

**Aplicação da equação de Poisson-Boltzmann  
com condição de contorno para regulação  
carga-potencial a sistemas polieletrólíticos**

**Ricardo Antonio Almeida Pazianotto**

Orientador: **Prof. Dr. João Ruggiero Neto**

Dissertação de Mestrado  
Pós-graduação em Biofísica Molecular

---

**Aplicação da equação de Poisson-Boltzmann  
com condição de contorno para regulação  
carga-potencial a sistemas polieletrólíticos**

**Ricardo Antonio Almeida Pazianotto**

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Biofísica Molecular, área de concentração em Biofísica Molecular, ao Departamento de Física do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP.

Orientador: **Prof. Dr. João Ruggiero Neto**

Esta dissertação foi defendida em 21 de setembro de 2007, perante a seguinte Banca Examinadora

---

Prof. Dr. João Ruggiero Neto  
Orientador  
Departamento de Física  
UNESP – São José do Rio Preto

---

Prof. Dr. Sergio Paulo Campana Filho  
Departamento de Físico-Química Orgânica  
Instituto de Química de São Carlos – USP

---

Prof. Dr. Márcio José Tiera  
Departamento de Química e Ciências Ambientais  
UNESP – São José do Rio Preto

# Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas, funcionários, professores e amigos que contribuíram para a realização deste trabalho. Obrigado pelo apoio e auxílio.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro.

Um agradecimento especial: ao Prof. Dr. João Ruggiero Neto pela orientação, confiança e paciência; à minha família pelo apoio; à minha namorada pelo apoio, incentivo e compreensão.

*Ó mar salgado, quanto de teu sal  
são lágrimas de Portugal!  
Por te cruzarmos, quantas mães choraram,  
quantos filhos em vão rezaram!  
Quantas noivas ficaram por casar  
Para que fosses nosso, ó mar!*  
Fernando Pessoa

# Resumo

No presente trabalho, foram avaliados modelos teóricos para a descrição da auto-dissociação de poliácido fraco, e para a formação de complexos entre polieletrólitos de cargas opostas. Os modelos descritos utilizam simetria cilíndrica e o modelo celular para representar a solução polieletrólítica. A equação de Poisson-Boltzmann, com condições de contorno que levam em conta a regulação carga-potencial, é utilizada nos modelos teóricos para descrever as interações eletrostáticas. Para auto-dissociação de poliácidos fracos, foram obtidos valores teóricos de pH, calculados em função da concentração de polímeros e de sal, os quais estão em boa concordância com resultados experimentais da diluição do ácido poligalacturônico e alginato. Na formação de complexos, a energia livre eletrostática e energia livre de mistura de Flory-Huggins foram combinadas para obter diagramas de estabilidade teóricos, em diferentes condições, para analisar alguns parâmetros críticos. Estes diagramas apresentam boa concordância quando comparados com resultados experimentais da complexação entre: goma arábica e gelatina, alginato e quitosana, DNA e quitosana, poli-L-lisina e sulfato de condroitina.

**Palavras-chave:** auto-dissociação de poliácidos, complexos polieletrólíticos, coacervação complexa, equação de Poisson-Boltzmann, regulação carga-potencial.

# Abstract

In the present work, theoretical models for the weak polyacid self-dissociation and polyelectrolyte complexation were evaluated. The models described use cylindrical symmetry and the polyelectrolyte solution is represented by the cell model. The Poisson-Boltzmann equation with boundary conditions which take into account the charge-potential regulation were used to describe the electrostatic interactions. For weak polyacid self-dissociation, theoretical values of pH, calculated as a function of polymer and salt concentrations, were obtained, and are in good agreement with experimental data of dilution of polygalacturonic acid and alginate. In the complex formation the electrostatic and the Flory-Huggins mixture free energies were combined to obtain stability diagrams in different conditions in order to analyze some critical parameters. The theoretical diagrams have shown good agreement when compared with experimental data for the complexation of: arabic gum/gelatin, alginate/chitosan, DNA/chitosan, poly-L-lysine/chondroitin sulfate.

**Keywords:** polyacid self-dissociation, polyelectrolyte complexes, complex coacervation, Poisson-Boltzmann equation, regulation charge-potential.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>9</b>
1.1	Formação de complexos polieletrólíticos e coacervação complexa . . . . .	11
1.2	Formação de multicamadas polieletrólíticas . . . . .	15
1.3	Motivação e objetivos . . . . .	17
<b>2</b>	<b>Regulação carga-potencial</b>	<b>19</b>
2.1	Modelo celular . . . . .	19
2.2	A Teoria de Poisson Boltzmann . . . . .	20
2.2.1	Aproximação de Debye-Hückel . . . . .	22
2.2.2	Ionização de superfícies ácidas ou básicas . . . . .	23
2.2.3	O ponto de equilíbrio . . . . .	24
2.2.4	Energia livre eletrostática total . . . . .	25
2.3	Métodos Numéricos . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Modelo para auto-dissociação de poliácidos</b>	<b>32</b>
3.1	Na ausência de sal . . . . .	32
3.2	Na presença de sal . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Modelo para complexos polieletrólíticos</b>	<b>36</b>
4.1	Energia livre de complexos polieletrólíticos . . . . .	36
4.2	Coexistência de fase e fração de volume de equilíbrio . . . . .	39
4.3	Composição de equilíbrio . . . . .	40
4.4	Diagramas de estabilidade . . . . .	43
<b>5</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>45</b>
5.1	Auto-dissociação de poliácidos . . . . .	45
5.2	Complexos polieletrólíticos . . . . .	49
5.2.1	Energia, fração de volume de equilíbrio e fator de crescimento de multicamadas polieletrólíticas . . . . .	50
5.2.2	Diagramas de estabilidade . . . . .	60



6	Conclusões	65
A	Aproximação de Debye-Hückel para complexação	67
	Referências Bibliográficas	72

# Capítulo 1

## Introdução

Polieletrólitos são polímeros contendo grupos funcionais ionizáveis os quais, em solvente polar, podem dissociar-se deixando a cadeia macromolecular carregada e liberando pequenos íons de carga oposta (contra-íons) na solução (figura 1.1). A alta carga das cadeias produz um forte campo elétrico o qual atrai estes contra-íons. A combinação de propriedades macromoleculares e interações eletrostáticas de longa distância resulta em uma impressionante variedade de fenômenos, tornando estes sistemas interessantes tanto de um ponto de vista fundamental quanto tecnológico (OOSAWA, 1971; DESERNO et al., 2001).

A estrutura dos polieletrólitos é muito variada, podem ser lineares ou ramificados, ser rígidos ou flexíveis, conter um ou mais grupos funcionais (diversos) por unidade monomérica. A classificação desses compostos pode ser feita segundo sua origem: natural, sintético ou modificado; segundo sua carga: aniônicos ou catiônicos; segundo a força dos grupos ionizáveis: fracos ou fortes. Desde que todas as proteínas tanto quanto o DNA e polissacarídeos são virtualmente polieletrólitos, o entendimento desta classe tem uma

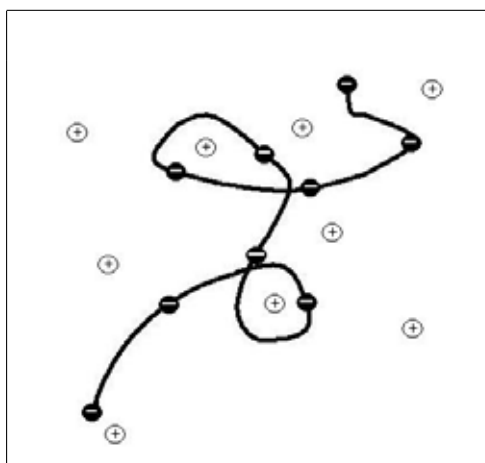


Figura 1.1: Representação física de um polieletrólito flexível (poliácido). Figura adaptada (DESERNO et al., 2001)

crecente importância em bioquímica e biologia molecular (MANDEL; PHILIPP et al., 1989; DESERNO et al., 2001).

Além dos contra-íons, devidos à dissociação dos grupos ionizáveis, a solução pode conter eletrólitos (sais inorgânicos dissociados). Íons estão presentes, por exemplo: em fluidos animais, com concentrações de cerca de  $0,2M$  (principalmente  $NaCl$  ou  $KCl$ , com menores quantidades de  $MgCl_2$  e  $CaCl_2$ ); no oceano, com concentrações de  $0,6M$  (composição similar a do item anterior); na água pura, que em  $pH 7$  é uma solução eletrolítica contendo  $10^{-7}M$  de íons  $H_3O^+$  e  $OH^-$ , os quais nem sempre podem ser ignorados. Os íons de sal presentes em soluções polieletrólíticas atuam na blindagem das cargas elétricas situadas nas cadeias macromoleculares, formando verdadeiras atmosferas iônicas ao redor delas, causando importantes influências sobre as propriedades do sistema (ISRAELACHVILI, 1991; MANDEL, 1992).

Uma das características particulares de polieletrólitos é a habilidade para formar complexos interpolímeros entre espécies de carga oposta (poliânions e policátions). Esses complexos polieletrólíticos têm larga aplicação na indústria, em biotecnologia e medicina. São usados para a formação de membranas com propriedades de separação especial, para a formação de multicamadas polieletrólíticas, para a microencapsulação de materiais biológicos, como sistemas carregadores de proteínas, ácidos nucleicos e enzimas, como materiais biocompatíveis (PHILIPP et al., 1989; DAUTZENBERG, 2001; PETRAK, 1992; DAUTZENBERG, 2000).

Em geral, misturas de polímeros são instáveis levando a uma separação de fase, como ilustrado na figura 1.2 para a mistura de proteína com polissacarídeo. Uma mistura diluída de polímeros que não interagem pode ser co-solúvel. Se os polímeros são incompatíveis, ou seja, existe uma rede de repulsão entre eles, ocorre uma separação de fase chamada de segregação, onde cada fase é rica em um dos componentes. Por outro lado se os polímeros apresentam atração, geralmente através de interações eletrostáticas (interação entre polieletrólitos de carga oposta carregados), ocorre uma separação de fase associativa (ou complexação), onde uma das fases é rica em solvente e a outra é rica em polímeros, formando o chamado coacervado. Além disso, complexos solúveis podem ser formados antecedendo a separação de fase associativa (DOUBLIER et al., 2000; WEINBRECK et al., 2003). A principal diferença entre as duas separações de fase é que a incompatibilidade termodinâmica é, predominantemente, dirigida entropicamente; enquanto a separação associativa é dirigida entrópica e entalpicamente (de KRUIF e TUINIER, 2001). Estes dois tipos de separação de fase são importantes em organismos vivos, desde que uma associação entre polímeros (proteínas/polissacarídeos) pode ajudar a manter a integridade celular ou induzir divisão celular (MENGER, 2002); e a incompatibilidade pode estar relacionada ao particionamento celular (WALTER e BROOKS, 1995; TURGEON et al., 2003).

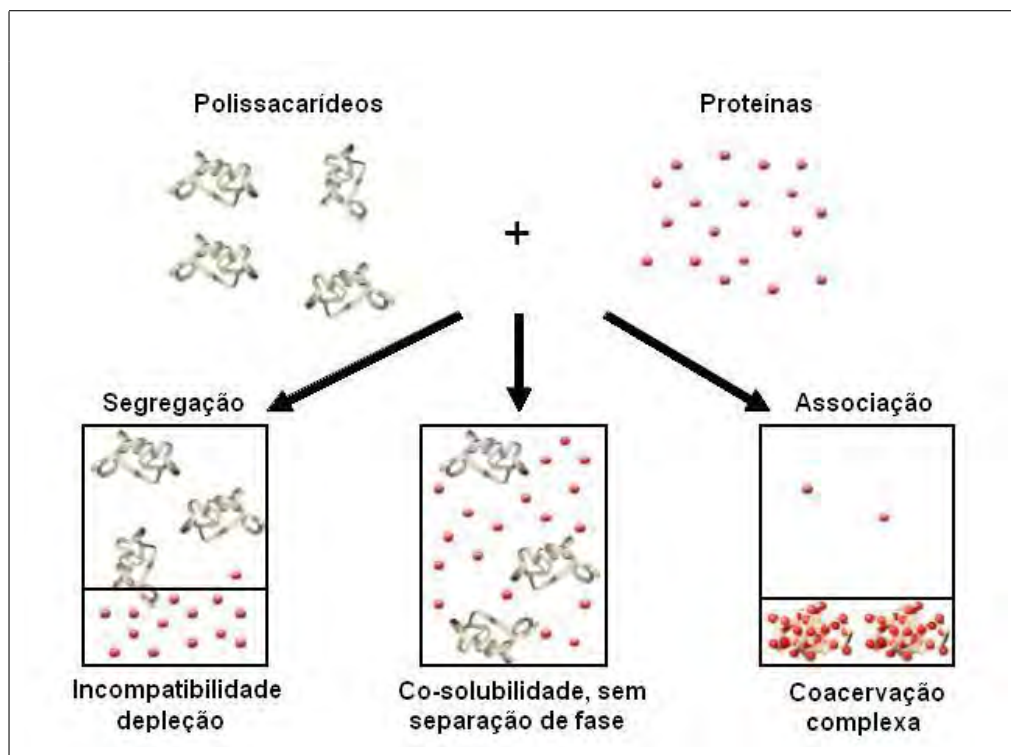


Figura 1.2: Principais tendências na interação entre polissacarídeos e proteínas, dois polieletrólitos. Complexos solúveis também podem ser formados. Figura adaptada (TOLSTOGUZOV, 1991)

Assim, quando polieletrólitos de carga oposta são misturados em solução podemos esperar a complexação entre espécies de carga oposta e uma separação de fase associativa. O termo separação de fase associativa engloba a precipitação, a qual é uma separação de fase do tipo líquido/sólido que ocorre quando a interação é entre polieletrólitos fortes; e a coacervação complexa, a qual é uma separação de fase do tipo líquido/líquido que ocorre quando a interação é entre polieletrólitos fracos.

## 1.1 Formação de complexos polieletrólíticos e coacervação complexa

Complexos polieletrólíticos podem ser formados quando polieletrólitos de carga oposta são misturados em solução. A complexação é dirigida principalmente pelas interações eletrostáticas intercadeias (diferentes) e pelo ganho entrópico devido ao aumento da liberdade de posicionamento dos íons ao redor da cadeia macromolecular, ou seja, a interação entre íons e cargas da cadeia diminui (figura 1.3). Isso ocorre pois as cadeias de carga oposta estão próximas no complexo, interagindo e compensando as cargas umas das outras (DAUTZENBERG, 2001). Além disso, há um aumento do grau de ionização quando polieletrólitos fracos complexam, o que acarreta uma diminuição da energia livre

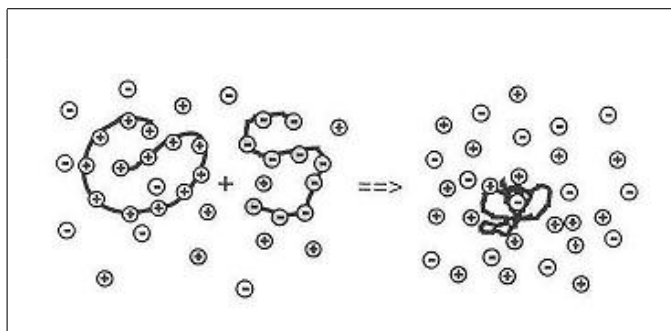


Figura 1.3: Esquema da formação de complexo polieletrólítico. A complexação é dirigida, principalmente, pelo ganho na entropia devido à liberação de contra-íons de baixo peso molecular e interações eletrostáticas intercadeias. Figura adaptada (DAUTZENBERG, 2001).

(BIESHEUVEL e COHEN STUART, 2004a). As principais forças que se opõem a complexação são a perda da entropia conformacional e de mistura das cadeias polieletrólíticas (MATHIEU et al., 2006).

Vários são os fatores que influenciam a complexação, por exemplo: concentração dos polieletrólitos envolvidos, razão das concentrações na composição de mistura,  $pH$ , além de todos os detalhes da composição e estrutura das cadeias envolvidas.

A formação de complexos polieletrólíticos leva a estruturas completamente diferentes, dependendo das características dos componentes e condições externas da reação. Como casos extremos, para as estruturas resultantes, dois modelos são discutidos na literatura (PHILIPP et al., 1989; DAUTZENBERG, 2001; BIESHEUVEL e COHEN STUART, 2004b; MATHIEU et al., 2006):

**o modelo estrutural lado a lado**, onde a formação complexa acontece no nível molecular via adaptação conformacional, as cadeias são pareadas e, geralmente, formam uma dupla hélice complexa (figura 1.4(a)).

**o modelo estrutural ovos mexidos**, onde muitas cadeias de cada tipo são integradas no complexo ocorrendo uma compensação estatística entre poliânions e policátions (figura 1.4(b)).

Dessa complexação, chamada agregação primária, podem resultar complexos solúveis os quais são estruturados de acordo com o modelo lado a lado com a solução permanecendo estável (KABANOV, 1994). Quando a neutralização da carga é suficiente, além da instabilidade termodinâmica, interações hidrofóbicas podem induzir um colapso dos complexos primários (interações intramoleculares) e também uma grande agregação entre eles, chamada agregação secundária (interações intermoleculares). Com o crescimento desses complexos secundários, surge uma nova fase dispersa (separação de fase associativa) (MATHIEU et al., 2006).

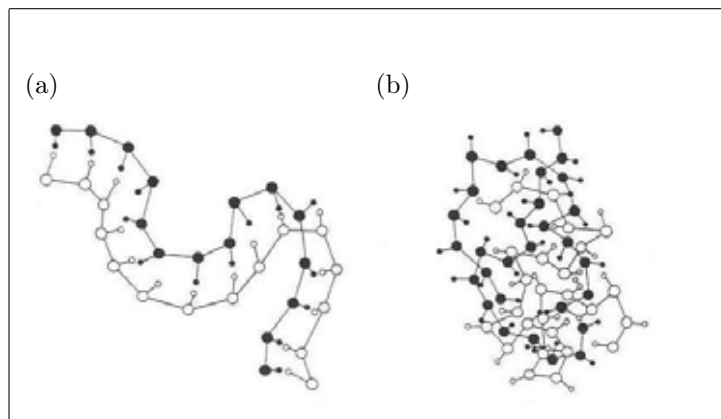


Figura 1.4: Modelos estruturais limites para formação de complexo polieletrólítico: (a) modelo lado a lado, (b) modelo ovos mexidos. Figura adaptada (PHILIPP et al., 1989)

No caso de coacervação complexa, a fase dispersa é um líquido mole e reversível porque a ligação entre cargas opostas é de força moderada, como resultado da baixa densidade de carga. Comparada com a solução inicial, esta fase é rica em polímeros, mas ainda contém aproximadamente 80% de água. A fase contínua é sempre chamada fase de equilíbrio ou líquido de equilíbrio. Essa separação de fase macroscópica pode ser detectada por medidas de turbidez e viscosidade, por exemplo. Uma representação esquemática do mecanismo de coacervação complexa é mostrada na figura 1.5.

Bungenberg de Jong e Kruyt (BUNGENBERG de JONG, 1949a) deram o nome de coacervação complexa para distinguir de outros tipos de coacervação. Eles investigaram sistematicamente o sistema gelatina (uma proteína que em baixo  $pH$  é positivamente carregada) e goma arábica (um poliácido), e determinaram as condições (razão de mistura,  $pH$ , concentração de sal) em que ocorre coacervação complexa (BUNGENBERG de JONG, 1949b). Monitorando a turbidez da solução de polieletrólitos, construíram um dia-

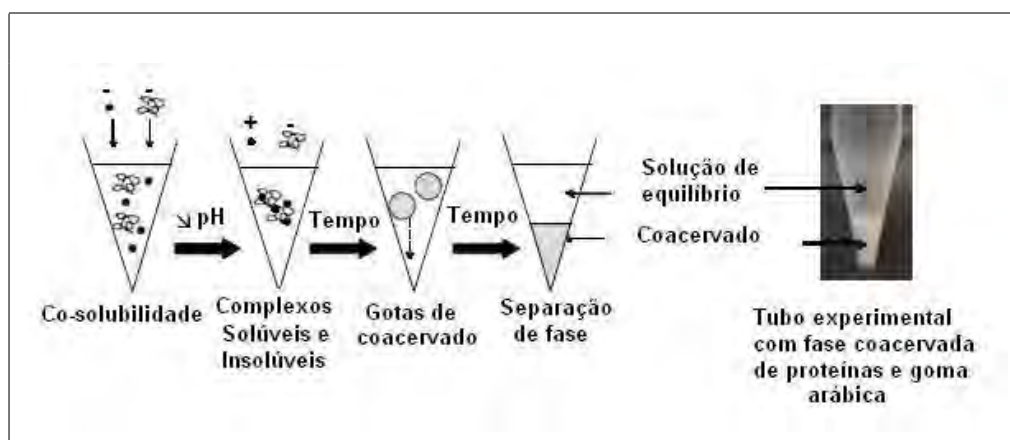


Figura 1.5: Representação esquemática da separação de fase por coacervação complexa. Figura adaptada (WEINBRECK, 2004)

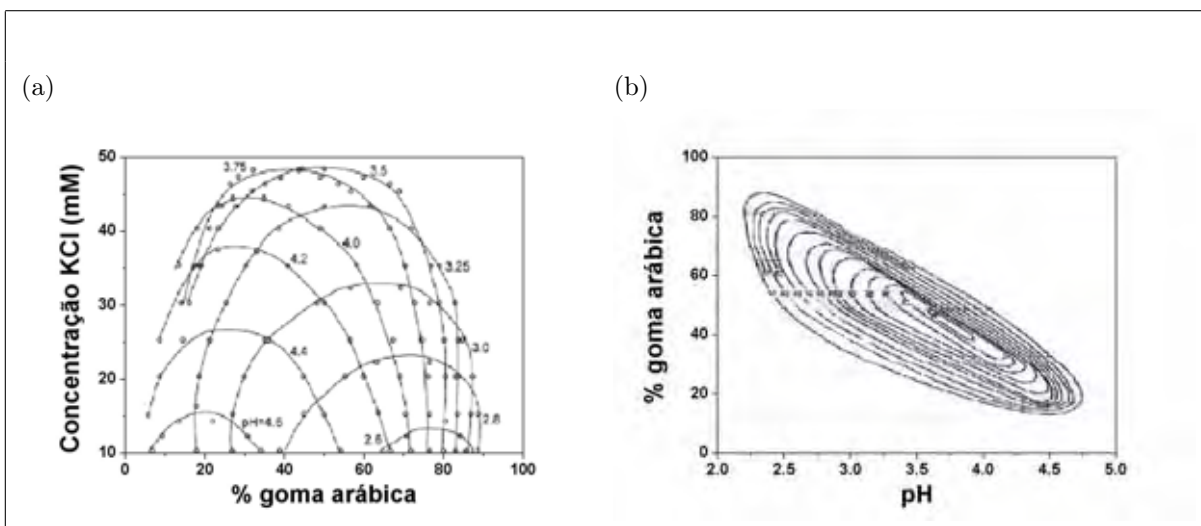


Figura 1.6: (a) Diagrama de estabilidade da coacervação complexa de goma arábica com gelatina em função da porcentagem de massa do políácido (goma arábica),  $pH$  e concentração de sal ( $KCl$ ). Abaixo da região limitada por cada curva, um complexo polieletrólítico (coacervado) é formado; fora dessa região a solução é estável. A concentração total de polímeros é 0.05% da massa total da solução, e as curvas indicam turbidez de 2%. Da direita para esquerda, temos os valores de  $pH$  correspondentes à cada curva: 2, 6; 2, 8; 3; 3, 25; 3, 5; 3, 75; 4; 4, 2; 4, 4; 4, 6. (b) Curvas de turbidez constante no diagrama proporção de mistura- $pH$  para coacervação complexa de gelatina e goma arábica. Do exterior para o interior, temos os valores da turbidez (em porcentagem) correspondentes à cada curva: 10; 15; 20; 25; 30; 40; 50; 55; 60; 65; 68; 70; 72; 74. Figuras adaptadas (BUNGENBERG de JONG, 1949b).

grama de estabilidade desse sistema, mostrado na figura 1.6(a). Nesta figura, a curva onde a turbidez “desaparece” limita a região onde ocorre a complexação. O resultado experimental apresenta algumas características: em  $pH$  intermediário, a região de complexação é mais estendida (a complexação é encontrada em uma maior extensão de concentrações de sal e composições), mas torna-se menor com um aumento ou uma diminuição do  $pH$ ; a região de complexação muda para maiores conteúdos de políácido quando o  $pH$  decresce e vice-versa; a concentração de sal limita as curvas de estabilidade, havendo uma concentração crítica onde a complexação não é mais possível; as curvas de estabilidade não são perfeitamente simétricas. A figura 1.6(b) apresenta valores da proporção de mistura e  $pH$  onde o valor da turbidez é constante, indicando que a complexação é mais vigorosa em composições e  $pH$  intermediários, ou seja, em torno da porcentagem de goma arábica igual a 50% e de  $pH = 3,75$ , a complexação será maior. O trabalho para o sistema gelatina/goma arábica foi seguido pelo desenvolvimento do primeiro trabalho teórico sobre coacervação complexa (OVERBEEK e VOORN, 1957).

Dados experimentais para o sistema goma arábica/gelatina e outros (BURGESS, 1990; TIMMA e TAMMISHETTI, 2003; MATHIEU et al., 2006) estão em concordância com os resultados de BUNGENBERG de JONG (1949b). Em particular, temos a observação da formação de complexos do sistema alginato/quitosana, através de medidas de viscosidade,

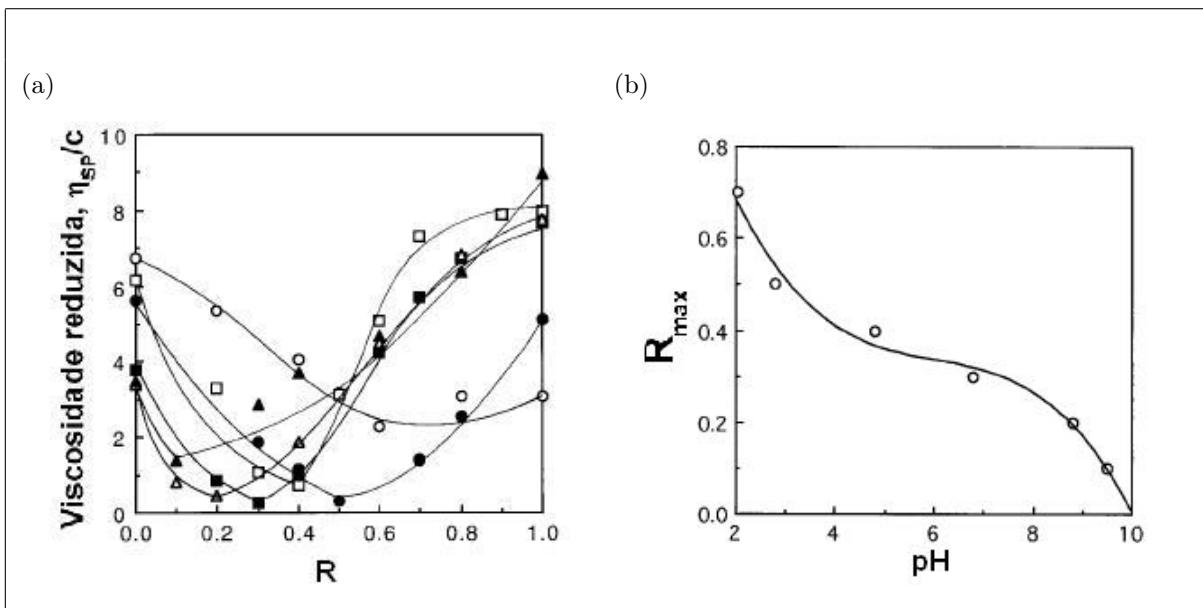


Figura 1.7: (a) Variação da viscosidade reduzida de complexos polieletrólíticos de alginato/quitosana, em função da razão de mistura ( $R$ , razão entre moles de poliânion e soma de moles de poliânion e policátion), para vários valores de  $pH$ :  $\circ$   $pH = 2,05$ ;  $\bullet$   $pH = 2,8$ ;  $\square$   $pH = 4,8$ ;  $\blacksquare$   $pH = 6,8$ ;  $\triangle$   $pH = 8,8$ ;  $\blacktriangle$   $pH = 9,5$ . (b) Mudança da razão de mistura máxima ( $R_{max}$ ) de complexos polieletrólíticos de quitosana/alginato em função do  $pH$ . Figuras adaptadas (LEE et al., 1997).

realizadas por LEE et al. (1997). Suas medidas estão apresentadas na figura 1.7(a) em função do  $pH$  e razão de mistura ( $R$ , razão entre moles de poliânion e soma de moles de poliânion e policátion). Valores menores da viscosidade reduzida implicam em uma maior complexação. Para cada valor de  $pH$ , o valor da razão de mistura correspondendo ao mínimo da viscosidade pode ser encontrado. Essa razão de mistura, chamada razão de mistura máxima  $R_{max}$ , é apresentado na figura 1.7(b), e corresponde aos valores mínimos da figura 1.7(a).

## 1.2 Formação de multicamadas polieletrólíticas

A deposição alternada de policátions e poliânions sobre superfícies carregadas é um modo versátil e fácil para cobrir superfícies com filmes de espessura e arquitetura controladas (DECHER, 1997). Estes filmes são chamados multicamadas polieletrólíticas (figura 1.8), e podem ser construídos a partir de uma ampla variedade de compostos. Dependendo da natureza dos polieletrólitos, as multicamadas podem apresentar estrutura ordenada e, se constituídas por polipeptídeos, estrutura secundária análoga às encontradas em proteínas (BOULMEDAIS et al., 2003). Um grande avanço foi obtido com a extensão desta tecnologia, de deposição camada por camada (layer-by-layer), para a construção de microcápsulas e nanocápsulas de multicamadas polieletrólíticas pela adsorção de poliele-



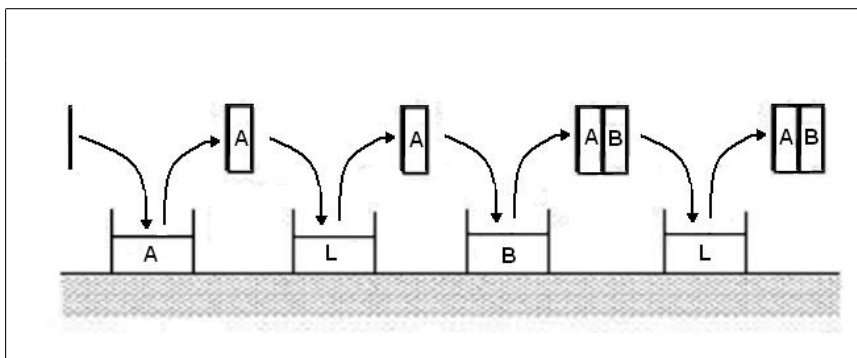


Figura 1.8: Ilustração do processo de deposição de camadas polieletrólíticas (layer-by-layer). Uma superfície carregada é primeiro mergulhada em uma solução contendo polieletrólitos com sinal da carga elétrica oposto ao da superfície (marca A). Depois que as cadeias polieletrólíticas são adsorvidas pela superfície, ela é removida e mergulhada em água (marca L), removendo cadeias não absorvidas. Então, a superfície é mergulhada em outra solução contendo polieletrólitos com sinal da carga elétrica oposto ao daqueles da solução anterior (marca B), sendo lavada novamente (L). Esse processo pode ser repetido diversas vezes. Figura adaptada (SHAFIR e ANDELMAN, 2006).

trólitos de carga oposta sobre partículas orgânicas ou inorgânicas de tamanho coloidal. O potencial de aplicação desses compostos é enorme, por exemplo: aplicação em biotecnologia, medicina, indústria e outros campos como biosensores, microreatores, sistemas para transporte e liberação controlada de drogas, cápsulas para enzimas (PETROV et al., 2003).

Multicamadas são freqüentemente compostas de polieletrólitos fortes porque eles permanecem carregados sobre uma ampla extensão de valores do  $pH$ . A manipulação da força iônica pode ser usada para controlar a morfologia e espessura das multicamadas, mas essa manipulação é restrita a baixas concentrações de sal, pois um aumento da força iônica pode ocasionar problemas de solubilidade e decomposição da multicamada (KOVACEVIC et al., 2002; BURKE e BARRETT, 2003). O uso de polieletrólitos fracos pode produzir sistemas com propriedades mais interessantes, pois são sensíveis não apenas à força iônica mas também a mudanças no  $pH$ . Além disso, para filmes formados por polieletrólitos fracos é freqüentemente observado o crescimento exponencial da espessura e quantidade de polímeros adsorvidos com o número de ciclos do processo de deposição; enquanto o crescimento de polieletrólitos fortes é linear. O crescimento exponencial tem sido explicado devido a uma difusão de polímeros no filme; enquanto o crescimento linear é explicado devido apenas à adsorção na superfície do filme através de um mecanismo de troca de carga (SCHLENOFF e DUBAS, 2001; LAVALLE et al., 2002; PICART et al., 2002).

### 1.3 Motivação e objetivos

Devido a grande importância de sistemas polieletrólíticos, investigações da influência de parâmetros relacionados às propriedades desses sistemas são necessárias.

Neste trabalho a análise de sistemas polieletrólíticos é realizada através da utilização de simples modelos teóricos. Desde que o modelo contenha as principais e mais marcantes características do sistema real, além de relações coerentes entre elas, a influência dos parâmetros considerados sobre as propriedades do sistema pode ser entendida, pelo menos qualitativamente, assim como a origem de certos fenômenos relacionados.

Os sistemas polieletrólíticos deste trabalho podem ser divididos em dois tipos:

**sistema homogêneo**, que contém apenas uma espécie de polieletrólitos. Para este tipo, analisamos a auto-dissociação dos grupos ionizáveis de poliácidos fracos em solução contendo, ou não, excesso sem sal.

**sistema heterogêneo**, que contém duas espécies diferentes de polieletrólitos (poliácidos e polibases). Para este tipo, analisamos a complexação entre poliácidos e polibases em solução contendo excesso de sal e fenômenos relacionados.

Nesses problemas, os aspectos eletrostáticos e o caráter ionizável dos grupos funcionais das cadeias macromoleculares são de extrema importância e devem ser considerados.

Nem sempre é possível assumir, como condições para o problema eletrostático de superfícies carregadas em solução (por exemplo, para polieletrólitos em solução), que a carga ou potencial na superfície mantenham-se constantes. Para certas superfícies, onde a carga é devido, por exemplo, a grupos ácidos fortes, a suposição de carga constante pode ser de fato correta quando  $pH \gg pK_A$ . Contudo, ainda não há critério para determinar a extensão da validade desta suposição, nem critério para determinar *a priori* se a adoção de carga constante ou potencial constante é mais apropriada (CHAN et al., 1975). Também tem sido apontado que tais condições não são relevantes para sistemas biológicos (NINHAM e PARSEGHIAN, 1971; BRENNER e MCQUARRIE, 1973). Por exemplo: a carga de proteínas é sensível a mudanças no  $pH$ , podendo inverter o sinal da carga dependendo das condições; durante a interação entre macromoléculas, a carga de cada uma delas pode variar, auxiliando a ligação.

A carga e o potencial das superfícies podem ser obtidos auto-consistentemente através do equilíbrio entre: a distribuição de íons ao redor da superfície carregada, calculada pela equação de Poisson-Boltzmann; e as reações de associação/dissociação, calculadas por uma isoterma de adsorção. Esse equilíbrio é chamado regulação carga-potencial.

A suposição de simetria cilíndrica e utilização do modelo celular também são consideradas.

Com o objetivo de mostrar o alcance dos resultados teóricos obtidos, a influência da maioria dos parâmetros teóricos utilizados é analisada, além disso, comparações com resultados experimentais próprios ou da literatura existente são feitas.

A base teórica para este trabalho é desenvolvida no capítulo 2. Depois, a aplicação para cada tipo de sistema é apresentada nos capítulos 3 e 4 com a apresentação dos resultados no capítulo 5. O trabalho termina com as conclusões no capítulo 6.

# Capítulo 2

## Regulação carga-potencial

Nas seções seguintes é apresentado o modelo celular para polieletrólitos e desenvolvido o modelo para regulação carga-potencial, além de encontrarmos a energia livre associada ao sistema.

### 2.1 Modelo celular

O modelo celular (FUOSS et al., 1951; MANDEL, 1992; VAN KEULEN e SMIT, 1995) pressupõe que polieletrólitos em solução assumam simetria cilíndrica devido à repulsão eletrostática entre seus grupos ionizados, sendo o centro de sua atmosfera iônica formada por íons móveis da solução.

A célula é composta por dois cilindros concêntricos com uma solução iônica entre eles. O cilindro interno representa a cadeia polieletrólítica e tem raio  $R_p$ , enquanto o externo representa o contorno do volume específico para cada polímero e tem raio  $R_c$ . A altura dos cilindros  $A$  representa a distância entre as projeções dos grupos ionizáveis sobre o eixo do polímero (figura 2.1).

A carga elétrica de cada grupo está distribuída homogeneamente na superfície do cilindro interior.

O parâmetro  $A$  pode ser obtido a partir da estrutura do polímero determinada por métodos cristalográficos, ou de dados experimentais de titulações potenciométricas ou condutimétricas; o raio da célula  $R_c$  é determinado a partir da concentração de monômeros, pois para uma solução contendo  $n_p$  grupos por unidade de volume, teremos

$$n_p(\pi R_c^2 A) = 1 \quad (2.1)$$

logo o raio da célula é

$$R_c = \left( \frac{1}{n_p \pi A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

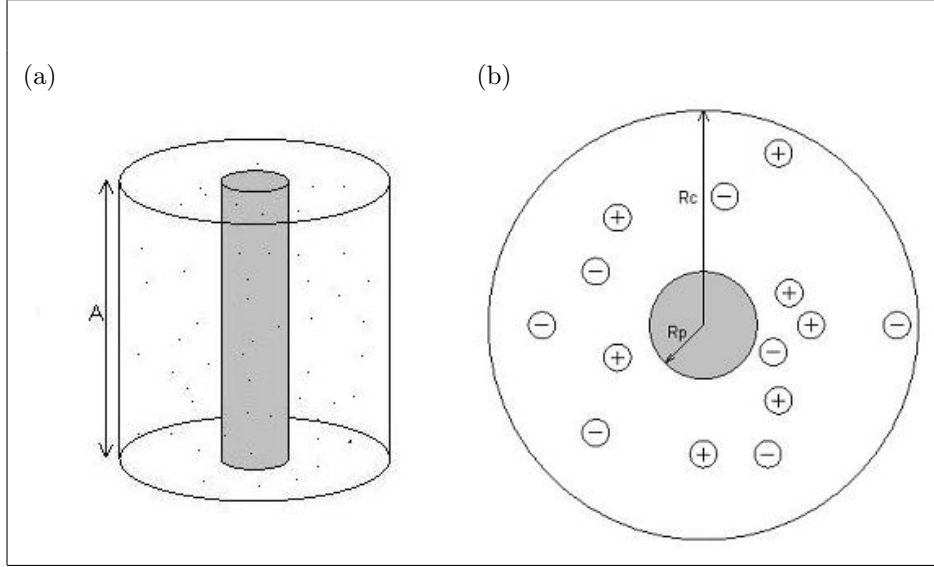


Figura 2.1: Modelo celular. O cilindro interior representa a cadeia polieletrólítica (cinza) e o exterior limita a solução onde estão os íons.  $R_p$  é o raio da cadeia,  $A$  é a distância entre grupos ionizáveis, e  $R_c$  é o raio da célula.

Podemos definir também a fração de volume de polímero na célula

$$\phi = \frac{R_p^2}{R_c^2} \quad (2.3)$$

Quando tratamos de um sistema homogêneo, composto por apenas um único tipo de polieletrólito, cada célula é considerada eletroneutra, não interagindo com células vizinhas. Mas em sistemas compostos por espécies de carga oposta interagindo, uma outra condição de eletroneutralidade torna-se necessária.

Supondo cadeias infinitamente longas, pode-se desprezar contribuições das extremidades, assim o potencial eletrostático médio na célula satisfaz a simetria cilíndrica. Isto implica que o potencial eletrostático e a distribuição de íons na célula não dependem da direção  $z$ , paralela a cadeia, nem do ângulo azimutal  $\varphi$ . A única dependência será com relação à distância radial  $r$  ao eixo do cilindro.

Além disso, a solução aquosa entre os cilindros concêntricos é modelada como um meio contínuo caracterizado por uma constante dielétrica  $\epsilon$  (a  $25^\circ\text{C}$ , que será a temperatura utilizada nos cálculos deste trabalho,  $\epsilon = 78$ ); os íons são considerados objetos pontuais.

## 2.2 A Teoria de Poisson Boltzmann

Uma das equações fundamentais da eletrostática, que relaciona o potencial eletrostático  $\Psi$  à densidade de carga  $\rho$ , é a equação de Poisson (GRIFFITHS, 1999)

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon \epsilon_0} \quad (2.4)$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo ( $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{C}^2/\text{Nm}^2$ ),  $\epsilon$  é constante dielétrica do meio,  $\vec{r}$  é o vetor posição e  $\nabla^2$  é o operador laplaciano ( $\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{d}{dr} \right)$  em coordenadas cilíndricas).

Ao tratar de um sistema composto por uma solução iônica, a densidade de carga em cada posição  $\rho(\vec{r})$  estará relacionada a densidade de cada espécie iônica presente no sistema por

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i z_i e n_i(\vec{r}) \quad (2.5)$$

onde  $e$  é a carga elementar,  $z_i$  é a valência de cada espécie iônica e  $n_i(\vec{r})$  é a densidade numérica de cada espécie na posição  $\vec{r}$ .

Os íons da solução são móveis e estão em equilíbrio termodinâmico, assim, a quantidade  $n_i(\vec{r})$  pode ser rigorosamente escrita como (HILL, 1960)

$$n_i(\vec{r}) = n_{0,i} \exp\left(-\frac{w_i(\vec{r})}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann ( $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$ ),  $T$  é a temperatura absoluta,  $n_{0,i}$  é a densidade numérica de referência e  $w_i(\vec{r})$  é a variação da energia potencial quando se traz um íon do tipo  $i$  do ponto de referência até a posição  $\vec{r}$ , deixando todos os outros íons reajustarem suas posições durante o processo. A quantidade  $w_i(\vec{r})$  pode ser considerada como um simples potencial de força média (que descreve o potencial efetivo entre as partículas existentes na solução). Assumindo que o potencial de força média possa ser aproximado pela energia potencial eletrostática média

$$w_i(\vec{r}) = z_i e \Psi(\vec{r}) \quad (2.7)$$

a densidade de íons do tipo  $i$  na posição  $\vec{r}$  se tornará

$$n_i(\vec{r}) = n_{0,i} \exp\left(-\frac{z_i e \Psi(\vec{r})}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

Com esta aproximação estamos desprezando a redistribuição de íons, ou seja, efeitos de correlação.

Substituindo as equações (2.5 e 2.8) na equação (2.4), obtém-se a equação de Poisson-Boltzmann

$$\nabla^2 \Psi^D(\vec{r}) = -\frac{e}{\epsilon \epsilon_0} \sum_i z_i n_{0,i} \exp\left(-\frac{z_i e \Psi^D(\vec{r})}{k_B T}\right) \quad (2.9)$$

onde  $\Psi$  é o potencial eletrostático médio e o índice sobrescrito  $D$  representa um cálculo realizado sobre a atmosfera iônica (camada difusa). Esta é uma equação diferencial parcial de segunda ordem não linear que possui um número reduzido de soluções analíticas.

A equação de Poisson-Boltzmann necessita de duas condições de contorno para ser resolvida. Geralmente uma delas é a relação entre a densidade superficial de carga e o

campo elétrico via Lei de Gauss

$$\sigma_0^D = -\epsilon\epsilon_0 (\nabla\Psi^D(\vec{r}) \cdot \vec{n})_{\vec{r}_0} \quad (2.10)$$

onde  $\vec{r}_0$  é o vetor posição na superfície carregada e  $\vec{n}$  é o vetor normal à superfície. A outra condição é devido à eletroneutralidade do sistema, que pode equivaler a anulação do campo elétrico em alguma fronteira do sistema.

A solução da equação de Poisson-Boltzmann é a equação de estado do sistema dirigida pela distribuição de íons na atmosfera iônica devido ao movimento térmico e interações de Coulomb entre íons. Ela fornece uma relação entre o potencial eletrostático na superfície carregada  $\Psi_0^D$  e a densidade superficial de carga desta superfície  $\sigma_0^D$ .

### 2.2.1 Aproximação de Debye-Hückel

Quando a magnitude da energia potencial eletrostática ( $ez_i\Psi(\vec{r})$ ) é desprezível se comparada à energia térmica ( $k_B T$ ), ou seja,

$$|ez_i\Psi(\vec{r})|/k_B T \ll 1 \quad (2.11)$$

podemos expandir as exponenciais da equação (2.9) em série de Taylor em torno do potencial nulo. Desprezando termos de ordem maior que um temos a aproximação

$$\exp(-z_i\psi(\vec{r})) \approx 1 - z_i\psi(\vec{r}) \quad (2.12)$$

onde  $\psi$  é o potencial reduzido, definido como  $\psi(\vec{r}) = e\Psi(\vec{r})/k_B T$ .

Então, utilizando a aproximação (2.12) para a equação (2.9) e levando em conta a condição de eletroneutralidade, obtemos a equação de Helmholtz modificada

$$\nabla^2\psi(\vec{r}) = \kappa^2\psi(\vec{r}) \quad (2.13)$$

onde

$$\kappa^2 = 4\pi l_B \sum n_{0,i} z_i^2 \quad (2.14)$$

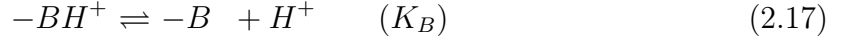
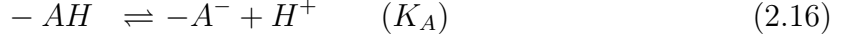
com

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T} \quad (2.15)$$

O parâmetro  $\kappa^{-1}$  introduzido acima tem unidade de comprimento e é chamado comprimento de Debye. Está relacionado a blindagem efetiva produzida pela atmosfera iônica. O parâmetro  $l_B$  também tem unidade de comprimento e é chamado comprimento de Bjerrum. Ele fornece a distância onde a energia de duas cargas unitárias iguala-se a energia térmica.

## 2.2.2 Ionização de superfícies ácidas ou básicas

Deduzimos a equação de estado da ionização de superfícies contendo grupos ácidos ou básicos considerando as reações de dissociação envolvendo o íon hidrogênio



onde  $A$ ,  $B$ ,  $H$  representam grupo ácido, grupo básico e íon hidrogênio respectivamente.

O potencial químico da espécie  $i$  pode sempre ser escrito como

$$\mu_i = \mu_i^o + k_B T \ln(C_i) + k_B T \ln(\gamma_i) \quad (2.18)$$

onde o último termo representa a parte dependente da concentração ( $C_i$ ) da energia livre de interação da espécie com o meio, a energia de dispersão e parte da flutuação local da energia eletrostática. Termos independentes da temperatura são agrupados na constante do potencial químico padrão  $\mu_i^o$ . Esta equação pode ser tomada como a definição do coeficiente de atividade  $\gamma_i$  (CHAN e MITCHELL, 1983; REINER e RADKE, 1993).

Considerando as espécies das reações (2.16 e 2.17) e a equação (2.18) temos os potenciais

$$\begin{aligned} \mu_{AH} &= \mu_{AH}^o + k_B T \ln[AH] + k_B T \ln(\gamma_{AH}) \\ \mu_B &= \mu_B^o + k_B T \ln[B] + k_B T \ln(\gamma_B) \\ \mu_{H^+} &= \mu_{H^+}^o + k_B T \ln([H^+]_S) + e\Psi_0 + k_B T \ln(\gamma_{H^+}) \\ \mu_{A^-} &= \mu_{A^-}^o + k_B T \ln[A^-] - e\Psi_0 + k_B T \ln(\gamma_{A^-}) \\ \mu_{BH^+} &= \mu_{BH^+}^o + k_B T \ln[BH^+] + e\Psi_0 + k_B T \ln(\gamma_{BH^+}) \end{aligned} \quad (2.19)$$

O equilíbrio químico para cada reação necessita que

$$\mu_{A^-} + \mu_{H^+} = \mu_{AH} \quad (2.20)$$

$$\mu_B + \mu_{H^+} = \mu_{BH^+} \quad (2.21)$$

Estas equações podem ser arranjadas para obtermos

$$\frac{[A^-][H^+]_S}{[AH]} = \frac{\gamma_{AH}}{\gamma_{A^-}\gamma_{H^+}} K_A^o = K_A \quad (2.22)$$

$$\frac{[B][H^+]_S}{[BH^+]} = \frac{\gamma_{BH^+}}{\gamma_B\gamma_{H^+}} K_B^o = K_B \quad (2.23)$$

onde as constantes de equilíbrio para as reações  $K_A^o$  e  $K_B^o$  são

$$K_A^o = \exp \left[ - \left( \frac{\mu_{A^-}^o + \mu_{H^+}^o - \mu_{AH}^o}{k_B T} \right) \right] \quad (2.24)$$

$$K_B^o = \exp \left[ - \left( \frac{\mu_B^o + \mu_{H^+}^o - \mu_{BH^+}^o}{k_B T} \right) \right] \quad (2.25)$$



e  $K_A$  e  $K_B$  são constantes de dissociação efetiva.

Em geral a razão dos coeficientes de atividade não são independentes mas, desde que eles sejam da ordem da unidade, poderemos usar as constantes de dissociação efetiva para descrever o equilíbrio da reação.

A concentração do íon hidrogênio na superfície está relacionada a concentração de referência por meio da relação de Boltzmann

$$[H^+]_S = [H^+]_0 \exp(-e\Psi_0^S/k_B T) \quad (2.26)$$

onde  $\Psi_0^S$  é o potencial eletrostático médio na superfície relativo a posição de referência. Combinando as relações (2.22, 2.23 e 2.26) encontramos o grau de ionização, escrito de uma forma geral (BIESHEUVEL, 2004)

$$\alpha_{0,i}^S = \frac{1}{1 + 10^{z_i^S(pH-pK_i)} \exp(z_i^S e \Psi_{0,i}^S/k_B T)} \quad (2.27)$$

onde o índice  $i$  diferencia entre grupos ácidos  $A$  e básicos  $B$  e  $z_i^S$  é a valência de cada grupo de superfície. Ainda nesta equação, definimos

$$pH = -\log([H^+]_0) \quad (2.28)$$

$$pK_i = -\log(K_i) \quad (2.29)$$

O grau de ionização  $\alpha$  é um valor situado no intervalo entre 0 e 1. Tem o valor 0 quando a superfície está descarregada e valor 1 quando está completamente carregada.

Então, a densidade superficial de carga para  $N^S$  sítios de superfície por unidade de área é dada por

$$\sigma_{0,i}^S = \frac{N^S z_i^S e}{1 + 10^{z_i^S(pH-pK_i)} \exp(z_i^S e \Psi_{0,i}^S/k_B T)} \quad (2.30)$$

A equação (2.30) é uma equação de estado do sistema dirigida pelo equilíbrio de dissociação dos grupos de superfície que estabelece uma relação entre o potencial  $\Psi_0^S$  e a densidade de carga  $\sigma_0^S$ .

Embora uma família de valores  $\sigma_0^S - \Psi_0^S$  sejam admitidos para a equação (2.30), o real estado de equilíbrio será determinado pela dissociação dos grupos de superfície e pelas propriedades da atmosfera iônica.

### 2.2.3 O ponto de equilíbrio

As propriedades do estado de equilíbrio na interface superfície/solução devem satisfazer ambas as equações de estado da ionização da superfície (equação (2.30)) e da distribuição de íons na atmosfera iônica (equação (2.9)). Ou seja, temos a necessidade que

$$\Psi_0^D(\sigma_0) = \Psi_0^S(\sigma_0) \quad (2.31)$$

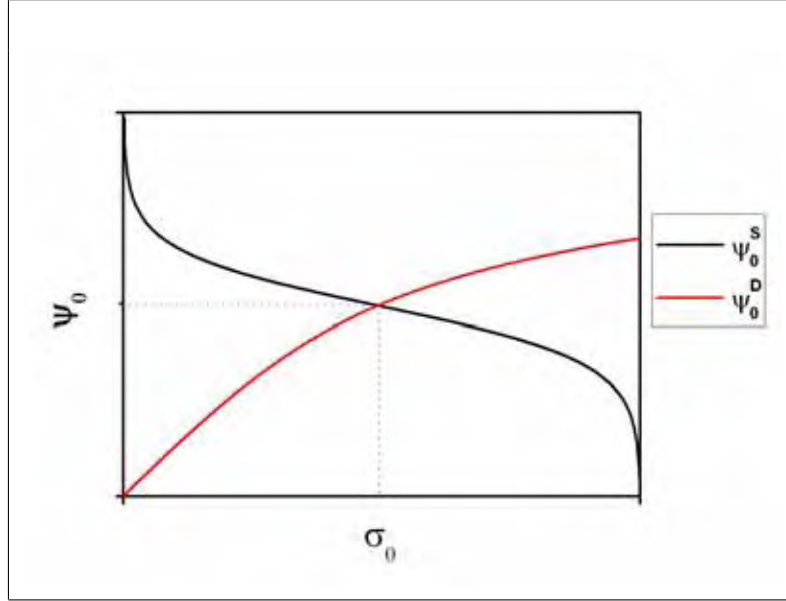


Figura 2.2: Representação gráfica do ponto de equilíbrio. Este ponto deve satisfazer tanto a equação de estado da superfície, que descreve a associação/dissociação de prótons ( $\psi_0^S$ ), quanto a equação de estado da atmosfera iônica, que descreve a distribuição de íons ( $\psi_0^D$ ).

Essa igualdade é a essência do modelo de relação carga-potencial.

É importante examinar se o modelo combinando estas duas equações possui realmente solução e se é única. O Teorema 1 de Reiner e Radke (REINER e RADKE, 1990) estabelece que se a densidade superficial de carga  $\sigma_0^S$  é uma função monotonicamente decrescente do potencial eletrostático na superfície  $\Psi_0^S$ , então existe uma única solução para a equação de Poisson-Boltzmann. Investigando a derivada da função  $\sigma_0^S$  com respeito a  $\Psi_0^S$  temos

$$\frac{d\sigma_0^S}{d\Psi_0^S} = - \left\{ \frac{z^S e N^S}{[1 + 10^{z^S(pH-pK)} \exp(z^S \psi_0^S)]^2} \right\} \left[ \frac{e z^S 10^{z^S(pH-pK)} \exp(z^S \psi_0^S)}{k_B T} \right] \quad (2.32)$$

a qual é negativa. Assim a existência de uma única solução está assegurada.

A figura 2.2 ilustra o ponto de equilíbrio para o modelo de regulação carga-potencial.

## 2.2.4 Energia livre eletrostática total

A energia livre de formação de uma superfície carregada, de geometria arbitrária, em uma solução eletrolítica pode ser expressa como a soma de três termos: energia devido ao campo elétrico das cargas da superfície e da atmosfera iônica; entropia da distribuição de íons na atmosfera iônica; contribuição química devido a associação/dissociação de prótons e/ou íons na superfície. Para os cálculos, a atmosfera iônica deve obedecer a equação de Poisson-Boltzmann.

Nas deduções abaixo, usaremos o teorema de Green na forma

$$-\int_S w_0 (\nabla_n v)_s dS = \int_V (w \nabla^2 v + \nabla w \cdot \nabla v) dV \quad (2.33)$$

onde  $w$  e  $v$  são campos escalares que desaparecem no infinito e têm valores  $w_0$  e  $v_0$  na superfície, e a relação

$$\sigma_0^D = -\epsilon\epsilon_0 (\nabla_n \Psi^D)_s \equiv -\epsilon\epsilon_0 \left( \frac{d\Psi^D}{dn} \right)_s \quad (2.34)$$

onde  $n$  é normal a superfície, dirigido à solução.

### Energia eletrostática

A energia eletrostática  $U_{el}$  pode ser escrita como a energia do campo elétrico (GRIF-FITHS, 1999)

$$U_{el} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{2} \int_V (\nabla \Psi^D)^2 dV \quad (2.35)$$

ou alternativamente, com uso das relações (2.33 e 2.34), como a energia das cargas da superfície e da atmosfera iônica no potencial local

$$\begin{aligned} U_{el} &= \frac{\epsilon\epsilon_0}{2} \int_V (\nabla \Psi^D)^2 dV \\ &= -\frac{\epsilon\epsilon_0}{2} \int_S \Psi_0^D \left( \frac{\partial \Psi^D}{\partial n} \right)_s dS - \frac{\epsilon\epsilon_0}{2} \int_V \Psi^D \nabla^2 \Psi^D dV \\ &= \frac{1}{2} \int_S \sigma_0^D \Psi_0^D dS + \frac{1}{2} \int_V \rho \Psi^D dV \end{aligned} \quad (2.36)$$

Nas equações acima, as cargas estão fixadas, logo sua entropia não está incluída, mas a entropia dos dipolos do meio é considerada através da constante dielétrica  $\epsilon$  (MANCIU e RUCKENSTEIN, 2003).

### Entropia

Considerando-se uma mistura ideal dos componentes, a diferença na entropia  $\Delta S$ , entre a distribuição de íons na atmosfera iônica e os mesmos íons e moléculas de solventes na solução de referência (onde o potencial eletrostático é nulo), é dada por (GUGGENHEIM, 1957; OVERBEEK, 1990; STIGTER, 1995)

$$\Delta S = -k_B \int_V \left( \sum_i n_i \ln \frac{x_i}{x_{0,i}} + n_w \ln \frac{x_w}{x_{0,w}} \right) dV \quad (2.37)$$

Com as aproximações para soluções diluídas

$$n_w \ln \frac{x_w}{x_{0,w}} = n_w \ln \frac{1 - \sum_i x_i}{1 - \sum_i x_{0,i}}$$

$$\begin{aligned}
&\approx n_w \left( -\sum_i x_i + \sum_i x_{0,i} \right) \\
&\approx \sum_i (-n_i + n_{0,i})
\end{aligned} \tag{2.38}$$

e com a combinação com a equação (2.8), a equação (2.37) torna-se

$$\begin{aligned}
\Delta S &= -k_B \int_V \left[ \sum_i \left( n_i \ln \frac{n_i}{n_{0,i}} - n_i + n_{0,i} \right) \right] dV \\
&= -k_B \int_V \left[ \sum_i n_{0,i} (z_i \psi^D \exp(-z_i \psi^D) + \exp(-z_i \psi^D) - 1) \right] dV
\end{aligned} \tag{2.39}$$

Utilizando a equação (2.9) e a relação abaixo

$$\begin{aligned}
\int_0^{\psi^D} \epsilon \epsilon_0 \nabla^2 \psi'^D d\psi' &= \int_0^{\psi^D} \rho d\psi' = \int_0^{\psi^D} \sum_i n_{0,i} e \exp(-z_i \psi'^D) d(-z_i \psi'^D) \\
&= \sum_i e \{ \exp(-z_i \psi^D) - 1 \}
\end{aligned} \tag{2.40}$$

a equação (2.39) pode ser colocada na forma

$$-T\Delta S = \epsilon \epsilon_0 \left( \int_V \Psi^D \nabla^2 \Psi^D dV - \int_V \int_0^{\Psi^D} \nabla^2 \Psi'^D d\Psi' dV \right) \tag{2.41}$$

### Energia livre eletrostática

Encontramos a energia livre de Helmholtz  $F^E$ , a contribuição eletrostática para o sistema, combinando  $U_{el}$  e  $-T\Delta S$ . Se uma redistribuição de íons não afeta o volume da solução,  $F^E$  é igual a energia livre de Gibbs  $G^E$ . Caso contrário, um (pequeno) termo  $P\Delta V$  deve ser levado em consideração e a energia de Gibbs deve ser utilizada no lugar da energia de Helmholtz. Desprezamos este efeito pois consideramos apenas sistemas incompressíveis. Então das equações (2.35 e 2.41) temos

$$\begin{aligned}
F^E &= U_{el} - T\Delta S = \epsilon \epsilon_0 \int_V \left[ \frac{(\nabla \Psi^D)^2}{2} + \Psi^D \nabla^2 \Psi^D - \int_0^{\Psi^D} \nabla^2 \Psi'^D d\Psi' \right] dV \\
&= \epsilon \epsilon_0 \int_V \left[ \int_0^{\Psi^D} \nabla \Psi'^D d(\nabla \Psi') + \int_0^{\Psi^D} \Psi'^D d(\nabla^2 \Psi') \right] dV
\end{aligned} \tag{2.42}$$

As integrações de 0 a  $\Psi^D$  devem ser entendidas como: quando  $\Psi'^D = 0$ , todas as superfícies estão descarregadas e o potencial é nulo em qualquer local da solução; enquanto, quando  $\Psi'^D = \Psi^D$  todas superfícies tem seu valor final de potencial  $\Psi_0^D$ . A equação de Poisson-Boltzmann permanece válida em todos os estágios. Introduzindo a variável  $\zeta$ , que varia

de 0 a 1 quando o potencial eletrostático na superfície varia de 0 a  $\Psi_0^D$ , obtemos

$$\begin{aligned}
F^E &= \epsilon\epsilon_0 \int_V \left\{ \int_{\zeta=0}^1 \nabla\Psi^D \left[ \frac{\partial(\nabla\Psi^D)}{\partial\zeta} \right] d(\zeta) + \int_{\zeta=0}^1 \Psi^D \left[ \frac{\partial(\nabla^2\Psi^D)}{\partial\zeta} \right] d(\zeta) \right\} dV \\
&= \epsilon\epsilon_0 \int_V \left\{ \int_0^1 \left[ \nabla\Psi^D \left( \nabla \frac{\partial\Psi^D}{\partial\zeta} \right) + \Psi^D \left( \nabla^2 \frac{\partial\Psi^D}{\partial\zeta} \right) \right] d\zeta \right\} dV \\
&= \epsilon\epsilon_0 \int_S \int_0^1 \Psi_0^D(\zeta) \left( -\frac{\partial}{\partial n} \frac{\partial\Psi^D}{\partial\zeta} \right)_s d\zeta dS \\
&= -\epsilon\epsilon_0 \int_S \int_0^1 \Psi_0^D(\zeta) d \left( \frac{\partial\Psi^D(\zeta)}{\partial n} \right) dS = \int_S \int_0^{\sigma_0} \Psi_0^D(\sigma) d\sigma dS \tag{2.43}
\end{aligned}$$

onde a densidade superficial de carga  $\sigma$  varia de 0 até seu valor final  $\sigma_0$ .

### Energia livre química

Quando a superfície carregada é composta de um ou mais íons do tipo  $j$ , sujeitos a reações de associação e/ou dissociação, há também uma contribuição química  $F^S$  para a energia dada por (CHAN e MITCHELL, 1983; OVERBEEK, 1990; MCCORMACK et al., 1995)

$$F^C = \int_S \int_0^{\Gamma_{0,j}} \left( \sum_j \Delta\mu_j d\Gamma_j \right) dS \tag{2.44}$$

onde  $\Gamma_j$  é a quantidade de íons  $j$  associados por unidade de área,  $\Gamma_{0,j}$  é a grandeza anterior no equilíbrio e  $\Delta\mu_j$  é a diferença entre o potencial químico  $\mu_j^S$  do íons da espécie  $j$  na superfície carregada, e o potencial químico  $\mu_j^B$  desses mesmos íons na solução de referência. Como no equilíbrio os potenciais eletroquímicos devem ser iguais entre a superfície e a solução

$$\mu_j^S + z_j e \Psi_0^S = \mu_j^B \tag{2.45}$$

e a densidade superficial de carga elétrica tem a forma

$$\sigma = \sum z_j e \Gamma_j \tag{2.46}$$

a equação (2.44) para a contribuição química pode ser escrita como

$$F^C = - \int_S \int_0^{\sigma_0} \Psi_0^S(\sigma) d\sigma dS \tag{2.47}$$

### Energia livre total

Somando as equações (2.43 e 2.47) obtemos a energia livre eletrostática total

$$F_{el} = F^E + F^C = \int_S \int_0^{\sigma_0} \Psi_0^D d\sigma dS - \int_S \int_0^{\sigma_0} \Psi_0^S d\sigma dS \tag{2.48}$$

A contribuição eletrostática para a energia total (primeira integral na equação (2.48)) devido a formação da atmosfera iônica é positiva, e daí representa um componente desfavorável, que se opõem a formação da superfície carregada. Diferentemente, a contribuição

química (segunda integral) devido a ionização dos grupos de superfície é negativa, favorecendo a formação da superfície carregada. De fato, se a superfície carregada forma-se espontaneamente, a redução da energia livre do sistema devido a reações químicas deve sobrepor a contribuição desfavorável necessária a formação da atmosfera iônica. Em outras palavras, são as reações químicas dos grupos de superfície que fornecem o principal mecanismo dirigindo a formação da superfície carregada (CHAN, 1986).

Usando integração por partes, a equação pode ser colocada numa forma mais conveniente

$$F_{el} = F^D + F^S = - \int_S \int_0^{\Psi_0} \sigma_0^D d\Psi dS + \int_S \int_{\Psi_{pzc}}^{\Psi_0} \sigma_0^S d\Psi dS \quad (2.49)$$

onde os termos integrados cancelaram-se devido a condição de equilíbrio.

$$\Psi_0^D(\sigma_0) = \Psi_0^S(\sigma_0) \quad (2.50)$$

Agora a energia está escrita em termos da contribuição de superfície  $F^S$  e da contribuição da atmosfera iônica  $F^D$  (BIESHEUVEL, 2004). Na equação (2.49),  $\Psi_{pzc}$  é o valor do potencial no qual a densidade de carga  $\sigma_0^S$  superficial é nula, e depende do modelo utilizado para descrever a associação/dissociação de íons. Para materiais ácidos ou básicos, temos que  $\Psi_{pzc} = \infty$  (veja a equação 2.30).

Combinando as equações (2.36, 2.39) colocamos a equação (2.49) na forma

$$F_{el} = -\frac{\epsilon\epsilon_0}{2} \int_V (\nabla\Psi^D)^2 dV - k_B T \int_V \sum_i n_{i,0} [\exp(-z_i\psi^D)] dV + \int_S \int_{\Psi_{pzc}}^{\Psi_0} \sigma_0^S d\Psi dS \quad (2.51)$$

a qual é mais precisa quando as integrais são calculadas numericamente (MCCORMACK et al., 1995).

Neste trabalho, consideramos a densidade de carga superficial invariável na superfície. Além disso, os grupos de superfície são ácidos ou básicos. Então, resolvida a última integral na equação (2.51) para esses grupos utilizando a equação (2.30), a energia escalada com  $k_B T$  será dada por (CHAN e MITCHELL, 1983; BIESHEUVEL, 2004)

$$F_{el} \equiv \frac{F_{el}}{k_B T} = \ln(1 - \alpha_0) - 2\pi A \int_{R_c}^{R_p} \left\{ \sum_i n_{i,0} [\exp(-z_i\psi^D)] + \frac{\epsilon\epsilon_0 k_B T}{2e^2} \left[ \frac{d\psi^D}{dr} \right]^2 \right\} r dr \quad (2.52)$$

onde o modelo de célula cilíndrica com um único tipo de grupo ionizável também foi considerado.

## 2.3 Métodos Numéricos

Em geral, modelos de regulação carga-potencial são resolvidos numericamente. Em parte, porque a equação de Poisson-Boltzmann tem solução analítica para pouquíssimos

sistemas. Além disso, para encontrarmos o equilíbrio do sistema é necessário resolver conjuntamente esta equação com outra devido a reações químicas da superfície.

Os métodos para resolver equações diferenciais já são bem desenvolvidos e razoavelmente seguros. Quando foi necessário resolver numericamente a equação de Poisson-Boltzmann numericamente, um problema de valor de contorno, utilizamos o método de Runge-Kutta de ordem (4,5) com o chamado procedimento de “chute” (STIGTER, 1975).

Independente de como obtemos a solução da equação de Poisson-Boltzmann, o acoplamento com a outra equação de estado é feito da maneira descrita abaixo:

Definimos a função vetorial

$$G(\alpha) = \begin{pmatrix} g_1(\alpha) \\ g_2(\alpha) \\ \vdots \\ g_n(\alpha) \end{pmatrix} \quad (2.53)$$

onde cada função  $g_i$  tem a forma (veja a equação (2.27))

$$g_i(\alpha) = \alpha_i - \frac{1}{1 + 10^{z_i^S(pH(\alpha) - pK_i)} \exp(z_i^S \psi_{0,i}(\alpha))} \quad (2.54)$$

e a variável independente é o vetor

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_n \end{pmatrix} \quad (2.55)$$

com cada  $\alpha_i$  representando o grau de ionização de cada tipo de grupo (células) presentes no sistema físico. O  $pH$  e o potencial eletrostático reduzido  $\psi$  são funções de todos os graus de ionização.

Queremos encontrar o vetor  $\alpha$  que seja solução para

$$G(\alpha) = 0 \quad (2.56)$$

Para este fim, utilizamos o método iterativo de Newton-Raphson para sistemas de equações não lineares, uma aproximação local e linear para  $G(\alpha)$  (RUGGIERO e LOPES, 1997). Assim, dado o vetor  $\alpha^j$  como aproximação para a equação (2.56), uma nova aproximação  $\alpha^{j+1}$  será obtida resolvendo-se o sistema linear

$$J_G(\alpha^j)(\alpha^{j+1} - \alpha^j) = -G(\alpha^j) \quad (2.57)$$

onde  $J_G(\alpha)$  é a matriz Jacobiana

$$J_G(\alpha) = \begin{pmatrix} \frac{\partial g_1(\alpha)}{\partial \alpha_1} & \frac{\partial g_1(\alpha)}{\partial \alpha_2} & \dots & \frac{\partial g_1(\alpha)}{\partial \alpha_n} \\ \frac{\partial g_2(\alpha)}{\partial \alpha_1} & \frac{\partial g_2(\alpha)}{\partial \alpha_2} & \dots & \frac{\partial g_2(\alpha)}{\partial \alpha_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial g_n(\alpha)}{\partial \alpha_1} & \frac{\partial g_n(\alpha)}{\partial \alpha_2} & \dots & \frac{\partial g_n(\alpha)}{\partial \alpha_n} \end{pmatrix} \quad (2.58)$$

Para um único tipo de grupo (célula) basta, simplesmente, iterarmos a equação

$$\alpha^{j+1} = \alpha^j - \frac{g(\alpha^j)}{g'(\alpha^j)} \quad (2.59)$$

onde  $g$

$$g(\alpha) = \alpha - \frac{1}{1 + 10^{z^S(pH(\alpha) - pK)} \exp(z^S \psi_0(\alpha))} \quad (2.60)$$

e  $g'$  é sua derivada. Neste caso,  $\alpha$  é escalar.

Dois critérios de parada são utilizados para o método iterativo considerando a norma de vetores  $\|\cdot\|$  e a precisão  $eps$ : verificar para uma certa aproximação  $\alpha^j$  se é satisfeita a condição  $\|G(\alpha^j)\| < eps$ ; verificar se para as aproximações  $\alpha^j$  e  $\alpha^{j+1}$  é satisfeita a condição  $\|\alpha^j - \alpha^{j+1}\| < eps$ .

Para encontrar raízes de equações transcendentais também utilizamos o método de Newton-Raphson.

Todos os cálculos foram realizados utilizando os programas Maple 8 ou Mathcad 8 com precisão sempre igual ou superior a  $10^{-6}$ .



# Capítulo 3

## Modelo para auto-dissociação de poliácidos

O grau de ionização de poliácidos varia em função da sua própria concentração, além disso, a presença de sal afeta sua auto-dissociação. O  $pH$  da solução também sofre variações devido a mudanças nas concentrações de prótons.

Aproximando a cadeia do poliácido por células cilíndricas, podemos utilizar o modelo de regulação carga-potencial para encontrar auto-consistentemente os valores do grau de ionização e do  $pH$  da solução.

Consideramos apenas um grupo monovalente ionizável por célula, a qual tem seu raio relacionado à concentração de grupos ionizáveis no poliácido  $n_e$

$$R_c = \left( \frac{1}{\pi A n_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

Os únicos parâmetro necessários, além da concentração do poliácido, são: a constante de dissociação do poliácido ( $pK_A$ ); a distância entre grupos ionizáveis  $A$ ; o raio do poliácido  $R_p$ .

### 3.1 Na ausência de sal

Na ausência de sal, a célula contém apenas contra-íons devido a própria dissociação do poliácido. Desta forma, estamos desprezando as concentrações de  $H^+$  e  $OH^-$  vindos da dissociação da água. Essa negligência causa a perda da validade das equações utilizadas no limite de diluição infinita.

Temos o seguinte conjunto de equações para o modelo:

- a equação que descreve o equilíbrio de associação/dissociação de prótons na super-

fície do poliácido (equação 2.27, página 24)

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + 10^{-(pH-pK_A)} \exp(-\psi_0)} \quad (3.2)$$

pois  $z_A^S = -1$ ;

- a equação de Poisson-Boltzmann em coordenadas cilíndricas descrevendo a distribuição de contra-íons na célula (equação 2.9, página 21) que se reduz a

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[ r \frac{d\psi(r)}{dr} \right] = -\kappa^2 \exp[-\psi(r)] \quad (3.3)$$

onde

$$\kappa^2 = \frac{e^2 n_0}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} = 4\pi l_B n_0 \quad (3.4)$$

e  $n_0$  é a concentração de contra-íons na borda da célula  $R_c$ ;

- a aplicação da lei de Gauss na superfície do poliácido

$$\left( \frac{d\psi}{dr} \right)_{r=R_p} = \frac{\alpha_0 e^2}{2\pi \epsilon \epsilon_0 k_B T A R_p} = \frac{2\xi}{R_p} \quad (3.5)$$

onde

$$\xi = \alpha_0 \frac{e^2}{4\pi \epsilon \epsilon_0 k_B T A} = \alpha_0 \frac{l_B}{A} \quad (3.6)$$

- a eletroneutralidade do sistema, equivalente a anulação do campo elétrico na borda da célula

$$\left( \frac{d\psi}{dr} \right)_{r=R_c} = 0 \quad (3.7)$$

- o valor do  $pH$ , calculado auto-consistentemente em função da concentração de contra-íons (prótons) na borda da célula

$$pH = -\log(C_0) = -\log \left( \frac{\kappa^2}{4\pi l_B N_A 10^3} \right) \quad (3.8)$$

onde  $N_A$  é o número de Avogadro e  $C_0$  é a concentração na borda da célula em molar.

O sistema de equações (3.2, 3.3, 3.5, 3.7, 3.8) pode ser resolvido para  $\alpha_0$  como exposto na seção 2.3, página 29.

A integração numérica da equação (3.3) pode ser evitada pois ela possui solução analítica dada por (FUOSS et al., 1951; MANDEL, 1992)

$$\psi(r) = \ln \left\{ \frac{(r\kappa)^2}{2B^2} \sinh[B \ln(r\kappa D)] \right\} \quad (3.9)$$

onde  $B$  e  $D$  são constantes de integração determinadas pelas condições das equações (3.5 e 3.7). Essas condições levam as seguintes equações transcendentais

$$\xi = \frac{1 - B^2}{1 + B \coth \left[ B \ln \left( \frac{R_c}{R_p} \right) \right]} \quad (3.10)$$

$$1 + B \coth[B \ln(R_c \kappa D)] = 0 \quad (3.11)$$

que podem ser resolvidas pelo método de Newton-Raphson.

Combinando as equações (3.9, 3.11) e o fato que o potencial eletrostático é nulo na borda da célula ( $\psi(R_c) = 0$ ), encontramos a relação

$$R_c \kappa^2 = 2(1 - B^2) \quad (3.12)$$

O sistema a ser resolvido, agora, é o conjunto das equações (3.2, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.12)

## 3.2 Na presença de sal

Agora consideramos que além dos contra-íons da dissociação do poliácido há também sal monovalente em excesso na célula.

Para simplificar os cálculos, utilizamos a aproximação de Debye-Hückel para a equação de Poisson-Boltzmann (equação 2.13, página 22)

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[ r \frac{d\psi(r)}{dr} \right] = \kappa^2 \psi(r) \quad (3.13)$$

onde

$$\kappa^2 = \frac{2e^2 n_0}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} \quad (3.14)$$

e  $n_0$  é a concentração na posição onde as concentrações de contra-íons e co-íons são iguais. A solução da equação (3.13) tem a forma geral

$$\psi(r) = B_1 I_0(\kappa r) + B_2 K_0(\kappa r) \quad (3.15)$$

onde  $I_0$  e  $K_0$  representam as funções modificadas de Bessel de ordem zero de primeira e segunda espécie respectivamente. As constantes  $B_1$  e  $B_2$  são encontradas pelas condições (3.5, 3.7), levando a solução

$$\psi = \frac{2\xi}{\kappa R_p} \left[ \frac{K_1(\kappa R_c) I_0(\kappa r) + K_0(\kappa r) I_0(\kappa R_c)}{K_1(\kappa R_c) I_1(\kappa R_p) - K_1(\kappa R_p) I_0(\kappa R_c)} \right] \quad (3.16)$$

onde agora aparecem  $I_1$  e  $K_1$ , as funções de Bessel modificadas de primeira ordem de primeira e segunda espécie respectivamente. A expressão para  $\kappa$  torna-se, aproximadamente (VAN KEULEN e SMIT, 1995)

$$\kappa^2 = 8\pi l_B n_0 \approx 4\pi l_B (2n_{sal} + n_{dis}) \quad (3.17)$$

onde  $n_{sal}$  é a concentração de sal média na célula e  $n_{dis}$  é a concentração média de prótons na célula vindos da dissociação do poliácido. A concentração  $n_{dis}$  pode ser obtida pela relação

$$n_{dis} = \alpha_0 \frac{1}{\pi A (R_c^2 - R_p^2)} \quad (3.18)$$

O  $pH$  é, calculado auto-consistentemente em função da concentração de prótons na borda da célula  $R_c$

$$pH = -\log(C_{dis}) = -\log \left\{ \left( \frac{n_{dis}}{n_{dis} + n_{sal}} \right) \left[ \frac{(n_{sal} + 0,5n_{dis}) \exp(-\psi_{R_c})}{N_A 10^3} \right] \right\} \quad (3.19)$$

onde  $C_{dis}$  é a concentração de prótons na borda da célula em molar. Nesta equação, o primeiro termo dentro da função logarítmica é a fração de prótons dos contra-íons e o segundo possui uma exponencial pois a concentração de referência não é mais na borda da célula.

Agora, podemos resolver o conjunto de equações (3.2, 3.16 e 3.19) como exposto na seção 2.3, página 29.

# Capítulo 4

## Modelo para complexos polieletrólíticos

O modelo desenvolvido neste capítulo considera a formação de uma fase macroscópica de complexos polieletrólíticos entre espécies de cargas opostas (poliácidos e polibases) em solução contendo excesso de sal. Os complexos são neutros e sua composição é considerada idêntica a da solução.

Aspectos estruturais dos polímeros não são considerados em detalhes. As cadeias são aproximadas por células cilíndricas, com raios das células e raios dos polímeros iguais para diferentes espécies. Há apenas um grupo ionizável por célula e todos os íons da solução são monovalentes. A carga elétrica de cada espécie não é fixada, e sofre a influência da sua constante de dissociação ( $pK$ ) e do  $pH$  local mas estes, por outro lado, serão considerados fixos nos cálculos. Esse caráter ionizável é implementado através do modelo de regulação carga-potencial.

Nas células em solução, ou seja, não complexadas, o campo eletrostático é nulo a grandes distâncias da cadeia polimérica, mas no complexo, as células estão muito próximas umas das outras e são de tipos diferentes. A condição de eletroneutralidade do sistema será um somatório das cargas elétricas sobre todas as células. Esta condição e a utilização do modelo celular são mais apropriados quando a interação entre poliácidos e polibases é de natureza estatística (modelo de ovos mexidos), com cargas elétricas opostas não formando fortes e irreversíveis pares iônicos (BIESHEUVEL e COHEN STUART, 2004b).

A avaliação da energia livre fornece as condições necessárias para a complexação.

### 4.1 Energia livre de complexos polieletrólíticos

Para calcular a energia livre devemos, antes de tudo, calcular o potencial e o campo eletrostático em cada célula, além do grau de ionização de cada grupo. Utilizamos o índices  $A$  e  $B$  para diferenciar entre células contendo grupos ácidos e grupos básicos,

respectivamente, e  $A_i$  para representar a distância entre grupos ionizáveis de cada espécie. Temos o seguinte conjunto de equações para o modelo:

- a equação que decreve a associação/dissociação de prótons na superfície dos grupos dos polímeros (equação 2.27, página 24)

$$\alpha_{0,i} = \frac{1}{1 + \exp[z_i^S(\psi_{0,i} - \psi_{N,i})]} \quad (4.1)$$

onde o  $pH$  é definido na solução de referência e  $\psi_{N,i}$  é o potencial de Nernst

$$\psi_{N,i} = \ln[10^{(pK_i - pH)}] \quad (4.2)$$

- a equação de Poisson-Boltzmann em coordenadas cilíndricas descrevendo a distribuição de íons na célula (equação 2.9, página 21) que, para eletrólito 1 : 1, se reduz a

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[ r \frac{d\psi_i(r)}{dr} \right] = \kappa^2 \sinh[\psi_i(r)] \quad (4.3)$$

onde

$$\kappa^2 = \frac{2e^2 n_0}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} \quad (4.4)$$

e  $n_0 = c_s N_A$  é a concentração de sal, com  $c_s$  em  $mM$ ;

- a condição fornecida pela aplicação da lei de Gauss na superfície dos polímeros ( $R_p$ )

$$\left( \frac{d\psi_i}{dr} \right)_{r=R_p} = -\frac{\alpha_{0,i} z_i^S \kappa^2}{4n_0 \pi A_i R_p} = -\frac{2\alpha_{0,i} z_i^S l_B}{A_i R_p} \quad (4.5)$$

- a continuidade do potencial na borda das células  $R_c$

$$\psi_A(R_c) = \psi_B(R_c) \quad (4.6)$$

- e a eletroneutralidade total do sistema

$$\sum_{i=A,B} f_i A_i \left( \frac{d\psi_i}{dr} \right)_{r=R_c} = 0 \quad (4.7)$$

onde  $f_i$  representa a fração de cada espécie na solução, idênticas às frações do complexo. Nesta equação, os campos elétricos fornecem, via lei de Gauss, a carga residual de cada célula.

O raio da célula  $R_c$  e o raio dos polímeros estão relacionados através da fração de volume (densidade de volume do complexo)

$$\phi = \frac{R_p^2}{R_c^2} \quad (4.8)$$

O sistema formado pelas equações (4.1, 4.3, 4.5, 4.6 e 4.7) é resolvido para os  $\alpha_{0,i}$ 's como descrito na seção 2.3, página 29. Um modelo semi-analítico é apresentado no apêndice (A) utilizando a aproximação de Debye-Hückel, evitando-se resolver numericamente a equação (4.3).

A energia livre eletrostática por segmento de polímero de cada tipo de célula pode ser calculada através da equação (2.52) (página 29) a qual, para simetria cilíndrica e um único tipo de grupo ionizável por célula, se reduz a

$$F_{el,i} = \ln(1 - \alpha_{0,i}) - 2\pi A_i n_0 \int_{R_c}^{R_p} \left\{ 2 [\cosh(\psi_i(r)) - 1] + \frac{1}{\kappa^2} \left[ \frac{d\psi_i(r)}{dr} \right]^2 \right\} r dr \quad (4.9)$$

Como o complexo possui mais de um tipo de célula, a energia livre eletrostática por segmento de polímero do complexo é calculada pela média de energia dos grupos

$$\Delta F_{el} = \sum_{i=A,B} f_i \Delta F_{el,i} = \sum_{i=A,B} f_i [F_{el,i}(\phi) - F_{el,i}(0)] \quad (4.10)$$

onde  $\Delta F_i$  é a diferença entre a energia livre  $F_i(\phi)$  numa certa fração de volume  $\phi$ , e a energia livre em diluição infinita  $F_i(0)$ .

Quando a fração de volume é nula,  $\phi = 0$ , o raio da célula  $R_c$  torna-se infinito. Não há mais interação entre as células através da equação (4.7) pois o campo elétrico se anula a grandes distâncias do polímero. Essa situação indica que os polímeros estão na solução, ou seja, não há formação de complexo. Desta forma a energia do complexo, equação (4.10), é uma comparação entre duas situações: a primeira onde todos os polímeros estão complexados numa certa densidade  $\phi$ , e a segunda onde todos os polímeros estão livres na solução.

Em adição aos efeitos eletrostáticos, introduzimos a energia livre de mistura de Flory-Huggins do modelo de rede (FLORY, 1953) a qual, para uma mistura de diferentes tipos de polímeros (índices de 1 até  $sol - 1$ ) em um solvente (índice  $sol$ ), é dada por (SCOTT e MAGAT, 1944)

$$F_{mis,sr} = \sum_{j=1}^{Sol} \sum_{m=j+1}^{Sol} \phi_j \phi_m \chi_{j,m} + \sum_{j=1}^{Sol-1} \frac{\phi_j}{N_j} \ln(\phi_j) + \phi_{Sol} \ln(\phi_{Sol}) \quad (4.11)$$

onde  $N_j$  é o número de segmentos por cadeia polieletrólítica e  $\chi_{j,m}$  é o parâmetro de interação entre  $j$  e  $m$ . Esta equação fornece a energia livre de mistura por sítio da rede e assume que: polímeros são moléculas lineares e flexíveis; o volume ocupado por moléculas de solvente e segmentos de polímero são iguais; as interações são restritas à moléculas vizinhas na rede. Esta equação é encontrada no nível do campo médio, desta forma, efeitos de correlação são desprezados.

Para uma mistura binária de polímeros e  $N_j$  suficientemente grande obtemos da equação (4.11), depois de dividi-la por  $\phi$ , a energia livre de mistura por segmento de

polímero

$$F_{mis} = f_A(1 - \phi)\chi_{A,Sol} + f_B(1 - \phi)\chi_{B,Sol} + f_A f_B \phi \chi_{A,B} + \frac{1 - \phi}{\phi} \ln(1 - \phi) \quad (4.12)$$

O parâmetro de interação entre os polímeros e o solvente é zero ( $\chi_{A,sol} = \chi_{B,sol} = 0$ ), ou seja, condição de bom solvente para os polímeros. Quando a interação de polímero com solvente é considerada, freqüentemente com  $\chi_{j,sol} > 0$ , a complexação pode ocorrer mesmo que os polímeros não possuam cargas elétricas (BERGFELDT et al., 1996).

A energia livre de mistura do complexo reduz-se a

$$\Delta F_{mis} = F_{mis}(\phi) - F_{mis}(0) = f_A(1 - f_A)\phi\chi_{A,B} + \frac{1 - \phi}{\phi} \ln(1 - \phi) + 1 \quad (4.13)$$

Finalmente, basta somarmos a energia livre eletrostática (equação 4.10) com a energia livre de mistura (equação 4.13) para obtermos a energia livre total do complexo polieletrólítico

$$\Delta F_{tot} = \Delta F_{el} + \Delta F_{mis} \quad (4.14)$$

relativa a situação em que todos polímeros estão na solução ( $\Delta F_{tot} = 0$  quando  $\phi = 0$ ). Ocorrerá complexação entre polieletrólitos de cargas elétricas opostas quando  $\Delta F_{tot} < 0$ .

## 4.2 Coexistência de fase e fração de volume de equilíbrio

Formalmente, uma separação de fase é descrita analisando a energia livre por sítio da rede  $F_{tot,sr}$  em função da fração de volume  $\phi$ . Para este fim,  $F_{mis,sr}$  da equação (4.11) é somada à  $\phi\Delta F_{el}$  da equação (4.10). Graficamente, as duas frações das fases coexistentes,  $\phi_1 < \phi_2$ , são obtidas pela construção da reta tangente comum à curva da energia livre por sítio da rede nos pontos  $(\phi_1, \Delta F_{tot,sr}(\phi_1))$  e  $(\phi_2, \Delta F_{tot,sr}(\phi_2))$ . Desta forma temos que as frações devem satisfazer

$$\left( \frac{\partial F_{tot,sr}}{\partial \phi} \right)_{\phi_1} = \left( \frac{\partial F_{tot,sr}}{\partial \phi} \right)_{\phi_2} = \frac{F_{tot,sr}(\phi_2) - F_{tot,sr}(\phi_1)}{\phi_2 - \phi_1} \quad (4.15)$$

Para longos polímeros ( $N_j \gg 1$ )  $\phi_1$  é muito pequeno e, além disso, a solução de equilíbrio é pobre em polímeros. Assim, uma boa aproximação é considerar  $\phi_1 = 0$ , mesmo desprezando o fato que parte dos polímeros permanecerão na solução devido a entropia translacional. Conseqüentemente, a reta tangente parte do ponto (0,0) e a condição (4.15) reduz-se a

$$\left( \frac{\partial F_{tot,sr}}{\partial \phi} \right)_{\phi=0} = \left( \frac{\partial F_{tot,sr}}{\partial \phi} \right)_{\phi=\phi_2} = \frac{F_{tot,sr}(\phi_2)}{\phi_2} \quad (4.16)$$



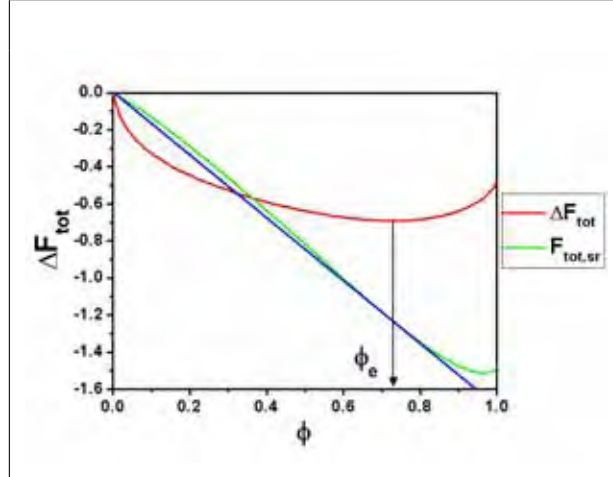


Figura 4.1: Valores teóricos da energia livre por sítio da rede ( $F_{tot,sr}$  em  $k_B T$ ) e da energia livre por segmento de polímero ( $\Delta F_{tot}$  em  $k_B T$ ). A construção da reta (linha azul) que tangencia a curva da energia livre por sítio da rede, em dois pontos, fornece as frações de volumes de equilíbrio das duas fases ( $\phi_1$  e  $\phi_2$ ) nas quais o sistema se separa. Quando a fração de volume de uma das fases é muito pequena ( $\phi_1 \approx 0$ ), o mínimo da curva da energia livre por segmento de polímero fornece a fração de volume da outra fase ( $\phi_2$ ). Então as duas representações são equivalentes. Valores utilizados: composição (em fração de ácido)  $f_A = 0,5$ , concentração de sal  $c_s = 10 \text{ mM}$ , distância entre grupos ionizáveis e raio dos polímeros  $A = Rp = 0,25 \text{ nm}$ , parâmetro de interação entre polímeros  $\chi_{A,B} = 1$ ,  $\Delta pH = 0$  ( $= pH - (pK_B + pK_A)/2$ ),  $\Delta pK = 2$  ( $= pK_B - pK_A$ ).

Desta aproximação resulta que a energia livre total do complexo polieletrólítico expressa por segmento de polímero  $\Delta F_{tot}(\phi)$  possui um mínimo na fração  $\phi_2$ , ou seja, sua derivada é igual a zero

$$\left( \frac{\partial \Delta F_{tot}}{\partial \phi} \right)_{\phi=\phi_2} = \left( \frac{\partial \left( \frac{F_{tot,sr}}{\phi} \right)}{\partial \phi} \right)_{\phi=\phi_2} = \frac{1}{\phi_2} \left( \frac{\partial F_{tot,sr}}{\partial \phi} \right)_{\phi=\phi_2} - \frac{F_{tot,sr}(\phi_2)}{\phi_2^2} = 0 \quad (4.17)$$

Portanto, para a obtenção da fração de volume de equilíbrio do complexo  $\phi_e$ , a construção da reta tangente comum à curva da energia livre por sítio da rede  $\Delta F_{tot,sr}(\phi)$  é equivalente a uma minimização da energia livre por segmento de polímero  $\Delta F_{tot}(\phi)$ . Essa equivalência é exposta na figura 4.1.

### 4.3 Composição de equilíbrio

A análise anterior é válida quando a quantidade de cada polímero é fixada (conseqüentemente, a composição do complexo  $f_i$  está fixada). Alternativamente, podemos fixar apenas a quantidade do polímero do tipo  $k$  ( $k$  é  $A$  ou  $B$ ) o qual é trazido em contato com uma solução infinita do outro polímero  $l$ . Assumindo que há no mínimo uma com-

posição para qual a complexação seja favorável, todos polímeros  $k$  estarão no complexo independente da quantidade do outro.

Com o número fixado de  $s_k$  segmentos do polímero  $k$  e depois da adsorção se  $s_l$  segmentos do polímero  $l$ , a composição do complexo é  $f_i = s_i/s$  ( $s = s_l + s_k$ ). A energia livre do sistema depois da adsorção é  $s\Delta F_{tot}$ . Depois dividindo pela quantidade de segmentos fixados  $s_k$  obtemos a função  $\Delta F_{tot}(f_k)/f_k$ , a qual possui um mínimo na composição de equilíbrio  $f_e$ , ou seja, a composição de equilíbrio é encontrada através da condição (BIESHEUVEL e COHEN STUART, 2004b)

$$\left( \frac{\partial \left( \frac{\Delta F_{tot}}{f_k} \right)}{\partial f_k} \right)_{f_k=f_e} = \frac{1}{f_e} \left( \frac{\partial F_{tot}}{\partial f_k} \right)_{f_k=f_e} - \frac{F_{tot}(f_e)}{f_e^2} = 0 \quad (4.18)$$

Se para cada  $f_k$  a energia na fração de volume de equilíbrio  $\Delta F_{tot}(f_e)$  é calculada, obtemos as curvas da figura 4.2 em função da fração de ácido  $f_A$ . Quando a quantidade de poliácido é fixada ( $k = A$ ) a composição de equilíbrio será o valor de  $f_A$  que minimiza  $\Delta F_{tot}(f_A)/f_A$  que, pela condição (4.18), pode ser obtido pelo ponto de tangência à curva da energia  $\Delta F_{tot}(f_A)$  pela reta que passa pelo ponto  $(0,0)$ . Por outro lado, quando é a quantidade de polibase que está fixada ( $k = B$ ) a composição de equilíbrio será o valor  $f_B (= 1 - f_A)$  que minimiza  $\Delta F_{tot}(f_B)/f_B$  que, também pela condição (4.18), pode ser obtido pelo ponto de tangência à curva da energia  $\Delta F_{tot}(f_A)$ , mas agora, pela reta que passa pelo ponto  $(1,0)$ . Este procedimento está exposto na figura 4.2. A composição de equilíbrio quando a quantidade de poliácido está fixada será designada por  $f_{A,min}$  e quando a quantidade de polibase está fixada será designada por  $f_{A,max}$ .

Assim, quando um complexo polieletrólítico for trazido em contato com uma solução contendo apenas polibase, ele absorverá cadeias da solução se sua composição inicial  $f_A$  for maior que a composição de equilíbrio  $f_{A,min}$ , caso contrário, perderá cadeias de polibase para a solução. Mas, quando for trazido em contato com uma solução contendo apenas poliácido, o complexo absorverá poliácido da solução se sua composição inicial  $f_A$  for menor que  $f_{A,max}$ , caso contrário, perderá cadeias para a solução até atingir o equilíbrio. Desta maneira, pode-se construir um ciclo alternado colocando-se um complexo em contato com uma solução de polibase e, em seguida, com uma solução de poliácido. Este ciclo se assemelha ao de deposição de camadas polieletrólíticas (veja comentário na figura 1.8, página 16).

Na aplicação do ciclo acima, o complexo alterna entre dois estados de equilíbrio absorvendo cadeias da solução. O fator de crescimento do complexo pode ser encontrado como segue:

se o último contato do complexo foi com a solução de poliácido pelo equilíbrio temos

$$s_T^I = s_A^I + s_B^I$$

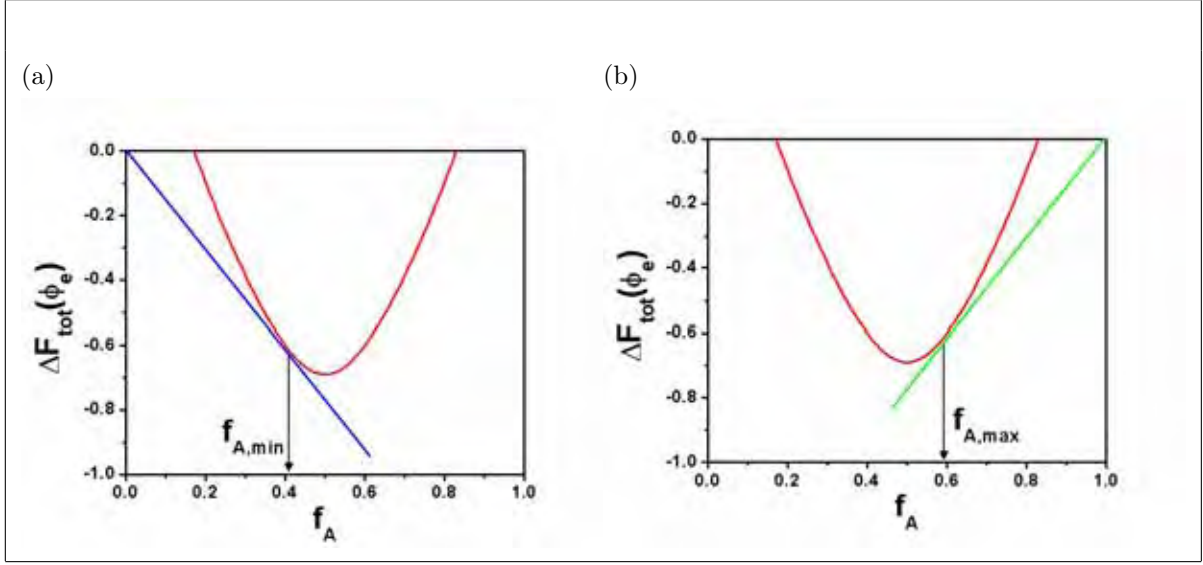


Figura 4.2: Energia livre total na fração de volume de equilíbrio  $\Delta F_{tot}(\phi_e)$  em função da composição  $f_A$  (em fração de ácido). (a) A reta que passa pelo ponto  $(f_A, \Delta F_{tot}) = (0, 0)$  e tangencia a curva da energia, indica a composição de equilíbrio do complexo polieletrólítico em contato com uma solução infinita de polibase  $f_{A,min} = 0,41$ . (b) A reta que passa pelo ponto  $(f_A, \Delta F_{tot}) = (1, 0)$  e tangencia a curva da energia indica a composição de equilíbrio do complexo polieletrólítico em contato com uma solução infinita de poliácido  $f_{A,max} = 0,59$ .

$$\begin{aligned} s_A^I &= f_{A,max} s_T^I \\ s_B^I &= (1 - f_{A,max}) s_T^I \end{aligned} \quad (4.19)$$

onde  $s_T^I$  é o número segmentos total inicial,  $s_A^I$  é o número segmentos ácidos inicial e  $s_B^I$  é o número segmentos básicos inicial. Depois da aplicação de polibase o equilíbrio passa a ser

$$\begin{aligned} s_T^F &= s_A^F + s_B^F \\ s_A^F &= f_{A,min} s_T^F \\ s_B^F &= (1 - f_{A,min}) s_T^F \end{aligned} \quad (4.20)$$

onde  $s_T^F$  é o número segmentos total final,  $s_A^F$  é o número segmentos ácidos final e  $s_B^F$  é o número segmentos básicos final. Como o número de segmentos ácidos não varia em contato com a solução de polibase

$$s_A^I = s_A^F \quad (4.21)$$

encontramos, combinando as equações (4.19, 4.20, 4.21), que

$$s_T^F = \left( \frac{f_{A,max}}{f_{A,min}} \right) s_T^I \quad (4.22)$$

ou seja, a quantidade de segmentos no complexo, para esta parte do ciclo, aumenta por um fator de  $f_{A,max}/f_{A,min}$ . Analogamente, obtemos o fator  $(1 - f_{A,min})/(1 - f_{A,max})$  para

a outra parte do ciclo. Assim, o fator de crescimento para o ciclo total será

$$f_C = \left( \frac{f_{A,max}}{f_{A,min}} \right) \left( \frac{1 - f_{A,min}}{1 - f_{A,max}} \right) \quad (4.23)$$

e indica a que taxa o número de cadeias de um complexo polieletrólítico aumenta para um ciclo em que ele é colocado em contato com duas soluções: uma contendo apenas políácido e outra contendo apenas polibase.

## 4.4 Diagramas de estabilidade

A construção de diagramas de estabilidade para complexação, como apresentado na figura 4.3, depende de diversos fatores.

Na atual aproximação teórica, a condição limitando as regiões de complexação e de solução estável é: que a energia livre total do complexo polieletrólítico na fração de volume de equilíbrio seja nula

$$\Delta F_{tot}(\phi_e) = 0 \quad (4.24)$$

Para evitar a minimização da energia  $\Delta F_{tot}(\phi)$  para o cálculo das curvas de estabilidade, a densidade de equilíbrio é aproximada por

$$\phi_e = 1 \quad (4.25)$$

Esta aproximação implica a consideração que os pequenos íons não contribuem para o balanço de cargas no complexo e que as cargas dos polímeros titulam entre si no complexo.

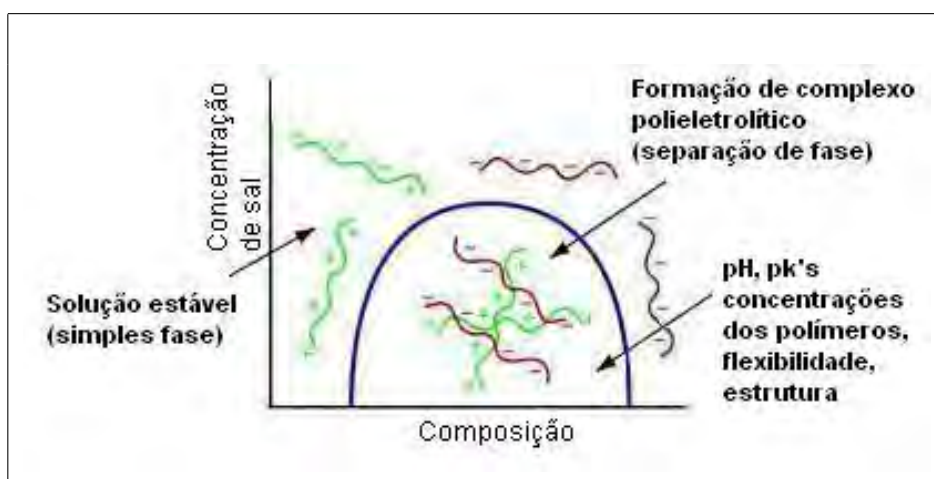


Figura 4.3: Representação de uma curva de estabilidade mostrando algumas das principais condições que influenciam a complexação entre polieletrólitos de carga oposta. Figura adaptada (BIESHEUVEL e COHEN STUART, 2004a)

A continuidade do potencial e a condição de eletroneutralidade do complexo, equações (4.6 e 4.7), simplificam-se para

$$\begin{aligned} \psi_A(R_p) &= \psi_B(R_p) \\ \sum_{i=A,B} f_i z_i^S \alpha_{0,i} &= 0 \end{aligned} \quad (4.26)$$

Desta forma, para encontrar a energia eletrostática do complexo temos que resolver o sistema de equações (4.1, 4.26).

Ao invés de utilizarmos a energia livre de mistura  $\Delta F_{mis}$ , é mais adequado a utilização de um parâmetro ajustável, para manter os valores da concentração de sal na extensão experimental. O parâmetro de ajuste  $\Delta F_{pol}$  será um valor constante que representa todas as contribuições não eletrostáticas para a energia livre.

Assim, a condição para a construção de curvas de estabilidade é

$$\Delta F_{tot} = \sum_{i=A,B} f_i [F_{el,i}(1) - F_{el,i}(0)] + \Delta F_{pol} = 0 \quad (4.27)$$

# Capítulo 5

## Resultados e discussão

### 5.1 Auto-dissociação de poliácidos

O modelo de dissociação para poliácidos do capítulo 3 fornece valores teóricos do  $pH$ , do grau de dissociação e do potencial reduzido  $\psi$ . Os únicos parâmetros necessários são: a concentração de monômeros do poliácido  $C_p$ , a distância entre grupos ácidos  $A$ , o raio do poliácido  $R_p$ , o valor da constante de dissociação do grupo ácido ( $pK_A$ ) e quando considerada, a concentração de sal  $c_s$ .

Os valores teóricos calculados são apresentados em função da concentração de poliácido  $C_p$  variando-se os outros parâmetros. O grau de dissociação, o valor do  $pH$  e o módulo do potencial reduzido na superfície são sempre funções decrescentes desta concentração.

A figura 5.1 apresenta valores teóricos do  $pH$ , grau de dissociação e potencial reduzido na superfície na ausência de sal, em função da concentração de monômeros do poliácido, para diferentes valores da distância entre grupos ácidos. Mantém-se fixos o valor do  $pK_A$  ( $pK_A = 3.5$ ) e o raio do poliácido ( $R_p = 0,5 \text{ nm}$ ). O aumento da distância entre grupos resulta numa diminuição da densidade superficial de carga, mesmo com um aumento do grau de dissociação (figura 5.1(b)), conseqüentemente diminuem o módulo do potencial na superfície (figura 5.1(c)) e valor do  $pH$  (figura 5.1(a)).

A variação dos valores teóricos com raio do poliácido, apresentada na figura 5.2, resulta nos mesmos efeitos da variação da distância entre grupos ionizáveis, mas significativamente reduzidos. Nos cálculos, estão fixados a distância entre grupos ( $A = 0,5 \text{ nm}$ ) e o valor de  $pK_A$  ( $pK_A = 3,5$ ), e não há sal na solução. Embora haja uma diminuição da densidade superficial de carga com um aumento do raio, o volume disponível aos contra-íons diminui, causando um menor ganho entrópico com a dissociação dos grupos do poliácido. Esses efeitos opostos devem causar essa menor variação com o raio do poliácido.

A influência da constante de dissociação ( $pK_A$ ) sobre os valores teóricos na ausência de sal, mantendo-se fixas a distância entre grupos ( $A = 0,5 \text{ nm}$ ) e o raio do poliácido

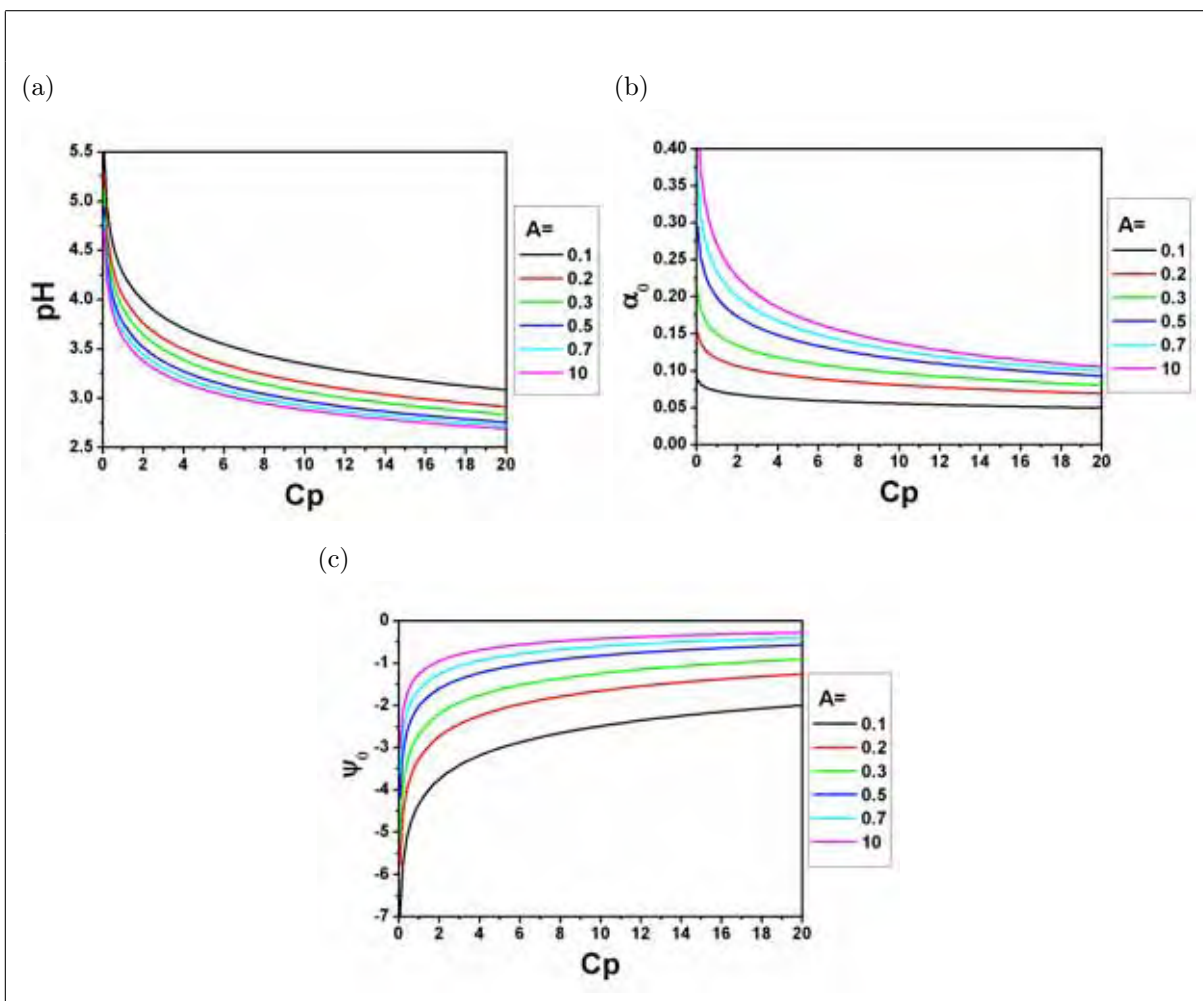


Figura 5.1: Valores teóricos do (a)  $pH$ , (b) grau de dissociação ( $\alpha_0$ ) e (c) potencial reduzido na superfície ( $\psi_0$ ), calculados em função da concentração de monômeros ( $C_p$  em  $mM$ ), para diferentes valores da distância entre grupos ionizáveis ( $A$  em  $nm$ , valores na legenda). Valores utilizados: raio do polímero  $R_p = 0,5 nm$ ,  $pK_A = 3,5$ .

( $R_p = 0,5$ ), é apresentada na figura 5.3. Uma diminuição do valor de  $pK_A$  resulta numa maior dissociação dos grupos de superfície do poliácido, conseqüentemente aumentando o valor do grau de dissociação (figura 5.3(b)) e do módulo do potencial de superfície (figura 5.3(c)), e diminuindo o valor do  $pH$  (figura 5.3(a)).

É interessante observar que a diminuição do  $pH$ , causada por uma variação da distância entre grupos ou do raio do poliácido, acarreta conjuntamente um aumento do grau de dissociação e uma diminuição do módulo do potencial reduzido na superfície. Mas, uma diminuição do  $pH$ , causada por uma variação do  $pK_A$ , acarreta um forte aumento do grau de dissociação e também do módulo do potencial reduzido na superfície. Isso ocorre porque tanto o raio quanto a distância entre grupos são parâmetros ligados a equação de estado que descreve a atmosfera iônica, ou seja, influenciam os valores teóricos do  $pH$ , grau de dissociação  $\alpha$  e potencial  $\Psi$  através da solução da equação de Poisson-Boltzmann (equação

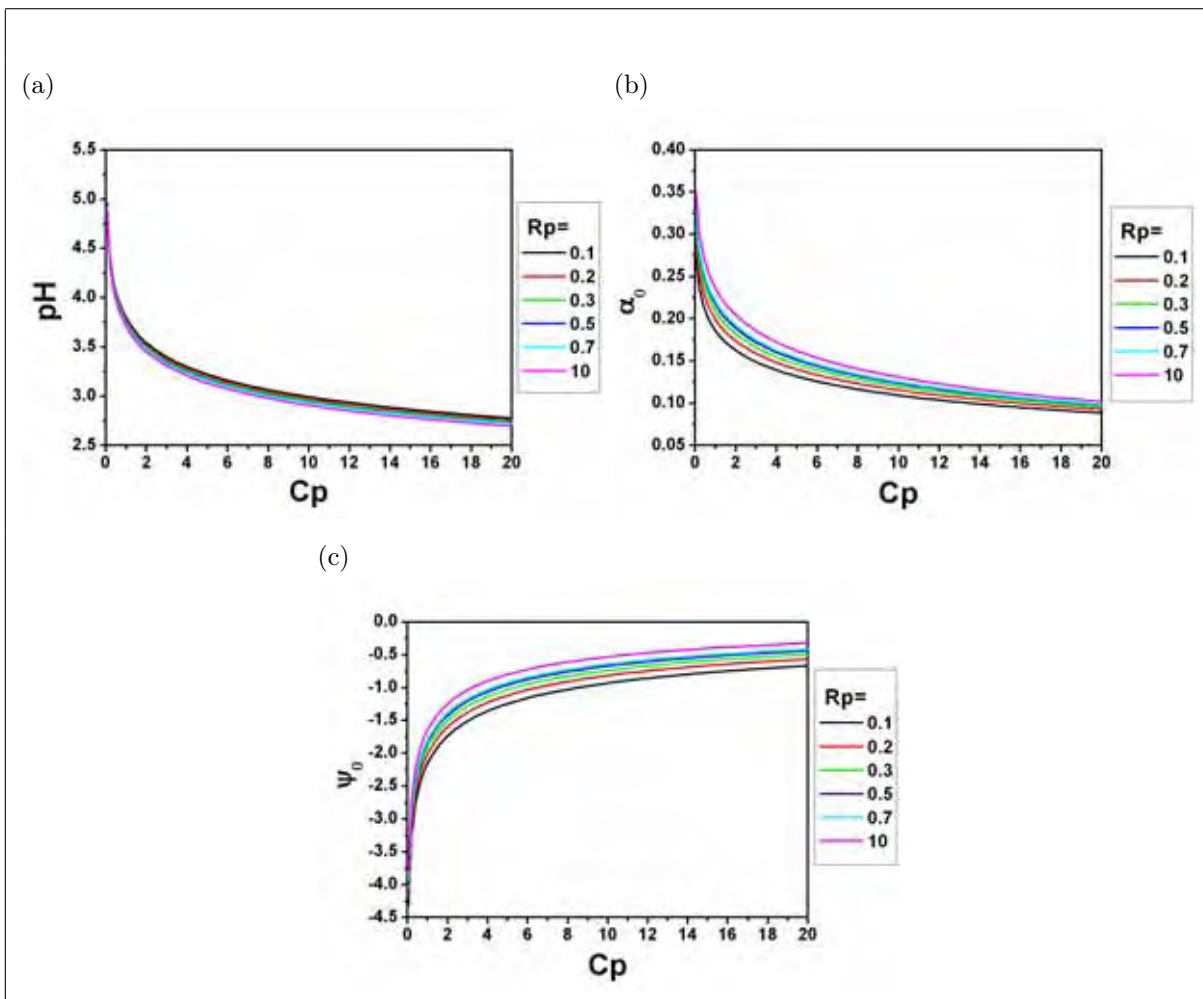


Figura 5.2: Valores teóricos do (a)  $pH$ , (b) grau de dissociação ( $\alpha_0$ ) e (c) potencial reduzido na superfície ( $\psi_0$ ), calculados em função da concentração de monômeros ( $C_p$  em  $mM$ ), para diferentes valores do raio do polímero ( $R_p$  em  $nm$ , valores na legenda). Valores utilizados: distância entre grupos ionizáveis  $A = 0,5 nm$ ,  $pK_A = 3,5$ .

2.9, página 21), enquanto o  $pK_A$  influencia estes valores através da equação de estado que descreve as reações de associação/dissociação de prótons aos grupos de superfície (equação 2.30, página 24). Essas duas equações de estado apresentam dependência oposta entre o potencial de superfície  $\Psi_0$  e a densidade superficial de carga  $\sigma_0$  (veja a figura 2.2, página 25) causando uma mudança do ponto de equilíbrio em sentidos opostos.

Uma comparação entre os resultados do modelo teórico e um experimento de diluição foi feita para o ácido poligalacturônico, na ausência de sal, e para o alginato, em solução com excesso de sal 1 : 1 ( $NaCl$ ). O ácido foi primeiro trazido à forma ácida através de diálise contra ácido acético e depois contra a água para remover o excesso de ácido. O experimento de diluição consiste em medir o valor do  $pH$  para várias concentrações do polímero apenas pela adição de água ou pela adição de solução contendo o sal. Com o valor experimental do  $pH$ , calculamos um valor experimental para o grau de dissociação



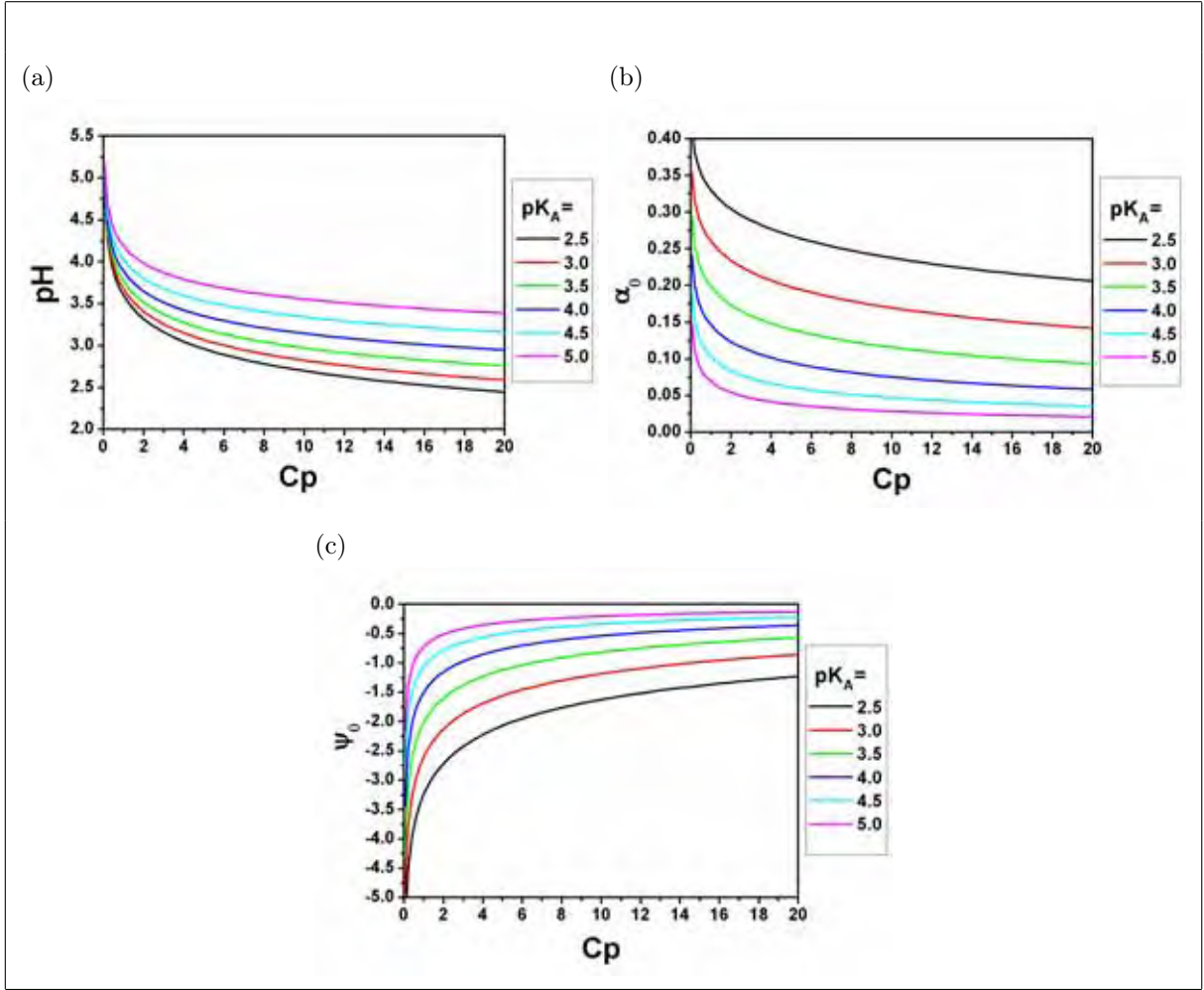


Figura 5.3: Valores teóricos do (a)  $pH$ , (b) grau de dissociação ( $\alpha_0$ ) e (c) potencial reduzido na superfície ( $\psi_0$ ), calculados em função da concentração de monômeros ( $C_p$  em  $mM$ ), para diferentes valores do  $pK_A$  (valores na legenda). Valores utilizados: raio do polímero  $R_p = 0,5 nm$ , distância entre grupos ionizáveis  $A = 0,5 mn$ .

através da relação

$$\alpha_0 = \frac{10^{-pH}}{C_p} \quad (5.1)$$

A figura 5.4 apresenta a comparação entre resultados experimentais e teóricos para o ácido poligalacturônico. Para os cálculos teóricos utilizamos  $pK_A = 3,33$ , obtido da titulação do polímero na forma ácida. O valor da distância entre grupos do poliácido  $A = 0,4453 nm$ , e o raio do poliácido  $R_p = 0,587 nm$  foram obtidos de dados cristalográficos e simulações de mecânica molecular, respectivamente, e já foram utilizados antes (AGOSTINHO NETO et al., 1997).

A influência da adição de sal é apresentada na figura 5.5 para valores teóricos e experimentais do alginato. A distância entre grupos e o raio do poliácido foram fixadas com o mesmo valor  $A = R_p = 0,5 nm$ , o valor de  $pK_A = 3,7$  foi obtido de titulação do alginato na forma ácida. O aumento na concentração de sal  $c_s$  aumenta a blindagem

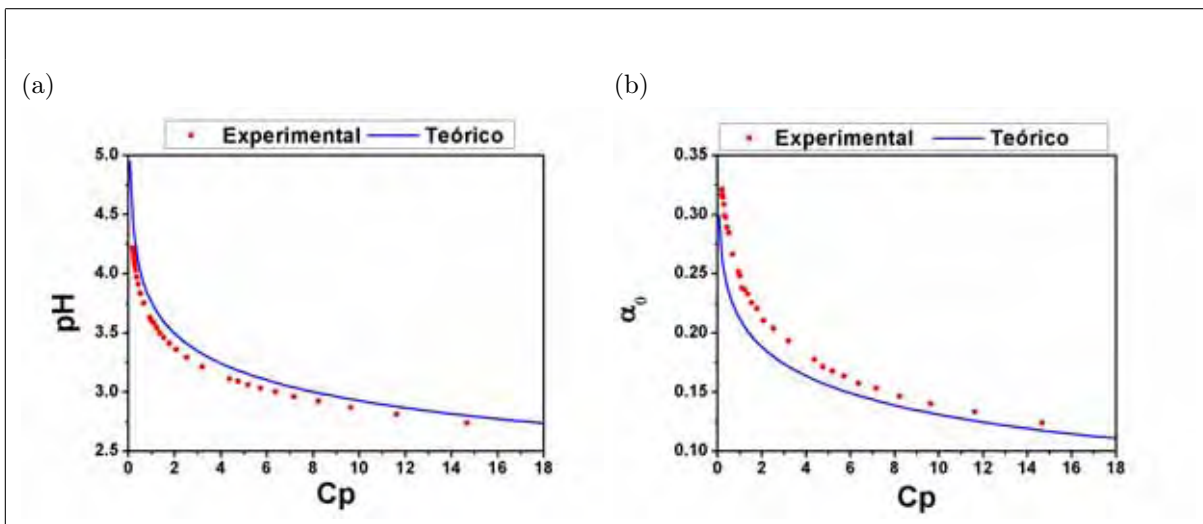


Figura 5.4: Valores experimentais e teóricos do (a)  $pH$ , (b) grau de dissociação ( $\alpha_0$ ) e calculados em função da concentração de monômeros ( $C_p$  em  $mM$ ) para o ácido poligalacturônico. Valores utilizados:  $pK_A = 3,33$ , raio do polímero  $R_p = 0,587\text{ nm}$ , distância entre grupos ionizáveis  $A = 0,4453\text{ nm}$ .

efetiva da atmosfera iônica dando uma maior liberdade aos grupos de superfície dissociarem. Conseqüentemente, há um aumento do grau de dissociação, e uma diminuição do módulo do potencial reduzido na superfície e do  $pH$ . Esse comportamento do  $pH$ , grau de dissociação e potencial de superfície deve-se ao fato da concentração de sal estar ligada à equação de Poisson-Boltzmann.

Os resultados teóricos para o ácido poligalacturônico (figura 5.4) apresentam uma boa concordância quantitativa, para o valor do  $pH$  em função da concentração deste políácido, com os valores experimentais. Mas, a concordância entre resultados teóricos e experimentais para o alginato, em função da concentração de políácido e de sal, é apenas qualitativa.

## 5.2 Complexos polieletrólíticos

Utilizando o modelo teórico para complexos polieletrólíticos do capítulo 4, investigamos a influência de vários parâmetros na complexação entre políácidos (índice  $A$ ) e polibases (índice  $B$ ). Os resultados são apresentados em duas subseções: a primeira apresenta cálculos teóricos da energia do complexo, grau de ionização, etc., considerando a fração de volume do complexo  $\phi$ ; a segunda apresenta cálculos teóricos das curvas de estabilidade onde, para simplificação de cálculos, consideramos  $\phi_e = 1$ .

A composição do complexo é a mesma da solução e é dada em termos da fração de políácido  $f_A$ . O modelo considera que todos os polieletrólitos estão numa solução estável (não complexados), ou estão todos complexados formando uma fase macroscópica.

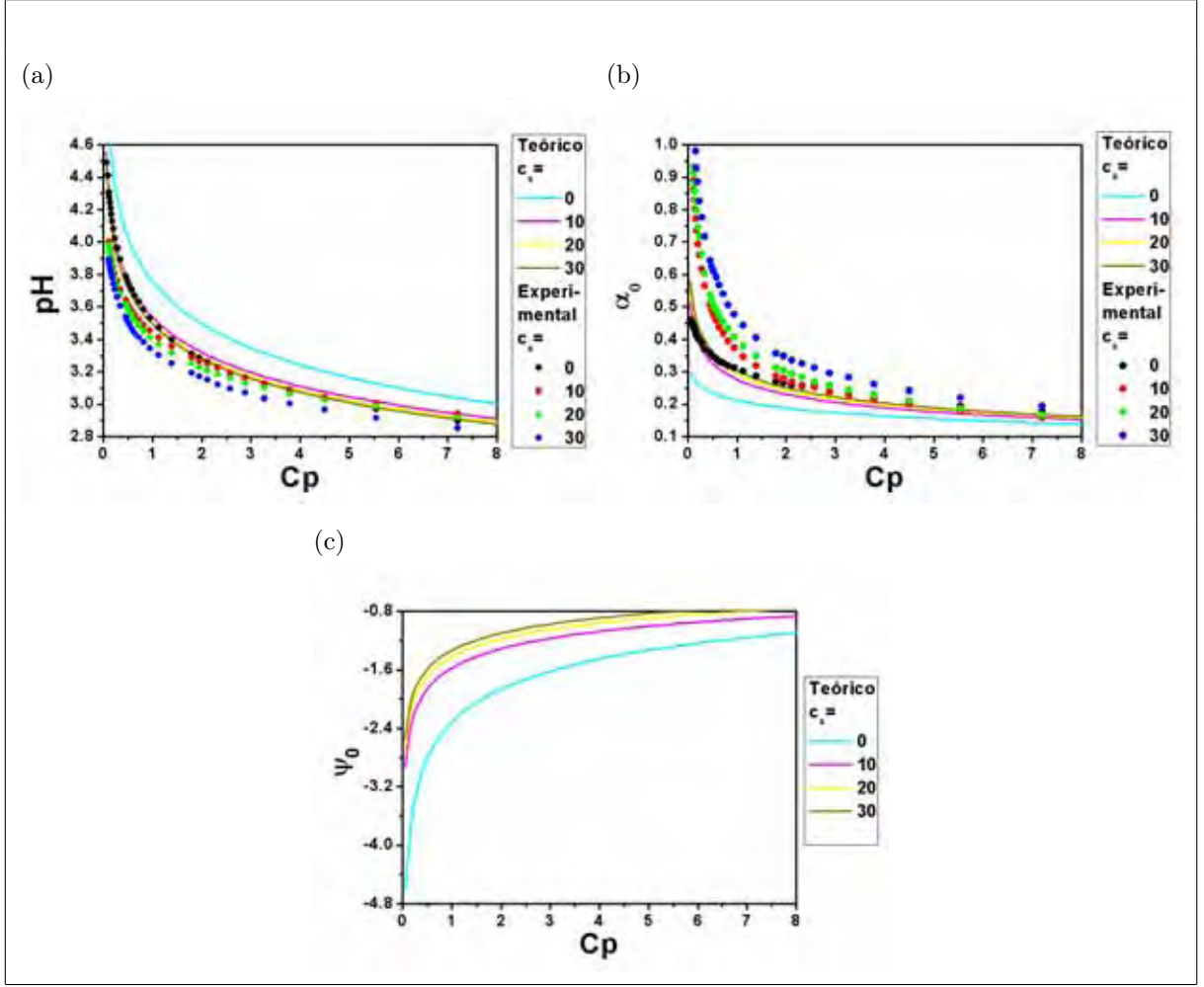


Figura 5.5: Valores experimentais e teóricos do (a)  $pH$ , (b) grau de dissociação ( $\alpha_0$ ) e (c) potencial reduzido na superfície ( $\psi_0$ ), calculados em função da concentração de monômeros ( $C_p$  em  $mM$ ) e diferentes valores da concentração de sal ( $c_s$  em  $mM$ , valores na legenda), para o alginato. Valores utilizados:  $pK_A = 3,7$ , raio do polímero  $R_p = 0,5 \text{ nm}$ , distância entre grupos ionizáveis  $A = 0,5 \text{ nm}$ .

## 5.2.1 Energia, fração de volume de equilíbrio e fator de crescimento de multicamadas polieletrólíticas

Nesta subseção apresentamos os resultados teóricos da aplicação do modelo de complexação para interação entre poliácido e polibase, em solução contendo excesso de sal 1 : 1, utilizando os seguintes valores: distâncias entre grupos carregados idênticas para os dois polieletrólitos  $A_i = 0,5 \text{ nm}$ ; raios das cadeias dos polímeros, também idênticos,  $R_p = 0,4 \text{ nm}$ ;  $pK_A = 3,3$ ;  $pK_B = 6,5$ . Estes valores estão próximos daqueles referentes à interação entre alginato e quitosana. É analisada, principalmente, a influência da composição (em termos da fração de ácido  $f_A$ ), do  $pH$ , da concentração de sal  $c_s$ , do parâmetro de interação  $\chi_{A,B}$  e da força dos grupos ionizáveis, sobre a energia do complexo.

A figura 5.6 apresenta a influência da composição (em termos da fração de ácido  $f_A$ ) na energia, dada em função da fração de volume do complexo  $\phi$ , em  $pH = 4,9$  e concen-

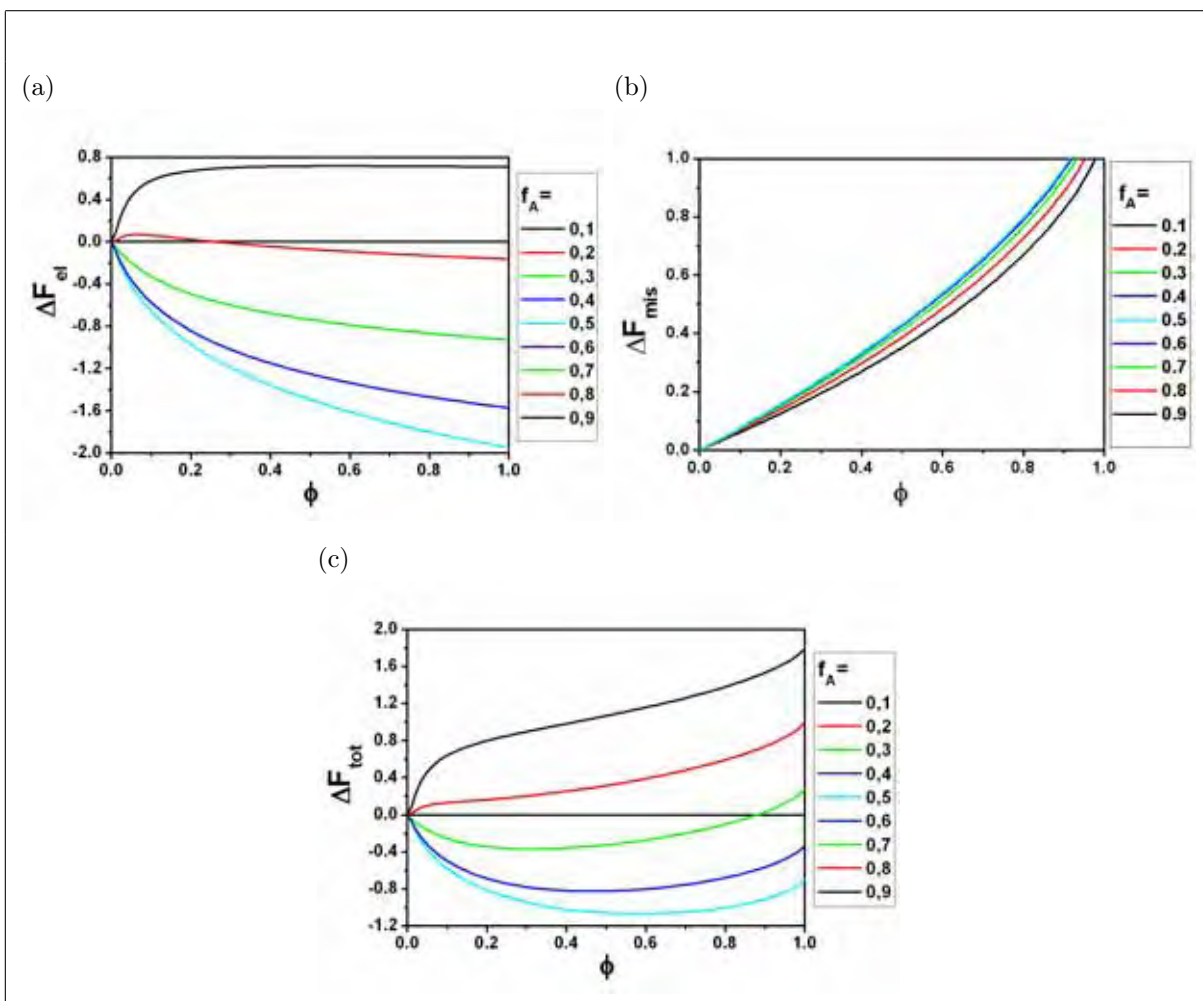


Figura 5.6: Influência da composição ( $f_A$  em fração de ácido, valores na legenda) sobre: (a) a energia livre eletrostática ( $\Delta F_{el}$  em  $k_B T$ ), em função da fração de volume do complexo ( $\phi$ ); (b) a energia livre de mistura ( $\Delta F_{mis}$  em  $k_B T$ ), em função da fração de volume do complexo; (c) energia livre total ( $\Delta F_{tot}$  em  $k_B T$ ) em função da fração de volume do complexo. Valores utilizados: concentração de sal  $c_s = 10 \text{ mM}$ , distância entre grupos ionizáveis  $A_i = 0,5 \text{ nm}$ , raio dos polímeros  $R_p = 0,4 \text{ nm}$ , parâmetro de interação entre polímeros  $\chi_{A,B} = 1$ ,  $pH = 4,9$ ,  $pK_A = 3,3$  e  $pK_B = 6,5$ .

tração de sal  $c_s = 10 \text{ mM}$ . O parâmetro de interação entre os monômeros de cada espécie  $\chi_{A,B} = 1$ , desta forma, a interação de curta distância é repulsiva. A energia livre eletrostática do complexo  $\Delta F_{el}$  (figura 5.6(a)) é uma função decrescente com a fração de volume do complexo  $\phi$  para composições intermediárias, ou seja, para valores  $0,25 < f_A < 0,75$ , desta forma, uma contribuição favorável a complexação; para composições fora do intervalo anterior, por exemplo  $f_A = 0,2$  ou  $f_A = 0,8$ , a energia livre eletrostática do complexo inicialmente cresce (próximo à valores de  $\phi = 0$ ), passando por um máximo e, logo em seguida, decrescendo (esses valores são de transição entre uma região onde a energia eletrostática é favorável e outra onde é desfavorável); em valores extremos de composição (próximos à  $f_A = 0$  e  $f_A = 1$ ), por exemplo para  $f_A = 0,1$  e  $f_A = 0,9$ , a energia livre eletrostática é sempre crescente com  $\phi$ , desta forma, uma contribuição

desfavorável à complexação. A energia livre eletrostática torna-se uma contribuição desfavorável à complexação em valores extremos de composição, pois há uma grande fração de cadeias com sinais idênticos de carga no complexo (lembrando que pelo modelo ou todos os polieletrólitos estão na solução ou todos estão formando uma fase complexada) diminuindo a sua estabilidade. A simetria da figura 5.6, com relação à fração  $f_A$  (por exemplo, as frações 0,1 e 0,9 indicam a mesma curva), é devido à escolha do valor de  $pH$  como a média entre os valores dos  $pK'$ s. A energia livre de mistura  $\Delta F_{mis}$  (figura 5.6(b)) é sempre uma função crescente de  $\phi$ , variando pouco com a composição, desta forma, é sempre um fator desfavorável à complexação. Para  $\chi_{A,B} = 1$ , a parte entrópica  $((1 - \phi) \ln(1 - \phi))$  é a contribuição mais importante enquanto a contribuição energética possui um máximo em  $f_A = 0,5$ . A soma da energia livre eletrostática e energia livre de mistura resulta na energia livre total do complexo polieletrólítico  $\Delta F_{tot}$ . Esta energia possui um valor mínimo para cada composição do complexo e, a correspondente fração de volume do complexo é chamada fração de volume de equilíbrio  $\phi_e$ . Os valores de  $\phi_e$  diminuem quando a composição se afasta do valor  $f_A = 0,5$ . Devido a influência da energia livre eletrostática, a energia livre total é negativa para composições intermediárias, podendo apresentar máximo local para valores de  $\phi$  próximos à zero e torna-se uma função crescente de  $\phi$  para composições extremas. Tanto a energia livre eletrostática quanto a energia livre total apresentam os valores mais baixos para  $f_A = 0,5$ , isto ocorre porque em  $pH = 4,9$   $((pK_A + pK_B)/2)$  ambas as cadeias estão bem carregadas, e possuem a mesma carga, em módulo. A complexação ocorrerá quando a energia livre total for negativa ( $\Delta F_{tot} < 0$ ), ou seja, a complexação ocorrerá quando a contribuição eletrostática ( $\Delta F_{el}$ ) for favorável e exceder, em módulo, o valor da contribuição entrópica ( $\Delta F_{mis}$ ). Desta forma, a composição para a qual ocorre a complexação está limitada a certos valores de  $f_A$ .

Na figura 5.7 apresentamos o grau de ionização de cada polieletrólito, para os mesmos valores utilizados no cálculo anterior da energia (figura 5.6). Para a fração de volume do complexo  $\phi = 0$ , temos o grau de ionização dos polieletrólitos separados por uma distância infinita, ou seja, o grau de ionização para polieletrólitos não complexados; esse grau de ionização é o mesmo para cada polieletrólito, pois em  $pH = 4,9$  as cadeias têm a mesma carga, em módulo. Devido à utilização do modelo de regulação carga-potencial, o grau de ionização altera-se rapidamente quando as cadeias começam a interagir (valores próximos à  $\phi = 0$ ), até que para um certo valor da fração de volume do complexo (em torno de  $\phi = 0,3$ ) a efetividade da regulação é máxima, e o grau de ionização torna-se um valor constante, praticamente independente de  $\phi$ . Isso explica o máximo desfavorável da energia livre eletrostática  $\Delta F_{el}$  (figura 5.6(a)) para as curvas de composição  $f_A = 0,2$  e  $f_A = 0,8$  (valores de transição), pois a efetividade da regulação, próxima à  $\phi = 0$ , ainda

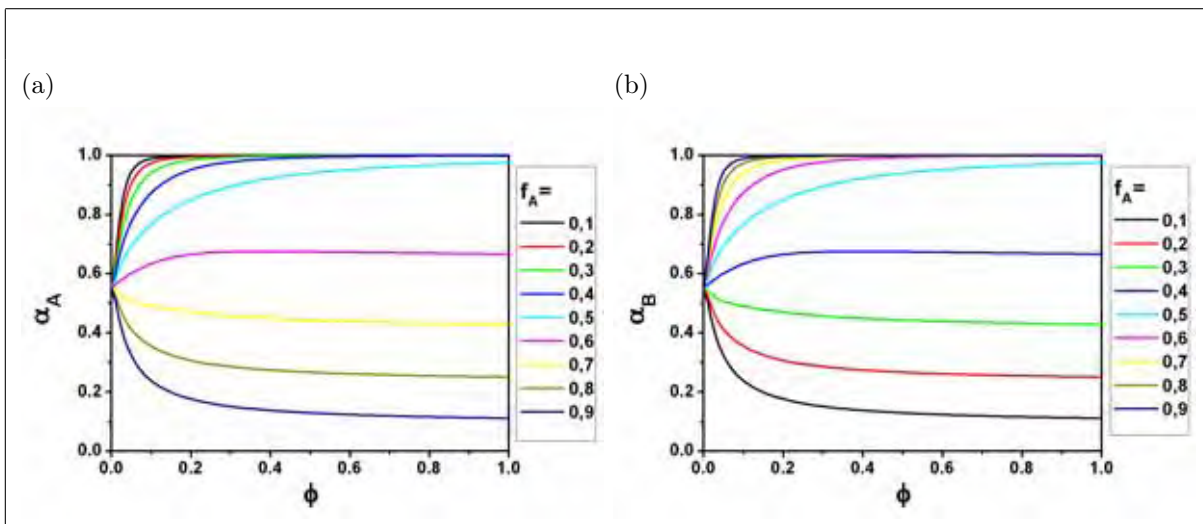


Figura 5.7: Valores teóricos para o grau de ionização, em função da fração de volume ( $\phi$ ), para várias composições (em fração de ácido  $f_A$ , valores na legenda): (a) grupos ácidos ( $\alpha_A$ ); (b) grupos básicos ( $\alpha_B$ ). Valores utilizados: concentração de sal  $c_s = 10 \text{ mM}$ , distância entre grupos ionizáveis  $A_i = 0,5 \text{ nm}$ , raio dos polímeros  $R_p = 0,4 \text{ nm}$ , parâmetro de interação entre polímeros  $\chi_{A,B} = 1$ ,  $pH = 4,9$ ,  $pK_A = 3,3$  e  $pK_B = 6,5$ .

não é máxima. Para a composição  $f_A = 0,5$ , o grau de ionização de cada polieletrólito é o mesmo, pois há quantidades iguais de cada tipo de cadeia; quando há uma fração maior de um tipo de cadeia, o grau de ionização dessas cadeias tende a diminuir para manter a estabilidade do complexo, ou seja, diminuir a quantidade de cargas de mesmo sinal no complexo; o grau de ionização daquele que tiver uma fração menor crescerá, para tentar compensar a maior quantidade de cargas de sinal oposto. Assim, podemos dizer que quanto maior a quantidade de um componente no complexo, menor será seu grau de ionização e vice-versa. Outra observação interessante é que o grau de ionização aumenta para as condições onde a complexação é mais favorável, ou seja, para valores intermediários de composição (veja as curvas de composição  $f_A = 0,5$ ,  $f_A = 0,4$  e  $f_A = 0,6$  da figura 5.7).

A influência do  $pH$  na energia é apresentada na figura 5.8 para uma composição  $f_A = 0,5$ , concentração de sal  $c_s = 10 \text{ mM}$  e parâmetro de interação  $\chi_{A,B} = 1$ . A energia eletrostática é decrescente para os valores de  $pH$  da figura 5.8(a). Desde que a contribuição eletrostática, para esses valores de  $pH$ , é maior que a contribuição entrópica, a energia total é negativa. Em valores intermediários de  $pH$ , ou seja, valores próximos à  $pH = 4,9$ , a energia é menor, desta forma, mais favorável à complexação; em valores  $pH$  mais extremos, aproximadamente  $pH = 2,6$  e  $pH = 7,2$ , a energia torna-se positiva e a complexação não é mais possível. O mínimo da curva da energia livre total, que fornece a fração de volume de equilíbrio do complexo  $\phi_e$  e a correspondente energia, é apresentada na figura 5.8(c) para diferentes composições. A influência do  $pH$  através destes resultados pode

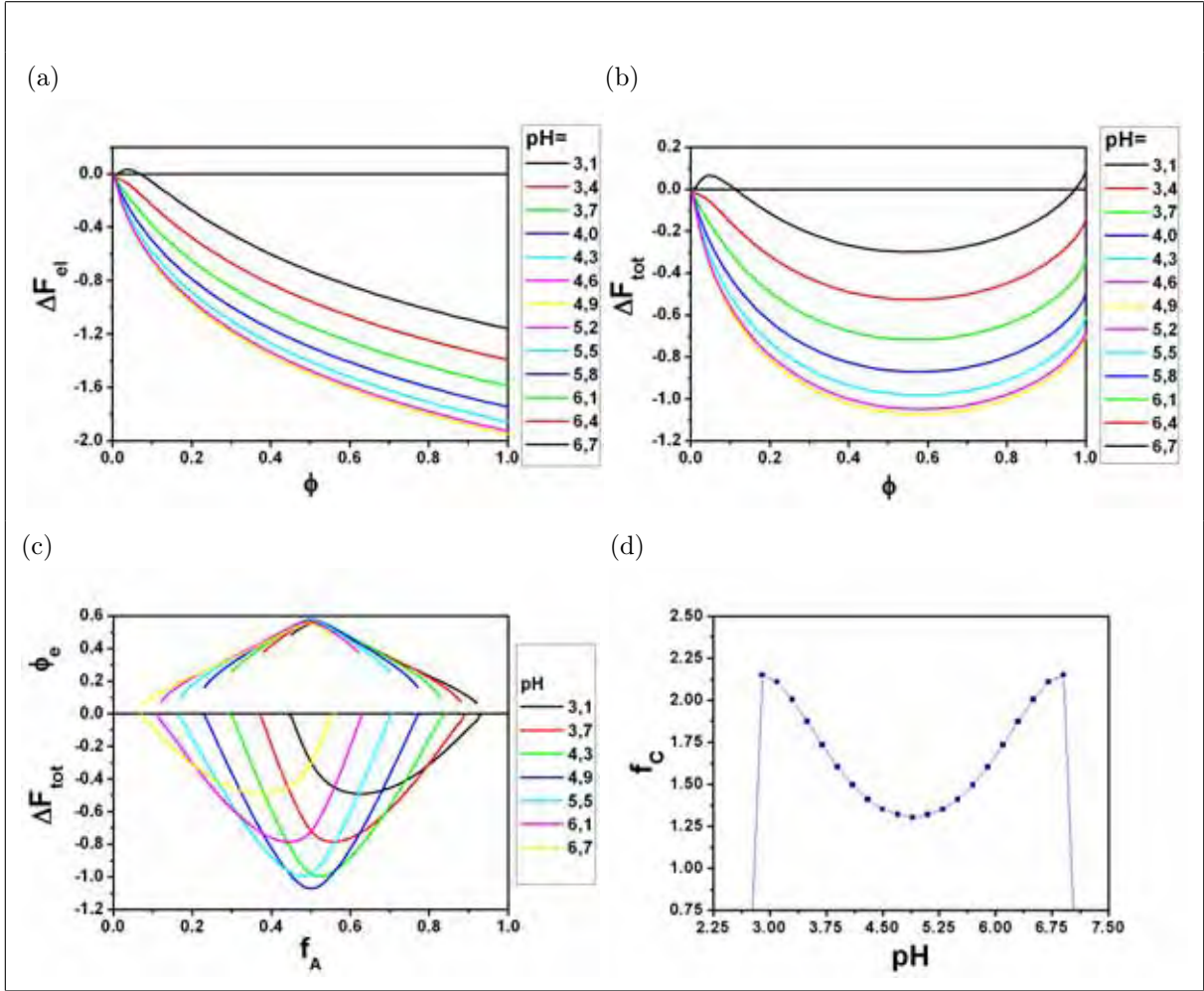


Figura 5.8: Influência do  $pH$  (valores na legenda) sobre: (a) a energia livre eletrostática ( $\Delta F_{el}$  em  $k_B T$ ), em função da fração de volume do complexo ( $\phi$ ); (b) a energia livre total ( $\Delta F_{tot}$  em  $k_B T$ ), em função da fração de volume do complexo; (c) a fração de volume de equilíbrio do complexo ( $\phi_e$ ) e energia livre total no equilíbrio ( $\Delta F_{tot}(\phi_e)$ ), em função da composição ( $f_A$  em fração de ácido); (d) fator de crescimento ( $f_C$ ) de complexos polieletrólitos pela aplicação alternada em soluções contendo apenas poliácido ou polibase. Valores utilizados: concentração de sal  $c_s = 10 \text{ mM}$ , distância entre grupos ionizáveis  $A_i = 0,5 \text{ nm}$ , raio dos polímeros  $R_p = 0,4 \text{ nm}$ , parâmetro de interação entre polímeros  $\chi_{A,B} = 1$ ,  $pK_A = 3,3$ ,  $pK_A = 6,5$  e, quando necessário, a composição  $f_A = 0,5$ .

ser analisada desta forma: em  $pH$  intermediário, poliácidos e polibases estão igualmente carregados e o complexo é mais estável na composição  $f_A = 0,5$  (menor energia). Com um aumento do  $pH$ , os poliácidos tornam-se mais fortemente carregados enquanto a carga da polibase decresce. Com o aumento da carga das cadeias do poliácido, a extensão de valores da composição para os quais a complexação é formada decresce e muda para valores menores de  $f_A$ . Em um  $pH$  suficientemente alto, a complexação não é mais possível indiferentemente da composição  $f_A$ . Para valores menores de  $pH$ , é a polibase que tem maior carga, enquanto a do poliácido diminui, agora são necessários valores maiores de  $f_A$  para complexação. Interessante que a formação de complexo ( $\Delta F_{tot} < 0$ ) depende

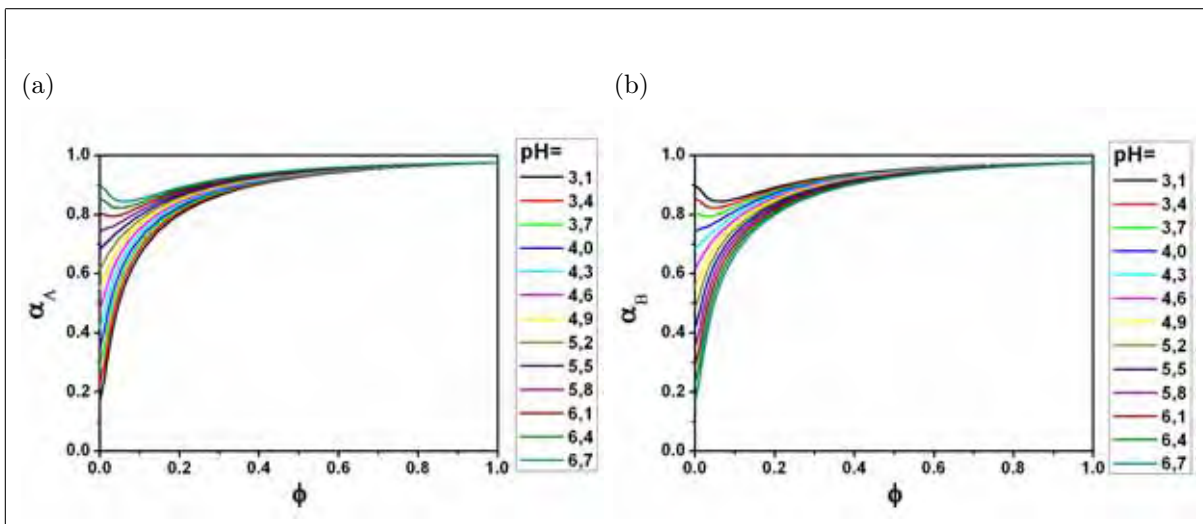


Figura 5.9: Valores teóricos para o grau de ionização, em função da fração de volume ( $\phi$ ), para vários valores de  $pH$  (valores na legenda): (a) grupos ácidos ( $\alpha_A$ ); (b) grupos básicos ( $\alpha_B$ ). Valores utilizados: concentração de sal  $c_s = 10 \text{ mM}$ , distância entre grupos ionizáveis  $A_i = 0,5 \text{ nm}$ , raio dos polímeros  $R_p = 0,4 \text{ nm}$ , parâmetro de interação entre polímeros  $\chi_{A,B} = 1$ ,  $f_A = 0,5$ ,  $pK_A = 3,3$  e  $pK_B = 6,5$ .

tanto do  $pH$  quanto de  $f_A$ , mas a fração de volume de equilíbrio do complexo  $\phi_e$  depende principalmente de  $f_A$ , não do  $pH$ . A figura 5.8(d) apresenta o fator de crescimento  $f_C$  de complexos polieletrólíticos pela aplicação alternada de soluções contendo apenas poliácido ou polibase. O aumento do fator, quando os valores de  $pH$  aumentam ou diminuem (com relação ao  $pH = 4,9$ ), é devido a alta carga de um dos polímeros, desta forma, quando o complexo é posto em contato com uma solução do outro, ocorre uma maior adsorção de cadeias para esta parte do ciclo. Em valores extremos de  $pH$ , a complexação não é mais possível e o fator de crescimento  $f_C$  diminui rapidamente. Com exceção de valores extremos, a variação do  $pH$ , para estes cálculos, não afeta o caráter exponencial do fator crescimento do complexo ( $f_C > 1$ ). O crescimento de filmes de multicamadas polieletrólíticas é freqüentemente observado experimentalmente (PICART et al., 2002; BOULMEDAIS et al., 2003).

A figura 5.9 apresenta o grau de ionização de cada polieletrólito no complexo, sobre a influência do  $pH$ , para valores dos parâmetros da situação anterior. Em  $pH$  bem abaixo do valor 4,9, por exemplo as curvas de  $pH = 3,1$  e  $pH = 3,4$ , as cadeias de poliácido, para  $\phi = 0$  (sem formação de complexo), estão menos ionizadas do que as cadeias de polibase; na complexação as cadeias ácidas aumentam o valor do seu grau de ionização, enquanto as de polibase praticamente mantêm não alteram esse valor. Em  $pH$  bem acima de 4,9 a situação é invertida e a explicação da variação do grau de ionização é análoga. Quando a fração de volume do complexo  $\phi$  aproxima-se de 1, o grau de ionização de cada tipo de cadeia no complexo torna-se independente do  $pH$ .

É interessante notar que o perfil das curvas da energia livre total na fração de volume



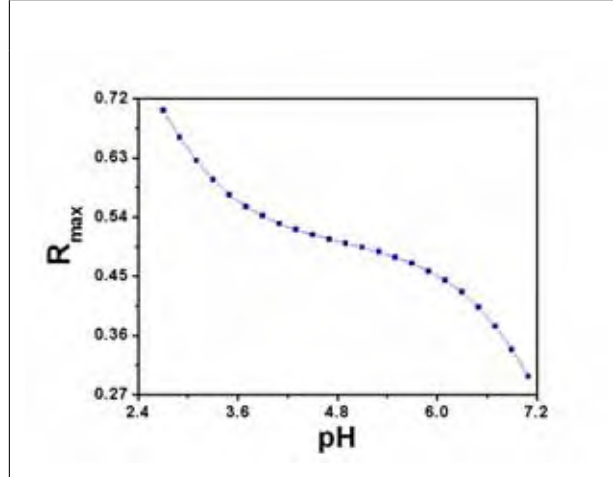


Figura 5.10: Composição  $R_{max}$  (dada em fração de ácido) onde a complexação é mais favorável em função de  $pH$ . Esses valores correspondem aos mínimos de energia das curvas da figura 5.8(c). Valores utilizados: concentração de sal  $c_s = 10\text{ mM}$ , distância entre grupos ionizáveis  $A_i = 0,5\text{ nm}$ , raio dos polímeros  $R_p = 0,4\text{ nm}$ , parâmetro de interação entre polímeros  $\chi_{A,B} = 1$ ,  $pK_A = 3,3$  e  $pK_B = 6,5$ .

de equilíbrio  $\Delta F_{el}(\phi_e)$  (figura 5.8(c)), em função da composição  $f_A$  e do  $pH$ , assemelha-se aos valores da viscosidade reduzida calculados experimentalmente (BUNGENBERG de JONG, 1949b; LEE et al., 1997) (veja figura 1.7(a), página 15); valores mais baixos da viscosidade reduzida indicam maior complexação. Então, para esses resultados, pode-se calcular a composição (razão de mistura máxima  $R_{max}$ ) na qual a complexação é mais favorável: no cálculo experimental, esse valor corresponde ao mínimo da viscosidade reduzida; e no cálculo teórico presente, corresponde ao mínimo valor da energia livre  $\Delta F_{el}(\phi_e)$ . A figura 5.10 apresenta o cálculo teórico de  $R_{max}$  utilizando-se os mesmos valores da figura 5.8(c). O resultado teórico apresenta razoável concordância com os dados experimentais para complexação entre quitosana e alginato (LEE et al., 1997) (veja figura 1.7(b), página 15).

Um aumento da concentração de sal  $c_s$  diminui os valores da energia eletrostática  $\Delta F_{el}$  e da energia livre total  $\Delta F_{tot}$ , diminuindo as possíveis composições  $f_A$  na qual ela é negativa, até que em concentrações suficientemente altas a energia é sempre positiva (figuras 5.11(a) e 5.11(b)). Isso ocorre, pois a presença de sal aumenta o grau de ionização dos polímeros na solução (observe o grau de ionização na figura 5.12 quando  $\phi = 0$ ), isso causa um menor ganho energético na complexação. Quando a fração de volume do complexo  $\phi$  aproxima-se de 1, o grau de ionização de cada tipo de cadeia no complexo torna-se independente da concentração de sal  $c_s$ . A fração de volume de equilíbrio do complexo  $\phi_e$ , para os cálculos, é independente da concentração de sal, exceto quando a energia total correspondente está próxima a zero (figura 5.11(c)). O fator de crescimento  $f_C$  do complexo é decrescente com a concentração de sal, perdendo o caráter exponencial até alcançar uma concentração crítica onde esse mecanismo de adsorção não funciona mais

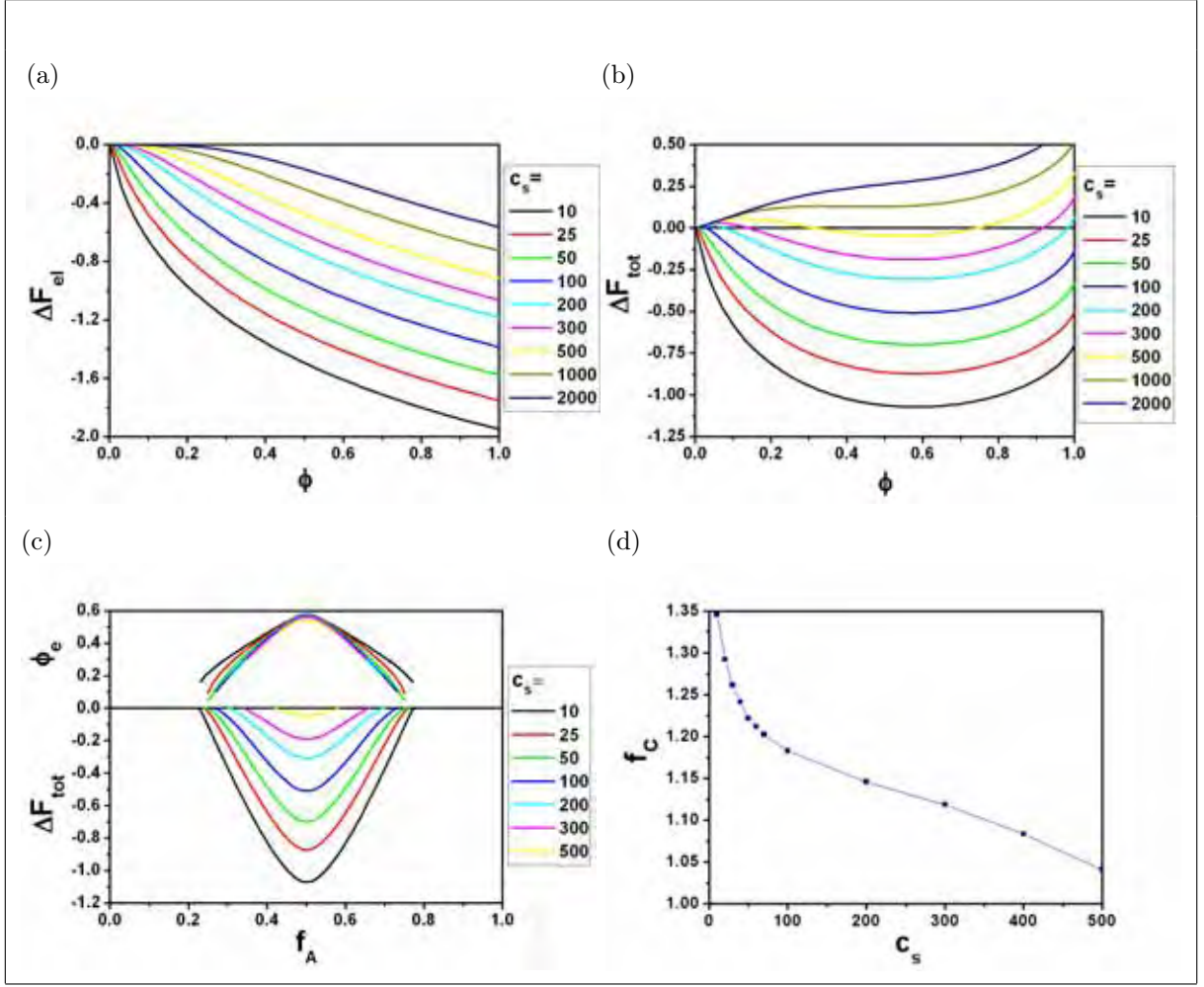


Figura 5.11: Influência da concentração de sal ( $c_s$  em  $mM$ , valores na legenda) sobre: (a) a energia livre eletrostática ( $\Delta F_{el}$  em  $k_B T$ ), em função da fração de volume do complexo ( $\phi$ ); (b) a energia livre total ( $\Delta F_{tot}$  em  $k_B T$ ), em função da fração de volume do complexo; (c) a fração de volume de equilíbrio do complexo ( $\phi_e$ ) e energia livre total no equilíbrio ( $\Delta F_{tot}(\phi_e)$ ), em função da composição ( $f_A$  em fração de ácido); (d) fator de crescimento ( $f_C$ ) de complexos polieletrólíticos pela aplicação alternada em soluções contendo apenas políácido ou polibase. Valores utilizados:  $pH = 4,9$ , distância entre grupos ionizáveis  $A_i = 0,5 nm$ , raio dos polímeros  $R_p = 0,4 nm$ , parâmetro de interação entre polímeros  $\chi_{A,B} = 1$ ,  $pK_A = 3,3$ ,  $pK_B = 6,5$  e, quando necessário, a composição  $f_A = 0,5$ .

(figura 5.11(d)). Em grandes concentrações de sal (algo entre 200  $mM$  e 1  $M$ ) é observado experimentalmente a dissolução de multicamadas polieletrólíticas (KOVACEVIC et al., 2002). Para estes cálculos foram utilizados os valores para composição  $f_A = 0,5$ ,  $pH = 4,9$ , parâmetro de interação  $\chi_{A,B} = 1$ .

O efeito da diferença entre  $pK_A$  e  $pK_B$  ( $\Delta pK$ ) é apresentado na figura 5.13 para concentração de sal  $c_s = 10 mM$ , composição  $f_A = 0,5$ , parâmetro de interação  $\chi_{A,B} = 1$  e  $pH = 4,9$ . Valores maiores de  $\Delta pK$  representam grupos ionizáveis mais fortes, conseqüentemente, os polímeros estão mais fortemente carregados em uma maior extensão de valores de  $pH$ . As energias livres eletrostática  $\Delta F_{el}$  e total  $\Delta F_{tot}$  decrescem, aumentando a

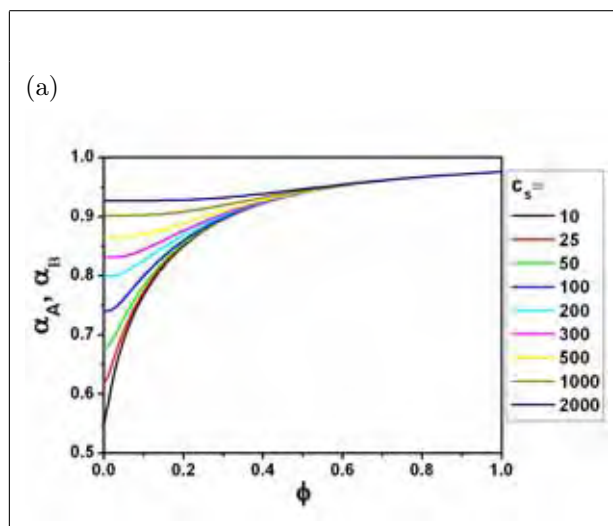


Figura 5.12: Valores teóricos para o grau de ionização, em função da fração de volume ( $\phi$ ), para vários valores da concentração de sal ( $c_s$ , valores na legenda). Valores utilizados: composição  $f_A = 0,5$ , distância entre grupos ionizáveis  $A_i = 0,5 \text{ nm}$ , raio dos polímeros  $R_p = 0,4 \text{ nm}$ , parâmetro de interação entre polímeros  $\chi_{A,B} = 1$ ,  $pH = 4,9$ ,  $pK_A = 3,3$  e  $pK_B = 6,5$ .

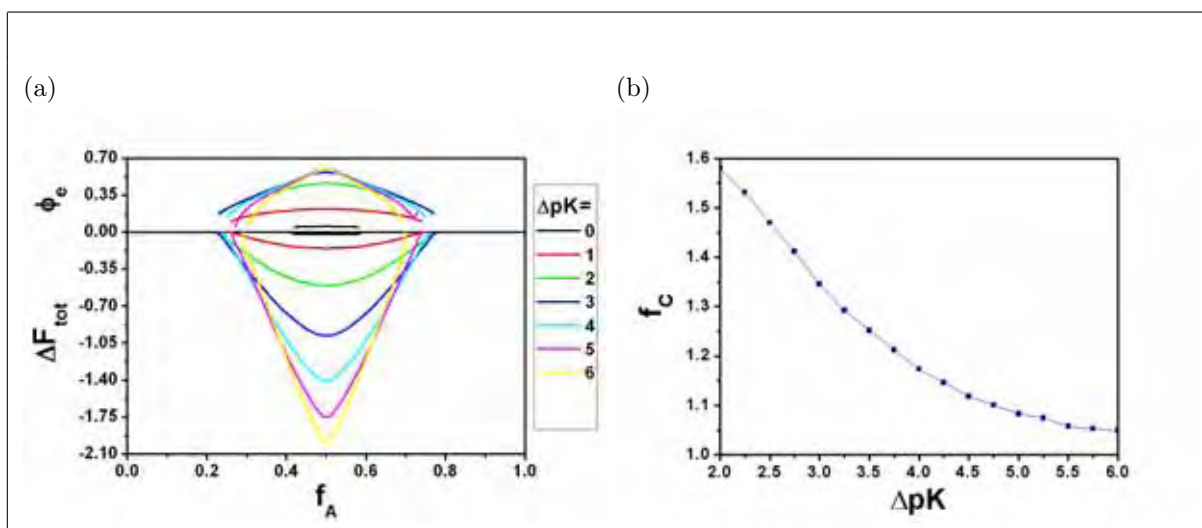


Figura 5.13: Influência do  $\Delta pK$  ( $= pK_B - pK_A$ , valores na legenda) sobre: (a) a fração de volume de equilíbrio do complexo ( $\phi_e$ ) e energia livre total no equilíbrio ( $\Delta F_{tot}(\phi_e)$ ), em função da composição ( $f_A$  em fração de ácido); (b) fator de crescimento ( $f_c$ ) de complexos polieletrólíticos pela aplicação alternada em soluções contendo apenas poliácido ou polibase. Valores utilizados:  $pH = 4,9$ , distância entre grupos ionizáveis  $A_i = 0,5 \text{ nm}$  e raio dos polímeros  $R_p = 0,4 \text{ nm}$ , parâmetro de interação entre polímeros  $\chi_{A,B} = 1$ , concentração de sal  $c_s = 10 \text{ mM}$  e, quando necessário, a composição  $f_A = 0,5$ . Observação:  $pK_A = (2pH - \Delta pK)/2$  e  $pK_B = (2pH + \Delta pK)/2$ .

tendência à complexação. A fração de volume de equilíbrio do complexo depende de  $\Delta pK$  apenas quando este valor está próximo a zero, enquanto a forma da curva da energia total correspondente torna-se mais estreita com o aumento de  $\Delta pK$  (figura 5.13(a)). Mesmo com uma maior diminuição da energia, ou seja, uma maior tendência à complexação,

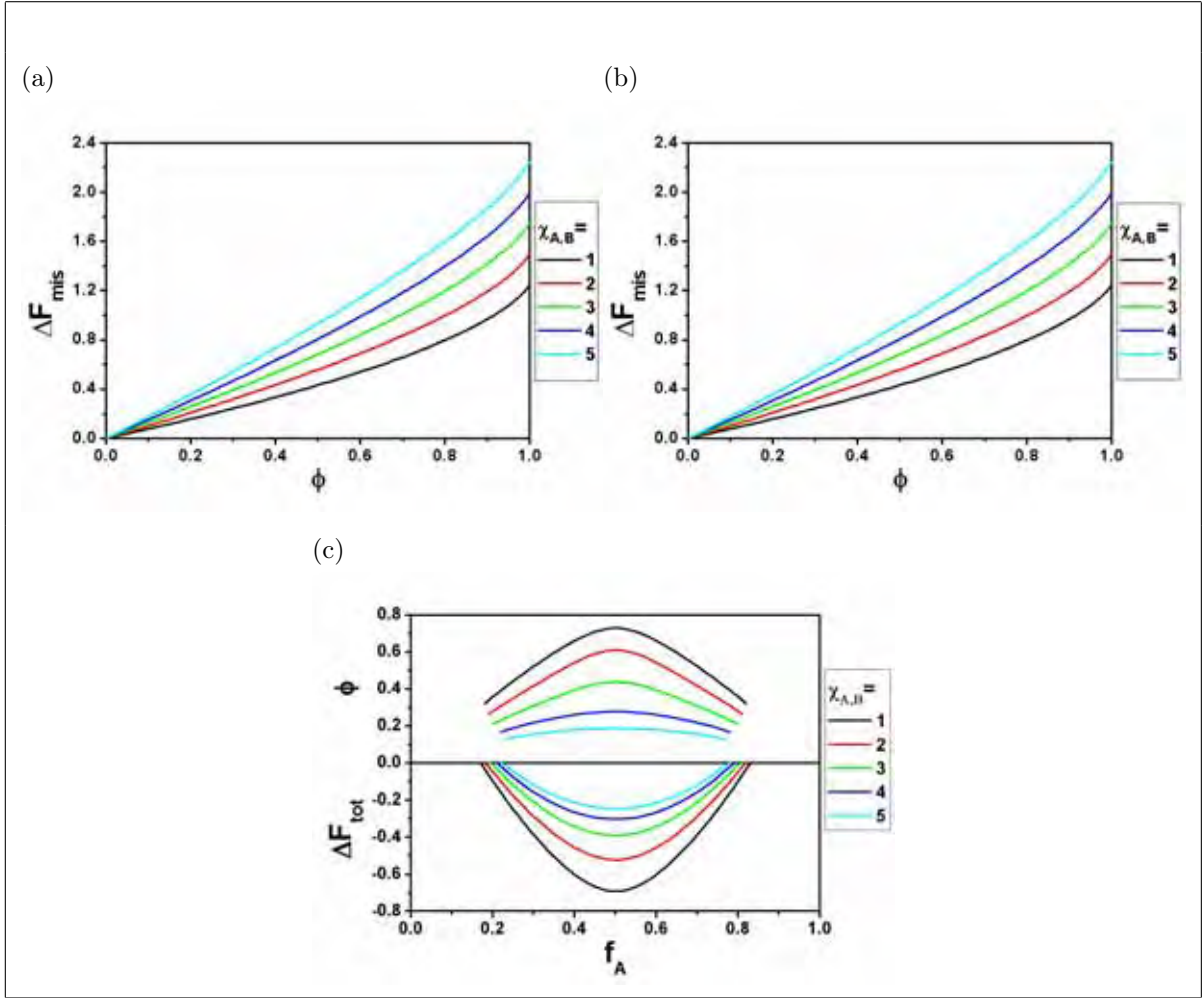


Figura 5.14: Influência do parâmetro de interação entre polímeros ( $\chi_{A,B}$ , valores na legenda) sobre: (a) a energia livre de mistura ( $\Delta F_{mis}$  em  $k_B T$ ), em função da fração de volume do complexo ( $\phi$ ); (b) a energia livre total ( $\Delta F_{tot}$  em  $k_B T$ ), em função da fração de volume do complexo; (c) a fração de volume de equilíbrio do complexo ( $\phi_e$ ) e energia livre total no equilíbrio ( $\Delta F_{tot}(\phi_e)$ ), em função da composição ( $f_A$  em fração de ácido). Valores utilizados:  $pH = 4,9$ , distância entre grupos ionizáveis  $A_i = 0,5 \text{ nm}$  e raio dos polímeros  $R_p = 0,4 \text{ nm}$ ,  $pK_A = 3,3$ ,  $pK_B = 6,5$ , concentração de sal  $c_s = 10 \text{ mM}$  e, quando necessário, a composição  $f_A = 0,5$ .

o fator de crescimento  $f_C$  do complexo decresce não sendo mais possível o crescimento exponencial (figura 5.13(b)). Isso acontece devido a uma aproximação dos valores das composições de equilíbrio  $f_{A,min}$  e  $f_{A,max}$ . Para polieletrólitos com grupos fortes, é observado que o crescimento de multicamadas é linear (SCHLENOFF e DUBAS, 2001).

O parâmetro de interação  $\chi_{A,B}$  influencia a energia livre de mistura  $\Delta F_{mis}$ . Um aumento deste parâmetro aumenta a repulsão entre os polímeros, aumentando tanto a energia de mistura quanto a energia total  $\Delta F_{tot}$  (figuras 5.14(a) e 5.14(b)). Tanto a fração de volume de equilíbrio  $\phi_e$  quanto a energia livre total correspondente são fortemente influenciadas por este parâmetro (figura 5.14(c)). Para estes cálculos foram utilizados o valores para composição  $f_A = 0,5$ , concentração de sal  $c_s = 10 \text{ mM}$ ,  $pH = 4,9$ .

A influência de alguns deste parâmetros, sobre a complexação, torna-se mais evidente quando observamos os diagramas de estabilidade teóricos.

## 5.2.2 Diagramas de estabilidade

Para calcular curvas de estabilidade, consideramos a fração de volume de equilíbrio do complexo  $\phi_e = 1$ . Assim, como dito anteriormente, a energia livre eletrostática, para este cálculo, será a diferença entre a energia eletrostática dos polieletrólitos não complexados e a energia eletrostática deles complexados com fração de volume igual a 1 ( $\Delta F_{el} = F_{el}(\phi = 1) - F_{el}(\phi = 0)$ ). Para manter as curvas teóricas na extensão dos valores experimentais, utilizamos o parâmetro ajustável  $\Delta F_{pol}$ , que representa todas as contribuições não eletrostáticas. A energia livre total  $\Delta F_{tot}$  será a soma dessa energia eletrostática com o parâmetro ajustável. As curvas de estabilidade serão construídas pela condição que a energia livre total seja nula ( $\Delta F_{tot} = 0$ ).

A figura 5.15 apresenta a construção de diagramas de estabilidade teóricos. As curvas limitam a região onde a complexação ocorre em função do  $pH$ , da composição (dada em fração de ácido  $f_A$ ) e concentração de sal  $c_s$ . Para todos os cálculos dessa figura, a distância entre grupos ionizáveis e o raio da cadeia são iguais para ambos os polieletrólitos ( $A_i = 0,5 nm$  e  $R_p = 0,4 nm$ ). As figuras 5.15(a) e 5.15(b) diferenciam-se apenas pelo valor do parâmetro ajustável,  $\Delta F_{pol} = 1,384 k_B T$  para a primeira, e  $\Delta F_{pol} = 0,7269 k_B T$  para a segunda. Nessas figuras também utilizamos os valores  $pK_A = 3,3$  e  $pK_B = 6,5$ , os quais estão próximos daqueles referentes ao alginato e à quitosana, respectivamente. Para as figuras 5.15(c) e 5.15(d) temos  $\Delta F_{pol} = 1,727 k_B T$  e  $\Delta F_{pol} = 0,8061 k_B T$ , respectivamente, e  $pK_A = 1$  e  $pK_B = 6,5$ , onde agora, temos um poliácido com grupos fortes. Analisando todas estas figuras, observamos que: a região de estabilidade é maior para valores intermediários de  $pH$ , ou seja, valores de  $pH$  situados entre os valores entre  $pK_A$  e  $pK_B$ ; a concentração máxima de sal  $c_s$  decresce para maiores ou menores valores de  $pH$ ; os valores da composição  $f_A$  para os quais a complexação ocorre deslocam-se para valores maiores quando diminuem os valores de  $pH$  e vice versa; em extremas composições a complexação não é possível; as curvas de estabilidade não são perfeitamente simétricas. Todas essas características estão presentes no diagrama de estabilidade experimental da coacervação complexação entre gelatina e goma arábica (figura 1.6(a), página 14) determinado por Bungenberg de Jong (BUNGENBERG de JONG, 1949b). Mas, devemos observar que a escala utilizada para a concentração de sal nos diagramas teóricos é logarítmica.

Quando polieletrólitos contêm grupos mais fortes é observado experimentalmente que a estequiometria 1 : 1 é favorecida na complexação (PHILIPP et al., 1989). Essa tendência está presente nas curvas teóricas: comparando-se as figuras 5.15(a) e 5.15(c) nota-se que a mudança do  $pK_A$  de 3,3 para 1 causa um estreitamento das curvas de estabilidade

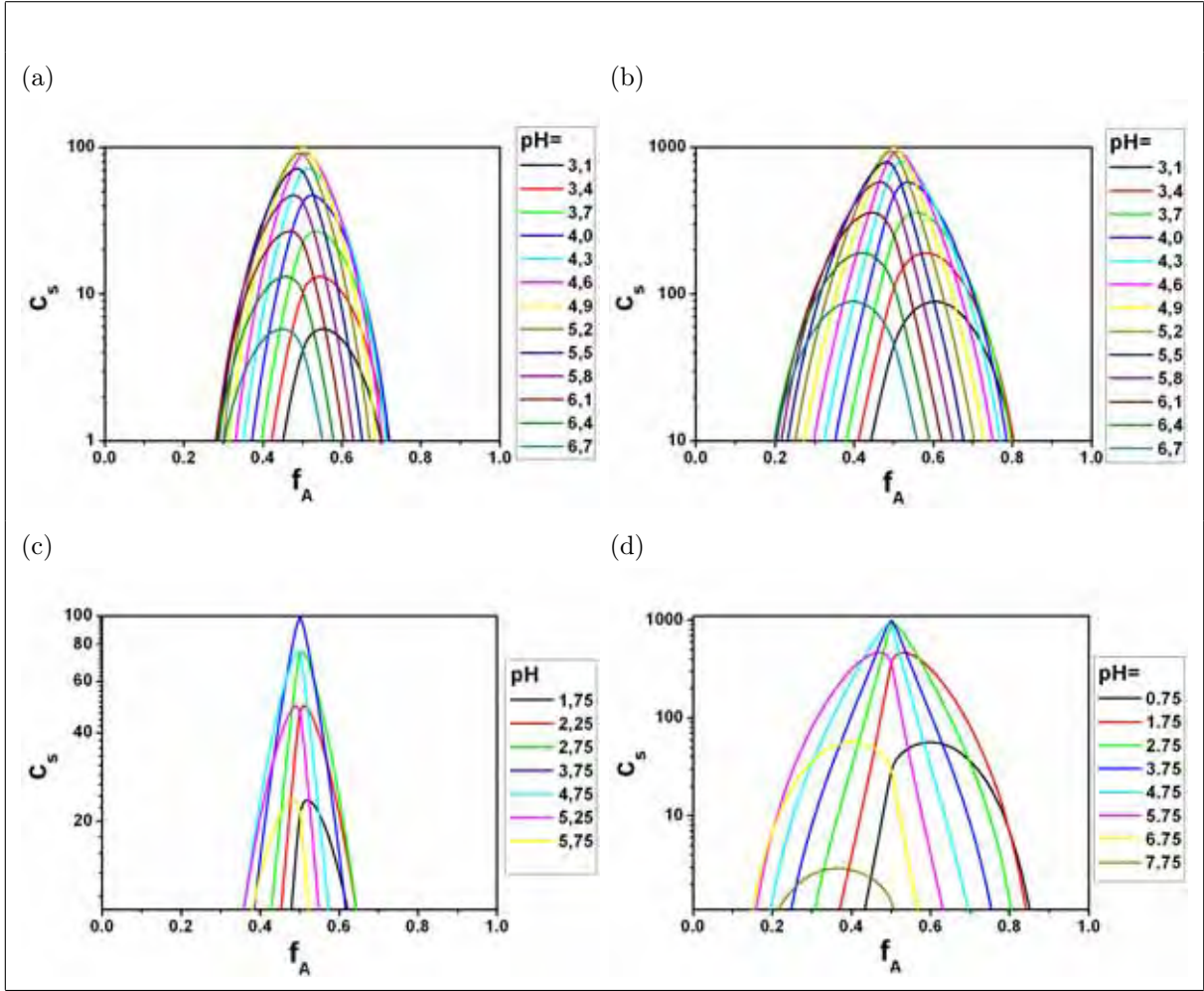


Figura 5.15: Diagrama de estabilidade teórico para coacervação complexa de poliácido com polibase em função da fração de ácido ( $f_A$ ) e  $pH$  (valores na legenda). As curvas são calculadas sob a condição que a diferença na energia livre total, entre os polímeros no complexo e na solução, é zero ( $\Delta F_{tot} = 0$ ). Valores das constantes de dissociação ( $pK_s$ ), da distância entre grupos ionizáveis ( $A_i$ ), do raio dos polímeros ( $R_p$ ) e contribuições não eletrostáticas ( $\Delta F_{pol}$ ) utilizados: (a)  $pK_A = 3,3$ ,  $pK_B = 6,5$ ,  $A_i = 0,5\text{ nm}$ ,  $R_p = 0,4\text{ nm}$ ,  $\Delta F_{pol} = 1,384\text{ k}_B T$ ; (b)  $pK_A = 3,3$ ,  $pK_B = 6,5$ ,  $A_i = 0,5\text{ nm}$ ,  $R_p = 0,4\text{ nm}$ ,  $\Delta F_{pol} = 0,7269\text{ k}_B T$ ; (c)  $pK_A = 1$ ,  $pK_B = 6,5$ ,  $A_i = 0,5\text{ nm}$ ,  $R_p = 0,4\text{ nm}$ ,  $\Delta F_{pol} = 1,727\text{ k}_B T$ ; (d)  $pK_A = 1$ ,  $pK_B = 6,5$ ,  $A_i = 0,5\text{ nm}$ ,  $R_p = 0,4\text{ nm}$ ,  $\Delta F_{pol} = 0,8061\text{ k}_B T$ .

teóricas em torno da composição  $f_A = 0,5$ . Experimentalmente, foi observado, em outro trabalho do grupo, a formação de complexo entre polisina e heparina em  $pH = 5,5$  em frações equimolares, sugerindo que o modelo descreve razoavelmente bem essa formação.

A variação do raio dos polímeros  $R_p$  e da distância entre grupos ionizáveis  $A_i$  reflete uma diminuição na densidade de carga de ambos os polímeros. As curvas são muito sensíveis a esses parâmetros: uma variação de  $0,2\text{ nm}$  em  $R_p$  ou  $A_i$  altera a concentração máxima de sal  $c_s$  por um fator aproximadamente igual a 10. O parâmetro ajustável  $\Delta F_{pol}$  também tem um grande efeito sobre a região de complexação, uma diminuição por aproximadamente metade do seu valor aumenta em 10 vezes a concentração máxima de

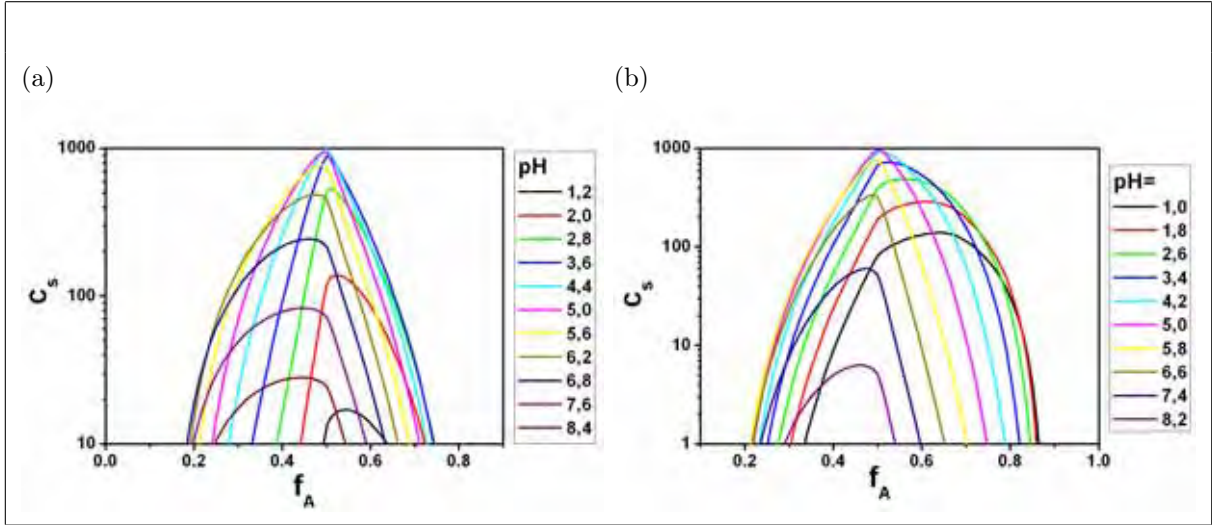


Figura 5.16: Diagrama de estabilidade teórico para coacervação complexa de poliácido com polibase em função da fração de ácido ( $f_A$ ) e  $pH$  (valores na legenda). As curvas são calculadas sob a condição que a diferença na energia livre total, entre os polímeros no complexo e na solução, é zero ( $\Delta F_{tot} = 0$ ). Valores das constantes de dissociação ( $pK_s$ ), da distância entre grupos ionizáveis ( $A_i$ ), do raio dos polímeros ( $R_p$ ) e contribuições não eletrostáticas ( $\Delta F_{pol}$ ) utilizados: (a)  $pK_A = 1$ ,  $pK_B = 6,5$ ,  $A_A = 0,17 \text{ nm}$ ,  $A_B = 0,5 \text{ nm}$ ,  $R_p = 0,4 \text{ nm}$ ,  $\Delta F_{pol} = 1,564 k_B T$ ; (b)  $pK_{A1} = 1$ ,  $pK_{A2} = 3,3$ ,  $pK_B = 8,2$ ,  $A_{A1} = A_{A2} = 0,5 \text{ nm}$ ,  $A_B = 0,15 \text{ nm}$ ,  $R_p = 0,4 \text{ nm}$ ,  $\Delta F_{pol} = 1,7 k_B T$ .

sal.

Nos cálculos anteriores, as distâncias entre grupos ionizáveis  $A_i$  foram iguais para cada polieletrólito. A figura 5.16(a) apresenta curvas de estabilidade para a complexação entre polieletrólitos com diferentes valores para o parâmetro  $A_i$ : temos a distância entre grupos ionizáveis para o poliácido  $A_A = 0,17 \text{ nm}$  e para a polibase  $A_B = 0,5 \text{ nm}$ . Além disso, temos o valor do raio dos polímeros  $R_p = 0,4 \text{ nm}$ ,  $\Delta F_{pol} = 1,564 k_B T$ ,  $pK_A = 1$  e  $pK_B = 6,5$ . Estes valores podem representar, por exemplo, a interação entre DNA e quitosana. As curvas de estabilidade tornam-se bem mais assimétricas devido ao uso de diferentes valores para a distância entre grupos ionizáveis  $A_i$ . Resultados experimentais da interação entre quitosana e DNA (DALLA PICOLA, 2007) indicam que a razão entre as frações entre grupos amônia e fosfato  $N/P$  para a formação do complexo depende tanto do  $pH$  quanto da concentração de sal da solução. Em  $pH = 4,0$ , foi observado formação de complexos próximo à  $N/P = 0,5$  (correspondendo à  $f_A \approx 0,67$ ), com concentração de sal  $300 \text{ mM}$ . Em  $pH = 6,8$ , a razão  $N/P$  desloca-se de  $1,5$  ( $f_A = 0,4$ ) para  $1,0$  ( $f_A = 0,5$ ) à medida que a concentração de sal aumenta de  $100$  para  $300 \text{ mM}$ . Estes resultados sugerem que o modelo descreve razoavelmente bem a formação de complexos DNA/quitosana.

Pode-se também considerar a interação de um polieletrólito misto (contendo grupos ionizáveis diferentes) considerando-se a fração de cada grupo (célula). A figura 5.16(b)

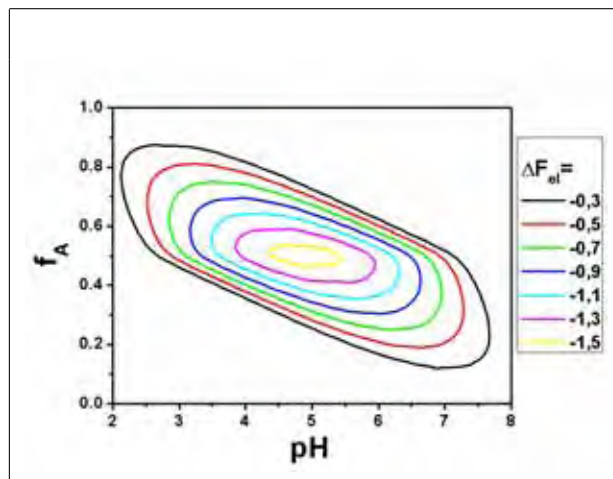


Figura 5.17: Curvas teóricas em função de  $pH$ , calculadas sob a condição que a mudança na energia livre eletrostática ( $\Delta F_{el}$  em  $k_B T$ ) é constante (valores na legenda). Valores utilizados:  $pK_A = 3,3$ ,  $pK_B = 6,5$ , distância entre grupos ionizáveis  $A_i = 0,5 \text{ nm}$ , raio dos polímeros  $R_p = 0,4 \text{ nm}$ , concentração de sal  $c_s = 50 \text{ mM}$ .

mostra as curvas de estabilidade da complexação entre um poliácido misto, contendo um grupo ácido forte (índice  $A1$ ) e outro fraco (índice  $A2$ ), e polibase ( $B$ ). Para o poliácido misto utilizamos a mesma distância entre grupos  $A_{A1} = A_{A2} = 0,5 \text{ nm}$  e, para a polibase,  $A_B = 0,15 \text{ nm}$ . O raio foi mantido o mesmo  $R_p = 0,4 \text{ nm}$ , e o valor do parâmetro ajustável  $\Delta F_{pol} = 1,564$ . Além disso, agora temos 3 valores de  $pK$ :  $pK_{A1} = 1$ ,  $pK_{A2} = 3,3$  e  $pK_B = 8,2$ . Essa situação pode representar a interação entre sulfato de condroitina e poli-L-lisina. As curvas também são muito assimétricas, mas podemos notar que aquelas referentes à maiores valores de  $pH$  são mais estreitas do que aquelas referentes à de menores valores de  $pH$ .

Na figura 5.17 temos as curvas que indicam para quais valores da composição  $f_A$  e do  $pH$  a energia livre eletrostática do complexo  $\Delta F_{el}$  tem um valor constante. Para o cálculo, foram utilizados os mesmo parâmetros da figura 5.15(a). Podemos observar que o menor valor da energia eletrostática ocorre para  $f_A = 0,5$  e  $pH = 4,9$ , diminuindo quando se afasta desse ponto. Foi observado nos experimentos de coacervação complexa entre gelatina e goma arábica, realizados por Bugenberg de Jong (BUNGENBERG de JONG, 1949b), em que a turbidez foi monitorada, para diferentes valores de  $pH$  e porcentagem de goma arábica, um perfil similar ao dessa figura (veja a figura 1.6(a), página 14). Isso sugere um relacionamento entre a turbidez e a energia eletrostática, ou seja, uma maior turbidez indica uma maior interação entre os componentes do complexo e uma menor energia livre eletrostática.

A tabela 5.1 apresenta uma comparação entre o grau de ionização de cada tipo de grupo quando as cadeias polieletrólíticas estão formando um complexo  $\alpha_i^c$ , e quando livres  $\alpha_i^l$ , ou seja, não estão formando um complexo. Os parâmetros utilizados são aqueles correspon-



$f_A$	$pH$	$\alpha_A^l (\alpha_{A1}^l)$	$\alpha_{A2}^l$	$\alpha_B^l$	$\alpha_A^c (\alpha_{A1}^c)$	$\alpha_{A2}^c$	$\alpha_B^c$	$\Delta F_{el}$	Valores referentes à figura
0,55	5	0.573	–	0.529	0.816	–	0.997	-1.8	5.15(a)
		0.959	–	0.529	0.818	–	1	-1.87	5.15(c)
		0.497	–	0.529	0.818	–	1	-3.59	5.16(a)
		0.959	0.573	0.375	0.997	0.639	1	-3.64	5.16(b)
0,4	3,5	0.248	–	0.836	0.999	–	0.666	-0.728	5.15(a)
		0.744	–	0.836	1	–	0.667	-1.8	5.15(c)
		0.345	–	0.836	1	–	0.667	-2.43	5.16(a)
		0.744	0.248	0.512	1	1	0.667	-3.15	5.16(b)

Tabela 5.1: Valores teóricos para: o grau de ionização para polieletrólitos de cada tipo livres  $\alpha_i^l$ , ou seja não complexados; o grau de ionização para polieletrólitos de cada tipo no complexo  $\alpha_i^c$ ; a energia livre eletrostática de formação de complexos  $\Delta F_{el}$ .

dentos às figuras anteriores. Deve-se ressaltar que a composição (em termos da fração de ácido  $f_A$ ) não afeta os valores do grau de ionização quando as cadeias não estão complexadas; isso ocorre, pois quando as cadeias não estão complexadas, a solução é considerada estar em regime de diluição infinita (cadeias separadas infinitamente). Enquanto o  $pH$  e a concentração de sal  $c_s$  não afetam estes valores quando as cadeias estão complexadas; isso ocorre devido à aproximação  $\phi_e = 1$ , ou seja, os íons da solução não participam do balanço de cargas no complexo. Os valores confirmam o que já foi dito anteriormente: que o grau de ionização cresce na complexação; o componente em maior quantidade no complexo apresentará um menor valor do grau de ionização e vice-versa; um maior valor de  $pK$  implica em um maior grau de ionização; e quanto menor a distância entre grupos ionizáveis  $A_i$ , menor será o grau de ionização.

# Capítulo 6

## Conclusões

Utilizando-se a equação de Poisson-Boltzmann com condição de contorno para regulação carga-potencial e um modelo de células cilíndricas, a auto-dissociação de fracos poliácidos e a complexação entre polibases e poliácidos foram analisadas.

Do modelo desenvolvido para a auto-dissociação de poliácidos, encontramos o  $pH$  da solução, grau de ionização  $\alpha_0$  e potencial eletrostático  $\Psi$  do poliácido auto-consistentemente. A dependência destes valores sobre a concentração de poliácido  $C_p$ , constante de dissociação dos grupos ionizáveis ( $pK_A$ ) do poliácido, distância entre grupos ionizáveis  $A$ , raio da cadeia do poliácido  $R_p$  e concentração de sal  $c_s$  foram apresentadas. A dependência do valor do  $pH$ , com a concentração do poliácido e a concentração de sal, apresentou boa concordância com os resultados experimentais feitos para o ácido poligalacturônico e alginato.

Para avaliar a complexação (ou coacervação) entre poliácidos e polibases, a energia livre de formação de complexos (energia livre eletrostática combinada com a expressão de Flory-Huggins para a energia livre de mistura) foi calculada em função do  $pH$ , concentração de sal  $c_s$ , valores das constantes de dissociação ( $pK_A$  e  $pK_B$ ), distância entre grupos ionizáveis  $A_i$ , raio das cadeias  $R_p$ , parâmetro de interação entre monômeros das cadeias  $\chi_{A,B}$ , composição  $f_i$  (analisada em função da fração de poliácido  $f_A$ ) e fração de volume do complexo  $\phi$ . A energia livre do complexo na fração de volume de equilíbrio  $\phi_e$ , em função do  $pH$  e fração de ácido  $f_A$ , apresentou um perfil semelhante ao de medidas de viscosidade para sistemas goma arábica/gelatina e quitosana/DNA; para o último sistema, os raios de mistura máximo  $R_{max}$  experimental e teórico apresentaram boa concordância. O crescimento exponencial de multicamadas de polieletrólitos fracos também foi explicado por este modelo, sendo devido a uma mudança repetida entre dois estados de equilíbrio de diferentes composições. Diagramas de estabilidade teóricos, para a região de complexação, foram construídos para os sistemas alginato/quitosana, DNA/quitosana, poli-L-lisina/sulfato de condroitina. Esses diagramas apresentaram perfis semelhantes aos

diagramas experimentais presentes na literatura, representando satisfatoriamente bem, principalmente, a influência do  $pH$ , concentração de sal  $c_s$  e composição  $f_i$ . A energia livre eletrostática do complexo, em função do  $pH$  e fração de ácido  $f_A$ , apresentou um perfil semelhante ao de medidas de turbidez. O modelo também fornece o grau de ionização  $\alpha_i$  e o potencial eletrostático  $\Psi_i$  de cada espécie. De acordo os resultados, as principais forças dirigindo a formação de complexos são: a expulsão de pequenos íons da atmosfera iônica e o crescimento da carga na cadeia macromolecular devido à associação ou dissociação de prótons.

A boa concordância entre resultados teóricos e experimentais mostra que o modelo de regulação carga-potencial pode ser usado para representar sistemas polieletrólíticos, principalmente quando o grau de ionização dos grupos da cadeia macromolecular (carga) não se mantém fixo.

# Apêndice A

## Aproximação de Debye-Hückel para complexação

No limite de baixos potenciais a aproximação de Debye-Hückel

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[ r \frac{d\psi_i(r)}{dr} \right] = \kappa^2 \psi_i(r) \quad (\text{A.1})$$

pode ser usada, a qual tem solução geral para o potencial

$$\psi_i = D_{i,1} I_0(\kappa r) + D_{i,2} K_0(\kappa r) \quad (\text{A.2})$$

e para o campo

$$\frac{d\psi_i}{dr} = \kappa D_{i,1} I_1(\kappa r) - \kappa D_{i,2} K_1(\kappa r) \quad (\text{A.3})$$

onde I e K são as funções modificadas de Bessel de ordem 0 e 1. Das equações (4.1, 4.5, 4.6, 4.7, A.2 e A.3), obtemos o seguinte conjunto de quatro equações e quatro incógnitas

$$\begin{aligned} [D_{i,1} I_1(\kappa R_p) - D_{i,2} K_1(\kappa R_p)] \{1 + \exp[z_i^S (D_{i,1} I_0(\kappa R_p) + \\ D_{i,2} K_0(\kappa R_p) - \psi_{N,i})]\} = -\frac{2z_i^S \lambda_B}{A_i R_p \kappa} \\ D_{A,1} I_0(\kappa R_c) + D_{A,2} K_0(\kappa R_c) - [D_{B,1} I_0(\kappa R_c) + D_{B,2} K_0(\kappa R_c)] = 0 \\ f_A [D_{A,1} I_1(\kappa R_c) - D_{A,2} K_1(\kappa R_c)] + f_B [D_{B,1} I_1(\kappa R_c) - D_{B,2} K_1(\kappa R_c)] = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

o qual pode ser resolvido para as constantes  $D_{i,j}$  utilizando o método de Newton-Raphson. Com as constantes  $D_{i,j}$  o grau de dissociação e os potenciais são encontrados.

Desde que a relação entre o potencial na superfície e o grau de ionização é linear, então a energia livre eletrostática (equação (4.9), página 38) simplifica-se para (BRENNER e MCQUARRIE, 1973; BIESHEUVEL e COHEN STUART, 2004b)

$$F_{el,i} = \ln(1 - \alpha_i) - \frac{z_i^S \alpha_i \psi_{0,i}}{2} \quad (\text{A.5})$$

# Referências Bibliográficas

- AGOSTINHO NETO, A.; DRIGO FILHO, E.; FOSSEY, M. A.; RUGGIERO NETO, J. Polyacids self-dissociation model. *J. Phys. Chem. B*, v. 101, p. 9833–9837, 1997.
- BERGFELDT, K.; PICULELL, L.; P., LINSE. Segregation and association in mixed polymer solutions from Flory-Huggins model. *J. Phys. Chem.*, v. 100, p. 3680–3687, 1996.
- BIESHEUVEL, P. M. Electrostatic free energy of interacting ionizable double layers. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 275, p. 514–522, 2004.
- BIESHEUVEL, P. M.; COHEN STUART, M. A. Electrostatic free energy of weakly charged macromolecules in solution and intermacromolecular complexes consisting of oppositely charged polymers. *Langmuir*, v. 20, p. 2785–2791, 2004a.
- BIESHEUVEL, P. M.; COHEN STUART, M. A. Cylindrical cell for the electrostatic free energy of polyelectrolyte complexes. *Langmuir*, v. 20, p. 4764–4770, 2004b.
- BOULMEDAIS, F.; BALL, V.; SCHWINTE, P.; FRISCH, B.; SHAAF, P.; VOEGEL, J. C. Buildup of exponentially growing multilayer polypeptide films with internal secondary structure. *Langmuir*, v. 19, p. 440–445, 2003.
- BRENNER, S. L.; MCQUARRIE, D. A. A self-consistent calculation of free energy and electrostatic potential for a cylindrical polyion. *J. Theor. Biol.*, v. 39, p. 343–361, 1973.
- BUNGENBERG de JONG, H. G. Crystallisation - coacervation - flocculation. In KRUYT, H. R. (ed.) *Colloid Science*. Amsterdam: Elsevier, 1949a. v. 2, p. 232–255.
- BUNGENBERG de JONG, H. G. Complex colloid systems. In KRUYT, H. R. (ed.) *Colloid Science*. Amsterdam: Elsevier, 1949b. v. 2, p. 335–429.
- BURGESS, D. J. Pratical analysis of complex coacervate systems. *J. Colloid Interface Sci.*, v.140, p. 227–238, 1990.
- BURKE, S. E.; BARRETT, C. J. Acid-base equilibria of weak polyelectrolytes in multilayer thin films. *Langmuir*, v. 19, p. 3297–3303, 2003.

- CHAN, D. Y. C. Free energy of electrical double layers at the oxide-solution interface. In DAVIS, J. A. (ed.) *Geochemical Processes at Mineral Surfaces, ACS Symposium Series*, v. 323, p. 99–112. Am. Chem. Soc., 1986.
- CHAN, D. Y. C.; MITCHELL, D. J. The free energy of an electrical double layer. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 95, p. 193–197, 1983.
- CHAN, D. Y. C.; PERRAM, J. W.; WHITE, L. R. Regulation of surface potential at amphoteric surfaces during particle-particle interaction. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 71, p. 1046–1057, 1975.
- DALLA PICOLA, I. P. *Estudo da formação de complexos Quitosana-DNA*. 58 f. Monografia de Conclusão de Curso de Bacharelado em Física Biológica – Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2007.
- DAUTZENBERG, H. Polyelectrolyte complex formation: role of a double hydrophilic polymer. *Macromol. Chem. Phys.*, v. 201, p. 1765–1773, 2000.
- DAUTZENBERG, H. Polyelectrolyte complex formation in highly aggregating systems: methodical aspects and general tendencies. In RADEVA, T. (ed.) *Physical Chemistry of Polyelectrolytes*. New York: Marcel Dekker, 2001. p. 743–792.
- de KRUIF, C. G.; TUINIER, R. Polysaccharide protein interactions. *Food Hydrocoll.*, v. 15, p. 555–563, 2001.
- DECHER, G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. *Science*, v. 277, p. 1232–1237, 1997.
- DESERNO, M.; C., HOLM; K., KREMER. Molecular dynamics simulation of the cylindrical cell model. In RADEVA, T. (ed.) *Physical Chemistry of Polyelectrolytes*. New York: Marcel Dekker, 2001. p. 59–72.
- DOUBLIER, J. L.; GARNIER, C.; RENARD, D.; SANCHEZ, C. Protein-polysaccharide interactions. *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, v. 5, p. 202–214, 2000.
- FLORY, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca: Cornell University Press, 1953. 672 p.
- FUOSS, R. M.; KATCHALSKY, A.; LIFSON, S. The potential of an infinite rod-like molecule and the distribution of the counter ions. *PNAS*, v. 37, p. 579–589, 1951.
- GRIFFITHS, D. J. *Introduction to Electrodynamics*. 3 ed. Upper Saddle River: Prentice-Hall, 1999. 576 p.

- GUGGENHEIM, E. A. *Thermodynamics*. New York: Interscience, 1957. 412 p.
- HILL, T. L. *Introduction to Statistical Thermodynamics*. Mass: Addison-Wesley Publishing, 1960. 200 p.
- ISRAELACHVILI, J. *Intermolecular and Surfaces Forces*. 2 ed. Lodon: Academic Press, 1991. 450 p.
- KABANOV, V. A. Basic properties of soluble interpolyelectrolyte complexes applied to bioengineerring and cell transformations. In DUBIN, P.; BLOCK, J.; DAVIES, R. M.; SCHULZ, D. N.; THIES, C. (ed.) *Macromolecular complexes in chemistry and biology*. Berlin: Springer Verlag, 1994. p. 151–174.
- KOVACEVIC, D.; VAN DER BURGH, S.; COHEN STUART, A. M. Kinetics of formation and dissolution of weak polyelectrolyte multilayers: role of salt free polyions. *Langmuir*, v. 18, p. 5607–5612, 2002.
- LAVALLE, P.; GERGELY, C.; CUISINIER, F. J. G.; DECHER, G.; SCHAAF, P.; VOEGEL, J. C.; PICART, C. Comparison of the structure of polyelectrolyte multilayer films exhibiting a linear and an exponential growth regime: An in situ atomic force microscopy study. *Macromolecules*, v. 35, p. 4458–4465, 2002.
- LEE, K. Y.; PARK, W. H.; HA, S. W. Polyelectrolyte complexes of sodium alginate with chitosan or its derivatives for microcapsules. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 63, p. 425–432, 1997.
- MANCIU, M.; RUCKENSTEIN, E. On the chemical free energy of the electrical double layer. *Langmuir*, v. 19, p. 1114–1120, 2003.
- MANDEL, M. Polyelectrolytes. In MARK, F. H.; BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C. G.; MANGES, G. (ed.) *Encyclopedia of polymer science and engineering*. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1988. v. 11. p. 739.
- MANDEL, M. The Poisson-Boltamann equation for aqueous solutions of strong polyelectrolytes whitout added salt: the cell model revisited. *J. Phys. Chem.*, v. 96, p. 3934–3942, 1992.
- MATHIEU, F.; UGAZIO, S.; CARNELLE, G.; DUCINÍ, Y.; LEGRAND, J. Complex coacervation of the gelatin-poly(acrylic acid). *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 101, p. 708–714, 2006.

- MCCORMACK, D.; CARNIE, S. L.; CHAN, D. Y. C. Calculations of electric double-layer force and interaction free energy between dissimilar surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 169, p. 177–196, 1995.
- MENGER, F. M. Supramolecular chemistry and self-assembly. *PNAS*, v. 99, p. 4818–9822, 2002.
- NINHAM, B. W.; PARSEGIAN, V. A. Electrostatic potential between surfaces bearing ionizable groups in ionic equilibrium with physiologic saline solution. *J. Theor. Biol.*, v. 31, p. 405–428, 1971.
- OOSAWA, F. *Polyelectrolytes*. New York: Marcel Dekker, 1971. 160 p.
- OVERBEEK, J. T. G. The role of energy and entropy in the electrical double layer. *Colloids and Surfaces*, v. 51, p. 61–75, 1990.
- OVERBEEK, J. T. G.; VOORN, M. J. Phase separation in polyelectrolyte solutions: theory of complex coacervation. *J. Cell. Comp. Physiol.*, v. 49, p. 7–26, 1957.
- PETRAK, KAREL. Polyelectrolytes Complexes. In: HARA, M. (ed.) *Polyelectrolytes: science and technology*. New York: Marcel Dekker, 1992. p. 265–297.
- PETROV, A. I.; ANTIPOV, A. A.; SUKHORUKOV, G. B. Base-acid equilibria in polyelectrolyte systems: from weak polyelectrolytes to interpolyelectrolytes complexes and multilayered polyelectrolyte shells. *Macromolecules*, v. 36, p. 10079–10086, 2003.
- PHILIPP, B.; DAUTZENBERG, H.; LINOW, K.-J.; KÖTZ, J.; DAWYDOFF, W. Polyelectrolyte complexes - recent developments and open problems. *Prog. Polym. Sci.*, v. 14, p. 91–172, 1989.
- PICART, C.; MUTTERER, J.; RICHERT, L.; LUO, Y.; PRESTWICH, G. D.; SHAAF, P.; VOEGEL, J. C.; LAVALLE, P. Molecular basis for the explanation of the exponential growth of polyelectrolyte multilayers. *PNAS*, v. 99, p. 12531–12535, 2002.
- REINER, E. S.; RADKE, C. J. Variational approach to the electrostatic free energy in charged colloidal suspensions: general theory for open systems. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 86, p. 3901–3912, 1990.
- REINER, E. S.; RADKE, C. J. Double layer interactions between charge-regulated colloidal surface: pair potentials for spherical particles bearing ionogenic surface groups. *Adv. Colloid Interface Sci.*, v. 47, p. 59–147, 1993.
- RUGGIERO, M. A. G.; LOPES, V. L. da ROCHA. *Cálculo numérico: aspectos teóricos e computacionais*. 2 ed. São Paulo: Makron Books, 1997. 406 p.



- SCHLENOFF, J. B.; DUBAS, S. T. Mechanism of polyelectrolyte multilayer growth: charge overcompensation and distribution. *Macromolecules*, v. 34, p. 592–598, 2001.
- SCOTT, R. L.; MAGAT, M. The thermodynamics of high-polymer solutions: I. the free energy of mixing of solvents and polymers of heterogeneous distribution. *J. Chem. Phys.*, v. 13, p. 172–177, 1944.
- SHAFIR, A.; ANDELMAN, D. Polyelectrolyte multilayer formation: electrostatics and short-range interactions. *Eur. Phys. J. E*, v. 19, p. 155–162, 2006.
- STIGTER, D. The charged colloidal cylinder with a Gouy double layer. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 53, p. 296–306, 1975.
- STIGTER, D. Evaluation of the counterion condensation theory of polyelectrolytes. *Biophys. J.*, v. 69, p. 380–388, 1995.
- TIMMA, R. T.; TAMMISHETTI, S. Study of complex coacervation of gelatin with sodium carboxymethyl guar gum: microencapsulation of clove oil and sulphamethoxazole. *J. Microencapsulation*, v. 20, p. 203–210, 2003.
- TOLSTOGUZOV, V. B. Functional properties of food proteins and role of protein-polysaccharide interaction. *Food Hydrocoll.*, v. 4, p. 429–468, 1991.
- TURGEON, S. L.; BEAULIEU, M.; SCHMITT, C.; SANCHEZ, C. Protein-polysaccharide interactions: phase-ordering kinetics, thermodynamic and structural aspects. *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, v. 8, p. 401–414, 2003.
- VAN KEULEN, H.; SMIT, J. A. M. Approximate analytical solutions of the Poisson-Boltzmann equation for charged rods in the presence of salt: an analysis of cylindrical cell model. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 170, p. 134–145, 1995.
- WALTER, H.; BROOKS, D. E. Phase separation in cytoplasm, due to macromolecular crowding, is a basis for microcompartmentation. *FEBS Letters*, v. 361, p. 135–139, 1995.
- WEINBRECK, F. *Whey protein/polysaccharide coacervates: structure and dynamics*. Holanda, 2004. 208 f. Tese (Doutorado em Físico Química de Colóides) – Universidade de Utrecht. Utrecht, 2004.
- WEINBRECK, F.; de VRIES, R.; SCHROOYEN, P.; G., KRUIF C. Complex coacervation of whey proteins and gum arabic. *Biomacromolecules*, v. 4, p. 293–303, 2003.