuição desses monômeros é bastante semelhante, exibindo uma diminuição no número médio dos monômeros com a elevação do pH (neste caso, até pH = 3). Em semelhança ao observado nos gráficos da Figura 5.4, o aumento do pH acarreta, para as estruturas consideradas, uma diminuição no número médio de monômeros básicos na vizinhança da macromolécula. Tal efeito pode ser atribuído ao progressivo aumento da fração de monômeros ácidos carregados com a elevação do pH, resultando em uma espécie de competição entre a macromolécula e os monômeros ácidos pela interação com os monômeros básicos. Levando-se em consideração as distribuições dos monômeros ácidos, nota-se que cada estrutura primária apresenta peculiaridades em suas distribuições devido à forma como os diferentes tipos de monômeros estão distribuídos ao longo da cadeia. Em pH = 3, as três estruturas apresentam um único pico em suas distribuições, devido à formação de um grande *tail* (dibloco) ou de *tails* e *loops* de tamanhos semelhantes (tetrabloco e octobloco). Aumentando-se o valor do pH para 5, um maior número de monômeros ácidos está carregado, o que provoca uma extensão na distribuição desses monômeros para distâncias radiais maiores devido ao aumento da repulsão eletrostática não só com a macromolécula, mas também entre os próprios monômeros ácidos. No caso da estrutura em dibloco, observa-se ainda um único pico, porém muito mais largo, indicando a formação de um *tail* mais esticado.

Já as estruturas em tetrabloco e em octobloco exibem dois picos. O primeiro pico, localizado mais próximo à macromolécula, está relacionado com os monômeros que estão em *loops*, enquanto que o outro pico corresponde aos monômeros em *tail*. Já em $\text{pH} = 7$, praticamente todos os monômeros ácidos estão carregados nas três estruturas. Como consequência desse aumento, os monômeros ácidos próximos à junção dos blocos interagem com os monômeros básicos próximos a essa mesma região, provocando uma mudança na orientação da cadeia adsorvida em relação ao eixo da macromolécula (vide *snapshots* na Figura 5.5), em semelhança ao observado para copolímeros fortes e neutros [44, 89].

Baseando-se na Figura 5.6, que contém não só os gráficos do número médio de monômeros em *trains*, em *loops* e em *tails*, mas também os gráficos do número médio de *trains*, de *loops* e de *tails* em função de C_s/C_s^* , é possível avaliar como os diferentes tipos de monômeros se distribuem nas vizinhanças da macromolécula. Nesta figura, todos os resultados foram obtidos em $\text{pH} = 1$, ao passo que a concentração de

Figura 5.6: Número médio de monômeros em *trains* (círculos), em *loops* (quadrados) e em *tails* (losangos) e número médio de *trains* (círculos), de *loops* (quadrados) e de *tails* (losangos) em função da concentração de sal e em $\text{pH} = 1$. A concentração de sal foi variada de forma a abranger somente conformações nas quais o copolímero está adsorvido sobre a macromolécula. As estruturas primárias do copolímero consideradas foram: dibloco (símbolos e linhas pretas); tetrabloco (símbolos e linhas vermelhas); octobloco (símbolos e linhas azuis); e alternado (símbolos e linhas verdes). Em todos os gráficos, os símbolos cheios representam os monômeros básicos, enquanto que os símbolos vazios ilustram os monômeros ácidos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

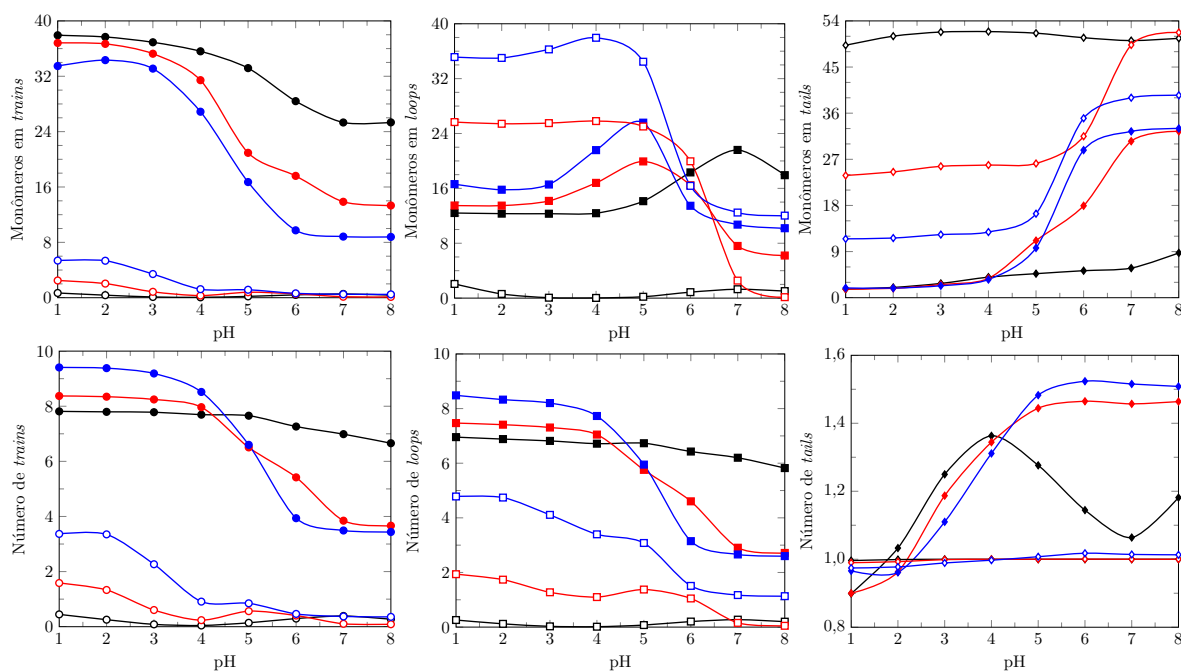
sal foi variada de forma a abranger somente conformações em que o copolímero esteja adsorvido sobre a macromolécula. Considerando-se apenas os resultados referentes aos monômeros básicos (símbolos cheios), nota-se que o aumento da concentração de sal produz uma diminuição no número de monômeros em *trains* e um aumento no número médio de monômeros em *loops* e em *tails*, corroborando a discussão realizada a respeito da Figura 5.4. Este efeito está diretamente ligado ao aumento da blindagem eletrostática na interação entre os monômeros básicos e as cargas da macromolécula. Como resultado, a energia eletrostática atrativa entre esses monômeros e a macromolécula não é negativa o suficiente para superar a perda entrópica do copolímero. Observa-se também que o número de *trains* e o número de *loops* exibem, excetuando-se os resultados referentes à estrutura alternada, um comportamento não-monotônico, semelhante ao observado para os homopolímeros (vide Figura 4.5-B da seção 4.1). Já o número de *tails* apresenta um crescimento monotônico com o aumento da concentração de sal para todas as estruturas primárias do copolímero. Valendo-se agora das curvas referentes aos monômeros ácidos (símbolos vazios), é possível afirmar que o efeito da concentração de sal sobre a distribuição desses monômeros é bem discreto, excetuando-se, novamente, as curvas relacionadas à estrutura alternada. Neste valor de pH e nas concentrações de sal consideradas, a maioria dos monômeros ácidos estão protonados (neutros), conforme pode ser constatado na Figura 5.1. Logo, o efeito de blindagem eletrostática é muito baixo.

Outro aspecto que vale a pena ser citado ao se observar a Figura 5.6 é como as diferentes estruturas primárias do copolímero afetam a distribuição dos monômeros sobre a macromolécula. No caso da estrutura em dibloco, constata-se que a maioria dos monômeros básicos formam *trains* e *loops*, enquanto que os monômeros ácidos formam um grande *tail*. Os monômeros básicos das estruturas em tetrabloco e octobloco apresentam distribuições semelhantes à estrutura em dibloco, ressalvadas as dimensões dos blocos dessas estruturas. Já os monômeros ácidos, devido à intercalação dos diferentes tipos de blocos (básicos e ácidos), estão em *loops* e em *tails*. Considerando-se agora a estrutura alternada, nota-se que, devido à grande proximidade entre os monômeros básicos e ácidos, os dois tipos de monômeros se distribuem de forma bastante similar. Além disso, as curvas referentes aos monômeros em *trains*, em *loops* e em *tails* para a estrutura alternada são qualitativamente semelhantes às curvas observadas para os homopolímeros (vide Figura 4.5-A da seção 4.1).

O efeito do pH da solução pode ser verificado na Figura 5.7, que apresenta o número médio de monômeros em *trains*, em *loops* e em *tails*, assim como o número médio de *trains*, de *loops* e de *tails* em função do pH e em baixa concentração de sal ($C_s = 1$ mM), para as estruturas em dibloco, em tetrabloco e em octobloco.

Assim como discutido nos parágrafos anteriores, optou-se por não incluir os resultados referentes à estrutura alternada, pois esta estrutura só está adsorvida sobre a macromolécula em $\text{pH} < 3$. Com isto exposto, verifica-se que o aumento do pH ocasiona, para as três estruturas exibidas nos gráficos da Figura 5.7, uma diminuição não só no número médio de monômeros em *trains*, sejam eles básicos ou ácidos, mas também no número médio de *trains* desses monômeros. Tal fato se deve ao aumento gradativo da fração de monômeros ácidos carregados com a elevação do pH . Consequentemente, a repulsão eletrostática entre os monômeros ácidos e a macromolécula aumenta. Para atenuar essa repulsão, os monômeros ácidos se afastam da macromolécula e, nesse processo, os monômeros básicos também se deslocam para longe da macromolécula, formando, inicialmente, *loops* maiores para, em seguida, formarem *tails*. Desse modo, é possível afirmar que há uma espécie de mudança orientacional da cadeia adsorvida com a elevação do pH . Em pH baixo, a cadeia está adsorvida paralelamente à macromolécula, com a maior parte dos monômeros básicos em *trains* e com os

Figura 5.7: Número médio de monômeros em *trains* (círculos), em *loops* (quadrados) e em *tails* (losangos) e número médio de *trains* (círculos), de *loops* (quadrados) e de *tails* (losangos), em função do pH da solução, obtido em baixa concentração de sal ($C_s = 1 \text{ mM}$). O pH da solução foi variado de forma a abranger somente conformações nas quais o copolímero está adsorvido sobre a macromolécula. As estruturas primárias do copolímero consideradas foram: dibloco (símbolos e linhas pretas); tetrabloco (símbolos e linhas vermelhas); e octobloco (símbolos e linhas azuis). Em todos os gráficos, os símbolos cheios representam os monômeros básicos, enquanto que os símbolos vazios ilustram os monômeros ácidos.

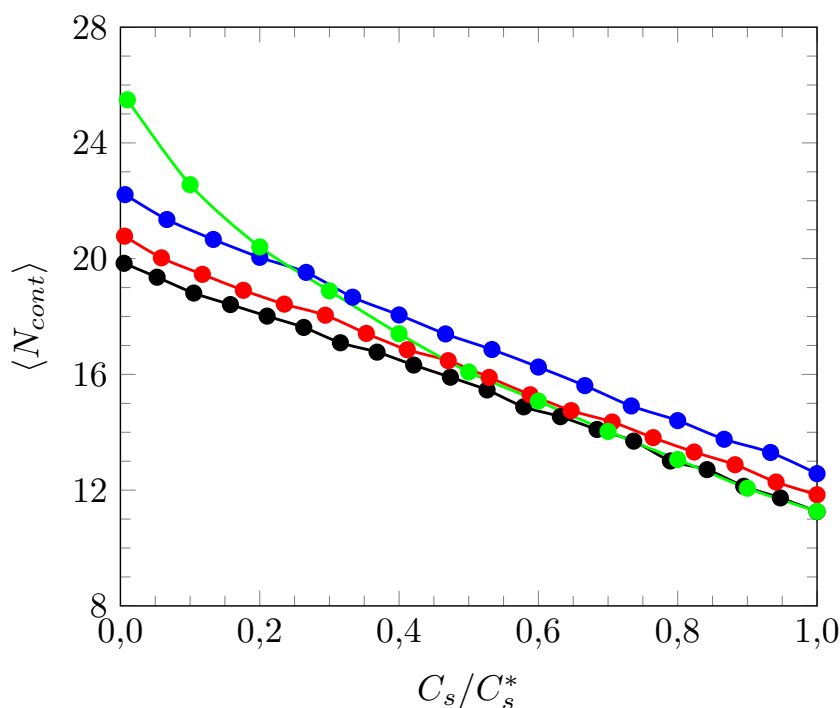


Fonte: Elaborada pelo autor.

monômeros ácidos formando *loops* e *tails* praticamente neutros. Com a elevação do pH, os monômeros ácidos começam a se desprotonar e a sua interação com os monômeros básicos se intensifica. Assim, os blocos formados pelos monômeros básicos interagem fortemente com os blocos compostos pelos monômeros ácidos, resultando na formação de glóbulos alternados com parte da cadeia estendida (conformação *necklace*). A orientação dessa conformação é perpendicular à superfície da macromolécula, com apenas parte dos monômeros básicos em contato com a macromolécula (este efeito também pode ser visualizado nos *snapshots* da terceira coluna da Figura 5.5).

Verificou-se também como a concentração de sal e a estrutura primária do copolímero influenciam o número médio de contatos formados, $\langle N_{cont} \rangle$, entre os monômeros do copolímero e as cargas da macromolécula. Assim como no capítulo anterior, considerou-se um contato formado quando a distância entre um monômero qualquer do copolímero e quaisquer cargas da macromolécula fosse menor que 6 Å durante um passo de Monte Carlo. Com base nos resultados exibidos na Figura 5.8, que foram obtidos em pH = 1, nota-se que o aumento da concentração de sal, assim como no caso dos homopolímeros (vide Figura 4.6 da seção 4.1), promove uma dimi-

Figura 5.8: Número médio de contatos formados entre os monômeros de um copolímero e as cargas de uma macromolécula com distribuição helicoidal simples de carga, $\langle N_{cont} \rangle$, em função de C_s/C_s^* e em pH = 1. As quatro estruturas primárias do copolímero utilizadas foram: dibloco (círculos e linhas pretas); tetrabloco (círculos e linhas vermelhas); octobloco (círculos e linhas azuis); e alternado (círculos e linhas verdes).



Fonte: Elaborada pelo autor.

nuição em $\langle N_{cont} \rangle$ devido ao aumento da blindagem eletrotática. Uma característica que vale a pena ser citada ao se observar a Figura 5.8, é que, em baixas concentrações de sal ($C_s \lesssim 20$ mM), a estrutura alternada é a estrutura que forma mais contatos, seguida pelas estruturas em octobloco, em tetrabloco e, por último, pela estrutura em dibloco. Essa dependência de $\langle N_{cont} \rangle$ com o número de blocos do copolímero se deve ao fato que, em estruturas com blocos menores, há uma maior contribuição dos monômeros ácidos para o número médio de contatos formados. A estrutura alternada, por exemplo, forma, aproximadamente, vinte e seis contatos, dentre os quais, quinze são provenientes dos monômeros básicos e onze são decorrentes dos monômeros ácidos. Já a estrutura em dibloco forma, aproximadamente, vinte contatos, sendo que eles são formados exclusivamente pelos monômeros básicos.

5.2 Efeito da Distribuição de Carga da Macromolécula

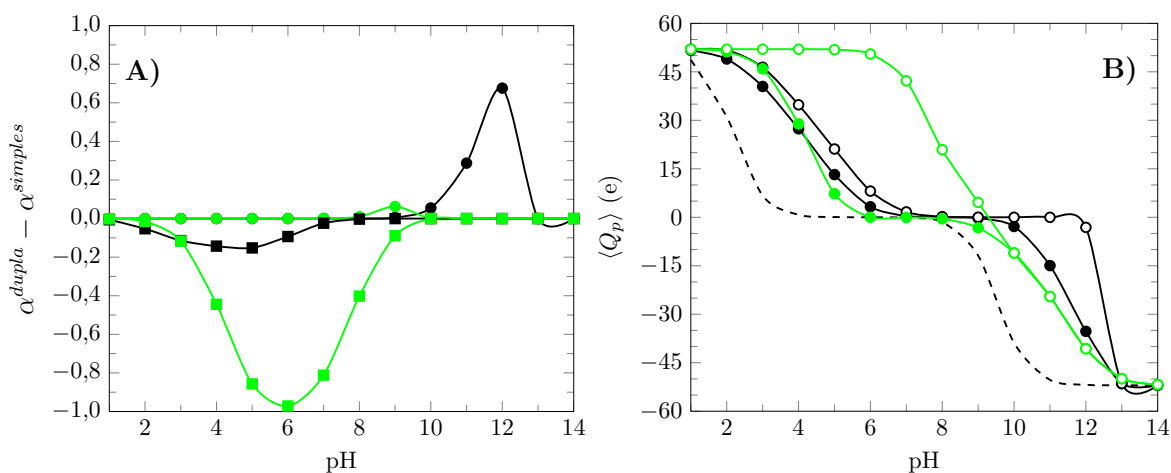
De forma semelhante aos homopolímeros (vide seção 4.2 do capítulo anterior), nesta etapa será averiguado o efeito da distribuição de carga da macromolécula – hélice simples e hélice dupla – sobre certas propriedades conformacionais dos copolímeros. Além disso, também será avaliado como a distribuição de carga da macromolécula afeta o processo de adsorção/dessorção dos copolímeros. Em todos os resultados que serão apresentados nesta seção, a rigidez estrutural dos copolímeros é dada somente pela componente eletrostática do comprimento de persistência, ou seja, tem-se $k_{ang} = 0$ $k_B T / \text{rad}^2$.

Na Figura 5.9-A é exibida a diferença entre a fração de monômeros carregados do copolímero na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal dupla de carga, α^{dupla} , e a fração de monômeros carregados na presença de uma macromolécula com distribuição simples de carga, $\alpha^{simples}$, em função do pH da solução e em baixa concentração de sal ($C_s = 1$ mM). É evidente, ao se observar a Figura 5.9-A, que a alteração da distribuição de carga e, conseqüentemente, a elevação da densidade de carga da macromolécula, influencia o processo de protonação e desprotonação dos monômeros do copolímero. De forma geral, a macromolécula com distribuição helicoidal dupla de carga dificulta a desprotonação dos monômero, ou seja, os monômeros ácidos tendem a ficar neutros, enquanto que os monômeros básicos tendem a ficar carregados. No caso da estrutura alternada, todos os monômeros ácidos permanecem protonados até, aproximadamente, $\text{pH} = 6$. Já a fração de monômeros básicos carregados da cadeia alternada não apresenta uma variação significativa com a mudança

na distribuição de carga da macromolécula. A estrutura em dibloco, em contrapartida, apresenta uma maior variação em seus monômeros básicos do que nos monômeros ácidos. Tal fato se deve, como já mencionado na referência [87], à distribuição dos diferentes tipos de monômeros ao longo da cadeia polimérica. Na estrutura alternada, devido à proximidade entre os diferentes tipos de monômeros, os monômeros ácidos ficam mais próximos à macromolécula do que os monômeros de mesmo tipo da estrutura em dibloco. Como resultado, não é possível mais observar uma região de eletroneutralidade na estrutura alternada. Este resultado contrasta com o observado para a estrutura em dibloco, que exibe um aumento no intervalo de pH em que a carga média do copolímero é nula (vide Figura 5.9-B).

Os intervalos de pH e de concentração de sal nos quais o copolímero está adsorvido ou desorvido também são influenciados pela distribuição de carga da macromolécula. Valendo-se do diagrama ilustrado na Figura 5.10-A, verifica-se um aumento na concentração de sal necessária para iniciar a desorção do copolímero para um dado

Figura 5.9: A) Diferença entre α^{dupla} (fração de monômeros carregados de um copolímero na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal dupla de carga) e $\alpha^{simples}$ (fração de monômeros carregados de um copolímero na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal simples de carga) em função do pH e em baixa concentração de sal ($C_s = 1$ mM). Os círculos representam os resultados obtidos para os monômeros básicos ($pK_a^B = 9,53$), enquanto que os quadrados ilustram os dados relacionados aos monômeros ácidos ($pK_a^A = 2,17$). B) Carga média da cadeia polimérica, $\langle Q_p \rangle$, em função do pH da solução e em baixa concentração de sal ($C_s = 1$ mM). A linha tracejada representa o caso ideal. Os círculos cheios ilustram os resultados obtidos na presença da macromolécula com distribuição helicoidal simples de carga; já os círculos vazios representam os resultados gerados ao se considerar uma macromolécula com distribuição helicoidal dupla de carga. Nos dois gráficos, consideraram-se apenas as estruturas em dibloco (símbolos e linhas pretas) e alternada (símbolos e linhas verdes).



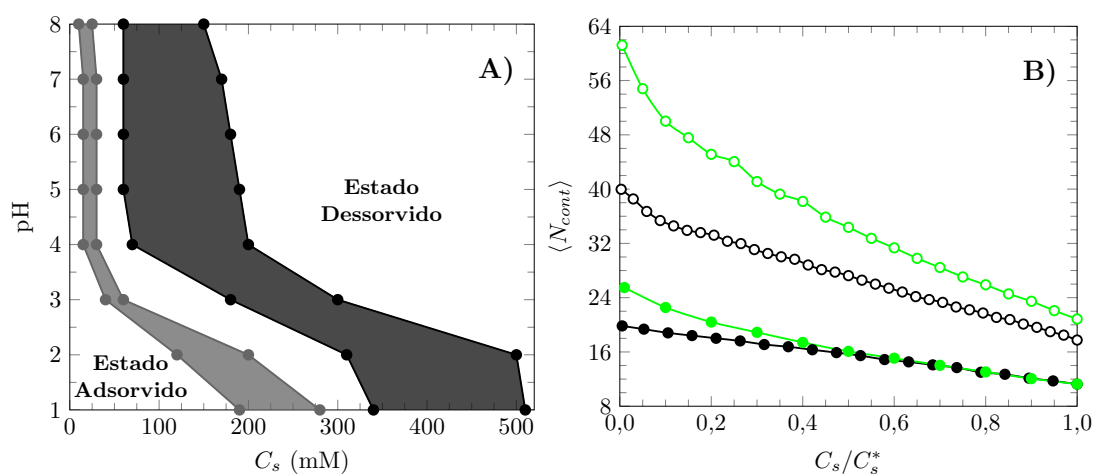
Fonte: Elaborada pelo autor.

valor do pH, como já observado para o caso dos homopolímeros (vide Figura 4.8-A da seção 4.2). Além disso, nota-se também um aumento da área de coexistência entre os estados adsorvido e desorvido do copolímero, indicando uma maior estabilidade na interação macromolécula-copolímero. Ademais, o número de contatos formados entre os monômeros do copolímero e as cargas da macromolécula também aumenta, como pode ser visualizado na Figura 5.10-B. Nesta figura, assim como na Figura 5.8, a estrutura alternada forma mais contatos que a estrutura em dibloco devido à contribuição dos monômeros ácidos para o número total de contatos. No entanto, se somente os contatos formados pelos monômeros básicos forem considerados, tem-se que 71% dos monômeros básicos do copolímero em dibloco reconhecem a distribuição helicoidal dupla de carga, enquanto que essa porcentagem diminui para 63% para a estrutura alternada.

5.3 Efeito da Rigidez da Cadeia Polimérica

Nesta seção será explorada a influência da rigidez da cadeia polimérica sobre algumas características conformacionais e energéticas do copolímero. Os resultados que

Figura 5.10: A) Diagrama dos estados característicos de um copolímero, com estrutura primária em dibloco, na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal simples (círculos e linhas cinzas) e dupla (círculos e linhas pretas) de carga. As áreas sombreadas representam a região de coexistência entre os estados adsorvido e desorvido do copolímero. B) Número de contatos formados entre os monômeros do copolímero e as cargas da macromolécula, $\langle N_{cont} \rangle$, em função de C_s/C_s^* e em pH = 1. Os círculos cheios representam os resultados obtidos na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal simples de carga, enquanto que os círculos vazios ilustram os resultados gerados na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal dupla de carga. As cores preta e verde representam, respectivamente, as estruturas em dibloco e alternada do copolímero.



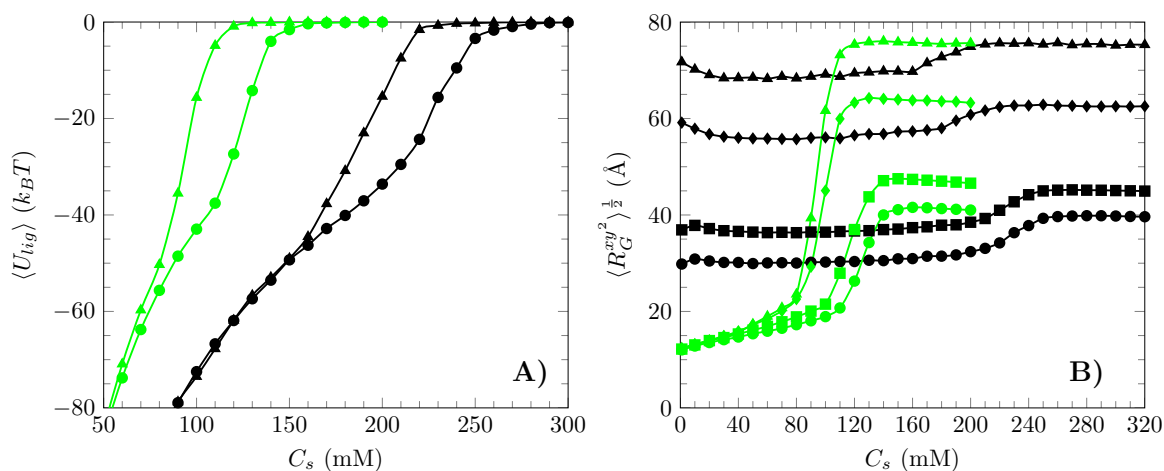
Fonte: Elaborada pelo autor.

serão discutidos nesta seção, assim como no caso dos homopolímeros, foram obtidos na presença de uma macromolécula com distribuição helicoidal simples de carga.

Valendo-se da Figura 5.11-A, nota-se que o aumento da rigidez estrutural da cadeia provoca uma mudança no valor da concentração de sal necessária para promover a dessorção do copolímero, deslocando o valor de C_s^* para concentrações de sal menores. Tal efeito se deve à diminuição dos graus de liberdade de cadeia e, consequentemente, uma diminuição da entropia conformacional dos copolímeros. Nesta situação, a energia eletrostática atrativa entre a macromolécula e os monômeros do copolímero não é forte o suficiente para manter o copolímero adsorvido, resultando no início do processo de dessorção em concentrações de sal menores. Deve-se ficar claro que, apesar da Figura 5.11-A exibir os resultados somente para as estruturas alternada e em dibloco, o mesmo comportamento é verificado para as outras duas estruturas primárias (tetrabloco e octobloco).

O aumento da rigidez estrutural da cadeia também modifica a conformação da cadeia adsorvida, como pode ser verificado ao se observar a Figura 5.11-B, que exibe os valores da raiz quadrada da componente radial do raio de giro quadrático médio, $\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$, para as mesmas estruturas utilizadas na Figura 5.11-A. Nota-se claramente

Figura 5.11: A) Energia de ligação média, $\langle U_{lig} \rangle$, em função da concentração de sal, C_s , obtida em pH = 1, para as estruturas alternada e em dibloco do copolímero. B) Raiz quadrada da componente radial do raio de giro quadrático médio, $\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$, em função da concentração de sal da solução, C_s , obtida em pH = 1, para as estruturas alternada e em dibloco do copolímero. Em todos os gráficos, a estrutura alternada é representada pelos símbolos e pelas linhas verdes, enquanto que os símbolos e linhas pretas ilustram a estrutura em dibloco. Os diferentes símbolos representam diferentes valores da rigidez estrutural da cadeia: $k_{ang} = 0 \text{ k}_B\text{T}/\text{rad}^2$ (círculos); $k_{ang} = 1 \text{ k}_B\text{T}/\text{rad}^2$ (quadrados); $k_{ang} = 5 \text{ k}_B\text{T}/\text{rad}^2$ (losangos); e $k_{ang} = 10 \text{ k}_B\text{T}/\text{rad}^2$ (triângulos).



Fonte: Elaborada pelo autor.

que o aumento da rigidez estrutural da cadeia polimérica é influenciada pela estrutura primária do copolímero. As curvas referentes à estrutura alternada, por exemplo, apresentam comportamento semelhante ao observado para os homopolímeros (vide Figura 4.9-A da seção 4.3). Neste caso, em baixas concentrações de sal, não é possível verificar diferenças significativas em $\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$ com o aumento da concentração de sal, indicando que a rigidez da cadeia polimérica é determinada pela componente eletrostática do comprimento de persistência. Elevando-se a concentração de sal, a contribuição dessa componente para a rigidez da cadeia diminui e a componente estrutural (não-eletrostática) do comprimento de persistência, aqui modelada pela equação 3.4, passa a contribuir significativamente para a rigidez do copolímero. Já os resultados relacionados à estrutura em dibloco mostram que, aumentando-se a rigidez estrutural, $\langle R_G^{xy^2} \rangle^{\frac{1}{2}}$ também aumenta para todas as concentrações de sal utilizadas. Esta situação indica que a componente não-eletrostática do comprimento de persistência afeta a rigidez da cadeia mesmo em regimes de baixa blindagem eletrostática. As demais estruturas do copolímero também exibem o mesmo comportamento, com a estrutura em octobloco se aproximando do comportamento da estrutura alternada, enquanto que a estrutura em tetrabloco apresenta uma dependência próxima à da estrutura em dibloco.

Capítulo 6

Conclusões

Nesta parte do trabalho foram realizadas simulações computacionais baseadas no método de Monte Carlo com o intuito de estudar a interação entre polieletrólitos suscetíveis à variações de pH e macromoléculas com distribuição helicoidal de carga. Essas simulações tinham por objetivo verificar a influência da concentração de sal, do pH, da rigidez e da estrutura primária da cadeia polimérica e da distribuição de carga da macromolécula sobre as propriedades conformacionais do polieletrólito e sobre o seu processo de adsorção/dessorção.

Dentre os resultados obtidos, verificou-se que a presença de outro corpo carregado (neste caso, a macromolécula com distribuição helicoidal de cargas negativas), modifica as propriedades ácido/base dos polieletrólitos. De forma geral, a macromolécula dificulta a desprotonação dos monômeros, sejam eles básicos ou ácidos, de forma que, em baixas concentrações de sal, a cadeia polimérica apresente uma carga líquida positiva em intervalos maiores de pH.

Além da influência da macromolécula, também ficou evidente a importância da concentração de sal, do pH e da estrutura primária da cadeia polimérica sobre o processo de adsorção/dessorção dos polieletrólitos. Verificou-se que, em regimes de baixa blindagem eletrostática e de baixo pH, os homopolímeros e os copolímeros estão adsorvidos sobre a macromolécula, exibindo conformações específicas dos seus monômeros, isto é, formando *trains*, *loops* e *tails* bem característicos para cada combinação dos parâmetros citados no início deste parágrafo. Ademais, constatou-se, para todas as estruturas, a existência de uma concentração de sal característica, aqui denominada Cs^* , onde não só as propriedades conformacionais dos polieletrólitos, mas também sua energia eletrostática de ligação com a macromolécula sofrem uma mudança de comportamento abrupta, indicando a existência de uma transição de fase entre os estados adsorvido e dessorvido dos polieletrólitos.

Constatou-se que, com o aumento do pH da solução, uma maior quantidade de monômeros ácidos desprotona-se, favorecendo a interação desses monômeros com os monômeros básicos da cadeia polimérica. A intensificação dessa interação promove uma mudança na orientação da cadeia adsorvida. Inicialmente, o copolímero está adsorvido paralelamente à macromolécula, com a maioria dos seus monômeros básicos formando *trains*. Com a elevação do pH e, conseqüentemente, com a diminuição da carga média da cadeia polimérica, o copolímero passa a adotar uma conformação cuja orientação é perpendicular à macromolécula. Nesta conformação, a interação entre os blocos formados por monômeros básicos e ácidos é favorecida, resultando na formação de glóbulos alternados com parte da cadeia estendida.

A influência da rigidez estrutural da cadeia polimérica sobre algumas propriedades gerais do sistema estudado também foi verificada. Constatou-se que o aumento da componente não-eletrostática do comprimento de persistência promove, para determinados valores de pH, uma alteração na concentração de sal necessária para iniciar o processo de dessorção dos polieletrólitos. Além disso, notou-se que, em baixas concentrações de sal, a contribuição do componente não-eletrostático do comprimento de persistência para a rigidez da cadeia polimérica é inversamente proporcional ao número de blocos do copolímero.

Pelo que foi exposto, é possível afirmar que o código computacional forneceu resultados satisfatórios no que se refere ao estudo da interação entre polieletrólitos fracos e uma macromolécula com distribuição helicoidal de cargas negativas. Os resultados obtidos permitiram avaliar a influência de diversos fatores sobre as propriedades conformacionais da cadeia polimérica e sobre o seu processo de adsorção/dessorção sobre a macromolécula. Contudo, ainda existem questões que precisam ser exploradas com mais atenção. Alguns exemplos são a questão do reconhecimento molecular, a dependência do componente não-eletrostático do comprimento de persistência com a estrutura primária e a mudança orientacional da cadeia adsorvida para determinados valores do pH da solução. Essas questões serão investigadas e respondidas em trabalhos futuros.

Parte II

Influência das Interações de Hidratação sobre a Capacitância Diferencial da Dupla Camada Elétrica

Capítulo 7

Introdução

A presença de um eletrodo ou macroíon carregado em uma solução eletrolítica altera a forma como os íons se distribuem em solução. Os íons se rearranjam de forma a neutralizar a carga do eletrodo, formando, nesse processo, uma dupla camada elétrica. A dupla camada elétrica tem grande importância em diversas áreas, como, por exemplo, na estabilidade de polieletrólitos e colóides [90–93], em sistemas de energia renovável [94, 95] e no desenvolvimento de capacitores que utilizam a própria dupla camada elétrica para armazenar energia eletroquímica [96, 97]. A aproximação mais simples para representar um eletrodo é descrevê-lo como uma superfície perfeitamente plana e carregada; contudo, outras geometrias também já foram levadas em consideração [98]. O modelo usualmente utilizado para tratar a dupla camada elétrica é o capacitor de placas paralelas, no qual uma de suas placas corresponde ao eletrodo, enquanto que a outra placa é representada pela nuvem iônica formada pelos íons em solução. Baseando-se neste modelo, a dupla camada elétrica pode, então, ser caracterizada por três quantidades físicas: i) o potencial eletrostático na superfície do eletrodo; ii) a densidade superficial de carga no eletrodo; e iii) a capacitância diferencial, que é uma grandeza que incorpora a relação entre as duas primeiras quantidades.

Medidas experimentais da capacitância diferencial mostram uma dependência característica dessa propriedade com o potencial eletrostático na superfície do eletrodo [99, 100]. O valor da capacitância diferencial inicialmente aumenta com a elevação do potencial eletrostático até atingir um máximo. Após atingir esse máximo, a capacitância diferencial exibe um decaimento com o aumento do potencial eletrostático. Em contraste com as medidas experimentais, nenhum máximo é previsto pela teoria de Poisson-Boltzmann [101, 102], que é o modelo teórico mais simples e amplamente utilizado no estudo de soluções eletrolíticas. Esta discrepância, que tem motivado inúmeros avanços na formulação de novos modelos teóricos e no desenvolvimento de simulações

computacionais, parece estar associada a duas aproximações que são inerentes à teoria de Poisson-Boltzmann: i) os íons em solução são tratados como cargas pontuais, ou seja, não é levado em conta o seu tamanho finito; e ii) a teoria de Poisson-Boltzmann ignora a estrutura do solvente, o representando como um meio contínuo e uniforme, definido por sua constante dielétrica [103–107].

A primeira tentativa de se levar em consideração o tamanho finito dos íons em solução é atribuída a Otto Stern [108], que inseriu uma pequena região de depleção entre a superfície do eletrodo e os íons constituintes da dupla camada elétrica. Essa área de depleção, hoje conhecida como camada de Stern, é a aproximação teórica mais simples e amplamente utilizada no estudo da dupla camada elétrica. A inclusão dos efeitos estéricos diretamente nos íons em solução se deve à Jacob J. Bikerman [109], que utilizou o modelo de rede para corrigir a densidade numérica dos íons. Desde então, várias aproximações foram desenvolvidas para se levar em consideração o tamanho finito dos íons, como, por exemplo, equações modificadas de Poisson-Boltzmann [110–112], modelos baseados em rede [113–115], equações integrais [116–118], equações de estado baseadas em um fluido de esferas rígidas [119–122] e simulações computacionais [123–126].

O fato de se considerar os íons, que compõe a dupla camada elétrica, com um tamanho determinado introduz o conceito de especificidade iônica. Um dos primeiros pesquisadores a estudar experimentalmente os efeitos da especificidade iônica sobre a estabilidade e a solubilidade de proteínas e pequenas moléculas orgânicas, foi Franz Hofmeister [127]. Desde então, várias observações experimentais estabeleceram uma ordem sistemática dos íons, a qual é denominada, nos dias atuais, como série de Hofmeister [128–130]. Esta série inclui, além dos íons, efeitos de superfície e interações entre macroíons e moléculas neutras de solutos [131–133]. No entanto, verifica-se que a especificidade iônica também é manifestada pela formação de camadas de hidratação. Essas camadas são constituída por moléculas de água ordenadas ao redor dos íons em solução [134]. Resultados experimentais e simulações computacionais demonstram que as interações de hidratação íon-íon e íon-superfície, em soluções aquosas, são suaves e de curto alcance, com um decaimento característico de poucas moléculas de água [135–137]. Portanto, fica evidente que modelar as interações não-eletrostáticas íon-íon e íon-superfície na dupla camada elétrica simplesmente por potenciais de esferas rígidas não é capaz de capturar o escopo geral da questão da especificidade iônica [138, 139]. Buscando uma solução para este problema, algumas abordagens foram desenvolvidas na tentativa de incorporar potenciais suaves como modelos para a interação de hidratação íon-íon dentro do formalismo da teoria de Poisson-Boltzmann [140–144]. No trabalho de Brown *et al.* [145], por exemplo, uma região de depleção, similar à camada

de Stern, surge naturalmente ao se adicionar um potencial repulsivo de Yukawa entre os contraíons em solução e entre os contraíons e o eletrodo.

Com base no que foi exposto, esta parte do trabalho possui dois objetivos principais. O primeiro deles é expandir a aproximação teórica proposta por Brown *et al.* [145], adicionando-se interações de hidratação independentes entre si, modeladas por potenciais de Yukawa, aos pares de interação cátion-cátion, ânion-ânion e cátion-ânion. Além disso, efeitos estéricos também serão incorporados, por meio de dois métodos, a esse formalismo teórico. O primeiro método é baseado na equação de estado de Carnahan-Starling [146], enquanto que o segundo consiste na utilização do modelo de rede. O segundo objetivo é investigar como a inclusão das interações de hidratação, associadas ao tamanho finito dos íons, afeta a capacitância diferencial da dupla camada elétrica. Para atingir esse último objetivo, foram realizadas simulações de Monte Carlo para diferentes combinações entre as interações estéricas e as de hidratação. Além disso, os resultados obtidos a partir das simulações foram comparados com as predições provenientes da teoria proposta nesta parte do trabalho.

Capítulo 8

Objetivos

A segunda parte deste trabalho possui os seguintes objetivos gerais:

1. Expandir a aproximação teórica proposta por Brown *et al.* [145], acrescentando-se interações de hidratação independentes entre si e modeladas por potenciais de Yukawa, aos pares de interação cátion-cátion, ânion-ânion e cátion-ânion;
2. Incorporar efeitos estéricos ao formalismo da teoria de Poisson-Boltzmann por meio de duas abordagens diferentes: i) equação de estado de Carnahan-Starling; e ii) modelo de rede;
3. Investigar como a adição das interações de hidratação, associadas ao tamanho finito dos íons, afeta a capacitância diferencial da dupla camada elétrica;
4. Comparar as predições do modelo proposto com os resultados fornecidos pelas simulações de Monte Carlo para diferentes combinações entre as interações estéricas e as interações de hidratação.

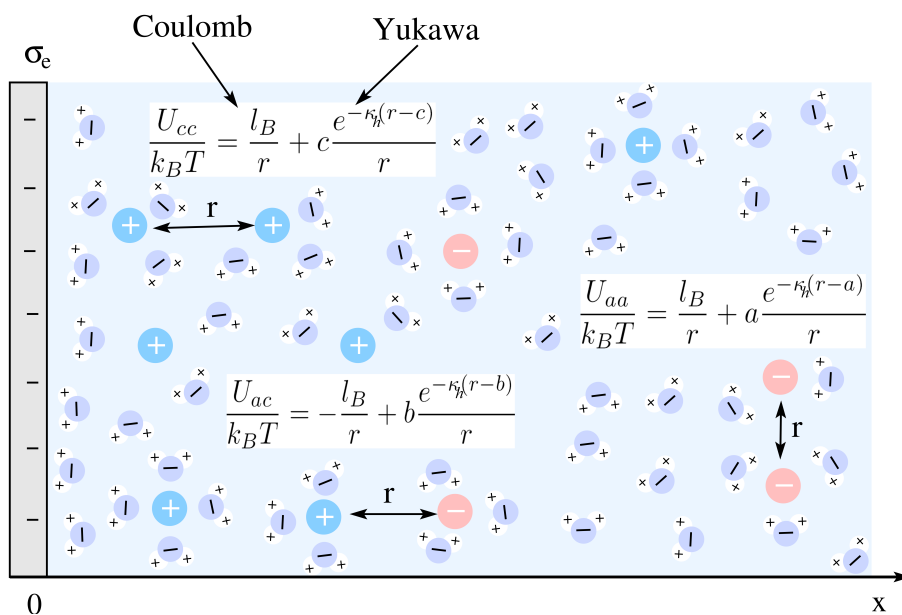
Capítulo 9

Metodologia

9.1 Modelo

Considere uma superfície plana e infinita, com densidade superficial de carga σ_e , em contato com uma solução eletrolítica composta por íons monovalentes (cátions e ânions), de concentração n_0 e constante dielétrica ϵ_w . Neste trabalho, a superfície plana representa um eletrodo localizado em $x = 0$, ou seja, ela corresponde ao plano yz do sistema de coordenadas cartesianas. A Figura 9.1 é uma ilustração simplificada

Figura 9.1: Representação simplificada do modelo estudado nesta parte do trabalho. Na figura, uma superfície plana, com densidade de carga σ_e , está em contato com uma solução eletrolítica de concentração n_0 e constante dielétrica ϵ_w .



Fonte: Elaborada pelo autor.

do modelo estudado nesta parte do trabalho.

A interação total entre os íons em solução é dada pela soma das interações estéricas, eletrostáticas e de hidratação. A finalidade das interações de hidratação é reproduzir não só a formação de camadas de hidratação ao redor dos íons, mas também a organização das moléculas de água nas vizinhanças de superfícies carregadas. Baseando-se em resultados obtidos por Dinâmica Molecular, por modelos de Campo Médio e na aproximação fenomenológica de Marcelja e Radic [137, 143–145, 147, 148], as interações de hidratação foram modeladas por potenciais de Yukawa. De forma geral, os pares de interação ânion-ânion, ânion-cátion e cátion-cátion são dadas pela combinação dos potenciais de Coulomb e de Yukawa, ou seja,

$$\frac{U_{aa}}{k_B T} = \frac{l_B}{r} + \frac{a}{r} e^{-\kappa_h(r-a)}, \quad (9.1)$$

$$\frac{U_{ac}}{k_B T} = -\frac{l_B}{r} + \frac{b}{r} e^{-\kappa_h(r-b)}, \quad (9.2)$$

$$\frac{U_{cc}}{k_B T} = \frac{l_B}{r} + \frac{c}{r} e^{-\kappa_h(r-c)}, \quad (9.3)$$

onde U_{aa} , U_{ac} e U_{cc} representam os pares de interação ânion-ânion, ânion-cátion e cátion-cátion, respectivamente; k_B é a constante de Boltzmann, cujo valor é $1,38 \times 10^{-23}$ J/K; T é a temperatura absoluta; r é a distância entre os centros de dois íons quaisquer; e κ_h^{-1} representa o decaimento característico associado ao potencial de hidratação. O parâmetro l_B é denominado comprimento de Bjerrum e corresponde a distância, entre duas cargas elementares, na qual a energia de interação eletrostática se iguala à energia térmica, $k_B T$. Matematicamente, o comprimento de Bjerrum pode ser determinado a partir da expressão,

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_w k_B T}, \quad (9.4)$$

onde e é a carga elementar, cujo valor é $1,60219 \times 10^{-19}$ C; e ϵ_0 é permissividade elétrica do vácuo, cujo valor é $8,85 \times 10^{-12}$ C²N⁻¹m⁻². Para os valores utilizados nesta parte do trabalho ($\epsilon_w = 78$ e $T = 300$ K), tem-se $l_B \approx 0,7$ nm. De maneira análoga à interação eletrostática, a energia de interação de hidratação dos pares ânion-ânion, ânion-cátion e cátion-cátion se iguala à $k_B T$ a uma distância igual a a , b e c , respectivamente. Em todos os resultados que serão apresentados nesta parte do trabalho, assumiu-se $\kappa_h^{-1} = 0,3$ nm [90] e $a = b = c$, ou seja, será considerado apenas o caso em que as interações de hidratação são simétricas entre si.

9.1.1 Aproximação de Campo Médio

Considere a energia livre total do sistema apresentado nesta parte do trabalho,

$$F_{tot} = U_{el} + U_{hid} + F_{mis}, \quad (9.5)$$

que é constituída pela soma das componentes energética (formada pelas contribuições das energias eletrostática, U_{el} , e de hidratação, U_{hid}) e entrópica, F_{mis} , dada pela entropia de mistura de um gás. A seguir, cada componente da equação 9.5 será discutida individualmente.

A energia eletrostática, em unidades de $k_B T$, de uma solução eletrolítica, contida em um dado volume V , pode ser escrita como

$$\frac{U_{el}}{k_B T} = \frac{1}{2} \int_V d^3 \mathbf{r} \int_V d^3 \mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \begin{pmatrix} n_+(\mathbf{r}) - n_0 \\ n_-(\mathbf{r}) - n_0 \end{pmatrix}^T \mathcal{A}_e \begin{pmatrix} n_+(\mathbf{r}') - n_0 \\ n_-(\mathbf{r}') - n_0 \end{pmatrix}, \quad (9.6)$$

onde $n_+(\mathbf{r})$ e $n_-(\mathbf{r})$ representam as concentrações dos cátions e dos ânions, respectivamente, em função do vetor posição \mathbf{r} ; n_0 é a concentração dos íons no *bulk*; e o sobrescrito T simboliza a matriz transposta. A matriz de interação eletrostática na equação 9.6,

$$\mathcal{A}_e = l_B \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (9.7)$$

especifica os prefatores para a interação de Coulomb entre dois cátions ou dois ânions (elementos da diagonal principal) e entre um cátion e um ânion (elementos não pertencentes à diagonal principal), considerando-se que todos os íons sejam monovalentes. Valendo-se da equação 9.6, é possível definir um potencial eletrostático adimensional, Ψ_e :

$$\begin{pmatrix} \Psi_e(\mathbf{r}) \\ -\Psi_e(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \int_V d^3 \mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \mathcal{A}_e \begin{pmatrix} n_+(\mathbf{r}') - n_0 \\ n_-(\mathbf{r}') - n_0 \end{pmatrix}. \quad (9.8)$$

O potencial eletrostático adimensional, Ψ_e , está relacionado com o potencial eletrostático, Φ , por meio da relação $\Psi_e = e\Phi/k_B T$. Note também que, devido ao fato do determinante de \mathcal{A}_e ser nulo, existe um único potencial eletrostático na equação 9.8. Logo, aplicando-se o operador de Laplace, ∇^2 , na equação 9.8 e utilizando a função de

Green, $G(\mathbf{r}) = -1/(4\pi|\mathbf{r}|)$, obtém-se a equação de Poisson,

$$\nabla^2 \Psi_e(\mathbf{r}) = -4\pi l_B [n_+(\mathbf{r}) - n_-(\mathbf{r})]. \quad (9.9)$$

Com o auxílio da equação 9.9 e realizando algumas manipulações matemáticas, a energia eletrostática (equação 9.6) pode ser reescrita em função do potencial eletrostático reduzido, Ψ_e :

$$\frac{U_{el}}{k_B T} = \int d^3\mathbf{r} \frac{(\nabla \Psi_e)^2}{8\pi l_B}, \quad (9.10)$$

onde a integração deve ser realizada em todo o espaço.

A contribuição energética para a energia livre devido às interações de hidratação pode ser escrita de forma análoga à equação 9.6, ou seja,

$$\frac{U_{hid}}{k_B T} = \frac{1}{2} \int_V d^3\mathbf{r} \int_V d^3\mathbf{r}' \frac{e^{-\kappa_h |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \begin{pmatrix} n_-(\mathbf{r}) - n_0 \\ n_+(\mathbf{r}) - n_0 \end{pmatrix}^T \mathcal{A}_h \begin{pmatrix} n_-(\mathbf{r}') - n_0 \\ n_+(\mathbf{r}') - n_0 \end{pmatrix}, \quad (9.11)$$

onde a matriz de interação de hidratação, \mathcal{A}_h , é dada por

$$\mathcal{A}_h = \begin{pmatrix} ae^{\kappa_h a} & be^{\kappa_h b} \\ be^{\kappa_h b} & ce^{\kappa_h c} \end{pmatrix}, \quad (9.12)$$

onde as constantes a , b e c , que incorporam a especificidade iônica na interação íon-íon, representam, respectivamente, a distância onde a energia de hidratação dos pares ânion-ânion, ânion-cátion e cátion-cátion se iguala à energia térmica, $k_B T$; e κ_h^{-1} representa o decaimento característico associado às camadas de hidratação [90].

Baseando-se na equação 9.11, é possível definir dois potenciais de hidratação (potenciais não-eletrostáticos), Ψ_a e Ψ_c , por meio da expressão

$$\begin{pmatrix} \Psi_a(\mathbf{r}) \\ \Psi_c(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \int_V d^3\mathbf{r}' \frac{e^{-\kappa_h |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \mathcal{A}_h \begin{pmatrix} n_-(\mathbf{r}') - n_0 \\ n_+(\mathbf{r}') - n_0 \end{pmatrix}. \quad (9.13)$$

De forma semelhante ao potencial eletrostático (veja os passos realizados entre as equações 9.8 e 9.9), é possível encontrar um operador que gere uma função de Green do tipo Yukawa. O operador encontrado é $\nabla^2 - \kappa_h^2$ e a função de Green correspondente é $G(\mathbf{r}) = -e^{-\kappa_h |\mathbf{r}|}/(4\pi|\mathbf{r}|)$. Assim, valendo-se do operador encontrado e de sua função de Green correspondente, a equação 9.13 pode ser reescrita da seguinte

forma:

$$\begin{pmatrix} (\nabla^2 - \kappa_h^2)\Psi_a(\mathbf{r}) \\ (\nabla^2 - \kappa_h^2)\Psi_c(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = -4\pi \mathcal{A}_h \begin{pmatrix} n_-(\mathbf{r}) - n_0 \\ n_+(\mathbf{r}) - n_0 \end{pmatrix}. \quad (9.14)$$

As equações 9.14 são conhecidas como equações de Helmholtz com número de onda complexo e com termo de fonte. Assim como a energia eletrostática (equação 9.10), a energia de hidratação pode ser reescrita utilizando-se os potenciais Ψ_a e Ψ_c ,

$$\frac{U_{hid}}{k_B T} = \frac{1}{8\pi} \int d^3\mathbf{r} \left[\begin{pmatrix} \nabla\Psi_a \\ \nabla\Psi_c \end{pmatrix}^T \mathcal{A}_h^{-1} \begin{pmatrix} \nabla\Psi_a \\ \nabla\Psi_c \end{pmatrix} + \kappa_h^2 \begin{pmatrix} \Psi_a \\ \Psi_c \end{pmatrix}^T \mathcal{A}_h^{-1} \begin{pmatrix} \Psi_a \\ \Psi_c \end{pmatrix} \right], \quad (9.15)$$

onde \mathcal{A}_h^{-1} é a matriz inversa de \mathcal{A}_h . Note que, assim como no caso da energia eletrostática, a integração deve ser realizada em todo o espaço.

Finalmente, deve-se considerar o termo correspondente à contribuição entrópica, F_{mis} , na equação 9.5. É possível expressar F_{mis} como a soma da contribuição da entropia de mistura de um gás ideal referente aos ânions e cátions em solução com a contribuição de um termo de mistura não-ideal que dependa somente das concentrações totais, n_- e n_+ , dos ânions e cátions. Matematicamente, tem-se

$$\begin{aligned} \frac{F_{mis}}{k_B T} &= \int_V d^3\mathbf{r} \left[n_- \ln \left(\frac{n_-}{n_0} \right) - n_- + n_+ \ln \left(\frac{n_+}{n_0} \right) - n_+ \right. \\ &\quad \left. + g(n_- + n_+) - (n_- + n_+)g'(2n_0) \right]. \end{aligned} \quad (9.16)$$

A função $g(n)$ decorre da equação de estado de um gás,

$$\frac{pV}{Nk_B T} = 1 - \frac{V}{N}g\left(\frac{N}{V}\right) + g'\left(\frac{N}{V}\right), \quad (9.17)$$

que exerce uma pressão p em um número fixo de partículas N , em temperatura e volume constantes. Escolhendo-se $g(n) = 0$, recupera-se a equação de estado de um gás ideal. Note também que o símbolo apóstrofo ($'$) nas equações 9.16 e 9.17 denota a primeira derivada, isto é, $g'(n_0) = [dg(n)/dn]_{n=n_0}$. Além disso, a função $g(n)$ pode ser utilizada para considerar o tamanho finito dos íons. Com isto exposto, neste trabalho, utilizaram-se duas escolhas para $g(n)$. A primeira delas,

$$g^{CS}(n) = \frac{g_0^{CS} n^2 (4 - 3g_0^{CS} n)}{(1 - g_0^{CS} n)^2}, \quad (9.18)$$

se baseia na equação de estado de Carnahan-Starling, que considera todos os íons em solução como partículas esféricas idênticas e de raio R , com volume correspondente a $g_0^{CS} = 4\pi R^3/3$ [119, 121, 146]. A segunda escolha para $g(n)$,

$$g^{MR}(n) = \frac{g_0^{MR} n + (1 - g_0^{MR} n) \ln(1 - g_0^{MR} n)}{g_0^{MR} n}, \quad (9.19)$$

que foi inicialmente proposta por Bikerman e demais autores, utiliza um modelo de rede, no qual cada célula ocupa um volume $g_0^{MR} = (2R)^3$ e pode acomodar não mais do que um único íon de extensão espacial igual a $2R$ [109, 114].

Uma vez que as três contribuições para a energia livre foram especificadas (equações 9.10, 9.15 e 9.16), é possível realizar a primeira variação na equação 9.5, $\delta F_{tot}[\Psi_e(n_-, n_+), \Psi_a(n_-, n_+), \Psi_c(n_-, n_+)]$, sujeita aos potenciais Ψ_e , Ψ_a e Ψ_c . Contudo, os potenciais Ψ_e , Ψ_a e Ψ_c estão relacionados com as concentrações iônicas por meio das equações 9.9 e 9.14. Logo, tal procedimento resulta em

$$\begin{aligned} \frac{\delta F_{tot}}{k_B T} &= \int_V d^3 \mathbf{r} \left\{ \delta n_- \left[-\Psi_e + \Psi_a + \ln \left(\frac{n_-}{n_0} \right) + g'(n_- + n_+) - g'(2n_0) \right] \right. \\ &\quad \left. + \delta n_+ \left[\Psi_e + \Psi_c + \ln \left(\frac{n_+}{n_0} \right) + g'(n_- + n_+) - g'(2n_0) \right] \right\}. \quad (9.20) \end{aligned}$$

As condições de equilíbrio termodinâmico exigem que $\delta F_{tot} = 0$. Tal condição só pode ser satisfeita se cada uma das expressões entre colchetes da equação 9.20 se anulem simultaneamente, ou seja,

$$\begin{aligned} -\Psi_e + \Psi_a + \ln \left(\frac{n_-}{n_0} \right) + g'(n_- + n_+) - g'(2n_0) &= 0, \\ \Psi_e + \Psi_c + \ln \left(\frac{n_+}{n_0} \right) + g'(n_- + n_+) - g'(2n_0) &= 0. \quad (9.21) \end{aligned}$$

Essas duas equações, que geralmente são transcendentais, definem duas relações entre as concentrações iônicas e os potenciais eletrostático e de hidratação ($n_- = n_-[\Psi_e(\mathbf{r}), \Psi_a(\mathbf{r}), \Psi_c(\mathbf{r})]$ e $n_+ = n_+[\Psi_e(\mathbf{r}), \Psi_a(\mathbf{r}), \Psi_c(\mathbf{r})]$). Assim, inserindo essas novas relações nas equações de Poisson e de Helmholtz (equações 9.9 e 9.14, respectivamente), obtém-se um conjunto de três equações diferenciais que definem os potenciais eletrostático, $\Psi_e(\mathbf{r})$, e de hidratação, $\Psi_a(\mathbf{r})$ e $\Psi_c(\mathbf{r})$.

Existem diversas abordagens teóricas que incluem as interações de hidratação em seu formalismo, mas não levam em conta o tamanho finito dos íons. Nesses trabalhos, a componente entrópica da energia livre (vide equação 9.5) é representada somente pela mistura de um gás ideal, ou seja, tem-se $g(n) = 0$ na equação 9.16 [143–145]. Como resultado, a distribuição dos íons é dada pela distribuição de Boltzmann,

$$\begin{aligned} n_-(\mathbf{r}) &= n_0 e^{\Psi_e - \Psi_a}, \\ n_+(\mathbf{r}) &= n_0 e^{-\Psi_e - \Psi_c}. \end{aligned} \quad (9.22)$$

Nesta parte do trabalho, esse caso específico será referenciado como aproximação de Poisson-Helmholtz-Boltzmann (PHB) [143]. As equações correspondentes à aproximação PHB resultam da utilização das distribuições de Boltzmann (equações 9.22) nas equações de Poisson (equação 9.9) e de Helmholtz (equação 9.14), respectivamente.

Devido à geometria do sistema tratado nesta parte do trabalho (vide Figura 9.1), todas as propriedades do sistema dependem somente da coordenada x . Logo, deve-se substituir o argumento \mathbf{r} por x , ou seja,

$$\begin{aligned} \Psi_{e/a/c}(\mathbf{r}) &\rightarrow \Psi_{e/a/c}(x), \\ n_{\pm}(\mathbf{r}) &\rightarrow n_{\pm}(x). \end{aligned} \quad (9.23)$$

Consequentemente, as equações 9.21 agora definem as relações

$$\begin{aligned} n_- &= n_-[\Psi_e(x), \Psi_a(x), \Psi_c(x)], \\ n_+ &= n_+[\Psi_e(x), \Psi_a(x), \Psi_c(x)], \end{aligned} \quad (9.24)$$

que, após serem inseridas nas equações de Poisson e de Helmholtz (equações 9.9 e 9.14, respectivamente), resultam nas seguintes equações diferenciais de segunda ordem:

$$\begin{aligned} \Psi_e''(x) &= -4\pi l_B [n_+(x) - n_-(x)], \\ \begin{pmatrix} \Psi_a''(x) - \kappa_h^2 \Psi_a(x) \\ \Psi_c''(x) - \kappa_h^2 \Psi_c(x) \end{pmatrix} &= -4\pi \mathcal{A}_h \begin{pmatrix} n_-(x) - n_0 \\ n_+(x) - n_0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (9.25)$$

As equações 9.25 devem ser resolvidas sob condições de contorno apropriadas, as quais são derivadas ao se aplicar as equações de Poisson e de Helmholtz a uma região infinitesimal nas vizinhanças de $x = 0$. Desse modo, as condições de contorno

utilizadas para resolver a equação de Poisson foram

$$\begin{aligned}\Psi'_e(x)_{x=0} &= -4\pi l_B \frac{\sigma_e}{e}, \\ \Psi'_e(x)_{x \rightarrow \infty} &= 0.\end{aligned}\tag{9.26}$$

Já as equações de Helmholtz foram resolvidas sob as seguintes condições de contorno:

$$\begin{aligned}-\kappa_h \begin{pmatrix} \Psi_a(x) \\ \Psi_c(x) \end{pmatrix}_{x=0} + \begin{pmatrix} \Psi'_a(x) \\ \Psi'_c(x) \end{pmatrix}_{x=0} &= -4\pi \mathcal{A}_h \begin{pmatrix} \sigma_- \\ \sigma_+ \end{pmatrix}, \\ \begin{pmatrix} \Psi'_a(x) \\ \Psi'_c(x) \end{pmatrix}_{x \rightarrow \infty} &= 0.\end{aligned}\tag{9.27}$$

onde σ_- e σ_+ representam as densidades superficiais das fontes responsáveis pelas interações de hidratação entre os ânions e entre os cátions, respectivamente. Além disso, este trabalho considera a soma $\sigma_- + \sigma_+$ como a densidade total das moléculas de água ordenadas em contato com a superfície do eletrodo.

9.1.2 Capacitância Diferencial

Uma vez determinados os potenciais eletrostático (Ψ_e) e de hidratação (Ψ_a e Ψ_c), é possível calcular a capacitância diferencial, que é dada pela relação entre a densidade superficial de carga, σ_e , e o potencial eletrostático na superfície do eletrodo, $\Phi(0) = k_B T \Psi_e(0)/e$:

$$C^{dif} = \frac{d\sigma_e}{d\Phi_0}.\tag{9.28}$$

No restante desta subseção, será apresentada uma breve discussão sobre sete modelos diferentes que podem ser derivados a partir do formalismo de Campo Médio desenvolvido nesta parte do trabalho. Utilizando as abreviaturas, P=Poisson, B=Boltzmann, H=Helmholtz, CS=Carnahan-Starling e MR=modelo de rede, tem-se os seguintes modelos: i) PB; ii) Stern-PB ; iii) Stern-PCS; iv) Stern-PMR; v) PHB; vi) PHCS; e vii) PHMR. Os quatro primeiros modelos não levam em consideração as interações de hidratação em seu formalismo. O modelo mais simples, aqui denominado simplesmente por PB, resulta ao considerar $g(n) = 0$ na equação 9.16. Este modelo apresenta uma expressão analítica para a capacitância diferencial,

$$C_{PB}^{dif} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_w}{l_D} \sqrt{1 + p_0^2},\tag{9.29}$$

onde l_D representa o comprimento de Debye [77, 78], definido em função da concentração n_0 dos íons de sal, $l_D = (8\pi l_B n_0)^{-1/2}$; e $p_0 = 2\pi l_B l_D \sigma_e / e$. Adicionando-se uma camada de Stern, ou seja, um capacitor plano de capacitância

$$C_{Stern} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_w}{d_{Stern}}, \quad (9.30)$$

onde $d_{Stern} = R$ representa a espessura da camada Stern igual ao raio dos íons, obtém-se o modelo Stern-PB, cuja capacitância diferencial é dada por $C_{PB}^{dif} C_{Stern} / (C_{PB}^{dif} + C_{Stern})$. De forma semelhante, acrescentando-se uma camada de Stern ao modelo Carnahan-Starling (modelo onde tem-se $g(n) = g^{CS}(n)$ na equação 9.16), obtém-se o modelo Stern-PCS, com capacitância diferencial igual a $C_{CS}^{dif} C_{Stern} / (C_{CS}^{dif} + C_{Stern})$. É preciso enfatizar que não existe uma expressão analítica fechada para a capacitância diferencial para o modelo PCS. Repetindo-se o mesmo procedimento para o modelo PMR, que corresponde na utilização de $g(n) = g^{MR}(n)$ na equação 9.16, tem-se uma capacitância diferencial igual a $C_{MR}^{dif} C_{Stern} / (C_{MR}^{dif} + C_{Stern})$. Neste caso, há uma expressão analítica para a capacitância diferencial na ausência da camada de Stern [107, 114]:

$$C_{MR}^{dif} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_w}{l_D} \frac{\sqrt{[e^{(2g_0^{MR} n_0 p_0^2)} - 1] [e^{(2g_0^{MR} n_0 p_0^2)} - 1 + 2g_0^{MR} n_0]}}{2g_0^{MR} n_0 p_0 e^{(2g_0^{MR} n_0 p_0^2)}}. \quad (9.31)$$

Os últimos três modelos levam em consideração a presença de interações de hidratação em seu formalismo. No entanto, cada modelo difere nas expressões para a componente entrópica da energia livre, F_{mis} . Ao se utilizar $g(n) = 0$, tem-se o modelo PHB. Similarmente, as escolhas $g(n) = g^{CS}(n)$ e $g(n) = g^{MR}(n)$ dão origem aos modelos PHCS e PHMR, respectivamente. É importante ficar claro que a inclusão das interações de hidratação exclui a necessidade de se incluir, explicitamente, uma camada de Stern [145].

9.1.3 Simulação de Monte Carlo

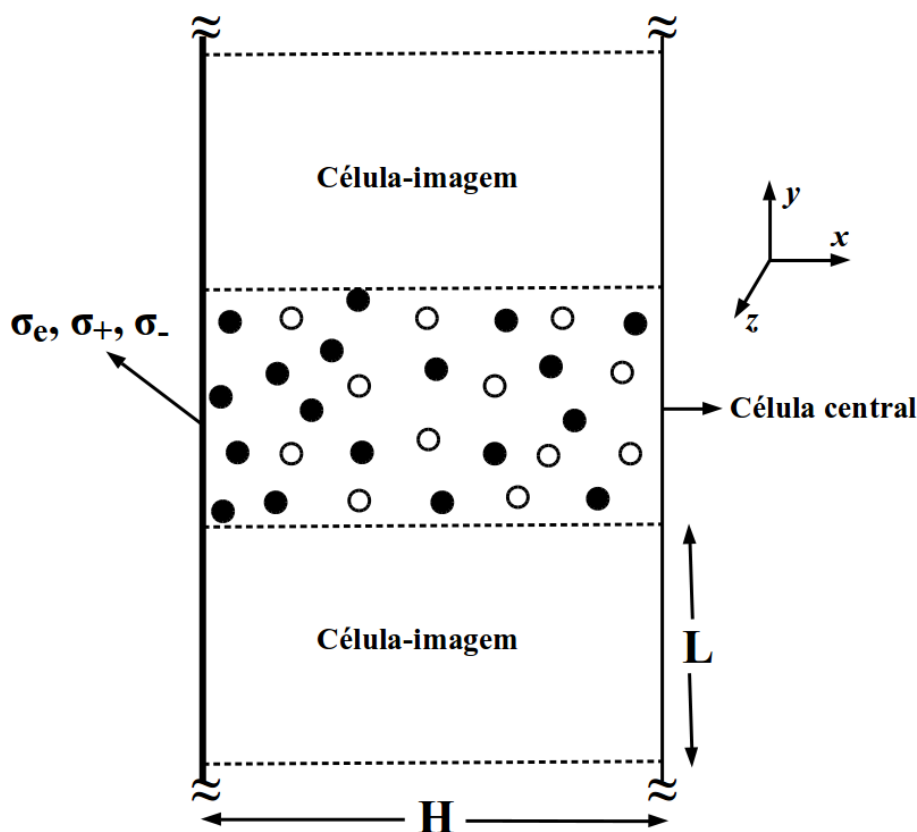
Além do formalismo teórico apresentado na subseção anterior, o problema proposto nesta parte do trabalho também foi resolvido por meio de simulações computacionais. Mais especificamente, foram realizadas simulações baseadas no método Monte Carlo associado ao algoritmo de Metropolis no ensemble canônico (vide seção 3.2 da primeira parte deste trabalho para maiores detalhes sobre o método de Monte Carlo).

Com o intuito de representar o mesmo sistema utilizado na aproximação de Campo Médio, uma solução eletrolítica de concentração n_0 e composta por cátions e

ânions monovalentes foi confinada entre duas superfícies perfeitamente planas e impermeáveis localizadas em $x = 0$ e em $x = H$. O plano situado em $x = 0$ (eletrodo) carrega densidades uniformes de carga, σ_e , e das fontes responsáveis pelas interações de hidratação, σ_+ e σ_- . Todas as simulações foram executadas em uma célula retangular com dimensões $H \times L \times L$, onde $H = 30$ nm e $L = 10$ nm. Condições de contorno periódicas foram aplicadas na direção paralela à superfície carregada, ou seja, na direção paralela ao plano yz [80]. Além disso, a eletroneutralidade do sistema é garantida pela adição de contraíons. A Figura 9.2 é uma representação simplificada da seção transversal da célula empregada nas simulações de Monte Carlo.

Os íons móveis presentes na solução (os contraíons dissociados do eletrodo e os ânions e os cátions de sal) foram modelados de acordo com o modelo primitivo restrito [76]. Neste modelo, todos os íons são representados por esferas rígidas de raio R e com carga central $\pm e$, imersos em um meio contínuo e uniforme caracterizado por sua constante dielétrica ϵ_w . Logo, a energia de interação eletrostática entre dois íons distintos quaisquer é dada por

Figura 9.2: Representação simplificada da seção transversal da célula empregada nas simulações de Monte Carlo. Todo o sistema é periódico nas direções y e z .



Fonte: Adaptação da Figura 1 da referência [123].

$$\frac{U_{el}(r_{ij})}{k_B T} = \begin{cases} \infty & , r_{ij} < (R_i + R_j), \\ z_i z_j \frac{l_B}{r_{ij}} & , \text{ caso contrário,} \end{cases} \quad (9.32)$$

onde z_i e z_j representam as valências dos íons i e j , respectivamente; l_B é o comprimento de Bjerrum; e r_{ij} é a distância entre os centros dos íons i e j . A energia de interação eletrostática de um dado íon i e o eletrodo é

$$\frac{U_{el}(x_i)}{k_B T} = \begin{cases} \infty & , x_i < R_i, \\ z_i l_B \sigma_e L \left[2 \ln \left(\frac{\sqrt{2L^2 + 4x_i^2} + L}{\sqrt{2L^2 + 4x_i^2} - L} \right) - \frac{4x_i}{L} \arctan \left(\frac{L^2}{2x_i \sqrt{2L^2 + 4x_i^2}} \right) \right] & , \text{ caso contrário,} \end{cases} \quad (9.33)$$

onde z_i representa a valência do i -ésimo íon; σ_e é a densidade superficial de carga do eletrodo; e x_i é a distância entre o centro do íon i e o eletrodo.

Devido ao longo alcance das interações eletrostáticas, a energia eletrostática total do sistema analisado nesta parte do trabalho não é dada somente pela soma das energias de interação representadas pelas equações 9.32 e 9.33 sobre todos os íons confinados na célula central. Há também a contribuição dos íons situados nas células-imagens para a energia eletrostática total do sistema. Para considerar as interações entre os íons pertencentes à célula central e os íons localizados nas células-imagens, lançou-se mão do “método do potencial externo” (MPE), desenvolvido por Torrie e Valleau [123]. De acordo com este método, cada íon da célula central interage com as células-imagens não só por meio da convenção de mínima imagem, mas também por um potencial eletrostático externo, ϕ_{ext} , dado pela distribuição iônica média nas células-imagens, levando-se em consideração, inclusive, a densidade de carga do eletrodo (neste método, assumi-se que as distribuições iônicas existentes nas células-imagens são idênticas àquelas obtidas na célula central [118, 123, 126, 149]):

$$\phi_{ext} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_w} \int_0^H \int_{\pm L/2}^{\pm\infty} \int_{\pm L/2}^{\pm\infty} \frac{\rho(x')}{\sqrt{(y')^2 + (z')^2 + (x' - x)^2}} dx' dy' dz', \quad (9.34)$$

onde $\rho(x') = e[-n_-(x') + n_+(x')]$ representa a densidade de carga na posição x' . A equação 9.34 é equivalente a considerar o potencial eletrostático gerado por um conjunto de planos infinitos com espessura dx' e com densidade superficial de carga $\rho(x')dx'$ onde, em cada plano infinito, um “buraco” quadrado, de dimensões $L \times L$, é retirado do seu centro [123].

Computacionalmente, este método se resume em calcular, na primeira simulação, a densidade de carga na célula central considerando-se $\phi_{ext} = 0$. Na próxima simulação, a densidade de carga obtida na simulação anterior é atribuída às células-imagens e, então, utilizada para calcular a interação entre os íons pertencentes à célula central e as células-imagens por meio da equação 9.34. Em seguida, calcula-se uma nova densidade de carga na célula central, repetindo-se este procedimento de forma auto-consistente até não haver variações significativas na densidade de carga na célula central.

Visando incorporar as interações de hidratação nas simulações de Monte Carlo, as seguintes energias de interação do tipo Yukawa foram adicionadas aos pares ânion-ânion, ânion-cátion e cátion-cátion, respectivamente:

$$\frac{U_{hid}(r_{ij})}{k_B T} = \begin{cases} \infty & , r_{ij} < (R_i + R_j), \\ \frac{a}{r_{ij}} e^{-\kappa_h(r_{ij}-a)} & , \text{ caso contrário,} \end{cases} \quad (9.35)$$

$$\frac{U_{hid}(r_{ij})}{k_B T} = \begin{cases} \infty & , r_{ij} < (R_i + R_j), \\ \frac{b}{r_{ij}} e^{-\kappa_h(r_{ij}-b)} & , \text{ caso contrário,} \end{cases} \quad (9.36)$$

$$\frac{U_{hid}(r_{ij})}{k_B T} = \begin{cases} \infty & , r_{ij} < (R_i + R_j), \\ \frac{c}{r_{ij}} e^{-\kappa_h(r_{ij}-c)} & , \text{ caso contrário,} \end{cases} \quad (9.37)$$

onde κ_h^{-1} representa o decaimento característico das interações de hidratação; a , b e c correspondem, respectivamente, às distâncias em que a energia de interação de hidratação dos pares ânion-ânion, ânion-cátion e cátion-cátion se iguala à $k_B T$; e r_{ij} é a distância entre os centros dos íons i e j . De forma análoga, para um ânion e para um cátion interagindo com o eletrodo, têm-se as seguintes energias de interação de hidratação:

$$\frac{U_{hid}(x_i)}{k_B T} = \begin{cases} \infty & , x_i < R_i, \\ \frac{2\pi a}{\kappa_h} (\sigma_- + \sigma_+) e^{-\kappa_h(x_i-a)} & , \text{ caso contrário,} \end{cases} \quad (9.38)$$

$$\frac{U_{hid}(x_i)}{k_B T} = \begin{cases} \infty & , x_i < R_i, \\ \frac{2\pi c}{\kappa_h} (\sigma_- + \sigma_+) e^{-\kappa_h(x_i-c)} & , \text{ caso contrário,} \end{cases} \quad (9.39)$$

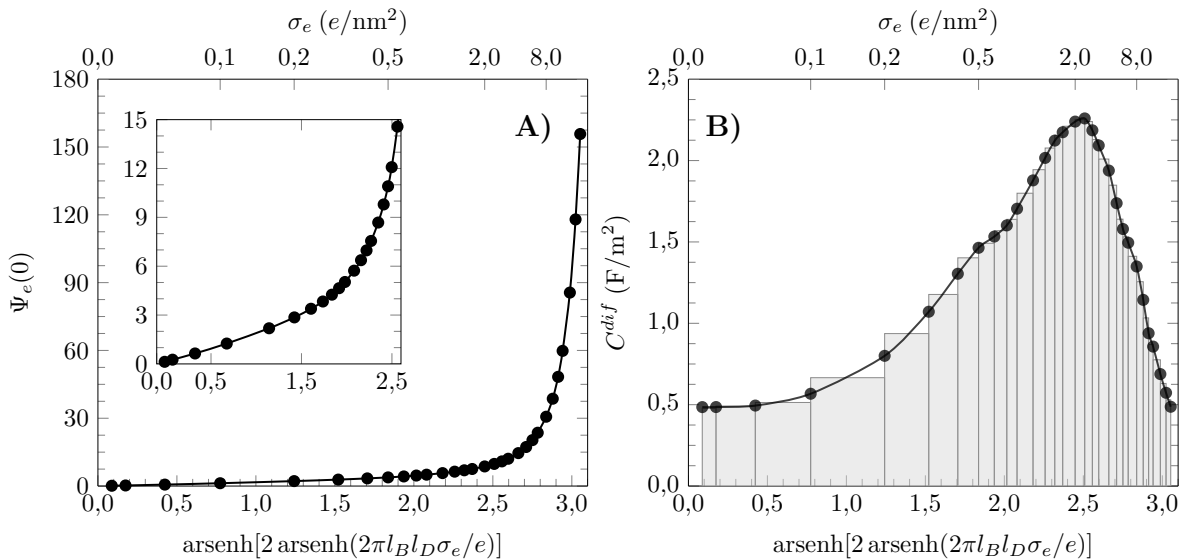
onde σ_- e σ_+ representam as densidades superficiais das fontes responsáveis pelas interações de hidratação entre os ânions e entre os cátions, respectivamente.

Para cada valor da densidade de carga σ_e utilizado, a simulação gera a

distribuição dos ânions e dos cátions em função da distância dessas espécies em relação ao eletrodo ($n_-(x)$ e $n_+(x)$, respectivamente). Conseqüentemente, tem-se a densidade de carga total em função da distância ao eletrodo, $\rho(x)$. A densidade de carga obtida pelas simulações é então utilizada para resolver numericamente a equação de Poisson (equação 9.9) e obter o potencial eletrostático, $\Psi_e(x)$.

Como um dos principais objetivos desta parte do trabalho é calcular a capacitância diferencial, C^{dif} (equação 9.28), criou-se um conjunto de pares de pontos, os quais correspondem à densidade superficial de carga, σ_e , e ao potencial eletrostático na superfície do eletrodo decorrente da mesma densidade de carga, $\Psi_e(0)$. A Figura 9.3-A apresenta a dependência entre o potencial eletrostático na superfície do eletrodo, $\Psi_e(0)$, e a densidade superficial de carga, σ_e , para resultados obtidos na ausência das interações de hidratação ($a = b = c = 0$) e com íons de raio iônico $R = 0,2$ nm. Em seguida, os valores da capacitância diferencial para cada densidade superficial de carga são determinados por meio do algoritmo desenvolvido por Lamperski e Zydor [126]. Resumidamente, este algoritmo utiliza um polinômio de n -ésimo grau para ajustar os primeiros cinco pontos por meio do método dos mínimos quadrados. Em seguida, é

Figura 9.3: A) Potencial eletrostático na superfície do eletrodo, $\Psi_e(0)$, em função da densidade superficial de carga do eletrodo, σ_e . O gráfico interior é uma ampliação da região compreendida entre $0,01 \leq \sigma_e \leq 4,0$ e/nm². B) Capacitância diferencial, C^{dif} , em função da densidade de carga do eletrodo, σ_e , obtida por dois métodos distintos, a saber: i) pelo algoritmo proposto por Lamperski e Zydor [126] (círculos pretos); e ii) pelo coeficiente angular entre dois pontos consecutivos (barras cinzas, as quais representam os intervalos utilizados para calcular a derivada). Os resultados ilustrados em ambos os gráficos foram gerados a partir das simulações de Monte Carlo, onde se utilizou $R = 0,2$ nm e $a = b = c = 0$ (ausência de interações de hidratação).



Fonte: Elaborada pelo autor.

calculada a derivada deste polinômio, utilizando-se os três primeiros pontos. O processo é então repetido para os próximos cinco pontos, iniciando-se, agora, no segundo ponto. No entanto, a derivada é agora calculada apenas para o ponto médio. Esse procedimento é repetido até se atingir os cinco últimos pontos. Ao se atingir esses últimos pontos, a capacitância é calculada utilizando os últimos três pontos. Na Figura 9.3-B, os resultados gerados por este algoritmo e os resultados preditos pela derivada entre dois pontos consecutivos, são exibidos. Comparando-se os dois resultados, verifica-se que o algoritmo desenvolvido por Lamperski e Zydor é capaz de suavizar as flutuações decorrentes das simulações de Monte Carlo, fornecendo, desse modo, uma derivada contínua e confiável.

Capítulo 10

Efeito das Interações Estéricas sobre a Capacitância Diferencial

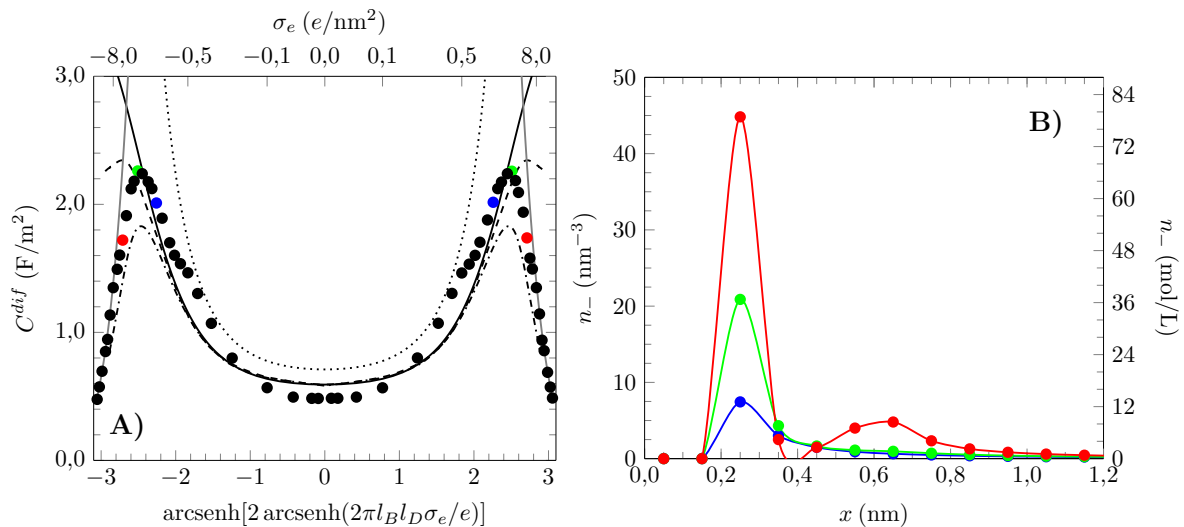
Em todos os resultados que serão apresentados neste capítulo, foi utilizada uma concentração de sal igual a 0,1 M, que corresponde a uma concentração, no *bulk* da solução, igual a $n_0 = 0,057 \text{ nm}^{-3}$ ou, equivalentemente, a um comprimento de Debye igual a $l_D = 1,0 \text{ nm}$. Além disso, utilizou-se também o comprimento de Bjerrum igual a $l_B = 0,7 \text{ nm}$. Além disso, deve-se enfatizar que todos os resultados que compõem este capítulo foram obtidos na ausência de interações de hidratação e que as barras de erro são menores que o tamanho dos símbolos utilizados.

Como primeiro resultado, construiu-se o gráfico da capacitância diferencial, C^{dif} , em função da densidade superficial de carga do eletrodo, σ_e , para uma solução eletrolítica composta por íons com raio $R = 0,2 \text{ nm}$. Ao se observar a Figura 10.1-A, é possível notar a forma característica da capacitância diferencial, usualmente denominada de *camel shape* [99, 100]. O crescimento inicial de $C^{dif}(|\sigma_e|)$, em função do aumento da magnitude de σ_e , é capturado pelo modelo PB (vide equação 9.29), o qual é mostrado pela linha preta pontilhada na Figura 10.1. Note que para $\sigma_e = 0$, a equação 9.29 prediz $C^{dif} = \epsilon_0 \epsilon_w / l_D = 0,71 \text{ F/m}^2$. Após atingir um máximo, $C^{dif}(|\sigma_e|)$ diminui, aproximadamente, de acordo com $C^{dif} \sim 1/|\sigma_e|$. Este decaimento ocorre devido ao tamanho finito dos íons, resultando no empacotamento dos contraíons. A dependência da capacitância diferencial com $1/|\sigma_e|$ é capturada por um modelo simples, no qual os contraíons são forçados a adotar uma densidade uniforme igual a $1/(2R)^3$, resultando, para uma dada densidade superficial de carga, σ_e , em uma camada de contraíons com espessura $d = (2R)^3 \sigma_e / e$. A espessura da camada de contraíons implica em uma capacitância diferencial $C^{dif} = 2\epsilon_0 \epsilon_w / d = 2\epsilon_0 \epsilon_w / [(2R)^3 (\sigma_e / e)]$, que é representada pelas linhas cinzas sólidas na região de $|\sigma_e|$ elevado na Figura 10.1-A. A formação

dessas camadas de contraíons para valores elevados de $|\sigma_e|$ também é demonstrada na Figura 10.1-B, onde são exibidas as concentrações médias dos contraíons, $n_-(x)$, geradas pelas simulações de Monte Carlo, para três valores distintos da densidade de carga do eletrodo: i) $\sigma_e = 1,6 \text{ e/nm}^2$ (linha e círculos azuis); ii) $\sigma_e = 3,2 \text{ e/nm}^2$ (linha e círculos verdes); e iii) $\sigma_e = 6,4 \text{ e/nm}^2$ (linha e círculos vermelhos).

Uma característica marcante da Figura 10.1-A é a incapacidade do modelo PB (linha preta pontilhada obtida por meio da equação 9.29) em reproduzir os resultados obtidos pelas simulações de Monte Carlo no limite de baixas densidades de carga. Mesmo após a adição de uma camada de Stern com espessura igual a $d_{Stern} = R$ (modelo Stern-PB, que é representado pela linha preta sólida na Figura 10.1-A), a diferença entre os resultados provenientes das simulações e do modelo teórico persiste. A adição da camada de Stern com os modelos modificados de Poisson-Boltzmann, ou seja, os modelos Stern-PCS (linha preta tracejada na Figura 10.1-A) ou Stern-PMR (linha preta tracejada-pontilhada na Figura 10.1-A), produz um máximo na capacitância diferencial, C^{dif} , para valores elevados de $|\sigma_e|$, mas não altera o valor de C^{dif} na região de

Figura 10.1: A) Capacitância diferencial, C^{dif} , em função da densidade de carga superficial do eletrodo, σ_e . Os círculos representam os resultados obtidos pelas simulações de Monte Carlo. As linhas pretas pontilhada, sólida, tracejada e tracejada-pontilhada referem-se, respectivamente, aos modelos PB, Stern-PB, Stern-PCS e Stern-PMR. Nos modelos Stern-PB, Stern-PCS e Stern-PMR, considerou-se a camada de Stern igual ao raio iônico, ou seja, $d_{Stern} = 0,2 \text{ nm}$. A linha cinza sólida ilustra o resultado no qual se considera o empacotamento dos íons ($C^{dif} = 2\epsilon_0\epsilon_w/[(2R)^3(\sigma_e/e)]$). B) Concentração média dos contraíons, $n_-(x)$, em função da distância ao eletrodo para três densidades de carga diferentes: $\sigma_e = 1,6 \text{ e/nm}^2$ (linha e círculos azuis); $\sigma_e = 3,2 \text{ e/nm}^2$ (linha e círculos verdes); e $\sigma_e = 6,4 \text{ e/nm}^2$ (linha e círculos vermelhos). Esse mesmo esquema de cores é utilizado para marcar os valores correspondentes de C^{dif} em A.

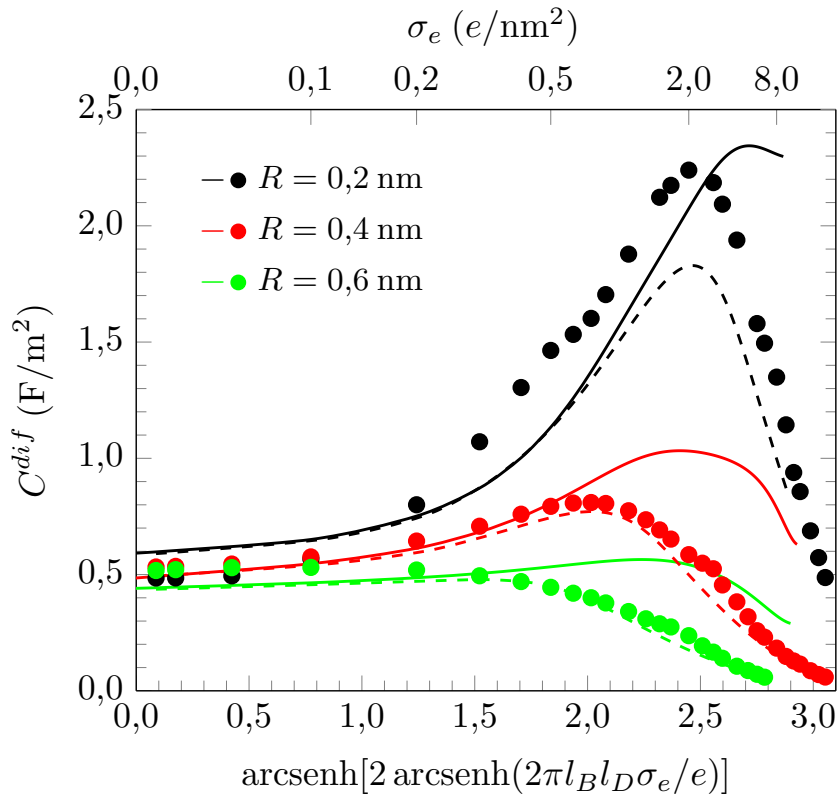


Fonte: Elaborada pelo autor.

valores baixos de $|\sigma_e|$. A incapacidade dos modelos Stern-PB, Stern-PCS e Stern-PMR em reproduzir os resultados de C^{dif} para baixos valores de $|\sigma_e|$ se origina na hipótese *ad hoc* da adição de uma camada de Stern cuja espessura não é dependente da densidade de carga do eletrodo. No próximo capítulo será demonstrado que os modelos que incorporam as interações de hidratação nos potenciais de interação íon-íon e íon-eletrodo não só excluem a necessidade de se incluir uma camada de Stern de espessura arbitrária, como também acarretam uma concordância excelente entre as previsões de Campo Médio e os resultados das simulações de Monte Carlo.

Enquanto que na Figura 10.1-A são exibidos os resultados para um raio iônico fixo ($R = 0,2$ nm), na Figura 10.2, é verificada a influência do tamanho dos íons sobre a capacitância diferencial. Para alcançar tal objetivo, calculou-se a capacitância diferencial, $C^{dif}(\sigma_e)$, para três valores diferentes do raio iônico: i) $R = 0,2$ nm (círculos

Figura 10.2: Capacitância diferencial, C^{dif} , em função da densidade de carga superficial do eletrodo, σ_e , para vários raios iônicos, R , quando somente interações eletrostáticas e estéricas são consideradas. Os círculos representam os resultados obtidos pelas simulações de Monte Carlo. As linhas sólidas e tracejadas referem-se aos modelos Stern-PCS e Stern-PMR, respectivamente. A espessura da camada de Stern considerada foi $d_{Stern} = R$. As cores correspondem aos valores dos raios iônicos: $R = 0,2$ nm (preto); $R = 0,4$ nm (vermelho); e $R = 0,6$ nm (verde).



Fonte: Elaborada pelo autor.

pretos); ii) $R = 0,4$ nm (círculos vermelhos); e iii) $R = 0,6$ nm (círculos verdes). Na Figura 10.2, para cada valor do raio iônico, além dos resultados das simulações, são exibidas as predições dos modelos teóricos: Stern-PCS (linhas sólidas) e Stern-PMR (linhas tracejadas).

Para $|\sigma_e| \ll 1$, as duas aproximações de Campo Médio coincidem e são idênticas ao modelo Stern-PB. Devido à variação da espessura da camada de Stern ($d_{Stern} = R$), a capacitância diferencial do modelo Stern-PB varia com R de acordo com a expressão $C^{dif} = \epsilon_0 \epsilon_w / (R + l_D)$ para $\sigma_e = 0$. No entanto, os resultados das simulações sugerem $C^{dif}(\sigma_e = 0) = 0,5 \text{ F/m}^2$, praticamente independente de R . Novamente, assim como na Figura 10.1-A, a adição da camada de Stern não é capaz de reproduzir os resultados das simulações de Monte Carlo no limite de baixas densidades de carga do eletrodo. Visando racionalizar por qual motivo $C^{dif}(\sigma_e = 0) = 0,5 \text{ F/m}^2$ é independente de R , é necessário recorrer à discussão apresentada sobre a Figura 11.3 do próximo capítulo (Capítulo 11). Dessa seção, ficará evidente que a diminuição de C^{dif} com o aumento de R , prevista pelo modelo de Stern, é contrabalanceada e efetivamente compensada pela compressão da dupla camada elétrica decorrente da maior pressão osmótica exercida pelos íons maiores no *bulk* da solução. Somente quando as interações de hidratação estão presentes, os modelos baseados no formalismo de Campo Médio conseguem capturar esse mecanismo.

No outro limite, ou seja, para valores elevados de $|\sigma_e|$, observa-se que a capacitância diferencial diminui com o aumento do raio iônico. Além disso, enquanto o modelo Stern-PCS concorda qualitativamente, mas não quantitativamente com os resultados das simulações, o modelo Stern-PMR exibe uma concordância excelente, ainda mais com o aumento do raio iônico, com os resultados obtidos a partir das simulações de Monte Carlo.

Capítulo 11

Efeito das Interações de Hidratação na Capacitância Diferencial

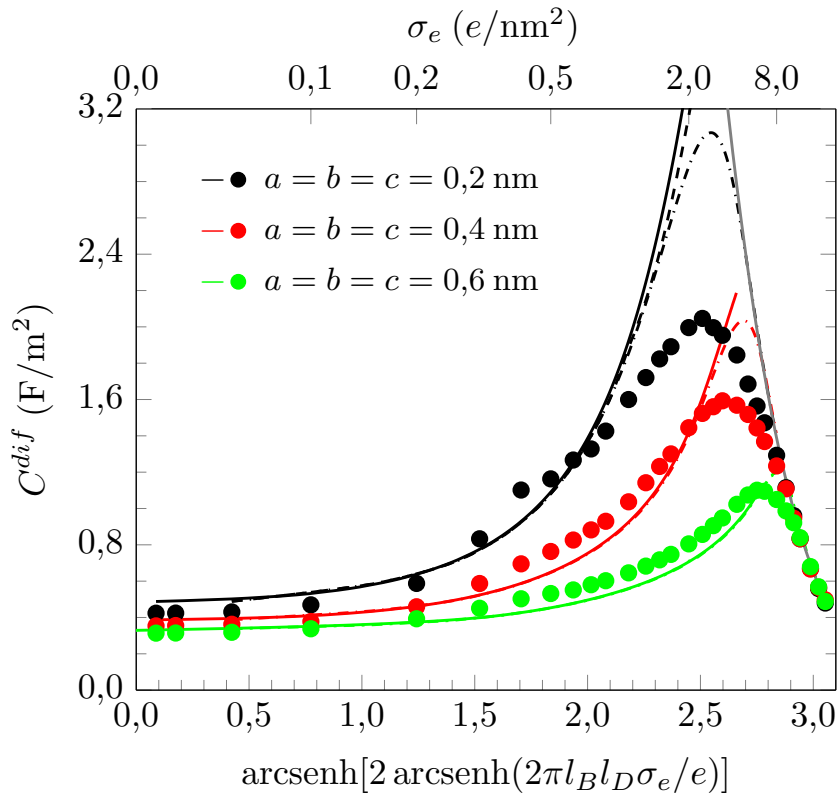
Neste capítulo, será discutida a influência das interações de hidratação sobre a capacitância diferencial. Vale a pena ressaltar que as interações de hidratação são modeladas por meio de potenciais de Yukawa, os quais são adicionados ao potencial eletrostático de Coulomb entre quaisquer dois íons e entre os íons e o eletrodo. Além disso, considerou-se apenas interações de hidratação simétricas, ou seja, a distância na qual a energia de interação de hidratação se iguala à energia térmica é a mesma para os pares ânion-ânion, ânion-cátion e cátion-cátion, resultando em $a = b = c$ na equação 9.12. Assumiu-se também que as interações de hidratação íon-eletrodo fossem idênticas para ânions e cátions. Isto implica em $\sigma_- = \sigma_+$. Nos resultados apresentados neste capítulo, a densidade superficial total responsável pelas interações de hidratação utilizada foi $\sigma_- + \sigma_+ = 5,0 \text{ nm}^{-2}$ e o decaimento característico das interações de hidratação foi fixado em $\kappa_h^{-1} = 0,3 \text{ nm}$. Assim como no Capítulo 10, todos os resultados foram obtidos para uma concentração de sal igual a 0,1 M, o que corresponde a uma concentração no *bulk* da solução igual a $n_0 = 0,057 \text{ nm}^{-3}$ ou, equivalentemente, a um comprimento de Debye igual a $l_D = 1,0 \text{ nm}$. Além disso, utilizou-se um comprimento de Bjerrum igual a $l_B = 0,7 \text{ nm}$. Em todos os resultados exibidos neste capítulo, as barras de erro são menores que o tamanho dos símbolos utilizados.

Inicialmente, confeccionou-se o gráfico da capacitância diferencial, C^{dif} , em função da densidade superficial de carga do eletrodo, σ_e , para um raio iônico fixo $R = 0,2 \text{ nm}$ e para três valores distintos dos parâmetros de hidratação: $a = b = c = 0,2 \text{ nm}$ (círculos e linhas pretas); $a = b = c = 0,4 \text{ nm}$ (círculos e linhas vermelhas); e $a = b = c = 0,6 \text{ nm}$ (círculos e linhas verdes). Ao se observar a Figura 11.1,

fica evidente que o aumento na intensidade das interações de hidratação promove um aumento nas distâncias íon-íon e íon-eletrodo, resultando no decréscimo, independentemente de σ_e , da capacitância diferencial. No limite de altas densidades de carga do eletrodo, todos os resultados das simulações se aproximam do comportamento limite $C^{dif} = 2\epsilon_0\epsilon_w/[(2R)^3(\sigma_e/e)]$, o qual é ilustrado pela linha cinza sólida na Figura 11.1. Nessa situação, as interações de hidratação se tornam irrelevantes devido ao empacotamento dos íons. Além disso, é também possível notar que o aumento na intensidade das interações de hidratação desloca o máximo de C^{dif} para maiores valores de σ_e .

Na Figura 11.1 também são exibidos os resultados obtidos a partir dos modelos PHB (linhas sólidas), PHCS (linha tracejada) e PHMR (linhas pontilhada-tracejadas). Para $|\sigma_e| \ll 1$, os três modelos coincidem e apresentam uma excelente

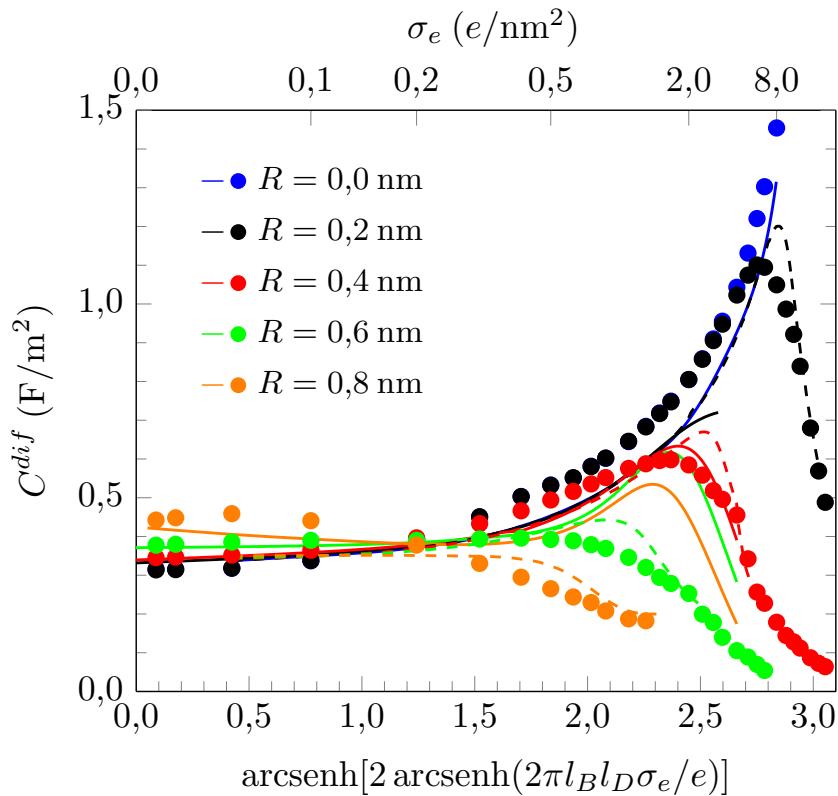
Figura 11.1: Capacitância diferencial, C^{dif} , em função da densidade de carga superficial do eletrodo, σ_e , para um raio iônico fixo $R = 0,2$ nm e para três valores distintos dos parâmetros de hidratação: $a = b = c = 0,2$ nm (círculos e linhas pretas); $a = b = c = 0,4$ nm (círculos e linhas vermelhas); e $a = b = c = 0,6$ nm (círculos e linhas verdes). Os círculos representam os resultados obtidos pelas simulações de Monte Carlo. As linhas sólidas e as linhas tracejada-pontilhadas referem-se aos modelos PHB e PHMR, respectivamente. Para $a = b = c = 0,2$ nm, também é exibido o resultado obtido para o modelo PHCS (linha preta tracejada). A linha cinza sólida indica o comportamento limite $C^{dif} = 2\epsilon_0\epsilon_w/[(2R)^3(\sigma_e/e)]$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

concordância com os resultados gerados pelas simulações de Monte Carlo. Vale a pena enfatizar que nenhuma camada de Stern é adicionada nesses modelos. Em vez disso, uma área de depleção iônica surge naturalmente devido à repulsão promovida pelas interações de hidratação entre os íons e o eletrodo [145]. A espessura efetiva dessa área de depleção se ajusta de modo a minimizar a energia livre total do sistema (equação 9.5). Assim, o modelo PHB reproduz, com bastante precisão, a tendência dos resultados provenientes das simulações para $|\sigma_e| \ll 1$. Já para valores elevados da densidade de carga do eletrodo, os efeitos de correlação iônica e do empacotamento dos íons se tornam importantes. Esses efeitos podem ser representados, de forma aproximada, pelo modelo PHMR (linhas pontilhada-tracejadas na Figura 11.1), que prediz a existência de um máximo para C^{dif} . Aumentando-se os valores de $a = b = c$, o máximo da capacitância diferencial é deslocada para valores maiores de σ_e . Em outras palavras, para

Figura 11.2: Capacitância diferencial, C^{dif} , em função da densidade de carga superficial do eletrodo, σ_e , com os parâmetros de hidratação fixados em $a = b = c = 0,6$ nm e para diferentes valores dos raios iônicos: $R = 0,0$ nm (círculos e linhas azuis); $R = 0,2$ nm (círculos e linhas pretas); $R = 0,4$ nm (círculos e linhas vermelhas); $R = 0,6$ nm (círculos e linhas verdes); e $R = 0,8$ nm (círculos e linhas laranjas). Os círculos ilustram os resultados obtidos pelas simulações de Monte Carlo. As linhas sólidas e as linhas tracejadas correspondem aos modelos PHCS e PHMR, respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

interações de hidratação mais fortes, C^{dif} continua a crescer para valores mais altos da densidade de carga do eletrodo. Tal fato indica que as interações de hidratação tornam a nuvem difusa de contraíons mais compressível, permitindo, portanto, que sua espessura efetiva diminua em função de $|\sigma_e|$. No entanto, em densidades de carga suficiente altas do eletrodo, a capacitância diferencial torna-se independente da escolha para os parâmetros a , b e c .

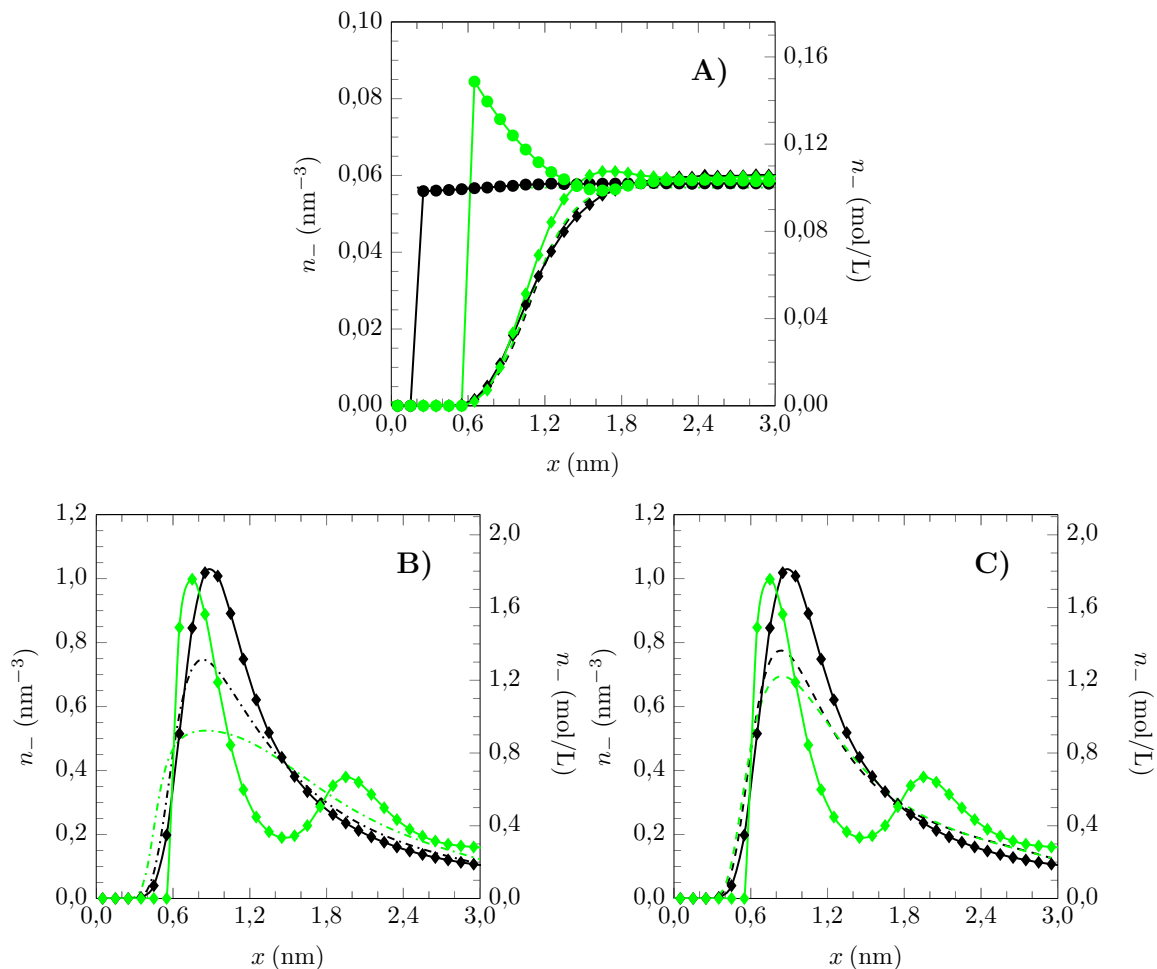
Ao passo que na Figura 11.1 o raio iônico foi fixado e os parâmetros de hidratação foram variados, na Figura 11.2, verificou-se como a mudança dos raios dos íons, R , afeta a capacitância diferencial, C^{dif} , com os parâmetros de hidratação fixados em $a = b = c = 0,6$ nm. Assim como nas figuras anteriores, os resultados provenientes das simulações de Monte Carlo são representados por círculos, como indicado na legenda da Figura 11.2. Já as linhas sólidas e as linhas tracejadas representam, respectivamente, os resultados procedentes dos modelos teóricos PHCS e PHMR. De posse da Figura 11.2, é notável que, no limite de densidades de carga baixas do eletrodo, os resultados das simulações mostrem uma elevação da capacitância diferencial com o aumento do raio iônico, R . Baseando-se no modelo de Stern, seria esperado uma dependência $C^{dif} \sim 1/R$, a qual, claramente, está em contraste com o que é observado nas simulações. O modelo PHMR (linhas tracejadas) prediz praticamente nenhuma dependência da capacitância diferencial com o raio iônico em baixas densidades de carga do eletrodo, a qual, novamente, está em contraste com os resultados das simulações. Em contrapartida, o modelo PHCS captura corretamente o aumento da capacitância diferencial em função do raio iônico, em excelente concordância com as simulações.

O mecanismo que explica a elevação da capacitância diferencial, C^{dif} , com o aumento do raio iônico, R , em densidades de carga baixas do eletrodo, tem origem no aumento da pressão osmótica dos íons no *bulk* da solução. Íons com raio iônico maior produzem uma maior pressão osmótica e, conseqüentemente, tendem a compactar a dupla camada elétrica e, portanto, aumentar a capacitância diferencial. Esta afirmação é suportada pela Figura 11.3-A, que ilustra a concentração média dos ânions, $n_-(x)$, em função da distância ao eletrodo e em $\sigma_e = 0$. Os símbolos pretos se referem aos resultados obtidos com íons de raio $R = 0,2$ nm e com $a = b = c = 0,0$ nm (círculos) e com $a = b = c = 0,6$ nm (quadrados). Os símbolos verdes correspondem aos resultados gerados com íons de raio $R = 0,6$ nm e com $a = b = c = 0,0$ nm (círculos) e com $a = b = c = 0,6$ nm (quadrados). É possível constatar, de forma clara, que íons com maior raio tendem a se acumular nas proximidades do eletrodo, mesmo quando o eletrodo está descarregado ($\sigma_e = 0$). Quando as interações de hidratação não estão presentes, a concentração elevada de íons com raios maiores compensa a maior distância dos seus centros ao eletrodo, de forma que a capacitância diferencial

permanece praticamente inalterada (veja a Figura 10.2 do Capítulo 10). Já quando as interações de hidratação estão presentes, o aumento na concentração de íons com raios maiores, nas vizinhanças do eletrodo, promove o aumento da capacitância diferencial.

Analisou-se também, no limite de densidades de carga baixas do eletrodo e para um σ_e fixo, o razão do modelo PHCS, mas não o modelo PHMR, ser capaz de reproduzir a elevação da capacitância diferencial com o aumento do raio iônico, R . O

Figura 11.3: A) Concentração média dos ânions, $n_-(x)$, em função da distância ao eletrodo e em $\sigma_e = 0$, obtida pelas simulações de Monte Carlo (círculos e losangos) e pelos modelos PHCS (linhas tracejadas) e Stern-PB (linha pontilhada). B) Concentração média dos ânions, $n_-(x)$, em função da distância ao eletrodo e em $\sigma_e = 1e/nm^2$, obtida pelas simulações de Monte Carlo (losangos) e pelo modelo PHMR (linhas tracejada-pontilhadas). C) Concentração média dos ânions, $n_-(x)$, em função da distância ao eletrodo e em $\sigma_e = 1e/nm^2$, obtida pelas simulações de Monte Carlo (losangos) e pelo modelo PHCS (linhas tracejadas). Em todos os gráficos, as cores preta e verde representam os resultados obtidos com $R = 0,2$ nm e $R = 0,6$ nm, respectivamente. Os círculos e os losangos representam, respectivamente, os resultados das simulações de Monte Carlo quando $a = b = c = 0$ nm e $a = b = c = 0,6$ nm.



Fonte: Elaborada pelo autor.

modelo PHCS é baseado na equação de estado de Carnahan-Starling para um fluido formado por partículas esféricas de raio R . Este modelo descreve a pressão osmótica no *bulk* da solução, exercida pelos íons, de forma bastante precisa. Tal fato contrasta com o modelo PHMR, que confina o número de estados ao introduzir um modelo de rede, onde cada célula pode ser ocupada, exclusivamente, por um ou nenhum íon. Devido a essas características, o modelo PHCS fornece uma pressão osmótica maior quando comparada com a pressão osmótica predita pelo modelo PHMR. Mais especificamente, expandindo-se a equação de estado de Carnahan-Starling [119–121],

$$\frac{pV}{Nk_B T} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}, \quad (11.1)$$

com $\eta = 4\pi R^3 N/3V$, em potências da densidade de partículas, N/V , até o termo de segunda ordem, tem-se:

$$\frac{pV}{Nk_B T} = 1 + \frac{16\pi}{3} \frac{N}{V} R^3. \quad (11.2)$$

Realizando-se o mesmo procedimento para a equação de estado de um gás em rede (modelo de rede),

$$\frac{pV}{Nk_B T} = -\frac{V}{\nu} \ln \left(1 - \frac{N\nu}{V} \right), \quad (11.3)$$

onde $\nu = (2R)^3$, obtém-se:

$$\frac{pV}{Nk_B T} = 1 + 4 \frac{N}{V} R^3. \quad (11.4)$$

Assim, comparando-se as pressões osmóticas preditas pelos modelos PHCS e PHMR (equações 11.2 e 11.4), constata-se que o modelo PHCS fornece uma pressão osmótica no *bulk*, aproximadamente, quatro vezes maior que o modelo PHMR. Esta constatação justifica o fato do modelo PHCS ser uma melhor opção do que o modelo PHMR ao se calcular a capacitância diferencial no limite de densidades de carga baixas do eletrodo. Logo, os resultados gerados pelo modelo PHCS para $R = 0,2$ nm (linha tracejada preta na Figura 11.3-A) e para $R = 0,6$ nm (linha tracejada verde na Figura 11.3-A) diferem apenas ligeiramente. No entanto, eles seguem qualitativamente a tendência dos resultados das simulações de Monte Carlo, ou seja, íons com maior raio apresentam uma maior concentração nas proximidades do eletrodo.

Considerando-se agora o comportamento da capacitância diferencial, C^{dif} , na Figura 11.2, para densidades de carga altas do eletrodo, nota-se que, para $R =$

0,0nm, tanto as simulações de Monte Carlo (círculos azuis), como o modelo PHB (linha sólida azul), apresentam um crescimento monotônico da capacitância diferencial. Tal fato é uma reminiscência do modelo PB (vide equação 9.29). De fato, aumentando-se a densidade de carga do eletrodo para valores cada vez mais altos, as distâncias ânion-ânion na dupla camada elétrica diminuem até que elas sejam muito menores que $\kappa_h^{-1} = 0,3 \text{ nm}$, transformando a interação de Yukawa (interação de hidratação) em uma interação de Coulomb. Logo, a interação de um par ânion-ânion qualquer pode ser descrita por $l_B/r + a/r$, resultando na similaridade entre os dados das simulações e os dos modelos PHB e PB, porém com um comprimento de Bjerrum reescalado, ou seja, $l_B \rightarrow l_B + a$ no limite de densidades de carga altas do eletrodo.

Levando-se em conta o efeito do aumento do raio iônico, as simulações de Monte Carlo mostram que C^{dif} apresenta um máximo. A existência desse máximo é melhor capturada pelo modelo PHMR do que pelo modelo PHCS. Para $R = 0,8 \text{ nm}$ (círculos laranjas na Figura 11.2), a capacitância diferencial diminui monotonicamente. Esse comportamento é bem reproduzido pelo modelo PHMR, contrastando, novamente, com as predições do modelo PHCS. Para entender o motivo dessa diferença entre os modelos PHMR e PHCS, foram confeccionados dois gráficos (vide Figuras 11.3-B e 11.3-C), nos quais as concentrações dos ânions, $n_-(x)$, com raio $R = 0,2 \text{ nm}$ (círculos e linhas pretas) e com raio $R = 0,6 \text{ nm}$ (círculos e linhas verdes), obtidas pelas simulações de Monte Carlo (círculos em ambos os gráficos) e pelas predições dos modelos PHMR (linhas tracejada-pontilhadas na Figura 11.3-B) e PHCS (linhas tracejadas na Figura 11.3-C) são exibidas. Além disso, todos os resultados mostrados nas Figuras 11.3-B e 11.3-C foram obtidos em $\sigma_e = 1 \text{ e/nm}^2$ e com $a = b = c = 0,6 \text{ nm}$. Com relação aos resultados provenientes das simulações de Monte Carlo, é possível observar que os ânions com maior raio iônico estão mais acumulados na superfície do eletrodo, formando, por este motivo, uma segunda camada em $x = 2,0 \text{ nm}$. Esse alto acúmulo de ânions maiores decorre da maior pressão osmótica produzida pelos íons no *bulk* da solução. Devido às altas concentrações iônicas na dupla camada elétrica, os efeitos de correlação iônica tornam-se importantes e, portanto, não é pertinente esperar que a teoria de Campo Médio possa capturar, mesmo que qualitativamente, os detalhes estruturais da distribuição dos ânions (vide as concentrações fornecidas pelos modelos PHMR e PHCS exibidas nas Figuras 11.3-B e 11.3-C). No entanto, o modelo PHMR prediz uma distribuição mais ampla para os ânions, $n_-(x)$, o que parece reproduzir, de forma semelhante, os efeitos da formação de uma segunda e subseqüentes camadas iônicas. Essa característica do modelo PHMR se reflete na obtenção da capacitância diferencial e, conseqüentemente, promove uma melhor concordância com os resultados gerados pelas simulações de Monte Carlo quando comparado com as predições do

modelo PHCS.

Capítulo 12

Conclusões

Nesta parte do trabalho foi apresentada a ampliação da aproximação teórica proposta por Brown *et al.* [145], que incorpora interações de hidratação dentro do formalismo da teoria de Poisson-Boltzmann. Com esse intuito, foram adicionadas interações de hidratação independentes, modeladas por potenciais de Yukawa, à cada par de interação, ou seja, aos pares cátion-cátion, ânion-ânion, cátion-ânion, ânion-eletrodo e cátion-eletrodo. Além disso, o tamanho finito dos íons também foi levado em consideração, utilizando-se para esse objetivo, duas aproximações diferentes. A primeira aproximação é baseada na equação de estado de Carnahan-Starling, enquanto que a segunda se baseia no modelo de rede.

A influência das interações de hidratação sobre a capacitância diferencial foi estudada por meio de simulações de Monte Carlo e seus resultados foram comparados com os modelos teóricos propostos neste trabalho. Quando as interações de hidratação estão presentes, uma região de depleção, que separa o eletrodo da parte difusa da dupla camada elétrica, surge naturalmente. Nesta região de depleção, o potencial eletrostático decai linearmente, em semelhança ao que é verificado na camada de Stern. No entanto, a camada de Stern possui uma espessura fixa, normalmente igual ao raio dos íons em solução. Em contrapartida, a região de depleção que surge ao se considerar as interações de hidratação é capaz de ajustar sua extensão espacial, resultando em uma boa concordância entre os resultados provenientes das simulações de Monte Carlo e as predições dos modelos teóricos.

Foi constatado também que, para densidades de carga baixas do eletrodo, a aproximação teórica que considera a entropia de mistura dos íons por meio da equação de estado de Carnahan-Starling (modelo PHCS), apresenta uma excelente concordância com os resultados das simulações. Já para densidades de carga elevadas do eletrodo, o modelo PHMR, ou seja, a aproximação teórica que utiliza o modelo de rede para

representar a entropia de mistura dos íons em solução, apresenta resultados em melhor acordo com os dados das simulações.

Pelo que foi exposto nesta parte do trabalho, conclui-se que não só as simulações de Monte Carlo, mas também as abordagens teóricas desenvolvidas, apresentaram resultados relevantes e satisfatórios, resultando na publicação deste trabalho na revista *Physical Chemistry Chemical Physics* [150] (vide Anexo A). Além disso, todos os resultados apresentados nesta parte do trabalho consideram interações de hidratação simétricas, ou seja, onde todos os pares exibem as mesmas interações, independentemente de sua natureza química. Contudo, tanto o formalismo teórico como o código computacional desenvolvido para esta tarefa, podem ser aplicados em sistemas assimétricos com três parâmetros de interação independentes, a , b e c , como pode ser verificado no trabalho recentemente publicado na revista *Physical Chemistry Chemical Physics* [151] (vide Anexo A).

Referências Bibliográficas

- 1 DAUNE, M. M. D. et al. *Molecular biophysics: structures in motion*. [S.l.]: Oxford University Press, 1999.
- 2 RAPHAEL, E.; JOANNY, J.-F. Annealed and quenched polyelectrolytes. *Europhysics Letters*, IOP Publishing, v. 13, n. 7, p. 623, 1990.
- 3 BARRAT, J.-L.; JOANNY, J.-F. Theory of polyelectrolyte solutions. *Advances in Chemical Physics*, v. 94, p. 1–66, 1996.
- 4 DOBRYNIN, A. V.; RUBINSTEIN, M.; JOANNY, J.-F. Adsorption of a polyampholyte chain on a charged surface. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 30, n. 15, p. 4332–4341, 1997.
- 5 DOBRYNIN, A. V.; RUBINSTEIN, M. Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces. *Progress in Polymer Science*, Elsevier, v. 30, n. 11, p. 1049–1118, 2005.
- 6 ULRICH, S.; SEIJO, M.; STOLL, S. A monte carlo study of weak polyampholytes: Stiffness and primary structure influences on titration curves and chain conformations. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 111, n. 29, p. 8459–8467, 2007.
- 7 MESSINA, R. Electrostatics in soft matter. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 21, n. 11, p. 113102, 2009.
- 8 KIZILAY, E.; KAYITMAZER, A. B.; DUBIN, P. L. Complexation and coacervation of polyelectrolytes with oppositely charged colloids. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 167, n. 1, p. 24–37, 2011.
- 9 CARVALHO, S. J. de; METZLER, R.; CHERSTVY, A. G. Critical adsorption of polyelectrolytes onto planar and convex highly charged surfaces: the nonlinear poisson–boltzmann approach. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 18, n. 8, p. 083037, 2016.
- 10 SCHIESSEL, H. The physics of chromatin. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 15, n. 19, p. R699, 2003.
- 11 NAPPER, D. H. *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*. [S.l.]: Academic Pr, 1983.
- 12 PINCUS, P. Colloid stabilization with grafted polyelectrolytes. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 24, n. 10, p. 2912–2919, 1991.

-
- 13 GEEST, B. G. D. et al. Polyelectrolyte microcapsules for biomedical applications. *Soft Matter*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 2, p. 282–291, 2009.
- 14 IATRIDI, Z. et al. Self-assembly and drug delivery studies of ph/thermo-sensitive polyampholytic (a-co-b)-b-c-b-(a-co-b) segmented terpolymers. *Soft Matter*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 23, p. 11160–11168, 2011.
- 15 YI, Q.; WEN, D.; SUKHORUKOV, G. B. Uv-cross-linkable multilayer microcapsules made of weak polyelectrolytes. *Langmuir*, ACS Publications, v. 28, n. 29, p. 10822–10829, 2012.
- 16 WOLFERT, M. A. et al. Characterization of vectors for gene therapy formed by self-assembly of dna with synthetic block co-polymers. *Human Gene Therapy*, Mary Ann Liebert, Inc. 2 Madison Avenue Larchmont, NY 10538 USA, v. 7, n. 17, p. 2123–2133, 1996.
- 17 ELOUAHABI, A.; RUYSSCHAERT, J.-M. Formation and intracellular trafficking of lipoplexes and polyplexes. *Molecular Therapy*, Nature Publishing Group, v. 11, n. 3, p. 336–347, 2005.
- 18 TAIRA, K.; KATAOKA, K.; NIIDOME, T. *Non-viral gene therapy*. [S.l.]: Springer, 2014.
- 19 AGGARWAL, B. B.; VIJAYALEKSHMI, R.; SUNG, B. Targeting inflammatory pathways for prevention and therapy of cancer: short-term friend, long-term foe. *Clinical Cancer Research*, AACR, v. 15, n. 2, p. 425–430, 2009.
- 20 GALVIN, P. et al. Nanoparticle-based drug delivery: Case studies for cancer and cardiovascular applications. *Cellular and Molecular Life Sciences*, Springer, v. 69, n. 3, p. 389–404, 2012.
- 21 MCQUIGG, D. W.; KAPLAN, J. I.; DUBIN, P. L. Critical conditions for the binding of polyelectrolytes to small oppositely charged micelles. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 96, n. 4, p. 1973–1978, 1992.
- 22 FENG, X. et al. Critical conditions for binding of dimethyldodecylamine oxide micelles to polyanions of variable charge density. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 34, n. 18, p. 6373–6379, 2001.
- 23 COOPER, C. L. et al. Effects of polyelectrolyte chain stiffness, charge mobility, and charge sequences on binding to proteins and micelles. *Biomacromolecules*, ACS Publications, v. 7, n. 4, p. 1025–1035, 2006.
- 24 ULRICH, S.; SEIJO, M.; STOLL, S. The many facets of polyelectrolytes and oppositely charged macroions complex formation. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Elsevier, v. 11, n. 5, p. 268–272, 2006.
- 25 CHODANOWSKI, P.; STOLL, S. Polyelectrolyte adsorption on charged particles in the debye-hückel approximation. a monte carlo approach. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 34, n. 7, p. 2320–2328, 2001.

-
- 26 ULRICH, S.; LAGUECIR, A.; STOLL, S. Complexation of a weak polyelectrolyte with a charged nanoparticle. solution properties and polyelectrolyte stiffness influences. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 38, n. 21, p. 8939–8949, 2005.
- 27 SPERLING, L. H. *Introduction to physical polymer science*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2015.
- 28 NETZ, R. R.; JOANNY, J.-F. Complexation behavior of polyampholytes and charged objects. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 31, n. 15, p. 5123–5141, 1998.
- 29 AKINCHINA, A.; LINSE, P. Monte carlo simulations of polyion-macroion complexes. 1. equal absolute polyion and macroion charges. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 35, n. 13, p. 5183–5193, 2002.
- 30 MUTHUKUMAR, M. Adsorption of a polyelectrolyte chain to a charged surface. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 86, n. 12, p. 7230–7235, 1987.
- 31 GOELER, F. V.; MUTHUKUMAR, M. Adsorption of polyelectrolytes onto curved surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 100, n. 10, p. 7796–7803, 1994.
- 32 NETZ, R. R.; JOANNY, J.-F. Adsorption of semiflexible polyelectrolytes on charged planar surfaces: charge compensation, charge reversal, and multilayer formation. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 32, n. 26, p. 9013–9025, 1999.
- 33 KUNZE, K.-K.; NETZ, R. Salt-induced dna-histone complexation. *Physical Review Letters*, APS, v. 85, n. 20, p. 4389, 2000.
- 34 WINKLER, R. G.; CHERSTVY, A. G. Critical adsorption of polyelectrolytes onto charged spherical colloids. *Physical Review Letters*, APS, v. 96, n. 6, p. 066103, 2006.
- 35 WINKLER, R. G.; CHERSTVY, A. G. Adsorption of weakly charged polyelectrolytes onto oppositely charged spherical colloids. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 111, n. 29, p. 8486–8493, 2007.
- 36 CHERSTVY, A.; WINKLER, R. Polyelectrolyte adsorption onto oppositely charged interfaces: unified approach for plane, cylinder, and sphere. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 24, p. 11686–11693, 2011.
- 37 ULRICH, S.; LAGUECIR, A.; STOLL, S. Complex formation between a nanoparticle and a weak polyelectrolyte chain: Monte carlo simulations. *Journal of Nanoparticle Research*, Springer, v. 6, n. 6, p. 595–603, 2004.
- 38 NARAMBUENA, C. F.; BELTRAMO, D. M.; LEIVA, E. P. Polyelectrolyte adsorption on a charged surface. a study by monte carlo simulations. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 40, n. 20, p. 7336–7342, 2007.
- 39 CARVALHO, S. de. First-order-like transition in salt-induced macroion-polyelectrolyte desorption. *Europhysics Letters*, IOP Publishing, v. 92, n. 1, p. 18001, 2010.

- 40 CARNAL, F.; STOLL, S. Adsorption of weak polyelectrolytes on charged nanoparticles. impact of salt valency, ph, and nanoparticle charge density. monte carlo simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 115, n. 42, p. 12007–12018, 2011.
- 41 CARVALHO, S. J. D.; CAETANO, D. L. Z. Adsorption of polyelectrolytes onto oppositely charged cylindrical macroions. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 138, n. 24, p. 244909, 2013.
- 42 OLIVEIRA, V. de; CARVALHO, S. de. Adsorption of ph-responsive polyelectrolyte chains onto spherical macroions. *The European Physical Journal E*, Springer, v. 37, n. 8, p. 1–7, 2014.
- 43 CARVALHO, S. J. de; METZLER, R.; CHERSTVY, A. G. Critical adsorption of polyelectrolytes onto charged janus nanospheres. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 29, p. 15539–15550, 2014.
- 44 CAETANO, D. L. Z. et al. Critical adsorption of periodic and random polyampholytes onto charged surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, The Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 34, p. 23397–23413, 2017.
- 45 REED, C. E.; REED, W. F. Monte carlo study of titration of linear polyelectrolytes. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 96, n. 2, p. 1609–1620, 1992.
- 46 ULLNER, M.; JÖNSSON, B.; WIDMARK, P.-O. Conformational properties and apparent dissociation constants of titrating polyelectrolytes: Monte carlo simulation and scaling arguments. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 100, n. 4, p. 3365–3366, 1994.
- 47 ULLNER, M.; JÖNSSON, B. A monte carlo study of titrating polyelectrolytes in the presence of salt. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 29, n. 20, p. 6645–6655, 1996.
- 48 ULLNER, M.; WOODWARD, C. E. Simulations of the titration of linear polyelectrolytes with explicit simple ions: comparisons with screened coulomb models and experiments. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 33, n. 19, p. 7144–7156, 2000.
- 49 LAGUECIR, A. et al. Size and ph effect on electrical and conformational behavior of poly (acrylic acid): Simulation and experiment. *European Polymer Journal*, Elsevier, v. 42, n. 5, p. 1135–1144, 2006.
- 50 JONSSON, M.; LINSE, P. Polyelectrolyte–macroion complexation. i. effect of linear charge density, chain length, and macroion charge. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 115, n. 7, p. 3406–3418, 2001.
- 51 SEMENOV, A. et al. Adsorption of polymer solutions onto a flat surface. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 29, n. 6, p. 2179–2196, 1996.
- 52 RULKENS, R.; WEGNER, G.; THURN-ALBRECHT, T. Cylindrical micelles of wormlike polyelectrolytes. *Langmuir*, ACS Publications, v. 15, n. 12, p. 4022–4025, 1999.

-
- 53 MESSINA, R. Adsorption of oppositely charged polyelectrolytes onto a charged rod. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 119, n. 15, p. 8133–8139, 2003.
- 54 CHERSTVY, A. G.; WINKLER, R. G. Complexation of semiflexible chains with oppositely charged cylinder. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 120, n. 19, p. 9394–9400, 2004.
- 55 VRIES, R. D. Monte carlo simulations of flexible polyanions complexing with whey proteins at their isoelectric point. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 120, n. 7, p. 3475–3481, 2004.
- 56 MATTISON, K. W.; DUBIN, P. L.; BRITTAI, I. J. Complex formation between bovine serum albumin and strong polyelectrolytes: effect of polymer charge density. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 102, n. 19, p. 3830–3836, 1998.
- 57 HATTORI, T.; HALLBERG, R.; DUBIN, P. L. Roles of electrostatic interaction and polymer structure in the binding of β -lactoglobulin to anionic polyelectrolytes: measurement of binding constants by frontal analysis continuous capillary electrophoresis. *Langmuir*, ACS Publications, v. 16, n. 25, p. 9738–9743, 2000.
- 58 BEN-YAAKOV, D.; ANDELMAN, D.; DIAMANT, H. Interaction between heterogeneously charged surfaces: Surface patches and charge modulation. *Physical Review E*, APS, v. 87, n. 2, p. 022402, 2013.
- 59 SEYREK, E. et al. Ionic strength dependence of protein-polyelectrolyte interactions. *Biomacromolecules*, ACS Publications, v. 4, n. 2, p. 273–282, 2003.
- 60 MUTHUKUMAR, M. Pattern recognition by polyelectrolytes. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 103, n. 11, p. 4723–4731, 1995.
- 61 MUTHUKUMAR, M. Chain entropy: Spoiler or benefactor in pattern recognition? *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 96, n. 21, p. 11690–11692, 1999.
- 62 MCNAMARA, J.; KONG, C.; MUTHUKUMAR, M. Monte carlo studies of adsorption of a sequenced polyelectrolyte to patterned surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 117, n. 11, p. 5354–5360, 2002.
- 63 NUNES, S. C.; PINTO, P.; PAIS, A. Nonrandom adsorption of polyelectrolyte chains on finite regularly charged surfaces. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley Online Library, v. 34, n. 14, p. 1198–1209, 2013.
- 64 SUMITHRA, K.; STRAUBE, E. Adsorption of diblock copolymers on stripe-patterned surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 125, n. 15, p. 154701, 2006.
- 65 JAYARAMAN, A.; HALL, C. K.; GENZER, J. Designing pattern-recognition surfaces for selective adsorption of copolymer sequences using lattice monte carlo simulation. *Physical Review Letters*, APS, v. 94, n. 7, p. 078103, 2005.

-
- 66 FRIEDMAN, H. L. Electrolyte solutions at equilibrium. *Annual Review of Physical Chemistry*, Annual Reviews, v. 32, n. 1, p. 179–204, 1981.
- 67 WARSHEL, A.; PAPAZYAN, A. Electrostatic effects in macromolecules: fundamental concepts and practical modeling. *Current Opinion in Structural Biology*, Elsevier, v. 8, n. 2, p. 211–217, 1998.
- 68 DAVIS, M. E.; MCCAMMON, J. A. Electrostatics in biomolecular structure and dynamics. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 90, n. 3, p. 509–521, 1990.
- 69 HONIG, B.; SHARP, K.; YANG, A. S. Macroscopic models of aqueous solutions: biological and chemical applications. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 97, n. 6, p. 1101–1109, 1993.
- 70 FUOSS, R. M.; KATCHALSKY, A.; LIFSON, S. The potential of an infinite rod-like molecule and the distribution of the counter ions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, National Academy of Sciences, v. 37, n. 9, p. 579, 1951.
- 71 MANDEL, M. The poisson-boltzmann equation for aqueous solutions of strong polyelectrolytes without added salt: the cell model revisited. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 96, n. 10, p. 3934–3942, 1992.
- 72 WENNERSTRÖM, H.; JÖNSSON, B.; LINSE, P. The cell model for polyelectrolyte systems. exact statistical mechanical relations, monte carlo simulations, and the poisson–boltzmann approximation. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 76, n. 9, p. 4665–4670, 1982.
- 73 LINSE, P. Image charge effects in spherical symmetry with applications to micellar systems. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 90, n. 26, p. 6821–6828, 1986.
- 74 WALLIN, T.; LINSE, P. Monte carlo simulations of polyelectrolytes at charged micelles. 1. effects of chain flexibility. *Langmuir*, ACS Publications, v. 12, n. 2, p. 305–314, 1996.
- 75 MANNING, G. S. Counterion binding in polyelectrolyte theory. *Accounts of Chemical Research*, ACS Publications, v. 12, n. 12, p. 443–449, 1979.
- 76 HILL, T. L. *An introduction to statistical thermodynamics*. [S.l.]: Courier Corporation, 2012.
- 77 MCQUARRIE, D. A. *Statistical thermodynamics*. [S.l.]: HarperCollins Publishers, 1973.
- 78 EVANS, D. F.; WENNERSTROM, H. *Colloidal domain*. [S.l.]: Wiley-Vch, 1999.
- 79 ANDELMAN, D. Introduction to electrostatics in soft and biological matter. *Soft Condensed Matter Physics in Molecular and Cell Biology*, Taylor & Francis, v. 6, 2006.

-
- 80 FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. [S.l.]: Academic press, 2001.
- 81 ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*. [S.l.]: Oxford university press, 1989.
- 82 GUNSTEREN, W. F. van; BERENDSEN, H. J. et al. Computer simulation of molecular dynamics: Methodology, applications, and perspectives in chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, H thig & Wepf Verlag, v. 29, n. 9, p. 992–1023, 1990.
- 83 METROPOLIS, N. et al. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 21, n. 6, p. 1087–1092, 1953.
- 84 ULRICH, S. et al. Formation of complexes between nanoparticles and weak polyampholyte chains. monte carlo simulations. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 44, n. 6, p. 1661–1670, 2011.
- 85 DOI, M.; EDWARDS, S. F. *The theory of polymer dynamics*. [S.l.]: oxford university press, 1988.
- 86 CHEN, Y.; ZHANG, Q.; DING, J. A coarse-grained model and associated lattice monte carlo simulation of the coil–helix transition of a homopolyptide. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 120, n. 7, p. 3467–3474, 2004.
- 87 CAETANO, D. L. Z. *Estudo por simulação computacional da interação entre polianfóteros fracos e macroíons cilíndricos*. 92 f. Dissertação (Mestrado em Biofísica Molecular) — Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista - IBILCE/UNESP, São José do Rio Preto, 2013.
- 88 DOBRYNIN, A. V.; COLBY, R. H.; RUBINSTEIN, M. Polyampholytes. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, Wiley Online Library, v. 42, n. 19, p. 3513–3538, 2004.
- 89 CAETANO, D. L. Z.; CARVALHO, S. J. de. Conformational properties of block-polyampholytes adsorbed on charged cylindrical surfaces. *The European Physical Journal E*, Springer, v. 40, n. 3, p. 33, 2017.
- 90 ISRAELACHVILI, J. N.; MCGUIGGAN, P. M. Forces between surfaces in liquids. *Science*, v. 241, n. 4867, p. 795–800, 1988.
- 91 HUNTER, R. J. *Foundations of colloid science*. [S.l.]: Oxford University Press, 2001.
- 92 HOU, B. et al. Ion distributions at electrified water-organic interfaces: Pb-pmf calculations and impedance spectroscopy measurements. *Journal of The Electrochemical Society*, The Electrochemical Society, v. 162, n. 12, p. H890–H897, 2015.
- 93 OHSHIMA, H. Theory of electrostatics and electrokinetics of soft particles. *Science and Technology of Advanced Materials*, Taylor & Francis, p. 1–13, 2016.

-
- 94 BROGIOLI, D.; ZHAO, R.; BIESHEUVEL, P. A prototype cell for extracting energy from a water salinity difference by means of double layer expansion in nanoporous carbon electrodes. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 3, p. 772–777, 2011.
- 95 HÄRTEL, A. et al. Fundamental measure theory for the electric double layer: implications for blue-energy harvesting and water desalination. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 27, n. 19, p. 194129, 2015.
- 96 CONWAY, B. E. *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.
- 97 LARGEOT, C. et al. Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 130, n. 9, p. 2730–2731, 2008.
- 98 ATTARD, P. Electrolytes and the electric double layer. *Advances in Chemical Physics*, New York, Wiley [etc.] 1958-, v. 92, p. 1–160, 1996.
- 99 LOCKETT, V. et al. Differential capacitance of the electrical double layer in imidazolium-based ionic liquids: influence of potential, cation size, and temperature. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 112, n. 19, p. 7486–7495, 2008.
- 100 FEDOROV, M. V.; GEORGI, N.; KORNYSHEV, A. A. Double layer in ionic liquids: the nature of the camel shape of capacitance. *Electrochemistry Communications*, Elsevier, v. 12, n. 2, p. 296–299, 2010.
- 101 GOUY, G. Constitution of the electric charge at the surface of an electrolyte. *Journal de Physique Theorique et Appliquee*, v. 9, n. 4, p. 457–467, 1910.
- 102 CHAPMAN, D. L. Li. a contribution to the theory of electrocapillarity. *The London, Edinburgh, and Dublin philosophical Magazine and Journal of Science*, Taylor & Francis, v. 25, n. 148, p. 475–481, 1913.
- 103 VALETTE, G. Double layer on silver single-crystal electrodes in contact with electrolytes having anions which present a slight specific adsorption: part i. the (110) face. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Elsevier, v. 122, p. 285–297, 1981.
- 104 VALETTE, G. Double layer on silver single crystal electrodes in contact with electrolytes having anions which are slightly specifically adsorbed: Part ii. the (100) face. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Elsevier, v. 138, n. 1, p. 37–54, 1982.
- 105 KORNYSHEV, A. A. Double-layer in ionic liquids: paradigm change? *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 111, n. 20, p. 5545–5557, 2007.
- 106 BAZANT, M. Z. et al. Towards an understanding of induced-charge electrokinetics at large applied voltages in concentrated solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 152, n. 1, p. 48–88, 2009.

- 107 NAKAYAMA, Y.; ANDELMAN, D. Differential capacitance of the electric double layer: The interplay between ion finite size and dielectric decrement. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 142, n. 4, p. 044706, 2015.
- 108 STERN, O. The theory of the electrolytic double-layer. *Zeitschrift fuer Elektrochemie*, v. 30, n. 508, p. 1014–1020, 1924.
- 109 BIKERMAN, J. Structure and capacity of electrical double layer. *Philosophical Magazine*, Taylor & Francis, v. 33, n. 220, p. 384–397, 1942.
- 110 OUTHWAITE, C. W.; BHUIYAN, L. B. An improved modified poisson–boltzmann equation in electric-double-layer theory. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 79, n. 5, p. 707–718, 1983.
- 111 LAMPERSKI, S.; OUTHWAITE, C. Exclusion volume term in the inhomogeneous poisson-boltzmann theory for high surface charge. *Langmuir*, ACS Publications, v. 18, n. 9, p. 3423–3424, 2002.
- 112 KILIC, M. S.; BAZANT, M. Z.; AJDARI, A. Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages. i. double-layer charging. *Physical Review E*, APS, v. 75, n. 2, p. 021502, 2007.
- 113 KRALJ-IGLIČ, V.; IGLIČ, A. A simple statistical mechanical approach to the free energy of the electric double layer including the excluded volume effect. *Journal de Physique II*, EDP Sciences, v. 6, n. 4, p. 477–491, 1996.
- 114 BORUKHOV, I.; ANDELMAN, D.; ORLAND, H. Steric effects in electrolytes: A modified poisson-boltzmann equation. *Physical Review Letters*, APS, v. 79, n. 3, p. 435, 1997.
- 115 BOHINC, K.; KRALJ-IGLIČ, V.; IGLIČ, A. Thickness of electrical double layer. effect of ion size. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 46, n. 19, p. 3033–3040, 2001.
- 116 HENDERSON, D.; BLUM, L.; SMITH, W. R. Application of the hypernetted chain approximation to the electric double layer at a charged planar interface. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 63, n. 2, p. 381–383, 1979.
- 117 CARNIE, S. L. et al. The structure of electrolytes at charged surfaces: the primitive model. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 74, n. 2, p. 1472–1478, 1981.
- 118 MARTÍN-MOLINA, A.; QUESADA-PÉREZ, M.; HIDALGO-ÁLVAREZ, R. Electric double layers with electrolyte mixtures: Integral equations theories and simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 110, n. 3, p. 1326–1331, 2006.
- 119 BOUBLÍK, T. Hard-sphere equation of state. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 53, n. 1, p. 471–472, 1970.

- 120 MANSOORI, G. A. et al. Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 54, n. 4, p. 1523–1525, 1971.
- 121 LUE, L.; ZOELLER, N.; BLANKSCHTEIN, D. Incorporation of nonelectrostatic interactions in the poisson-boltzmann equation. *Langmuir*, ACS Publications, v. 15, n. 11, p. 3726–3730, 1999.
- 122 ANTYPPOV, D.; BARBOSA, M. C.; HOLM, C. Incorporation of excluded-volume correlations into poisson-boltzmann theory. *Physical Review E*, APS, v. 71, n. 6, p. 061106, 2005.
- 123 TORRIE, G.; VALLEAU, J. Electrical double layers. i. monte carlo study of a uniformly charged surface. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 73, n. 11, p. 5807–5816, 1980.
- 124 VALISKO, M.; HENDERSON, D.; BODA, D. Competition between the effects of asymmetries in ion diameters and charges in an electrical double layer studied by monte carlo simulations and theories. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 108, n. 42, p. 16548–16555, 2004.
- 125 ZARZYCKI, P. Monte carlo simulation of the electrical differential capacitance of a double electrical layer formed at the heterogeneous metal oxide/electrolyte interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 297, n. 1, p. 204–214, 2006.
- 126 LAMPERSKI, S.; ZYDOR, A. Monte carlo study of the electrode—solvent primitive model electrolyte interface. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 52, n. 7, p. 2429–2436, 2007.
- 127 HOFMEISTER, F. Zur lehre von der wirkung der salze. *Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology*, Springer, v. 25, n. 1, p. 1–30, 1888.
- 128 BALDWIN, R. L. How hofmeister ion interactions affect protein stability. *Biophysical Journal*, The Biophysical Society, v. 71, n. 4, p. 2056, 1996.
- 129 CACACE, M.; LANDAU, E.; RAMSDEN, J. The hofmeister series: salt and solvent effects on interfacial phenomena. *Quarterly Reviews of Biophysics*, Cambridge Univ Press, v. 30, n. 03, p. 241–277, 1997.
- 130 JR, M. T. R.; ZHANG, W.; ANDERSON, C. F. Analysis of effects of salts and uncharged solutes on protein and nucleic acid equilibria and processes: a practical guide to recognizing and interpreting polyelectrolyte effects, hofmeister effects, and osmotic effects of salts. *Advances in Protein Chemistry*, v. 51, p. 281, 1998.
- 131 KUNZ, W. Specific ion effects in colloidal and biological systems. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Elsevier, v. 15, n. 1, p. 34–39, 2010.
- 132 VLACHY, N. et al. Hofmeister series and specific interactions of charged headgroups with aqueous ions. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 146, n. 1, p. 42–47, 2009.

-
- 133 ZHANG, Y.; CREMER, P. S. Chemistry of Hofmeister anions and osmolytes. *Annual Review of Physical Chemistry*, Annual Reviews, v. 61, p. 63–83, 2010.
- 134 KUNZ, W. *Specific ion effects*. [S.l.]: World Scientific, 2010.
- 135 ISRAELACHVILI, J. N.; WENNERSTROEM, H. Entropic forces between amphiphilic surfaces in liquids. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 96, n. 2, p. 520–531, 1992.
- 136 KALCHER, I.; DZUBIELLA, J. Structure-thermodynamics relation of electrolyte solutions. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 130, n. 13, p. 134507, 2009.
- 137 KALCHER, I.; SCHULZ, J. C.; DZUBIELLA, J. Ion-specific excluded-volume correlations and solvation forces. *Physical Review Letters*, APS, v. 104, n. 9, p. 097802, 2010.
- 138 KOELSCH, P. et al. Specific ion effects in physicochemical and biological systems: simulations, theory and experiments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 303, n. 1, p. 110–136, 2007.
- 139 BEN-YAAKOV, D. et al. Beyond standard Poisson–Boltzmann theory: ion-specific interactions in aqueous solutions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 21, n. 42, p. 424106, 2009.
- 140 STAFIEJ, J.; CAPRIO, D. D.; BADIALLI, J. A simple model to investigate the effects of non-coulombic interactions on the structure of charged interfaces. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 109, n. 9, p. 3607–3618, 1998.
- 141 BURAK, Y.; ANDELMAN, D. Hydration interactions: Aqueous solvent effects in electric double layers. *Physical Review E*, APS, v. 62, n. 4, p. 5296, 2000.
- 142 RUCKENSTEIN, E.; MANCIU, M. The coupling between the hydration and double layer interactions. *Langmuir*, ACS Publications, v. 18, n. 20, p. 7584–7593, 2002.
- 143 BOHINC, K.; SHRESTHA, A.; MAY, S. The Poisson–Helmholtz–Boltzmann model. *The European Physical Journal E*, Springer, v. 34, n. 10, p. 1–10, 2011.
- 144 BOHINC, K. et al. Poisson–Helmholtz–Boltzmann model of the electric double layer: Analysis of monovalent ionic mixtures. *Physical Review E*, APS, v. 85, n. 3, p. 031130, 2012.
- 145 BROWN, M. A.; BOSSA, G. V.; MAY, S. Emergence of a Stern layer from the incorporation of hydration interactions into the Gouy–Chapman model of the electrical double layer. *Langmuir*, ACS Publications, v. 31, n. 42, p. 11477–11483, 2015.
- 146 CARNAHAN, N. F.; STARLING, K. E. Equation of state for nonattracting rigid spheres. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 51, n. 2, p. 635–636, 1969.

-
- 147 MIRZOEV, A.; LYUBARTSEV, A. P. Effective solvent mediated potentials of Na^+ and Cl^- ions in aqueous solution: temperature dependence. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 13, p. 5722–5727, 2011.
- 148 MARČELJA, S.; RADIĆ, N. Repulsion of interfaces due to boundary water. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 42, n. 1, p. 129–130, 1976.
- 149 JOENSSON, B.; WENNERSTROEM, H.; HALLE, B. Ion distributions in lamellar liquid crystals. a comparison between results from monte carlo simulations and solutions of the poisson-boltzmann equation. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 84, n. 17, p. 2179–2185, 1980.
- 150 CAETANO, D. L. Z. et al. Role of ion hydration for the differential capacitance of an electric double layer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 40, p. 27796–27807, 2016.
- 151 CAETANO, D. L. Z. et al. Differential capacitance of an electric double layer with asymmetric solvent-mediated interactions: Mean-field theory and monte carlo simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, The Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 35, p. 23971–23981, 2017.

Apêndice A

Produção Acadêmica

Neste apêndice estão listados os trabalhos realizados durante o Doutorado do autor desta tese.

Livro publicado

- CAETANO, D. L. Z.; BOSSA, G. V.; ABREGO, J. R. B.; OLIVEIRA JUNIOR, A. B.; de OLIVEIRA, V. M.; ANTONIASSI, R. M. *Práticas de óptica e introdução à Física Moderna: Coleta e análise de dados experimentais*. 1 ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2014. v. 1. 133p.

Artigos publicados

- DE CARVALHO, S. J.; CAETANO, D. L. Z. Adsorption of polyelectrolytes onto oppositely charged cylindrical macroions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 138, n. 24, p. 244909, 2013;
- CAETANO, D. L. Z.; BOSSA, G. V.; DE OLIVEIRA, V. M.; BROWN, M. A.; DE CARVALHO, S. J.; MAY, S. Role of ion hydration for the differential capacitance of an electric double layer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 18, n. 40, p. 27796-27807, 2016;
- CAETANO, D. L. Z.; DE CARVALHO, S. J. Conformational properties of block-polyampholytes adsorbed on charged cylindrical surfaces. *The European Physics Journal E*, v. 40, n. 3, p. 33, 2017;
- CAETANO, D. L. Z.; DE CARVALHO, S. J.; METZLER, R.; CHERSTVY, A. G. Critical adsorption of periodic and random polyampholytes onto charged

surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 19, n. 34, p. 23397-23413, 2017;

- CAETANO, D. L. Z.; BOSSA, G. V.; DE OLIVEIRA, V. M.; BROWN, M. A.; DE CARVALHO, S. J.; MAY, S. Differential capacitance of an electric double layer with asymmetric solvent-mediated interactions: Mean-field theory and Monte Carlo simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 19, n. 35, p. 23971-23981, 2017.

Artigo submetido

- DE OLIVEIRA, V. M.; CONTESSOTO, V. G.; SILVA, F. B.; CAETANO, D. L. Z.; DE CARVALHO, S. J.; LEITE, V. B. P. Effects of pH and salt concentration on stability of a protein G variant: Insights using coarse-grained models. *Biophysical Journal*, 2017.

Artigos em elaboração

- CAETANO, D. L. Z.; DE CARVALHO, S. J. Conformational and energetic properties of polyelectrolytes in the presence of RNA/DNA-like macromolecules: Effect of pH, ionic strength and chain stiffness;
- BOSSA, G. V.; CAETANO, D. L. Z.; DE CARVALHO, S. J.; BOHINC, K.; MAY, S. Differential capacitance of an electric double layer in a symmetric electrolyte: Modeling the camel-shape to bell-shape transition using mean-field theory and Monte Carlo simulations;
- DA SILVA, A. N.; CAETANO, D. L. Z.; DE CARVALHO, S. J. Adsorption of polyelectrolytes onto high charged surfaces: Charge renormalization and Monte Carlo simulations.

Nas próximas páginas, estão anexadas, com exceção dos trabalhos que ainda estão em fase de elaboração, as primeiras páginas dos itens relacionados neste Apêndice.

Cultura
Acadêmica



*José Ramon Beltran Abrego
Antonio Bento de Oliveira Junior
Daniel Lucas Zago Caetano
Guilherme Volpe Bossa
Rodolfo Molina Antoniassi
Vinícius Martins de Oliveira*

PRÁTICAS DE ÓPTICA E INTRODUÇÃO
À FÍSICA MODERNA: Coleta e Análise
de Dados Experimentais

**CULTURA
ACADÊMICA**
Editora

unesp 

Pró-reitoria de Graduação / UNESP
prograd 

São Paulo
2014

Adsorption of polyelectrolytes onto oppositely charged cylindrical macroions

Sidney Jurado de Carvalho^{a)} and Daniel Lucas Zago Caetano^{b)}

Departamento de Física, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, UNESP – Univ Estadual Paulista, Rua Cristóvão Colombo 2265, Jd. Nazareth 15054-000, São José do Rio Preto, São Paulo, Brazil

(Received 5 April 2013; accepted 11 June 2013; published online 28 June 2013)

In this work we investigate the adsorption of polyelectrolyte chains onto uniformly charged cylindrical macroions by means of the Metropolis Monte Carlo simulations and weighted histogram analysis method. Adopting a simplified model for macromolecules and treating the electrolytic solution in the Debye-Hückel level, conformational properties of the adsorbed chain, such as the radius of gyration and the thickness of the adsorbed layer, are provided as a function of ionic strength and macroion charge density. By analysis of the free energy profile as a function of the radius of gyration it was possible to identify first-order-like transitions between adsorbed and desorbed states and obtain a macroion charge density dependence of the critical ionic strength in good agreement with experiments. © 2013 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4811842>]

I. INTRODUCTION

The understanding of the factors which determine the adsorption of polyelectrolytes onto oppositely charged macroions is of fundamental importance for the development of the (bio)technological applications^{1–5} and for studying a variety of interesting biological systems.^{6,7} Although this fact has stimulated a number of studies addressing this subject in the last decades,^{8–11} a complete description of the adsorption still remains a very interesting problem due to the great number of parameters that affect the system behaviour and the simultaneous influence that these parameters have on both energetic and entropic contribution of binding energy.

An important aspect which can be directly related to biological regulation mechanisms^{12,13} is the existence of the abrupt variations of the empirically measurable adsorption-sensitive quantities, like the turbidity, when changing the ionic strength or pH of the solution. It is observed^{14–19} that the conditions that lead to this phase-transition-like behaviour can be quantitatively described by the scaling expression

$$\sigma \xi \sim \kappa_c^a, \quad (1)$$

where σ and ξ are the macroion and polyelectrolyte charge density, respectively, κ_c^{-1} is the critical Debye length, and a is a geometry-dependent constant. According to experiments of the adsorption of synthetic polyelectrolytes onto dimethyldodecylamine oxide micelles,¹⁵ the scaling exponent a assumes values ranging from 1.0 to 1.4 and from 1.8 to 2.5 for spherical and cylindrical micelles, respectively.

A number of theoretical approaches have been proposed aiming to study the features of the adsorbed-desorbed transition. In general, the expression (1) has been recovered by means of analytical solution of Green's function^{20–24} and self-consistent-field theory.^{25–27} Recently, the WKB method was

used by Cherstvy and Winkler²⁸ to develop a universal description of the adsorption. The expression (1) was achieved with $a = 1, 2,$ and 3 for spherical, cylindrical, and planar surfaces, respectively, and a universal scaling expression for the thickness of adsorbed chain δ was obtained at large adsorption strengths ($\delta \sim \sigma^{-1/3}$).

Results from Monte Carlo simulations have reported several conformational aspects of the adsorbed chain as a function of ionic strength, pH, macromolecular charge densities, degree of polymerization, and chain rigidity.^{17,29–38} However, the agreement with the relation (1) was obtained just recently for the spherical case,³⁹ by analysis of the free energy profile as a function of the polyelectrolyte radius of gyration. Although a number of works addressing polyelectrolyte adsorption onto spherical surfaces is significant, studies considering cylindrical surfaces are still scarce. Messina investigated the adsorption of polycations and polyanions on a charged cylindrical substrate by means of Monte Carlo simulations,⁴⁰ but the salt-induced transition was not addressed. Some other works have been proposed with focus given to specific applications.^{41–43}

Therefore, with the goal of filling this gap, in this work we study the polyelectrolyte adsorption onto oppositely charge cylindrical surfaces by means of Metropolis Monte Carlo simulations and Weighted Histogram Analysis Method (WHAM). Issues related to the monomer distribution and helical conformation of polyelectrolyte are discussed. The features of the adsorbed-desorbed transition are identified by analysis of the free energy profile and the expression (1) is obtained in accordance with experimental data.

II. MODEL AND SIMULATION

The model system is composed by a charged polymer chain and an oppositely charged cylindrical macroion in an aqueous electrolyte solution treated according to the Debye-Hückel theory. The solvent dielectric constant is $\epsilon_s = 78.7$ at

^{a)}Electronic mail: sidneyjc@ibilce.unesp.br

^{b)}Electronic mail: daniel.caetano@sjrp.unesp.br



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2016, **18**, 27796

Role of ion hydration for the differential capacitance of an electric double layer

Daniel L. Z. Caetano,^{ab} Guilherme V. Bossa,^b Vinicius M. de Oliveira,^a
Matthew A. Brown,^c Sidney J. de Carvalho^a and Sylvio May^{*b}

The influence of soft, hydration-mediated ion–ion and ion–surface interactions on the differential capacitance of an electric double layer is investigated using Monte Carlo simulations and compared to various mean-field models. We focus on a planar electrode surface at physiological concentration of monovalent ions in a uniform dielectric background. Hydration-mediated interactions are modeled on the basis of Yukawa potentials that add to the Coulomb and excluded volume interactions between ions. We present a mean-field model that includes hydration-mediated anion–anion, anion–cation, and cation–cation interactions of arbitrary strengths. In addition, finite ion sizes are accounted for through excluded volume interactions, described either on the basis of the Carnahan–Starling equation of state or using a lattice gas model. Both our Monte Carlo simulations and mean-field approaches predict a characteristic double-peak (the so-called camel shape) of the differential capacitance; its decrease reflects the packing of the counterions near the electrode surface. The presence of hydration-mediated ion–surface repulsion causes a thin charge-depleted region close to the surface, which is reminiscent of a Stern layer. We analyze the interplay between excluded volume and hydration-mediated interactions on the differential capacitance and demonstrate that for small surface charge density our mean-field model based on the Carnahan–Starling equation is able to capture the Monte Carlo simulation results. In contrast, for large surface charge density the mean-field approach based on the lattice gas model is preferable.

Received 16th June 2016,
Accepted 21st September 2016

DOI: 10.1039/c6cp04199j

www.rsc.org/pccp

1 Introduction

The presence of an electrode in an electrolyte solution changes the way ions are distributed. Mobile ions rearrange so as to screen the charge at the electrode surface, thus forming an electrical double layer (EDL) in this process. The EDL has great importance in biological, colloidal and polyelectrolyte sciences,^{1–5} surface conductivity,⁶ renewable energy systems,^{7,8} new methods for oil recovery,⁹ and in electrical double layer capacitors, a device that stores electrochemical energy through the EDL.^{10,11} The electrode is often approximately described by a perfectly planar charged surface, but other geometries have also been taken into account.¹² The most simple model of an EDL is a parallel-plate capacitor, where one plate corresponds to the charged surface while the other plate represents the diffuse ion cloud formed by the mobile counter- and co-ions. Based on this, an EDL can be characterized by three quantities: the electrostatic potential at the surface $\Phi(0)$, the surface

charge density σ_e , and the differential capacitance $C^{\text{diff}} = d\sigma_e/d\Phi(0)$, which embodies the relationship between σ_e and $\Phi(0)$.

The differential capacitance C^{diff} is often observed to initially increase and then pass through a maximum as $|\sigma_e|$ increases. Yet, no maximum is predicted by the most simple and widely used theoretical model, which is based on the classical Poisson–Boltzmann (PB) theory.^{13,14} This discrepancy, which has motivated the advancement of theoretical models and the application of computer simulations, appears to be related to two approximations that are inherent in the classical PB theory:^{15–18} first, it treats the mobile ions as being point-like instead of accounting for their non-vanishing sizes and, second, it ignores the structure of the solvent by assuming a structureless medium of uniform dielectric constant.¹⁹

A simple approach to account for the finite size of the mobile ions goes back to Stern,²⁰ who assumed that some of the mobile counterions adsorb onto the flat surface, thus creating a region that separates the charged surface from the diffuse part of the EDL. Stern proposed to treat that region as a planar capacitor with a constant thickness equal to the effective ion radius. The incorporation of steric effects directly into the diffuse ion layer on the basis of a lattice gas model dates back to Bikerman.²¹ Since then, several other approaches have been developed to include steric effects, such as different modified Poisson–Boltzmann

^a Department of Physics, Institute of Biosciences, Letters and Exact Sciences, Sao Paulo State University, Sao Jose do Rio Preto, Sao Paulo 15084-080, Brazil

^b Department of Physics, North Dakota State University, Fargo, ND 58108-6050, USA. E-mail: sylvio.may@ndsu.edu

^c Laboratory for Surface Science and Technology, Department of Materials, ETH Zürich, CH-8093 Zurich, Switzerland



Conformational properties of block-polyampholytes adsorbed on charged cylindrical surfaces

Daniel L.Z. Caetano and Sidney J. de Carvalho^a

Departamento de Física, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Rua Cristovão Colombo 2265, Jd. Nazareth, 15054-000, São José do Rio Preto, São Paulo, Brazil

Received 13 January 2017 and Received in final form 4 March 2017

Published online: 27 March 2017 – © EDP Sciences / Società Italiana di Fisica / Springer-Verlag 2017

Abstract. Polyampholytes are polymers that have positive and negative monomers along their chain. The adsorption of polyampholytes on charged surfaces has been the subject of a large number of theoretical, computational and experimental studies due to its importance in a variety of bio and nanotechnological systems. However, computational studies focusing on interaction between polyampholytes and cylindrical charged surfaces are rather scarce. This study, therefore, aims to investigate the conformational properties of block-polyampholytes in the presence of a negatively charged cylinder by means of Metropolis Monte Carlo simulations. Adopting a simplified model in which the electrolyte solution is treated at the Debye-Hückel level, the effects of the ionic strength, the linear charge density of the cylinder and the block length on monomers distributions have been investigated. It was found that increasing the salt concentration promotes a transition from a conformation characterized by large loops to a necklace-like conformation parallel to the surface. It was also shown that, at low cylinder charge density, the increase in salt concentration and the length of the blocks lead to a change in the orientation of the adsorbed chain.

1 Introduction

The interaction between polyelectrolytes and charged surfaces is a subject which has attracted great attention in the last decades [1–6]. It is a central problem in statistical physics of macromolecules as well as a good model to study the interaction of polyelectrolytes with macromolecules like proteins and micelles [7–11]. Furthermore, such interest is also due to its wide applicability. One can highlight, for instance, the layer-by-layer deposition for encapsulation of drugs or biomolecules for purposes of drug delivery [12–18] and non-viral gene therapy [19–22]. Particularly interesting are polyampholytes, which are polyelectrolytes that present both negative and positive charges [23]. In this kind of macromolecule, the charges can be distributed randomly along its chain or they can be grouped in blocks whose size is determined to yield desired properties [24]. The interaction between charged surfaces and block-polyampholytes can lead to conformations in which the blocks oppositely charged to the surface are adsorbed, and the other ones are stretched from the surface, which can promote colloidal stabilization [25–27]. In the case of DNA-polyampholytes interaction, this charged layer formed by negative monomers can avoid undesired interactions of DNA with proteins [28].

There are a number of theoretical studies addressing the conditions in which the polyelectrolytes-surface inter-

action is strong enough to get adsorption as well as the conformational states of the adsorbed chain [10, 29–42]. In particular, the adsorption of a single random polyampholyte chain on a flat charged surface was addressed theoretically by Dobrynin and co-authors [43]. In this work, it was shown that adsorption can occur even when the polymer has a net charge with the same sign as that of the surface, in agreement with experiments [44]. Three adsorption regimes were identified with the increase of the surface charge density, σ . In the absence of salt and low σ , the polymer adopts an elongated conformation in the perpendicular direction to the surface, with size smaller than the Gouy-Chapman length λ (pole regime). The increase of σ leads to the formation of multiples loops with size about λ (fence regime). In the pancake regime, λ is smaller than the distance between two charged monomers and such a distance is responsible for the thickness of the adsorbed layer. With the addition of salt, the range of the surface electrostatic potential is defined by the Debye length, κ^{-1} , which goes on to determine not only the boundary for the pole regime, but also the thickness of the adsorbed layer in the fence regime when $\kappa^{-1} < \lambda$. For high enough salt concentration, the chain is bound to the surface in a weak adsorption regime in which the polymer does not undergo deformation.

Netz and Joanny have studied the interaction of random polyampholyte chains with planar, cylindrical and spherical charged surfaces [45]. They have gotten the same three regimes observed for plane geometry. The

^a e-mail: sidneyjc@ibilce.unesp.br


 Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2017, 19, 23397

Critical adsorption of periodic and random polyampholytes onto charged surfaces†

 Daniel L. Z. Caetano,^a Sidney J. de Carvalho,^a Ralf Metzler^b and
Andrey G. Cherstvy^b

How different are the properties of critical adsorption of polyampholytes and polyelectrolytes onto charged surfaces? How important are the details of polyampholyte charge distribution on the onset of critical adsorption transition? What are the scaling relations governing the dependence of critical surface charge density on salt concentration in the surrounding solution? Here, we employ Metropolis Monte Carlo simulations and uncover the scaling relations for critical adsorption for quenched periodic and random charge distributions along the polyampholyte chains. We also evaluate and discuss the dependence of the adsorbed layer width on solution salinity and details of the charge distribution. We contrast our findings to the known results for polyelectrolyte adsorption onto oppositely charged surfaces, in particular, their dependence on electrolyte concentration.

 Received 15th June 2017,
Accepted 8th August 2017

DOI: 10.1039/c7cp04040g

rsc.li/pccp

1. Introduction

Polyampholyte (PA) chains are hetero-polymers consisting of positive, negative, and neutral monomers.^{1–9} Various physical-chemical properties of PAs find a broad range of applications^{6,10} in *e.g.* paper production processes, water desalination, colloid stabilisation and flocculation, wetting and lubrication, and adhesion, as well as other modifications of surface properties. The PAs are also used as synthetic vectors for gene delivery applications^{6,11} and as model systems to study charge-stabilised polypeptides and intrinsically disordered proteins.^{12,13}

The phase behaviour, solubility, viscosity, conformational and hydrodynamic properties of PAs have been systematically studied (see ref. 1 and 6 for an overview). The charged state of the PA sites can depend on the pH value, resulting in “annealed” rather than “quenched” charge distributions. The effects of the net charge on the configurations and shape of PAs have been studied theoretically and experimentally.^{1,4,14–19} In particular, elongation, coil-to-globule transition, and necklace formation for PA chains have been examined.^{1,6} The variation of the pH value and charge asymmetry is known *e.g.* to affect the position of the globule-to-coil transition for PAs.⁶

The properties of PAs near charged interfaces are of biological relevance, *i.a.* for the behaviour of polypeptides near

charged constituents in biological cells (*e.g.* near negatively charged lipid membranes^{20–22}). The polypeptide chains are composed of different amino-acid residues with widely varying physical-chemical, hydrophilic, and surface-adsorption properties. Protein dynamics, protein folding in solutions,²³ and protein unfolding *via* attractive surfaces²⁴ possess some similarities with the behaviour of PAs near charged surfaces.

Similar to adsorption of polyelectrolytes (PEs),^{7,25–35} the adsorption of PAs onto charged surfaces as well as onto nanoparticles³⁶ (polystyrene latex, mica, silica, *etc.*) has been examined experimentally^{37–42} and theoretically (see ref. 4 and 43–45 and the discussion below). The experimental techniques used to measure the thickness of the adsorbed polymer layer include ellipsometric, spectroscopic, potentiometric, plasmon resonance, hydrodynamic, and electrophoretic mobility measurements. The adsorption of net-charged PAs onto similarly charged surfaces is possible (wrong side of the isoelectric point), as observed *e.g.* for the negatively charged gelatin chains.^{1,36,41,42,46} As possible applications, we mention also the interactions of charged polymers (such as DNA, RNA, *etc.*) with the pore walls and membranes in polymer translocation experiments⁴⁷ as well as the formation of DNA knots and denaturation bubbles^{48,49} induced by surface adsorption.

The adsorption transition of PAs in front of charged surfaces takes place as a consequence of chain polarisation in the electric field.^{4,43,44} PA adsorption onto planar and curved surfaces has been the subject of intense research,^{3,4,50–52} with random charge distributions along PAs being often considered.⁴ Important trends in PA-surface adsorption were uncovered,^{43,53–59} including the behaviour of weak titratable chains,⁶⁰ diblock^{61,62} and multi-block PAs,^{63,64} PA chains inside slit geometries, complexes of

^a Sao Paulo State University (UNESP), Institute of Biosciences, Humanities and Exact Sciences (Ibilce), Campus Sao Jose do Rio Preto, 15054-000, Brazil.
E-mail: daniel.caetano@sjrp.unesp.br, sidneyjc@ibilce.unesp.br

^b Institute for Physics & Astronomy, University of Potsdam, 14476 Potsdam-Golm, Germany. E-mail: rmetzler@uni-potsdam.de, a.cherstvy@gmail.com

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c7cp04040g


 Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2017, 19, 23971

Differential capacitance of an electric double layer with asymmetric solvent-mediated interactions: mean-field theory and Monte Carlo simulations

 Daniel L. Z. Caetano,^{id a} Guilherme V. Bossa,^{id *b} Vinicius M. de Oliveira,^{id a}
Matthew A. Brown,^{id c} Sidney J. de Carvalho^{id a} and Sylvio May^{id b}

The differential capacitance of an electrical double layer is directly affected by properties of the electrolyte solution such as temperature, salt concentration, ionic size, and solvent structure. In the present work, we employ a mean-field approach and Monte Carlo simulations to investigate how the inclusion of asymmetric solvent-mediated ion–ion and ion–surface interactions affects the differential capacitance. We focus on a charged flat electrode immersed in an electrolyte solution of monovalent ions at physiological concentration in a uniform dielectric background. Solvent-mediated anion–anion, anion–cation and cation–cation interactions are modeled on the basis of Yukawa potentials with three independent strengths that add to Coulomb and excluded volume pair-potentials, the latter accounted for through a lattice gas approach. We use the three interaction strengths to produce and analyze asymmetric profiles of the differential capacitance as function of the electrode's surface charge density. While solvent-mediated anion–anion and cation–cation interactions mainly affect the behavior at medium charge densities of the electrode, anion–cation repulsion increases the differential capacitance of a weakly charged electrode. We present a simple phenomenological model to rationalize this finding. Most importantly, because the added solvent-mediated interaction potential is comparatively soft, our mean-field model is able to qualitatively – and in some cases quantitatively – reproduce all Monte Carlo simulation results, even at high surface charge densities of the electrode.

 Received 11th July 2017,
Accepted 15th August 2017

DOI: 10.1039/c7cp04672c

rsc.li/pccp

Introduction

The interaction of small mobile ions with electrodes and other macroions in an aqueous solution leads to the formation of an electric double layer (EDL), a diffuse cloud of counter- and co-ions that screen the surface charge of the macroion. The important role played by EDL in biology,^{1–4} physico-chemical systems,^{5–7} and in technological applications^{8–11} continues to inspire the development of experimental methods and theoretical models. Clearly, the structure of the EDL is affected not only by bare electrostatic ion–ion and ion–macroion interactions, but also by structural features of the mobile ions, including their size, shape, polarizability, and the propensity to form hydration shells.^{12–16} Although the study of these ion specific effects dates back to the pioneering works of Franz Hofmeister in the late 19th century,¹⁷ the influence of non-electrostatic interactions on

EDL properties remains an area of active research. This concerns, for example, the questions how the electrostatic potential^{18–20} and charge density^{21,22} on the surface of an electrode (or any type of macroion) is affected by hydration shells formed around the mobile ions in the EDL and how ion and surface hydration influence each other, especially how they modify the exponentially decaying force between two flat surfaces.^{23–26}

The simultaneous presence of electrostatic and solvent-mediated interactions has been investigated in previous studies using theoretical models^{27–29} and computer simulations.^{30–34} One specific theoretical approach is the incorporation of solvent-mediated interactions into the mean-field Poisson–Boltzmann framework. Classical Poisson–Boltzmann theory accounts exclusively for Coulomb interactions between any pair of mobile ions in a uniform dielectric background. Hydration effects result from the ordering of solvent molecules near the mobile ions and macroion surfaces. This ordering, which is of non-electrostatic origin and is thus not captured by the classical Poisson–Boltzmann approach, can be described by an additional non-electrostatic ion–ion interaction potential. Monte Carlo simulations suggest that this potential is short-ranged and exhibits damped oscillations.^{23,35} An approximate but nevertheless appealing representation of solvent-mediated interactions is the

^a Department of Physics, Sao Paulo State University (UNESP),
Institute of Biosciences, Humanities and Exact Sciences (Ibilce),
Campus Sao Jose do Rio Preto, 15054-000, Brazil

^b Department of Physics, North Dakota State University, Fargo, ND 58108-6050,
USA. E-mail: guilherme.bossa@ndsu.edu

^c Laboratory for Surface Science and Technology, Department of Materials,
ETH Zürich, CH-8093 Zurich, Switzerland

Effects of pH and Salt Concentration on Stability of a Protein G Variant: Insights Using Coarse-Grained Models

V. M. de Oliveira*, V. G. Contessoto*, F. B. da Silva, D. L. Z. Caetano, S. J. de Carvalho, V. B. P. Leite

Abstract

The importance of charge-charge interactions in the thermal stability of proteins is widely known. pH and ionic strength play a crucial role in these electrostatic interactions, as well as in the arrangement of ionizable residues in each protein-folding stage. In the present study, two coarse-grained models were used to evaluate the effect of pH and salt concentration on the thermal stability of a protein G variant (1PGB-QDD), which was chosen on account of the quantity of experimental data exploring these effects on its stability. One of these coarse-grained models, the TKSA, calculates the electrostatic free energy of the protein in the native state via the Tanford-Kirkwood approach for each residue. The other one, CpHMD-SBM, uses a Coulomb screening potential in addition to the structure-based model C_{α} . Both models simulate the system in constant pH. The comparison between the experimental stability analysis and the computational results obtained by these simple models showed a good agreement. Through the TKSA method, the role of each charged residue in the protein's thermal stability was inferred. Using CpHMD-SBM, it was possible to evaluate salt and pH effects throughout the folding process. Finally, the computational pK_a values were calculated by both methods and presented a good level of agreement with the experiments. The present study provides new information and a comprehensive description of the electrostatic contribution to protein G stability.

August 31, 2017

INTRODUCTION

A knowledge of the factors that affect the thermal stability of proteins is of fundamental importance in understanding the basic principles that govern the behavior of these macromolecules as well as in the rational development of biotechnological applications.(1–3) It is widely known that a variation in pH and salt concentration can affect the thermal stability of proteins(4–7), indicating the importance of electrostatic interactions. Indeed, studies have shown the thermal stability of proteins can be enhanced by optimizing charge–charge interactions.(8–10) Establishing a relationship between the distribution of ionizable residues and the features of folding and thermal stability can therefore provide valuable information for protein engineering.

Several levels of approximation have been proposed for protein models and for evaluating the electrostatic contributions of unfolding free energy(11–14). In several of these studies, versions of structure-based models that include a fixed charge have been adopted to study the contribution of the electrostatic interaction in the unfolded state and the interaction between proteins and charged macromolecules(8, 15, 16). Recently, in order to study pH effects on the folding dynamics of the N-terminal domain of ribosomal protein L9 (NTL9)(17), the constant-pH molecular dynamic method (CpHMD)(17–19) was implemented and the results showed a good level of agreement with the experiments. Another alternative to evaluate the charge-charge contribution to protein stability is the Tanford-Kirkwood model (TK) (20), which enable the individual electrostatic interaction of each ionizable residue to be calculated (21). Makhatazde and colleagues have managed to optimize proteins by the mutation of specific residues, which are predicted by the TK approach with a solvent accessibility modification, the Tanford-Kirkwood Solvent Accessibility (TKSA) method. (22–25) In the present study, both methods, CpHMD and TKSA, are used to study the importance of pH and salt concentration in 1PGB-QDD stability.

1PGB-QDD is a variant of the B1 domain of protein G with mutations T2Q, N8D, and N37D (Fig.1A). Protein G is a multi-domain protein present in the cell wall of *G streptococcus* containing the immunoglobulin G binding domains denoted

TERMO DE REPRODUÇÃO XEROGRÁFICA

Autorizo a reprodução xerográfica do presente Trabalho de Conclusão, na íntegra ou em partes, para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, 26 de Setembro de 2017.

Daniel Lucas Zago Caetano