

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 20/04/2025.



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



Dante Arroyo Anhesini

Adsorção de Polieletrólitos em Partículas com Distribuição Heterogênea de Carga

São José do Rio Preto

2024

Dante Arroyo Anhesini

Adsorção de Polieletrólitos em Partículas com Distribuição Heterogênea de Carga

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Biofísica Molecular, junto ao programa de Pós-Graduação em Ciências Biomoleculares e Farmacológicas, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof. Dr. Sidney J. de Carvalho

São José do Rio Preto

2024

A596a Anhesini, Dante Arroyo
Adsorção de Polieletrólitos em Partículas com Distribuição Heterogênea de Carga / Dante Arroyo Anhesini. -- São José do Rio Preto, 2024
57 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto
Orientador: Sidney Jurado de Carvalho

1. Polieletrólitos. 2. Método de Monte Carlo. 3. Interações Eletrostáticas. 4. Simulação Computacional. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Dante Arroyo Anhesini

Adsorção de Polieletrólitos em Partículas com Distribuição Heterogênea de Carga

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Biofísica Molecular, junto ao programa de Pós-Graduação em Ciências Biomoleculares e Farmacológicas, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Sidney Jurado de Carvalho
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto
Orientador

Prof. Dr. Pedro Geraldo Pascutti
UFRJ – Rio de Janeiro

Prof. Dr. Wallance Moreira Pazin
UNESP – Câmpus de Bauru

São José do Rio Preto
20 de Março de 2024

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a minha família por todo apoio, incentivo e confiança. Devo explicitar meus agradecimentos aos meus pais Amilcar e Rosiley, e ao meu irmão Jordano. Sem vocês, nada desenvolvido neste trabalho seria possível, e caso fosse, não me faria sentido.

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” por toda estrutura fornecida para a conclusão deste trabalho de mestrado.

Agradeço a todos os amigos que a UNESP me proporcionou, em especial aos que estiveram comigo durante este período. Guilherme, Ricardo, Henry, Leonan, João Marcos, Perles e Piloto. Agradeço à Amanda por todo apoio e incentivo durante este período.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Sidney, por todo auxílio, paciência e amizade durante estes anos. Todas as discussões e conversas foram de suma importância e de caráter engrandecedor. Sua capacidade de transmitir conhecimento com tanta clareza é algo admirável.

Agradeço imensamente aos servidores técnicos do Departamento de Física: Valéria, Bruno e Barbosa, por todo auxílio.

Ao Prof. Dr. João Ruggiero Neto e Prof. Dr. Marcelo Andres Fossey por comporem a banca de qualificação, e com suas discussões ajudarem no melhor desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Wallance Moreira Pazin e Prof. Dr. Pedro Geraldo Pascutti por terem aceitado compor a banca de defesa.

Gostaria de deixar meus agradecimentos a duas pessoas em especial. Ao meu tio Afrânio (*In memoriam*) e ao meu tio e padrinho Francisco (*In memoriam*).

À FAPESP, sob o processo nº 2018/01841-2, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelos recursos computacionais.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Esta pesquisa tornou-se possível graças aos recursos computacionais disponibilizados pelo Núcleo de Computação Científica (NCC/GridUNESP) da Universidade Estadual Paulista (UNESP).

Resumo

Este trabalho tem como objetivo o estudo de um sistema composto por um polieletrólito interagindo com uma macromolécula que possui uma distribuição heterogênea de carga. O estudo foi realizado por meio de simulações computacionais utilizando o método de Monte Carlo com a implementação do algoritmo de Metropolis. A interação entre o polieletrólito e a macromolécula foi investigada dependendo de fatores como a concentração iônica do meio, a densidade de carga e a diferença de tamanho das regiões carregadas da macromolécula, denominadas *patches*. Além disso, o efeito de uma descontinuidade dielétrica entre o meio e a superfície adsorvente foi examinado para avaliar sua influência na adsorção do polieletrólito. Todos os componentes do sistema estão confinados em uma grande caixa de simulação esférica eletricamente neutra. A solução eletrolítica foi tratada implicitamente por meio de potenciais efetivos obtidos através da teoria de Debye-Hückel. Por meio das simulações computacionais, diversas configurações possíveis são geradas, e a média das grandezas físicas de interesse são calculadas. Foram observados dois regimes na adsorção de polieletrólitos em superfícies com carga líquida de mesmo sinal. Inicialmente, o polieletrólito está no estado desorvido e, à medida que a concentração iônica aumenta, o efeito de blindagem atenua a repulsão eletrostática e promove a adsorção. A maior afinidade ocorre quando o comprimento de Debye se aproxima do valor do comprimento do *patche* de carga oposta do polieletrólito. À medida que a concentração iônica aumenta, a atração local se torna insuficiente para garantir a adsorção, e o polieletrólito desorve. Além disso, foi observado um aumento na magnitude do potencial gerado pela macromolécula carregada ao considerar o efeito de uma descontinuidade dielétrica. Este potencial apresenta uma magnitude relativamente alta em comparação com o potencial das cargas de polarização geradas devido à presença de um monômero próximo da interface. Este efeito aumenta significativamente a afinidade de ligação entre o polieletrólito e a macromolécula com distribuição heterogênea de carga.

Palavras-Chave: Polieletrólitos. Método de Monte Carlo. Interações Eletrostáticas. Simulação Computacional.

Abstract

This work aims to study a system composed of a polyelectrolyte interacting with a fixed macromolecule containing a heterogeneous distribution of charge. The study was carried out through computer simulations using the Monte Carlo method with the implementation of the Metropolis algorithm. The interaction between the polyelectrolyte and the macromolecule was investigated, depending on factors such as the ionic concentration of the medium, the charge density, and the size difference of the charged regions of the macromolecule, referred to as patches. Additionally, the effect of a dielectric discontinuity between the medium and the adsorbing surface was examined to evaluate their influence on the adsorption of the polyelectrolyte. The entire system is confined in a large, electrically neutral simulation box. The electrolytic solution was implicitly treated through an effective potential obtained using the Debye-Hückel theory. Through computer simulations, the system assumes various possible configurations and statistical averages of the system are obtained. Two regimes were observed in the adsorption of polyelectrolytes on surfaces with a net charge of the same sign. Initially, the polyelectrolyte is in the desorbed state, and as the ionic concentration increases, the screening effect attenuates electrostatic repulsion and promotes adsorption. The highest affinity occurs when the Debye length approaches the value of the length of the polyelectrolyte's oppositely charged patches. As the ionic concentration increases, local attraction becomes insufficient to ensure adsorption, and the polyelectrolyte desorbs. A pronounced increase was also noted in the potential generated by the charged surface when considering the effect of a dielectric discontinuity. This potential has a relatively high magnitude compared to the repulsive potential due to polarization charges, leading to a higher binding affinity, except in cases where the surface approaches a uniformly charged sphere.

Keywords: Polyelectrolytes. Monte Carlo Method. Electrostatic Interactions. Computer Simulations.

Sumário

1	Introdução	12
2	Objetivos	18
3	Metodologia	19
3.1	Modelo	19
3.1.1	Partícula Carregada	19
3.1.2	Polieletrólito	20
3.1.3	Solução Eletrolítica	21
3.2	Abordagem Computacional	24
3.2.1	Método de Monte Carlo	25
3.2.2	Código Computacional	27
4	Resultados	31
4.1	Energia de Ligação	31
4.2	Propriedades Conformacionais do Polieletrólito	36
4.3	Condições Críticas de Adsorção	40
5	Conclusão	44
	Referências	49
	Apêndice A - Teoria de Debye-Hückel	49
	Apêndice B - Potencial Eletrostático da Partícula	52
	Apêndice C - Potencial Eletrostático das Cargas de Polarização	55

Lista de Figuras

- 1.1 Representação ilustrativa de aplicações relacionadas com a adsorção de polieletrólitos: (A) modelagem do processo de associação DNA-Histona; (B) processo de tratamento de água por meio da coagulação e floculação de impurezas e (C) formação de cápsulas para a entrega de drogas. 12
- 1.2 Densidade de carga superficial crítica em função de κa , sendo a o raio da superfície, para os casos plano (curva vermelha), cilíndrico (curva azul) e esférico (curva verde). 15
- 1.3 Representação ilustrativa da proteína BSA, sendo as regiões em azul correspondentes a um potencial positivo, enquanto as regiões em vermelho correspondem a um potencial negativo. 16

- 3.1 (A) Representação ilustrativa da partícula com $\theta_p = \theta_n = 120^\circ$, onde as cores azul e vermelho indicam, respectivamente, as regiões com densidades de carga positiva (σ_p) e negativa (σ_n). (B) Gráfico que representa a densidade de carga da partícula, conforme definida pela Equação 3.2 com $\theta_p = \theta_n = 120^\circ$ e $\sigma_p = 1$ C/m²; $\sigma_n = 1$ C/m². 20
- 3.2 As curvas vermelha, preta, azul e verde representam, respectivamente, o potencial gerado pela partícula com constante dielétrica $\epsilon_p = 4$, o potencial das cargas de polarização geradas devido à presença de um monômero próximo da superfície, a soma das curvas vermelha com a preta e o potencial gerado por uma partícula com constante dielétrica igual à do solvente $\epsilon_p = 78,7$. Ambas representam partículas com densidade de carga $\sigma_p = \sigma_n = 0,03$ C/m² e ângulos $\theta_p = \theta_n = 120^\circ$. (A) Potencial sentido em $\theta = 150^\circ$, região da partícula com carga negativa e (B) potencial sentido em $\theta = 110^\circ$, região da partícula com carga positiva. 22
- 3.3 Fração de configurações no qual o polieletrólito está adsorvido em função do parâmetro de Debye (κ). O painel (A) apresenta um caso onde ocorre uma transição do estado adsorvido para o dessorvido, enquanto o painel (B) apresenta um caso no qual ocorrem duas transições adsorção-dessorção. Os círculos representam os resultados obtidos por meio das simulações computacionais, enquanto a curva vermelha representa o ajuste às curvas. 29

- 4.1 (A) Energia de ligação média em função de κa para ligação de uma cadeia de polieletrólito composta de 20 monômeros em uma partícula com constante dielétrica $\epsilon_p = 78,7$ e densidade de carga dada pela Equação 3.2 por meio dos parâmetros σ_p , σ_n , θ_p e θ_n . (B) Variação da energia de ligação durante as simulações em $\kappa a \approx 3,26$ para a curva preta e $\kappa a \approx 0,07$ para a curva vermelha. Em todas as curvas, os ângulos utilizados foram $\theta_p = \theta_n = 120^\circ$. A partícula tem carga líquida neutra para a curva preta e positiva para as curvas vermelha e azul. 32
- 4.2 Distribuição de probabilidades da energia de ligação para a interação de um polieletrólito com uma partícula com densidade de carga (A) $\sigma_p = 0,01 \text{ C/m}^2$ e $\sigma_n = 0,03 \text{ C/m}^2$ e (B) $\sigma_p = 0,03 \text{ C/m}^2$ e $\sigma_n = 0,03 \text{ C/m}^2$, referente às curvas preta e azul da Figura 4.1, respectivamente. 34
- 4.3 (A) Energia de ligação média em função do parâmetro de Debye vezes o raio da partícula para duas partículas com diferentes constantes dielétricas. (B) Potencial gerado devido à densidade de carga da partícula em função do ângulo polar θ , em graus. As curvas pretas representam uma partícula com constante dielétrica igual à do solvente, $\epsilon_p = 78,7$, e as curvas vermelhas representam uma partícula com constante dielétrica $\epsilon_p = 4$. Ambas representam partículas com densidade de carga $\sigma_p = \sigma_n = 0,03 \text{ C/m}^2$ e ângulos $\theta_p = \theta_n = 120^\circ$ 35
- 4.4 Parâmetro de Debye crítico vezes o raio da partícula em função da dimensão dos *patches*, onde $\theta_p = \theta_n$. A cadeia de polieletrólitos é composta por 20 monômeros e a partícula possui densidade de carga dada por $\sigma_p = \sigma_n = 0,03 \text{ C/m}^2$ e constante dielétrica $\epsilon_p = 78,7$ para a curva preta e $\epsilon_p = 4$ para a curva vermelha. O κ_c é referente a concentração de sal no qual 50% das configurações estão no estado adsorvido e 50% no estado dessorvido. 36
- 4.5 Número médio de monômeros em função da distância do monômero ao centro da partícula, para (A) três valores diferentes da densidade de carga negativa, com $\sigma_p = 0,03 \text{ C/m}^2$ constante e em $\kappa a \approx 1$ e (B) para uma partícula com $\sigma_p = 0,02 \text{ C/m}^2$ e $\sigma_n = 0,03 \text{ C/m}^2$, referente à dois pontos da curva vermelha da Figura 4.1 (A). A distribuição é apresentada para uma cadeia contendo 20 monômeros. 37
- 4.6 Raiz quadrada do raio de giro quadrático médio da cadeia de polieletrólito em função de κa para uma cadeia de (A) 20 monômeros e (C) 50 monômeros. O esquema de cores e símbolos do $\langle Rg^2 \rangle^{1/2}$ é idêntico ao apresentado na Figura 4.1 (A). (B) Número médio de monômeros para os pontos preenchidos no painel (A), e (D) número médio de monômeros para os dois pontos preenchidos da curva azul do painel (C), que possuem energia de ligação média semelhantes, $\langle E_B \rangle \approx -38 k_B T$ 39

- 4.7 Densidade de carga negativa crítica em função da força iônica. A densidade de carga positiva é fixada em $\sigma_p = 0,03 \text{ C/m}^2$ para as curvas preta e azul e em $\sigma_p = 0,01 \text{ C/m}^2$ para a curva vermelha. Curvas vermelha e preta têm $\theta_p = \theta_n = 120^\circ$, enquanto a curva azul possui $\theta_p = \theta_n = 90^\circ$. As curvas são referentes a ligação de uma cadeia contendo 20 monômeros. A seta preta à direita indica a densidade de carga negativa onde a carga líquida da partícula é zero para o caso com $\sigma_p = 0,03 \text{ C/m}^2$ e $\theta_p = \theta_n = 120^\circ$ enquanto a seta vermelha indica a densidade de carga negativa onde a carga líquida da partícula é zero para o caso com $\sigma_p = 0,01 \text{ C/m}^2$ e mesma dimensão dos *patches*. A seta azul indica a densidade de carga negativa onde a carga líquida da partícula é zero para o caso com $\sigma_p = 0,03 \text{ C/m}^2$ e $\theta_p = \theta_n = 90^\circ$ 41
- 4.8 Densidade de carga negativa crítica em função da força iônica. A densidade de carga positiva da partícula é fixada em $\sigma_p = 0,03 \text{ C/m}^2$ e as dimensões são definidas por $\theta_p = \theta_n = 120^\circ$. A curva preta representa uma partícula com constante dielétrica igual à do solvente ($\epsilon_p = 78,7$), enquanto a vermelha representa um com baixo dielétrico ($\epsilon_p = 4$). As curvas são referentes a ligação de uma cadeia contendo 20 monômeros. A seta preta indica a densidade de carga negativa onde a carga líquida da partícula é zero, para ambas as curvas. 42
- A.1 Potencial de Coulomb blindado, Equação A.15, em função da distância radial. A curva preta representa o potencial em uma concentração iônica de 0 mM, enquanto a curva vermelha o representa em 100 mM. 52

Lista de Tabelas

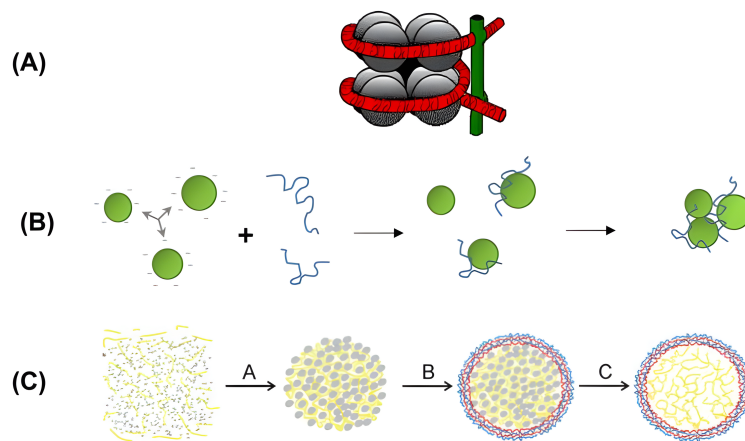
- 3.1 Mapa dos potenciais gerados por uma partícula com densidade de carga $\sigma_p = \sigma_n = 0,03 \text{ C/m}^2$ e dimensões dadas por $\Theta = \theta_p = \theta_n$ para os casos com constante dielétrica igual à do solvente ($\epsilon_p = 78,7$), e com baixa constante dielétrica ($\epsilon_p = 4$). 23
- 3.2 Parâmetros de entrada solicitados pelo programa para execução da simulação. . 28

Capítulo 1

Introdução

Polieletrólitos são polímeros que possuem grupos ionizáveis [3] e, portanto, interagem com outros corpos carregados por meio de interações eletrostáticas. Essa característica confere a eles um comportamento com maior complexidade quando comparado à polímeros sem carga [4], em razão da variedade de interações e respostas a estímulos externos, como mudanças no pH e na concentração iônica do meio [1]. O estudo de polímeros se tornou muito atraente no âmbito da física estatística devido à ampla gama de conformações possíveis que uma cadeia pode assumir, influenciadas por interações intrínsecas entre as unidades constituintes [1,5,6]. Além disso, a adsorção de polieletrólitos em superfícies carregadas com diferentes geometrias possui diversas aplicações tecnológicas e é de suma importância em uma variedade de processos biológicos. A compactação do material genético por meio da complexação DNA-Histona, por exemplo, é um processo imprescindível na célula para o armazenamento e proteção do DNA [7]. As proprieda-

Figura 1.1: Representação ilustrativa de aplicações relacionadas com a adsorção de polieletrólitos: (A) modelagem do processo de associação DNA-Histona; (B) processo de tratamento de água por meio da coagulação e floculação de impurezas e (C) formação de cápsulas para a entrega de drogas.



Fonte: Retirada e adaptada das referências [1,2]

des físicas e a adesão deste material genético nas proteínas histonas possuem forte dependência da concentração iônica do meio [8]. No âmbito tecnológico, pode-se destacar a formação de complexos para o tratamento de águas residuais, onde polieletrólitos são utilizados no processo de coagulação e floculação das impurezas da água ou para desidratação de lodos, tendo menores impactos ambientais em comparação com o uso de alumínio [9, 10]. Além disso, há aplicações em processos biotecnológicos, como na entrega de drogas, por meio da formação de complexos de polieletrólitos que carregam e podem proteger as drogas de degradações prematuras, melhorar sua biodisponibilidade e prolongar a permanência dos medicamentos nos locais desejados, reduzindo assim doses necessárias e prolongando os intervalos de administração [2, 11]. A Figura 1.1 apresenta uma representação ilustrativa das aplicações relacionadas com a adsorção de polieletrólitos mencionadas acima. Portanto, conhecer os fatores que afetam a adsorção, bem como eles a afetam, é de grande valia e indispensável para o entendimento de diversos processos.

A adsorção de polieletrólitos em superfícies carregadas tem sido estudada de diversas formas, desde modelos totalmente solúveis analiticamente, até experimentos em laboratórios e simulações computacionais [12–14]. A ligação de polieletrólitos em superfícies planas opostamente carregadas foi inicialmente estudada de maneira teórica por F. W. Wiegand [12], por meio da equação de *Edwards* [4]

$$\left(\frac{\partial}{\partial N} - \frac{l^2}{6} \nabla^2 + \beta V(\mathbf{r}) \right) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; N) = 0, \quad (1.1)$$

onde l é comprimento de cada segmento da cadeia, N é o número de segmentos, $V(\mathbf{r})$ é a energia potencial por segmento, $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; N)$ é a função de Green [15] que representa a densidade de probabilidade de encontrar a extremidade final da cadeia na posição \mathbf{r} , dada a posição da extremidade inicial em \mathbf{r}' e $\beta = 1/k_B T$, sendo $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ a constante de Boltzmann e T a temperatura. Utilizando o potencial de Coulomb blindado e a aproximação da dominância do estado fundamental [16], ele encontrou que para valores de β acima de um certo valor crítico β_c , a distribuição dos monômeros não é localizada próxima da superfície e portanto não há estados ligados. Por outro lado, para valores de β abaixo de β_c , a atração é suficientemente forte para superar a perda entrópica causada pela adsorção, de forma a ter uma distribuição de monômeros próxima de superfície e há, logo, estados ligados. A partir disto, pôde-se definir uma temperatura crítica T_c , dada por

$$k_B T_c = \frac{48\pi |\sigma q|}{j_{0,1}^2 \kappa^3 l^2 \epsilon}, \quad (1.2)$$

onde σ é a densidade de carga da superfície adsorvente, q é a carga por segmento da macromolécula, κ^{-1} é o comprimento de Debye, ϵ é a constante dielétrica do solvente e $j_{0,1}$ é a primeira raiz positiva da função de Bessel de primeira ordem. Este estudo levou à previsão de que o fenômeno apresenta um comportamento semelhante ao de uma transição de fase. Existem, portanto, condições críticas em que a ligação ocorre após alguma modificação nas variáveis mais importantes do sistema, como a força iônica, a densidade de carga linear do polieletrólito

e a densidade de carga da superfície adsorvente. Utilizando a densidade de carga da superfície como parâmetro crítico, foi relatada a relação de escala da forma $\sigma_c \sim \kappa^3$ sendo que o inverso do comprimento de Debye (κ) está diretamente relacionado com a concentração de sal do meio.

Posteriormente, foi estudada a adsorção de polieletrólitos em partículas esféricas (dendrímeros, micelas puras e mistas, proteínas globulares) de maneira experimental por P. L. Dubin e seu grupo [14,17–20]. O grau de protonação da partícula esférica era alterado por meio da variação do pH , modificando portanto a densidade de carga da superfície adsorvente. Eles observaram uma variação abrupta na turbidez da solução em determinado pH crítico (pH_c), ponto no qual ocorria a formação do complexo, exibindo o comportamento semelhante ao de uma transição de fase. Nestes estudos, foi obtida a relação de escala da densidade de carga superficial crítica com o inverso do comprimento de Debye $\sigma_c \sim \kappa^\nu$, com $\nu = 1 - 1,4$.

M. Muthukumar [21] generalizou a teoria do F. W. Wiegand para levar em conta o efeito da concentração iônica nas propriedades conformacionais da cadeia na adsorção em superfícies planas, encontrando um valor de ν menor, porém ainda distante do observado experimentalmente [22]. Além disso, M. Muthukumar [23] estudou também a adsorção de cadeias de polieletrólitos em superfícies esféricas e cilíndricas empregando o método variacional com aproximação da dominância do estado fundamental [4], onde foi encontrado concordância com a relação de escala obtida experimentalmente apenas para o caso esférico e em limite de alta concentração iônica ($\sigma_c \sim \kappa^{1,2}$). R. G. Cherstvy e A. G. Winkler [24] encontraram limitações no que diz respeito a aplicabilidade do método variacional utilizado por M. Muthukumar, e resolveram a equação de *Edwards* substituindo o potencial de Debye-Hückel pelo potencial de Hulthén [25], apresentando resultados analíticos exatos para a adsorção crítica em uma esfera. A partir desses novos cálculos, foi resgatado a relação de escala com o expoente previsto experimentalmente, levando em conta uma dependência adequada do comprimento de persistência com a força iônica [26].

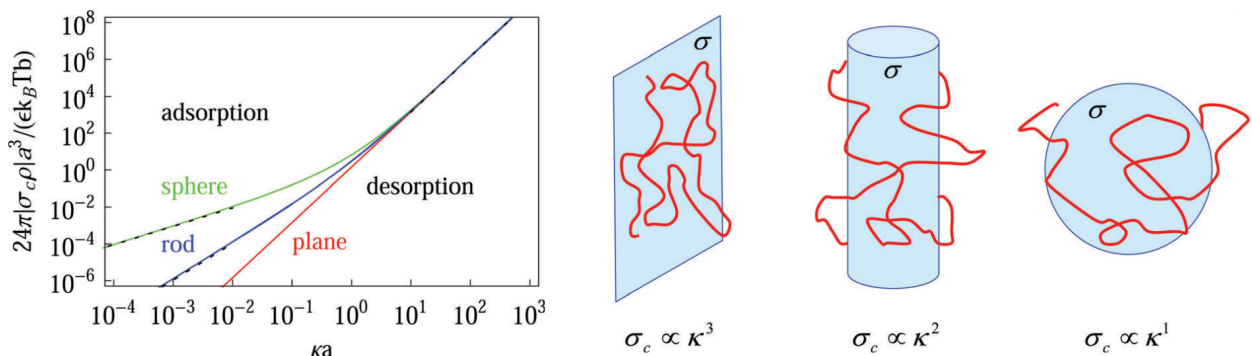
A adsorção de polieletrólitos em superfícies com diferentes geometrias foi também extensivamente estudada por meio de simulações computacionais utilizando o método de Monte Carlo [27–32], e inicialmente foi obtida uma relação quadrática da densidade de carga ($\nu = 2$) com o κ crítico [28] para superfícies esféricas, apresentando então divergências referentes à relação de escala obtida por meio de experimentos. Conforme indicado por A. Laguecir [33], essas divergências podem ser atribuídas ao critério utilizado para definir a adsorção crítica. Nos estudos em questão, um polieletrólito é considerado adsorvido quando pelo menos um monômero está em contato (a uma distância de 2,54 Å da superfície) por no mínimo 50% do tempo de simulação [28], ou por estabelecer algum valor para a energia de ligação média, por exemplo $-1 k_B T$ [34], enquanto seria ideal adotar um critério alinhado com a abordagem experimental. Por meio da análise do perfil da energia livre, utilizando como parâmetro de ordem o raio de giro, S. J. Carvalho [13] identificou transições descontínuas de primeira ordem entre os estados adsorvido e dessorvido e chegou a uma dependência da densidade de carga com o κ crítico em concordância com os resultados experimentais ($\nu = 1,4$).

A. G. Cherstvy e R. G. Winkler [35] utilizaram o método *WKB* para analisar a adsorção de polieletrólitos em superfícies planas, esféricas e cilíndricas, propondo uma abordagem unificada para as três geometrias. Foi observado, em regimes de baixas concentrações de sal, que a densidade de carga crítica escala de forma cúbica com o parâmetro de Debye para o caso plano, quadrática para o cilíndrico e linear para o esférico, como observado por meio da Figura 1.2. A relação de escala aparenta estar relacionada com a redução no número de graus de liberdade translacionais devido à adsorção da cadeia para cada geometria. Em regimes de altas concentrações iônicas ou em grandes valores do raio da curvatura, a relação de escala para o caso esférico e cilíndrico se torna igual ao do caso plano, dado que neste limite as interações locais predominam.

Além de superfícies que possuem distribuições simplificadas de carga, foram estudadas também, por P. L. Dubin e colaboradores [36–41], a adsorção de polieletrólitos em proteínas que possuem distribuições heterogêneas de carga, tais como no caso da complexação entre a Albumina do Soro Bovino (BSA) e Heparina (Hp), para um vasto intervalo de valores do pH da solução. Eles observaram a formação de complexos estáveis mesmo para cadeias poliméricas com carga de mesmo sinal da carga líquida da proteína, chamando este fenômeno de adsorção no “lado errado” do ponto isoelétrico, e verificaram que a maior afinidade ocorre em forças iônicas tais que o comprimento de Debye se aproxima do valor da distância entre os domínios carregados [42]. Estes resultados demonstraram uma competição entre contribuições eletrostáticas repulsivas devido à carga líquida da proteína e contribuições atrativas decorrentes da alta densidade de carga local de sinal oposto da carga do polieletrólito. Tais regiões carregadas, como às da Figura 1.3, são conhecidas como *patches* de carga [37].

Motivado pelas novas observações empíricas, S. J. de Carvalho e colaboradores analisaram a adsorção de polieletrólitos flexíveis em partículas *Janus* neutras que apresentam hemisférios opostamente carregados, similares a grandes *patches* de carga, por meio de simulações computacionais [44]. Neste trabalho, os autores avaliaram as condições críticas de adsorção em função do raio da partícula *Janus*, da força iônica e da densidade de carga da partícula, onde

Figura 1.2: Densidade de carga superficial crítica em função de κa , sendo a o raio da superfície, para os casos plano (curva vermelha), cilíndrico (curva azul) e esférico (curva verde).



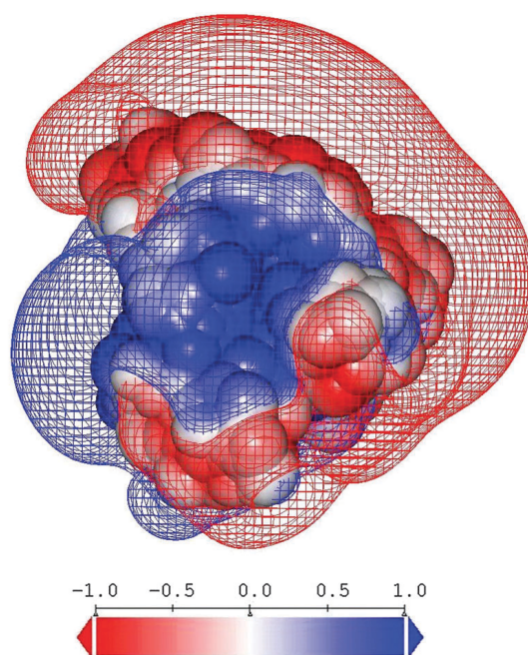
Fonte: Figura retirada da referência [35].

concluíram que não existe uma relação de escala universal da densidade de carga crítica com o κ para a adsorção de polieletrólitos em partículas *Janus*, em forte contraste com o fenômeno de adsorção em superfícies esféricas homoganeamente carregadas. Foi observado que a variação da força iônica e da curvatura da *Janus* afetam as condições críticas de adsorção de maneira diferente, provavelmente devido aos efeitos do sal no comprimento de persistência do polieletrólito.

Além dos casos citados acima, o fenômeno da adsorção foi investigado em uma variedade de sistemas com maior grau de complexidade, como em cadeias de polianfóteros [45, 46], polieletrólitos confinados [47, 48], múltiplas cadeias [29, 49] e em superfícies com baixa constante dielétrica [50–52]. R. G. Cherstvy e A. G. Winkler [50] analisaram o efeito da descontinuidade dielétrica entre o meio e a superfície adsorvente com distribuição de carga homogênea, considerando a interação de repulsão da carga imagem do próprio monômero próximo à superfície dielétrica. Eles observaram a necessidade de maiores valores da densidade de carga para que a adsorção ocorra, quando comparado ao caso sem contraste dielétrico. Além disso, a relação de escala para $\kappa a \ll 1$ foi alterada para a interface plana, tendo $\sigma_c \sim \kappa^2$, enquanto apenas a magnitude cresce para o caso esférico. No entanto, a adsorção aparenta ser favorecida quando a superfície adsorvente possui distribuições discretas de carga [53] (porém apenas com cargas de mesmo sinal), provavelmente devido à formação de “pontes” entre o monômero adsorvido e sua carga imagem, resultando em uma maior afinidade na ligação do polieletrólito com a superfície. O efeito da descontinuidade dielétrica na adsorção de polieletrólitos em superfícies que possuem distribuições heterogêneas de carga será discutido neste trabalho.

Os estudos citados anteriormente foram de grande importância para a interpretação

Figura 1.3: Representação ilustrativa da proteína BSA, sendo as regiões em azul correspondentes a um potencial positivo, enquanto as regiões em vermelho correspondem a um potencial negativo.



Fonte: Figura retirada da referência [43].

e entendimento das diferentes contribuições eletrostáticas na ligação das cadeias poliméricas em modelos de macromoléculas com distribuições simplificadas de carga. Como uma continuação natural, este trabalho tem como objetivo o estudo da adsorção de polieletrólitos em partículas possuindo duas regiões opostamente carregadas com dimensões e densidades de carga variáveis. Para isso, serão investigados os efeitos da variação da concentração iônica, da densidade de carga e tamanho dos *patches* da partícula na adsorção e nas propriedades conformacionais de polieletrólito.

Capítulo 5

Conclusão

Neste trabalho, foi avaliada a adsorção de polieletrólitos em partículas carregadas, examinando efeito da concentração iônica e do tamanho e densidade de carga dos *patches* da partícula. As condições críticas de adsorção e a influência de uma descontinuidade dielétrica foram também discutidas.

Destaca-se a ocorrência de duas transições adsorção-dessorção quando a interação ocorre entre polieletrólitos e partículas com carga líquida de mesmo sinal, em concentrações iônicas bastante diferentes. Em decorrência do aumento da blindagem eletrostática, a repulsão causada pela carga líquida da partícula não é mais o suficiente para repelir o polieletrólito e a adsorção é promovida. Posteriormente, a maior blindagem eletrostática faz com que as interações atrativas locais não sejam mais suficientes para manter o polieletrólito ligado à superfície. As condições críticas de adsorção diferem drasticamente dos casos de adsorção em superfícies com distribuições homogêneas de carga em regimes de baixa concentração iônica, tendo um comportamento singular em razão da ocorrência de duas transições. Em regimes de alta concentração iônica, há uma convergência e em todos os casos é apresentado um comportamento análogo, em razão da alta blindagem eletrostática que faz com o polieletrólito sinta apenas as interações locais. O número médio de monômeros próximos da interface tem comportamento análogo ao caso no qual a superfície possui distribuição de carga homogênea, no qual os monômeros estão localizados mais próximos da superfície quando se tem maiores densidades de carga de sinal contrário do polieletrólito. No caso do número médio de monômeros na superfície com carga líquida de mesmo sinal, é observado, para uma cadeia de 20 monômeros, duas distribuições idênticas mesmo em regimes de concentração iônica muito diferentes, não ocorrendo um alargamento na distribuição. O efeito da blindagem eletrostática pôde ser facilmente entendido por meio do raio de giração, onde a concentração iônica define como o polieletrólito se distribui na superfície adsorvente, de forma mais esticada em baixa concentração iônica e de forma mais compacta em alta concentração iônica. O mesmo pode ser dito quando o polieletrólito está livre em solução.

Sobre a influência de uma descontinuidade dielétrica na adsorção, inicialmente foi

observado um comportamento diferente do que foi relatado na literatura, onde se tratava da adsorção em superfícies homoganeamente carregadas [50]. No entanto, este trabalho lida com a interação em superfícies com distribuições heterogêneas de cargas. Quando a descontinuidade é levada em conta, ocorre uma maior atração entre a partícula e o polieletrólito. Foi observado que os potenciais devido à distribuição de carga da partícula são acentuadas, tanto repulsivo quanto atrativo, e o potencial repulsivo das cargas de polarização causado pela presença de um monômero próximo à interface não é suficiente para evitar essa maior atração. Quando o efeito da descontinuidade dielétrica é investigado em função do tamanho dos *patches*, observou-se que essa maior afinidade é gradativamente reduzida, e em um cenário onde a partícula tem uma distribuição de carga quase homogênea e de sinal oposto ao polieletrólito, a interação se torna menos atrativa quando comparada ao caso em que a partícula possui constante dielétrica igual à do meio, semelhante ao caso em que a superfície é uniformemente carregada [50].

No estudo sobre o efeito da descontinuidade dielétrica citado anteriormente, o potencial devido à superfície carregada é o potencial de Debye-Hückel, que não leva em conta a constante dielétrica da partícula, e sim apenas do meio no qual ela está inserida [48]. Quando se analisa o potencial utilizado neste trabalho, Equação 3.6, é observado que, quando considerado apenas o termo $l = 0$, caso no qual a partícula tem distribuição de carga homogênea, não há mais dependência da constante dielétrica interna e potencial de Debye-Hückel é alcançado. Neste cenário, o potencial gerado pela distribuição de cargas da partícula é o mesmo, tanto para o caso com baixa constante dielétrica quanto com constante dielétrica igual à do solvente. Desta forma, a interação se torna menos atrativa devido à repulsão causada pelo potencial das cargas de polarização, Equação 3.7, gerado devido à presença de um monômero próximo da superfície.

Referências

- 1 MAAREL, J. R. Van der. **Introduction to biopolymer physics**. [S.l.]: World Scientific Publishing Company, 2007.
- 2 GEEST, B. G. D. et al. Polyelectrolyte microcapsules for biomedical applications. **Soft Matter**, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 2, p. 282–291, 2009.
- 3 DOBRYNIN, A. V.; RUBINSTEIN, M. Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces. **Progress in Polymer Science**, Elsevier, v. 30, n. 11, p. 1049–1118, 2005.
- 4 DOI, M.; EDWARDS, S. F. **The theory of polymer dynamics**. [S.l.]: oxford university press, 1988. v. 73.
- 5 HILL, T. L. **An introduction to statistical thermodynamics**. [S.l.]: Courier Corporation, 1986.
- 6 MCQUARRIE, D. Statistical mechanics, ser. **Harper's Chemistry Series**. New York: **HarperCollins Publishing, Inc**, 1976.
- 7 LUGER, K. et al. Crystal structure of the nucleosome core particle at 2.8 Å resolution. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 389, n. 6648, p. 251–260, 1997.
- 8 SCHIESSEL, H. The physics of chromatin. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 15, n. 19, p. R699, 2003.
- 9 BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. **Water research**, Elsevier, v. 41, n. 11, p. 2301–2324, 2007.
- 10 HAVER, L. V.; NAYAR, S. Polyelectrolyte flocculants in harvesting microalgal biomass for food and feed applications. **Algal research**, Elsevier, v. 24, p. 167–180, 2017.
- 11 WU, D. et al. Chitosan-based colloidal polyelectrolyte complexes for drug delivery: a review. **Carbohydrate polymers**, Elsevier, v. 238, p. 116126, 2020.
- 12 WIEGEL, F. Adsorption of a macromolecule to a charged surface. **Journal of physics A: mathematical and general**, IOP Publishing, v. 10, n. 2, p. 299, 1977.
- 13 CARVALHO, S. de. First-order-like transition in salt-induced macroion-polyelectrolyte desorption. **Europhysics Letters**, IOP Publishing, v. 92, n. 1, p. 18001, 2010.
- 14 MIURA, N. et al. Complex formation by electrostatic interaction between carboxyl-terminated dendrimers and oppositely charged polyelectrolytes. **Langmuir**, ACS Publications, v. 15, n. 12, p. 4245–4250, 1999.
- 15 BUTKOV, E. **Mathematical Physics (1968)**. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company, Incorporated.
- 16 DOMB, C. **Phase transitions and critical phenomena**. [S.l.]: Elsevier, 2000.
- 17 MCQUIGG, D. W.; KAPLAN, J. I.; DUBIN, P. L. Critical conditions for the binding of polyelectrolytes to small oppositely charged micelles. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 96, n. 4, p. 1973–1978, 1992.
- 18 YOSHIDA, K.; SOKHAKIAN, S.; DUBIN, P. Binding of polycarboxylic acids to cationic mixed micelles: Effects of polymer counterion binding and polyion charge distribution. **Journal of colloid and interface science**, Elsevier, v. 205, n. 2, p. 257–264, 1998.
- 19 FENG, X. et al. Critical conditions for binding of dimethyldodecylamine oxide micelles to polyanions of variable charge density. **Macromolecules**, ACS Publications, v. 34, n. 18, p. 6373–6379, 2001.
- 20 KAYITMAZER, A. et al. Influence of chain stiffness on the interaction of polyelectrolytes with oppositely charged micelles and proteins. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 107, n. 32, p. 8158–8165, 2003.

- 21 MUTHUKUMAR, M. Adsorption of a polyelectrolyte chain to a charged surface. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 86, n. 12, p. 7230–7235, 1987.
- 22 LI, Y. et al. Complex formation between poly (dimethyldiallylammonium chloride) and carboxylated starburst dendrimers. **Macromolecules**, ACS Publications, v. 28, n. 24, p. 8426–8428, 1995.
- 23 GOELER, F. V.; MUTHUKUMAR, M. Adsorption of polyelectrolytes onto curved surfaces. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 100, n. 10, p. 7796–7803, 1994.
- 24 WINKLER, R. G.; CHERSTVY, A. G. Adsorption of weakly charged polyelectrolytes onto oppositely charged spherical colloids. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 111, n. 29, p. 8486–8493, 2007.
- 25 HULTHÉN, L. Arkiv mat. astron. fysik 26a. **Hafta**, v. 3, n. 11, p. 1–106, 1938.
- 26 ULLNER, M. Comments on the scaling behavior of flexible polyelectrolytes within the debye- hückel approximation. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 107, n. 32, p. 8097–8110, 2003.
- 27 AKINCHINA, A.; LINSE, P. Monte carlo simulations of polyion- macroion complexes. 1. equal absolute polyion and macroion charges. **Macromolecules**, ACS Publications, v. 35, n. 13, p. 5183–5193, 2002.
- 28 STOLL, S.; CHODANOWSKI, P. Polyelectrolyte adsorption on an oppositely charged spherical particle. chain rigidity effects. **Macromolecules**, ACS Publications, v. 35, n. 25, p. 9556–9562, 2002.
- 29 CAETANO, D. L. et al. Critical adsorption of multiple polyelectrolytes onto a nanosphere: Splitting the adsorption–desorption transition boundary. **Journal of the Royal Society Interface**, The Royal Society, v. 17, n. 167, p. 20200199, 2020.
- 30 DOBRYNIN, A. V. Theory and simulations of charged polymers: From solution properties to polymeric nanomaterials. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, Elsevier, v. 13, n. 6, p. 376–388, 2008.
- 31 CARVALHO, S. J. D.; CAETANO, D. L. Z. Adsorption of polyelectrolytes onto oppositely charged cylindrical macroions. **The Journal of chemical physics**, AIP Publishing, v. 138, n. 24, 2013.
- 32 KONG, C.; MUTHUKUMAR, M. Monte carlo study of adsorption of a polyelectrolyte onto charged surfaces. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 109, n. 4, p. 1522–1527, 1998.
- 33 LAGUECIR, A. et al. Interactions of a polyanion with a cationic micelle: comparison of monte carlo simulations with experiment. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 107, n. 32, p. 8056–8065, 2003.
- 34 VRIES, R. D. Monte carlo simulations of flexible polyanions complexing with whey proteins at their isoelectric point. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 120, n. 7, p. 3475–3481, 2004.
- 35 CHERSTVY, A.; WINKLER, R. Polyelectrolyte adsorption onto oppositely charged interfaces: unified approach for plane, cylinder, and sphere. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 24, p. 11686–11693, 2011.
- 36 MINSKY, B. B.; ZHENG, B.; DUBIN, P. L. Inhibition of antithrombin and bovine serum albumin native state aggregation by heparin. **Langmuir**, ACS Publications, v. 30, n. 1, p. 278–287, 2014.
- 37 MATTISON, K. W.; DUBIN, P. L.; BRITAIN, I. J. Complex formation between bovine serum albumin and strong polyelectrolytes: effect of polymer charge density. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 102, n. 19, p. 3830–3836, 1998.
- 38 HATTORI, T. et al. Binding of bovine serum albumin to heparin determined by turbidimetric titration and frontal analysis continuous capillary electrophoresis. **Analytical biochemistry**, Elsevier, v. 295, n. 2, p. 158–167, 2001.
- 39 SEYREK, E.; HATTORI, T.; DUBIN, P. L. Frontal analysis continuous capillary electrophoresis for protein-polyelectrolyte binding studies. **Capillary electrophoresis of proteins and peptides**, Springer, p. 217–228, 2004.
- 40 XU, Y. et al. Effect of heparin on protein aggregation: inhibition versus promotion. **Biomacromolecules**, ACS Publications, v. 13, n. 5, p. 1642–1651, 2012.
- 41 COOPER, C. et al. Polyelectrolyte–protein complexes. **Current opinion in colloid & interface science**, Elsevier, v. 10, n. 1-2, p. 52–78, 2005.

- 42 SEYREK, E. et al. Ionic strength dependence of protein-polyelectrolyte interactions. **Biomacromolecules**, ACS Publications, v. 4, n. 2, p. 273–282, 2003.
- 43 COOPER, C. L. et al. Effects of polyelectrolyte chain stiffness, charge mobility, and charge sequences on binding to proteins and micelles. **Biomacromolecules**, ACS Publications, v. 7, n. 4, p. 1025–1035, 2006.
- 44 CARVALHO, S. J. de; METZLER, R.; CHERSTVY, A. G. Critical adsorption of polyelectrolytes onto charged janus nanospheres. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 29, p. 15539–15550, 2014.
- 45 CAETANO, D. L.; CARVALHO, S. J. de. Conformational properties of block-polyampholytes adsorbed on charged cylindrical surfaces. **The European Physical Journal E**, Springer, v. 40, p. 1–8, 2017.
- 46 CAETANO, D. L. et al. Critical adsorption of periodic and random polyampholytes onto charged surfaces. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 34, p. 23397–23413, 2017.
- 47 CARVALHO, S. J. D.; METZLER, R.; CHERSTVY, A. G. Inverted critical adsorption of polyelectrolytes in confinement. **Soft Matter**, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 22, p. 4430–4443, 2015.
- 48 CHERSTVY, A. Critical polyelectrolyte adsorption under confinement: planar slit, cylindrical pore, and spherical cavity. **Biopolymers**, Wiley Online Library, v. 97, n. 5, p. 311–317, 2012.
- 49 NARAMBUENA, C. F. et al. Non-monotonic behavior of weak-polyelectrolytes adsorption on a cationic surface: A monte carlo simulation study. **Polymer**, Elsevier, v. 212, p. 123170, 2021.
- 50 CHERSTVY, A. G.; WINKLER, R. Polyelectrolyte adsorption onto oppositely charged interfaces: image-charge repulsion and surface curvature. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 116, n. 32, p. 9838–9845, 2012.
- 51 MESSINA, R. Image charges in spherical geometry: Application to colloidal systems. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 117, n. 24, p. 11062–11074, 2002.
- 52 REŠČIČ, J.; LINSE, P. Potential of mean force between charged colloids: Effect of dielectric discontinuities. **The Journal of chemical physics**, AIP Publishing, v. 129, n. 11, 2008.
- 53 WANG, R. et al. Adsorption of a polyelectrolyte chain at dielectric surfaces: Effects of surface charge distribution and relative dielectric permittivity. **Macromolecules**, ACS Publications, 2023.
- 54 WENNERSTRÖM, H.; JÖNSSON, B.; LINSE, P. The cell model for polyelectrolyte systems. exact statistical mechanical relations, monte carlo simulations, and the poisson–boltzmann approximation. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 76, n. 9, p. 4665–4670, 1982.
- 55 MANDEL, M. The poisson-boltzmann equation for aqueous solutions of strong polyelectrolytes without added salt: the cell model revisited. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 96, n. 10, p. 3934–3942, 1992.
- 56 MANNING, G. S. Counterion binding in polyelectrolyte theory. **Accounts of Chemical Research**, ACS Publications, v. 12, n. 12, p. 443–449, 1979.
- 57 MANNING, G. S. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions i. colligative properties. **The journal of chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 51, n. 3, p. 924–933, 1969.
- 58 MARKOVICH, T.; ANDELMAN, D.; PODGORNIK, R. Charged membranes: Poisson–boltzmann theory, the dlvo paradigm, and beyond. In: **Handbook of lipid membranes**. [S.l.]: CRC Press, 2021. p. 99–128.
- 59 EVANS, D. F.; WENNERSTRÖM, H. The colloidal domain: where physics, chemistry, biology, and technology meet. Wiley-Vch New York, 1999.
- 60 ADAR, R. M.; MARKOVICH, T.; ANDELMAN, D. Bjerrum pairs in ionic solutions: A poisson-boltzmann approach. **The Journal of chemical physics**, AIP Publishing, v. 146, n. 19, 2017.
- 61 SIMONSON, T.; BROOKS, C. L. Charge screening and the dielectric constant of proteins: insights from molecular dynamics. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 118, n. 35, p. 8452–8458, 1996.
- 62 SCHUTZ, C. N.; WARSHEL, A. What are the dielectric “constants” of proteins and how to validate electrostatic models? **Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics**, Wiley Online Library, v. 44, n. 4, p. 400–417, 2001.
- 63 BÖTTCHER, C. J. F. et al. Theory of electric polarization. **Journal of The Electrochemical Society**, IOP Publishing, v. 121, n. 6, p. 211Ca, 1974.

-
- 64 MLADENOV, I. On debye-hückel's theory. **Europhysics Letters**, IOP Publishing, v. 24, n. 8, p. 693, 1993.
- 65 III, T. E. G.; JAYARAMAN, A. Modeling and simulations of polymers: a roadmap. **Macromolecules**, ACS Publications, v. 52, n. 3, p. 755–786, 2019.
- 66 LANDAU, D.; BINDER, K. **A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics**. [S.l.]: Cambridge university press, 2021.
- 67 METROPOLIS, N. et al. Equation of state calculations by fast computing machines. **The journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 21, n. 6, p. 1087–1092, 1953.
- 68 FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding molecular simulation: from algorithms to applications**. [S.l.]: Elsevier, 2023.
- 69 ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and Surface Forces**. [S.l.]: Academic Press, 2010.
- 70 CHERSTVY, A.; WINKLER, R. Strong and weak adsorptions of polyelectrolyte chains onto oppositely charged spheres. **The Journal of chemical physics**, AIP Publishing, v. 125, n. 6, 2006.
- 71 MARKOVICH, T.; ANDELMAN, D.; PODGORNIK, R. Charged membranes: Poisson-boltzmann theory, dlvo paradigm and beyond. **arXiv preprint arXiv:1603.09451**, 2016.
- 72 GRIFFITHS, D. J. **Introduction to electrodynamics**. [S.l.]: American Association of Physics Teachers, 2005.
- 73 WINKLER, R. G.; CHERSTVY, A. G. Strong and weak polyelectrolyte adsorption onto oppositely charged curved surfaces. **Polyelectrolyte complexes in the dispersed and solid state I**, Springer, p. 1–56, 2013.
- 74 ZILL, D. G. **Differential equations with boundary-value problems**. [S.l.]: Cengage Learning, 2016.
- 75 JIAO, L. G.; HO, Y. K. Calculation of screened coulomb potential matrices and its application to the bound and resonant states. **Physical Review A**, APS, v. 90, n. 1, p. 012521, 2014.