



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 dessorvido 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 *patch* 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 dessorve. 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) $\sigma_p = 0,01$ C/m² e $\sigma_n = 0,03$ C/m² e (B) $\sigma_p = 0,03$ C/m² e $\sigma_n = 0,03$ C/m², 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 $\sigma_p = \sigma_n = 0,03$ C/m² 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 $\sigma_p = \sigma_n = 0,03$ C/m² 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 $\sigma_p = 0,03$ C/m² constante e em $\kappa a \approx 1$ e (B) para uma partícula com $\sigma_p = 0,02$ C/m² e $\sigma_n = 0,03$ C/m², 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

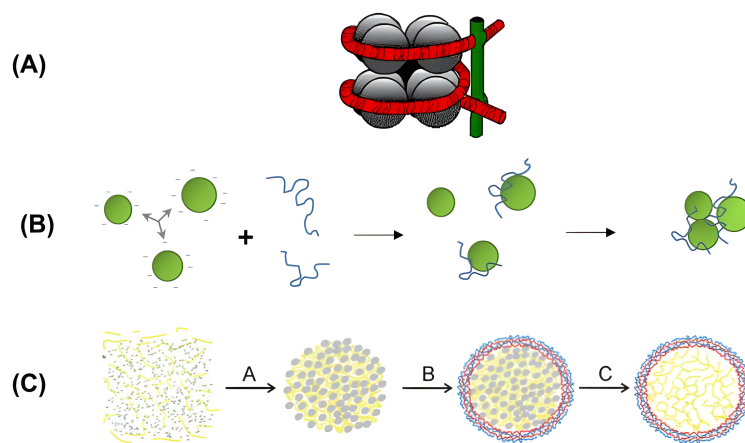
- 3.1 Mapa dos potenciais gerados por uma partícula com densidade de carga $\sigma_p = \sigma_n = 0,03 \text{ C/m}^2$ e dimensões dadas por $\Theta = \theta_p = \theta_n$ para os casos com constante dielétrica igual à do solvente ($\epsilon_p = 78,7$), e com baixa constante dielétrica ($\epsilon_p =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

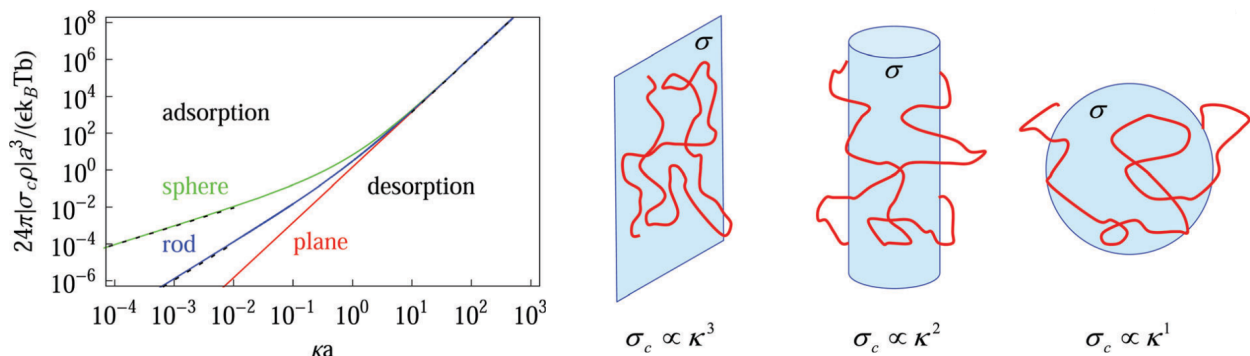
A adsorção de polieletrólitos em superfícies com diferentes geometrias foi também extensivamente estudada por meio de simulações computacionais utilizando o método de Monte Carlo [27–32], e inicialmente foi obtida uma relação quadrática da densidade de carga ($\nu = 2$) com o κ crítico [28] para superfícies 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).



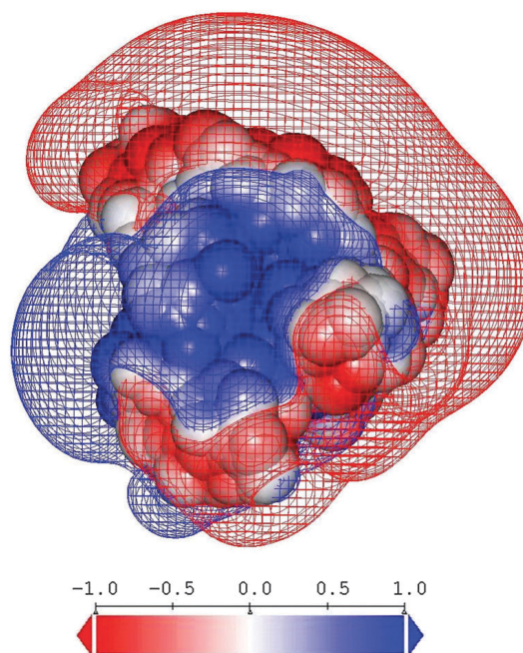
Fonte: Figura retirada da referência [35].

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 2

Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é o estudo da adsorção, guiada por interações eletrostáticas, de polieletrólitos em partículas com distribuições heterogêneas de cargas, fazendo uso do método de Monte Carlo com implementação do algoritmo de Metropolis. Assim, pode-se falar em termos de etapas que foram realizadas:

1. Cálculo dos potenciais eletrostáticos de interação presentes no sistema, a saber: o potencial gerado devido à distribuição de cargas da partícula, o potencial decorrente das cargas de polarização na superfície da partícula quando há uma descontinuidade dielétrica e o potencial de interação entre os monômeros;
2. Determinação das condições críticas de adsorção como função da densidade de carga negativa da partícula e da força iônica;
3. Análise do efeito da concentração iônica, dimensões e densidade de carga dos *patches* e descontinuidade dielétrica na adsorção do polieletrólito em partículas com distribuições heterogêneas de cargas;
4. Análise da influência dos fatores citados acima nas propriedades conformacionais do polieletrólito adsorvido;
5. Análise da influência das dimensões, da densidade de carga dos *patches* e descontinuidade dielétrica nas condições críticas de adsorção e da concordância com a relação de escala obtida experimentalmente.

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Modelo

Uma vez que o sistema a ser estudado neste trabalho possui diversos componentes (partícula carregada, polieletrólito, íons do sal, contraíons e solvente) que interagem entre si por meio de interações eletrostáticas, o tratamento teórico de todos estes componentes seria custoso computacionalmente ou de uma grande complexidade matemática. Como uma primeira aproximação, o solvente é tratado como um meio dielétrico caracterizado pela constante dielétrica da água, e a solução eletrolítica é tratada por meio de potenciais efetivos obtidos através da Teoria de Debye-Hückel [6], considerando explicitamente apenas as outras moléculas carregadas (partícula e polieletrólito). Desta forma, foi utilizado neste trabalho o *modelo de célula* [54,55], no qual todo o sistema é confinado dentro de uma caixa de simulação esférica de raio R_c e volume V_c , definidos de forma a eliminar possíveis perdas conformacionais do polieletrólito causadas pelo confinamento. Esse sistema corresponde a uma concentração da partícula $1/V_c$ e concentração de monômeros N/V_c .

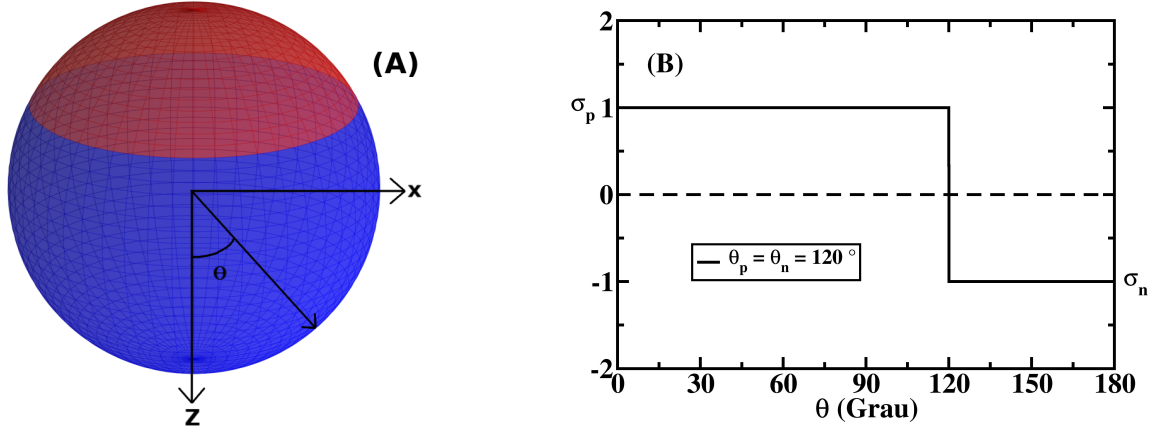
A interação entre qualquer componente com células vizinhas é completamente desprezada. Isso exige que a célula seja eletricamente neutra e que não ocorram flutuações no número de partículas em seu interior. Portanto, todas as partículas móveis (monômeros) com raio R localizadas a uma distância r do centro da célula estão sujeitas a um potencial confinante da forma

$$U_{conf}(r) = \begin{cases} \infty, & r \geq (R_c - R), \\ 0, & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (3.1)$$

3.1.1 Partícula Carregada

A partícula é representada por uma esfera de raio $a = 70 \text{ \AA}$ com uma distribuição heterogênea de carga e constante dielétrica ϵ_p , fixada no centro da caixa de simulação esférica. O valor adotado para o raio segue o que já foi utilizado em estudos anteriores, para fins de

Figura 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 $\sigma_p = 1 \text{ C/m}^2$; $\sigma_n = 1 \text{ C/m}^2$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

comparação e complementação [44]. A expressão para a densidade de carga superficial da partícula foi estabelecida de forma com que se pudesse ter regiões com *patches* de carga bem definidos e com dimensões e densidade de cargas variáveis de acordo com o sistema de interesse a ser estudado. A densidade de carga depende da coordenada polar θ , e é expressa como

$$\sigma(\theta) = \frac{\sigma_p}{2} [1 - \tanh n (\theta - \theta_p)] - \frac{\sigma_n}{2} [1 + \tanh n (\theta - \theta_n)], \quad (3.2)$$

onde $0 \leq \theta \leq \pi$ e $n = 500$ é uma constante para impedir variações da densidade de carga no limite dos *patches*. A superfície da partícula definida de 0 a θ_p e de θ_n a π tem densidade de carga positiva (σ_p) e negativa (σ_n), respectivamente, enquanto de θ_p a θ_n a região é neutra. Por meio dos parâmetros da expressão 3.2, o tamanho e a magnitude da densidade de carga dos *patches* podem ser facilmente alterados. A Figura 3.1 (A) ilustra uma partícula carregada com tamanho dos *patches* definidos por $\theta_p = \theta_n = 120^\circ$, enquanto o painel (B) apresenta a densidade de carga da partícula, definida pelos mesmos ângulos, com $\sigma_p = \sigma_n = 1 \text{ C/m}^2$.

3.1.2 Polieletrólito

O polieletrólito foi modelado como um conjunto de N esferas rígidas de raio $R = 2 \text{ \AA}$ (valor típico utilizado em simulações [13, 27, 49]) e carga central $q_k = z_k e$ ($k = 1, \dots, N$), cada uma representando um monômero, conectados entre si pelo potencial harmônico

$$u_r(r_{i,i+1}) = k_r (r_{i,i+1} - r_0)^2, \quad (3.3)$$

onde $r_{i,i+1}$ é a distância entre o centro de dois monômeros consecutivos, $k_r = 2,43 \text{ \AA}^{-2}$ é a constante de força elástica por unidade de $k_B T$ e r_0 é a distância de equilíbrio. Neste trabalho, adotou-se $r_0 = 7 \text{ \AA}$, o que resulta, ao final de cada simulação, em uma separação média monômero-monômero de aproximadamente $7,25 \text{ \AA}$. Essa distância está acima do limite estabelecido pela teoria de condensação de contraíons [56, 57].

3.1.3 Solução Eletrolítica

Para avaliar a transição entre os estados adsorvido e dessorvido, pode ser necessário levar o sistema para regimes de altas concentrações de sal, resultando em um grande número de íons. O tratamento explícito de tais partículas seria muito custoso computacionalmente, como dito anteriormente. No entanto, podemos considerar as contribuições dessas espécies iônicas por meio de potenciais efetivos determinados pelo comportamento médio dessas espécies, obtidos por meio da solução da equação linear de Poisson-Boltzmann, oriunda da teoria de Debye-Hückel [6, 58]. O potencial obtido para a interação entre dois corpos carregados, denominado de potencial de Coulomb blindado [6], leva em conta o efeito da blindagem eletrostática causada pela presença de íons na solução, que atenua e diminui o alcance das interações eletrostáticas, como pode-se observar por meio da Figura A.1 no Apêndice A. Introduzindo a condição de que dois monômeros distintos não podem se sobrepor, a energia de interação entre o i -ésimo e o j -ésimo monômero é dada por (cálculos detalhados no Apêndice A)

$$u_{el}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty, & r_{ij} < 2R \\ l_B \frac{z_i z_j}{r_{ij}} \exp(-\kappa r_{ij}), & \text{caso contrário} \end{cases}, \quad (3.4)$$

no qual $l_B = e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon_w k_B T)$ é o comprimento de Bjerrum, $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ é a carga elementar, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ é a permissividade dielétrica do vácuo, $\epsilon_w = 78,7$ é a constante dielétrica da água e κ é o inverso do comprimento de Debye [6, 59], dado por

$$\kappa = \left[\frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_w k_B T} \sum_{i=1}^3 z_i C_i \right]^{1/2}, \quad (3.5)$$

no qual C_i é a concentração numérica de íons referente aos cátions, ânions, e contraíons presente no sistema. O comprimento de Bjerrum corresponde à distância entre duas cargas elementares em que a interação eletrostática é comparável, em magnitude, à energia térmica. O valor do comprimento de Bjerrum em água à temperatura ambiente é $l_B \approx 7 \text{ \AA}$ [60].

O potencial eletrostático da partícula carregada em uma posição $\vec{r} = (r, \theta)$ é obtido também por meio da solução da equação linear de Poisson-Boltzmann (cálculos detalhados no

Apêndice B) e dado por

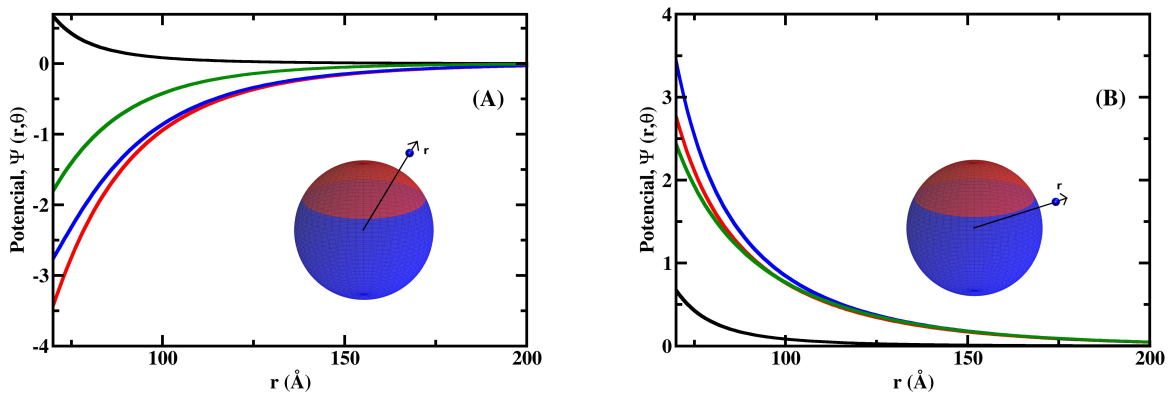
$$\Psi_w(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{e}{2\epsilon_0 k_B T} \left[\frac{(2l+1)a}{\epsilon_p l k_l(\kappa a) - \epsilon_w \kappa a k_l'(\kappa a)} \int_0^\pi \sigma(\theta) P_l(\cos \theta) \sin \theta d\theta \right] k_l(\kappa r) P_l(\cos \theta), \quad (3.6)$$

onde $k_l(\kappa r)$ são as funções esféricas de Bessel modificadas de segundo tipo e $P_l(\cos \theta)$ são os polinômios de Legendre [15].

Em diversas proteínas globulares, como a lisozima, o citocromo c e a tripsina, a constante dielétrica pode variar de 2, do centro da proteína, até 25 em regiões mais externas [61, 62]. Além das proteínas, sistemas coloidais carregados normalmente possuem uma baixa constante dielétrica ($\epsilon_p \approx 2 - 5$) [51]. Nestes casos, além da interação de atração/repulsão entre a superfície adsorvente e o polieletrólito, há interações entre as partículas móveis e as cargas de polarização que surgem na superfície com descontinuidade dielétrica [3]. Alguns trabalhos incorporaram o efeito desta descontinuidade por meio de um potencial de carga imagem em geometrias esféricas, planas e cilíndricas [50–52]. Se a constante dielétrica no interior da partícula for diferente da constante dielétrica do meio, a presença de um monômero próximo à superfície irá polarizá-la, havendo um acúmulo de cargas nessa região que irá gerar um potencial. O potencial no ponto $\vec{r} = (r, \theta)$ devido à presença de um monômero na posição $\vec{r}_j = (r_j, \theta_j)$ é deduzido no Apêndice C e dado por

$$\Psi_{rf}^j(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} l_B z_j \kappa \left[\frac{\epsilon_w \kappa a i_l'(\kappa a) - \epsilon_p l i_l(\kappa a)}{\epsilon_p l k_l(\kappa a) - \epsilon_w \kappa a k_l'(\kappa a)} \right] (2l+1) k_l(\kappa r_j) k_l(\kappa r) P_l(\cos \theta_{rj}). \quad (3.7)$$

Figura 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 $\sigma_p = \sigma_n = 0,03 \text{ C/m}^2$ 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.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim, a energia de interação entre o k-ésimo monômero e a partícula será dada por [63]

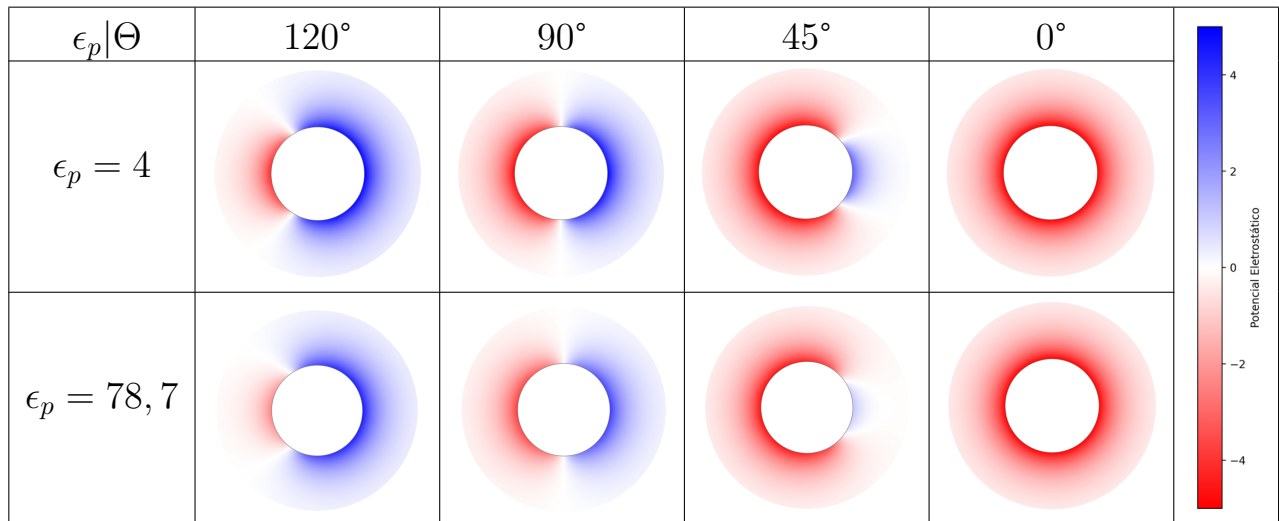
$$u_p(r_k, \theta_k) = z_k \Psi_w(r_k, \theta_k) + \frac{1}{2} z_k \Psi_{rf}^k(r_k, \theta_k) + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N z_k \Psi_{rf}^i(r_k, \theta_k), \quad (3.8)$$

onde os dois últimos termos se referem à energia de interação entre o k-ésimo monômero e as cargas de polarização na superfície da partícula. O segundo termo se refere às cargas de polarização geradas pela presença do k-ésimo monômero próximo à interface dielétrica, enquanto o terceiro termo se refere às geradas pela presença dos demais monômeros.

A Figura 3.2 apresenta os potenciais gerados devido à distribuição de carga de uma partícula com constante dielétrica igual à do solvente (curva verde) e uma com baixa constante dielétrica (curva vermelha), e o potencial das cargas de polarização (curva preta) devido à presença de um monômero em $\theta = 150^\circ$ e $\theta = 110^\circ$ à 5 Å da superfície. No Painei (A) tem-se os potenciais próximos da interface negativa, enquanto no Painei (B) é próximo da interface positiva. Nota-se que o potencial devido à distribuição de cargas da partícula é acentuado quando se tem uma baixa constante dielétrica, tanto o potencial repulsivo quanto o atrativo, e a soma destes potenciais com o das cargas de polarização (curva azul) apresenta ainda maior magnitude, em módulo, quando comparado com o potencial da partícula com constante dielétrica igual à do solvente.

Nestes gráficos, a partícula tem distribuição de carga dada por $\theta_p = \theta_n = 120^\circ$. No entanto, observa-se que o potencial da partícula com baixa constante dielétrica, quando sua distribuição de carga se aproxima da homogeneidade, tende ao potencial dado por uma partícula com constante dielétrica igual à do solvente, conforme mostrado na Tabela 3.1. Conforme a

Tabela 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 ($\epsilon_p = 4$).



Fonte: Elaborada pelo autor.

partícula se aproxima de uma esfera uniformemente carregada, os termos em $l \neq 0$ do potencial, dados pela Equação 3.6 se tornam desprezíveis e o termo em $l = 0$ domina, se igualando ao potencial de Debye-Hückel, $\psi_{DH}(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_w} \frac{e^{-\kappa(r-a)}}{r(1+\kappa a)}$ [6], que descreve o potencial de uma esfera com distribuição homogênea de carga, e não leva em conta o valor da constante dielétrica interna [64]. Portanto, conforme a superfície se aproxima de uma distribuição homogênea de carga, onde o potencial da partícula com constante dielétrica 78,7 e 4 é o mesmo, o potencial repulsivo devido às cargas de polarização se torna relevante para reduzir a afinidade na ligação do polieletrólito com a partícula, de modo que maiores valores da densidade de carga serão necessários para induzir a adsorção [50]. Em casos que mais se afastam da homogeneidade de carga, se observa uma acentuação no potencial para o caso com $\epsilon_p = 4$ em comparação ao caso com $\epsilon_p = 78,7$. Nestes casos, os termos da somatória $l \neq 0$ do potencial possuem um valor relevante, no qual levam em conta o efeito da descontinuidade dielétrica.

Uma configuração qualquer terá como energia total a soma de todas as energias de interações presentes no sistema, dadas pela Equação 3.9, na qual o primeiro termo se refere às interações devido ao potencial harmônico entre os monômeros, o segundo termo se refere à interação devido ao potencial eletrostático entre os monômeros, o terceiro termo se refere à interação eletrostática monômero-partícula, o penúltimo termo se refere à interação entre um monômero e as cargas de polarização geradas por ele mesmo e o último termo se refere à interação de um monômero com as cargas de polarização geradas pelos demais monômeros.

$$u^{total} = \sum_{i=1, j=i+1}^{N-1} u_r(r_{ij}) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u_{el}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N z_i \Psi_w(r_i, \theta_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N z_i \Psi_{rf}^i(r_i, \theta_i) + \sum_{j \neq i}^N \left[\sum_{i=1}^N z_i \Psi_{rf}^j(r_i, \theta_i) \right]. \quad (3.9)$$

3.2 Abordagem Computacional

Existem diversas técnicas computacionais para tratar problemas como o descrito acima. Duas bem conhecidas e amplamente utilizadas são a Dinâmica Molecular, que é realizada através do cálculo numérico de equações de movimento, e o método de Monte Carlo, que é baseado na geração de configurações aleatórias que são utilizadas para obter médias estatísticas sobre uma amostra [65]. A média temporal obtida por meio de Dinâmica molecular equivale à média espacial obtida por meio das simulações de Monte Carlo, quando se atinge a ergodicidade. Neste trabalho, utilizou-se o método de Monte Carlo com a implementação do algoritmo de Metropolis.

3.2.1 Método de Monte Carlo

O método de Monte Carlo é um método estatístico utilizado para lidar com sistemas que evoluem estocasticamente, ou seja, sistemas no qual sua trajetória no espaço de fase é aleatória o suficiente para que seja possível uma abordagem probabilística do problema [66]. No entanto, o tratamento estatístico de alguns problemas pode ser dificultado devido ao grande número de graus de liberdade do sistema, tornando inviável o cálculo da função de partição, dada por

$$Z = \sum_i \exp(-\beta u_i), \quad (3.10)$$

no ensemble canônico [6], onde u_i é a energia da configuração i e a soma é sobre todos os estados. Pode-se, no entanto, utilizar abordagens para o método de Monte Carlo onde o cálculo da função de partição não seja necessário para conhecer a evolução do sistema. Um deles é o MCMC [66] (*Markov Chain Monte Carlo*), que consiste na construção de sequências de configurações que representam uma cadeia de Markov, o que significa que a probabilidade do sistema assumir determinada configuração i , representada por P_i , dependerá apenas da configuração anterior j , representada por P_j , e não de todo seu histórico de configurações. Dado isto, pode-se escrever a probabilidade de encontrar o sistema no estado i em um instante de tempo $t + dt$ como [66]

$$P_i(t + dt) = \sum_j [P_i(t) (1 - w(i \rightarrow j)) dt + P_j(t) w(j \rightarrow i) dt], \quad (3.11)$$

onde $w(i \rightarrow j)$ é a probabilidade de transição do estado i para o j . O primeiro termo representa a probabilidade do sistema permanecer no estado i no intervalo de tempo $(t, t + dt)$ e o segundo termo representa a probabilidade de o sistema passar do estado j para o i durante o mesmo intervalo de tempo. Rearranjando a Equação 3.11 e tomando o limite de $dt \rightarrow 0$, se obtém

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = \sum_j [P_j(t) w(j \rightarrow i) - P_i(t) w(i \rightarrow j)], \quad (3.12)$$

comumente chamada de equação mestra, que descreve a evolução temporal das probabilidades [66]. No equilíbrio, a probabilidade de encontrar o sistema em um estado i no ensemble canônico é dada por [6]

$$P_i = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{u_i}{k_B T}\right), \quad (3.13)$$

sendo uma função estacionária, de forma que

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = 0. \quad (3.14)$$

Portanto, se obtém $P_j w(j \rightarrow i) = P_i w(i \rightarrow j)$. A equação anterior é conhecida como equação do balanço detalhado [66], que também é suficiente para caracterizar o equilíbrio do sistema.

Deste modo,

$$\frac{w(i \rightarrow j)}{w(j \rightarrow i)} = \frac{P_j}{P_i} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{ji}}{k_B T}\right). \quad (3.15)$$

A Equação 3.15 não especifica as probabilidades de transição de maneira unívoca. Uma das escolhas possíveis para tratar a probabilidade de transição, é a prescrição de Metropolis [67], onde

$$w(i \rightarrow j) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{\Delta u_{ji}}{k_B T}\right), & \Delta u_{ji} > 0, \\ 1, & \Delta u_{ji} \leq 0. \end{cases} \quad (3.16)$$

Desta forma, o método de Monte Carlo associado ao algoritmo de Metropolis pode ser implementado, baseando-se na Equação 3.16, por meio dos seguintes passos:

1. Uma configuração inicial totalmente aleatória é gerada, respeitando as restrições espaciais devido ao potencial de confinamento dos monômeros (equação 3.1) e sobreposição dos corpos, e é lhe atribuída o índice i ;
2. Uma nova configuração tentativa j é gerada por meio de variações nas coordenadas espaciais dos monômeros;
3. A variação de energia entre a configuração i , gerada inicialmente, e a configuração tentativa j é calculada: $\Delta u_{ji} = u_j - u_i$;
4. Se $\Delta u_{ji} \leq 0$, a configuração tentativa é aceita e é lhe atribuída o índice i ;
5. Se $\Delta u_{ji} > 0$, é gerado um número aleatório η no intervalo $[0,1]$ e o valor de $w(i \rightarrow j)$ é calculado por meio da equação 3.16;
6. Se $w(i \rightarrow j) > \eta$, a configuração tentativa é aceita e é lhe atribuída o índice i . Caso contrário, a configuração i gerada inicialmente é mantida e a j é descartada;
7. Repete-se os passos de 1 a 6 até que algum critério de parada seja satisfeito. Em nosso caso, um número de passos é estabelecido.

Assim, obtém-se amostras aleatórias representativas das densidades de probabilidade do sistema, sem a necessidade de conhecer a probabilidade das configurações em si. Com um grande número de configurações em equilíbrio, o valor esperado de uma grandeza física $\langle A \rangle$ pode ser calculado pela média aritmética sobre o valor de A nas M configurações do sistema [5]:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i A_i \exp(-\beta u_i) \implies \langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_i^M A_i. \quad (3.17)$$

3.2.2 Código Computacional

O código computacional utilizado para as simulações foi desenvolvido pelo grupo, em especial por Sidney Jurado de Carvalho e Daniel Lucas Zago Caetano, e está escrito em linguagem *Fortran*.

O programa requer valores de entrada que caracterizam o sistema a ser simulado e são utilizados nos cálculos. Alguns valores são fixados para todas as simulações realizadas neste trabalho, enquanto outros, como a concentração de sal e a constante dielétrica da partícula, são variados para entender a relação dos mesmos com o processo de adsorção. Os parâmetros são definidos de acordo com o sistema de interesse a ser estudado e são apresentados na Tabela 3.2.

A simulação possui duas etapas: equilíbrio e produção [68]. Primeiramente, ocorre a etapa de equilíbrio, no qual o sistema é levado ao equilíbrio termodinâmico e as aceitaçãoções de cada movimento são ajustadas [66]. O sistema é considerado em equilíbrio quando a energia total flutua em torno de uma média. Os parâmetros de entrada que se referem aos movimentos do polieletrólito são ajustados a cada etapa de equilíbrio com o intuito de se obter uma boa amostragem do espaço de configurações. Os movimentos do polieletrólito são realizados durante todos os passos de simulação, de forma a explorar o espaço de configurações e se obter uma boa média das grandezas físicas do sistema. Os movimentos executados na simulação são os seguintes:

1. Deslocamento dos Monômeros: um monômero aleatório da cadeia é escolhido e a ele é acrescentado um deslocamento aleatório de até $2 \text{ \AA}$ nas suas coordenadas cartesianas;
2. Deslocamento da Cadeia: é acrescentado um deslocamento aleatório nas coordenadas de todos os monômeros da cadeias de acordo com o deslocamento máximo da cadeia inserido como parâmetro de entrada;
3. Movimento de Pivot [68]: um eixo (x, y, z) e um monômero da cadeia são escolhidos aleatoriamente e uma matriz de rotação é aplicada na menor parte da cadeia a partir do monômero escolhido, de acordo com o ângulo máximo de Pivot inserido como parâmetro de entrada;
4. Movimento de Crankshaft [68]: dois monômeros da cadeia são escolhidos aleatoriamente e uma matriz de rotação é aplicada no intervalo compreendido entre esses dois monômeros de acordo com o ângulo máximo de Crankshaft inserido como parâmetro de entrada;
5. Movimento de Rotação: um eixo (x, y, z) é escolhido aleatoriamente e uma matriz de rotação é aplicada em toda a cadeia de acordo com o ângulo máximo de Rotação inserido como parâmetro de entrada.

O espaço de configurações deve ser amplamente explorado com os movimentos citados acima, sendo que ao fim de cada movimento executado, a nova configuração passa pelo critério

Tabela 3.2: Parâmetros de entrada solicitados pelo programa para execução da simulação.

Parâmetros de Entrada	Valores
Raio da Célula (R_c)	10000 Å
Raio da Partícula (a)	70 Å
Constante Dielétrica da Partícula (ϵ_p)	78,7 ou 4
Número de Monômeros	20 ou 50
Raio dos Monômeros (R_m)	2 Å
Constante de Mola Linear (k_r)	$2,43 \text{ Å}^{-2}$
Separação de Equilíbrio dos Monômeros	7 Å
Concentração de Sal (M)	Variável
Temperatura	298,15 K
Constante Dielétrica do Solvente	78,70
Número de Passos para Equilibração	10^7
Número de Passos para Produção	10^7
Número de Configurações Independentes	10^3
Semente do Gerador de Número Aleatório	1357
Largura das Fatias dos Histogramas	1 Å
Deslocamento Máximo dos Monômeros	2 Å
Deslocamento Máximo da Cadeia (Å)	Variável
Ângulo Máximo para Pivot (°)	Variável
Ângulo Máximo para Crankshaft (°)	Variável
Ângulo Máximo para Rotação (°)	Variável
Probabilidade de Deslocar um Monômero	0,60
Probabilidade de Deslocar a Cadeia	0,10
Probabilidade de Executar o Pivot:	0,10
Probabilidade de Executar o Crankshaft	0,10
Probabilidade para Titular um Monômero	0,00
Número de Termos da Somatória do Potencial	10
Ler Posição Inicial da Simulação Anterior	s/n
Executar Produção	s/n
Gerar Arquivo .xyz	s/n

Fonte: Elaborada pelo autor.

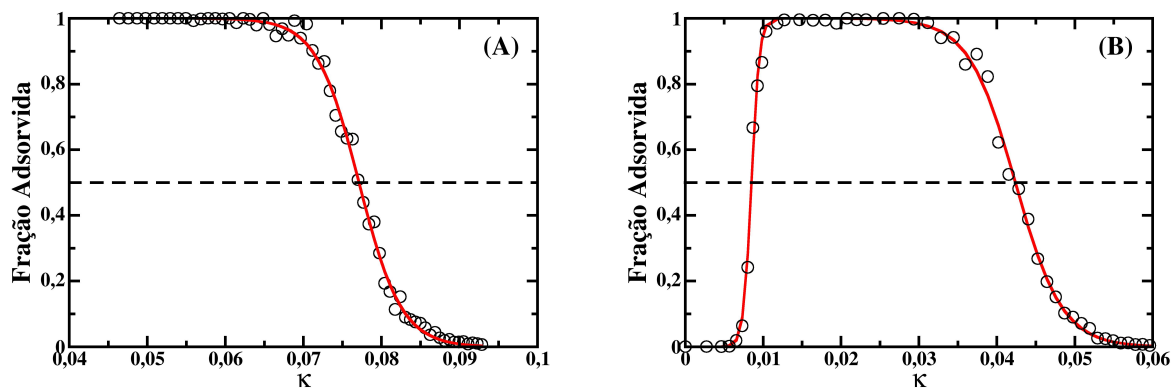
de Metropolis para assim ser aceita ou não [67]. Os deslocamentos máximos são ajustados a cada etapa de equilibração para ter uma aceitação próxima de 50%. Quando o deslocamento máximo escolhido tem um valor baixo, a mudança nas coordenadas do polímero são pequenas, e portanto a energia da nova configuração difere pouco da configuração anterior, resultando em uma maior aceitação. Quando o deslocamento máximo tem um valor alto, as novas coordenadas do polímero podem exceder limites de confinamento ou resultar em configurações altamente desfavoráveis, e por isso ocorre uma baixa aceitação. Portanto, a escolha de deslocamentos para os quais a taxa de aceitação fique em torno de 50% são úteis para uma melhor varredura do espaço de configurações. No entanto, em alguns casos onde está ocorrendo a transição do

estado adsorvido para o dessorvido, ou vice-versa, é necessário que o deslocamento da cadeia seja consideravelmente mais alto para permitir que o polieletrólito acesse os dois estados, dado que com baixos deslocamentos ele não conseguiria superar a barreira energética que os separa.

Com o sistema em equilíbrio, a etapa de produção é iniciada e tem por objetivo final o cálculo das grandezas físicas do sistema. Na etapa de produção, a simulação é análoga à da etapa de equilibração, porém as configurações utilizadas para compor os valores médios de interesse são obtidas a cada 10^3 passos, com o intuito de serem decorrelacionadas. Em cada configuração considerada, as propriedades do sistema calculadas são: raio de giro quadrático médio do polímero, distância *end-to-end*, ângulo médio entre três monômeros consecutivos, quantidade de monômeros adsorvidos, energia total e de ligação, distribuição dos monômeros e centro de massa da cadeia. Analisando o comportamento médio de tais propriedades, pode-se entender qualitativa e quantitativamente as propriedades conformacionais da cadeia e a adsorção do polieletrólito na superfície carregada.

O critério utilizado para definir as condições críticas de adsorção é baseado na fração de configurações adsorvidas. A densidade de carga crítica é definida de forma que, para dado valor de κ , 50% das configurações estão no estado adsorvido e 50% no estado dessorvido [13,44]. O painel (A) da Figura 3.3 apresenta a fração adsorvida em função do parâmetro de Debye para um caso onde há uma transição do estado adsorvido para o dessorvido, enquanto o painel (B) mostra resultados para um caso no qual ocorrem duas transições adsorção-dessorção, como será mostrado na seção de resultados. No caso apresentado no painel (A), onde se tem uma transição, os resultados obtidos nas simulações são utilizados para ajustar uma função sigmoideal dada por $f(x) = 1 - \frac{1}{1+e^{A(x-B)}}$, sendo B o valor de κ no qual a fração adsorvida é igual a 0,5. No caso onde se tem duas transições, apresentadas no painel (B), os resultados obtidos nas

Figura 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.



Fonte: Elaborada pelo autor.

simulações são utilizados para ajustar uma função da forma $f(x) = \frac{1}{1+e^{A(x-B)}} - \frac{1}{1+e^{C(x-D)}}$, sendo B o valor de κ no primeira intervalo onde a fração adsorvida é 0,5, enquanto D é o valor de κ no segundo intervalo onde se tem fração adsorvida igual a 0,5.

Capítulo 4

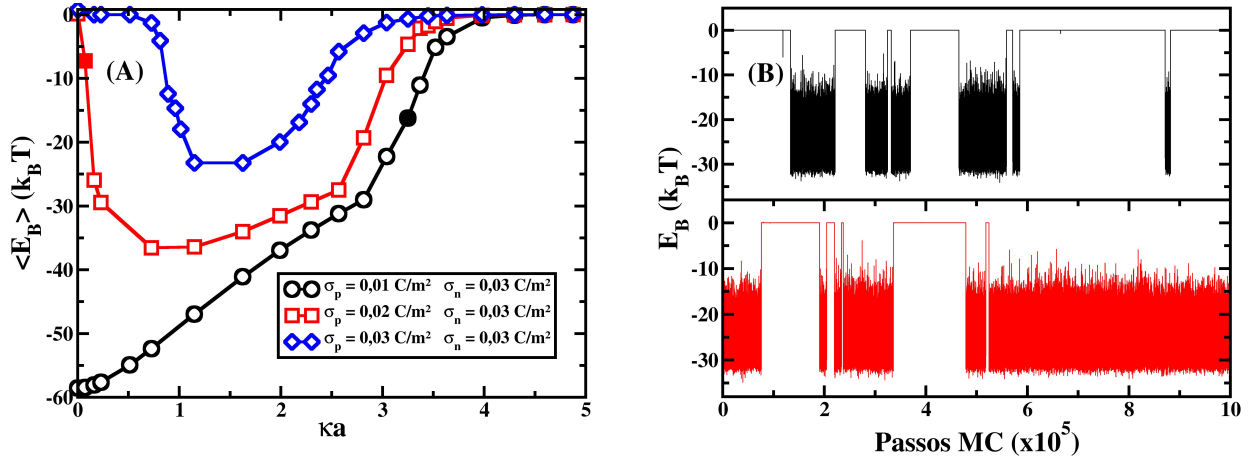
Resultados

4.1 Energia de Ligação

Nesta seção, serão apresentados os efeitos da concentração iônica na ligação entre uma cadeia de polieletrólito e uma partícula com o tamanho dos *patches* dado por $\theta_p = \theta_n = 120^\circ$, análogo ao ilustrado na Figura 3.1, para diferentes valores da densidade de carga positiva e negativa. O polieletrólito é composto por 20 monômeros, cada um com a carga central elementar positiva e .

A energia de ligação média de cada configuração é calculada por meio da Equação 3.8 e é apresentada na Figura 4.1 (A) em função do inverso do comprimento de Debye κ para a interação entre um polieletrólito e uma partícula com diferentes densidades de carga, sendo que a curva preta representa uma partícula com carga líquida neutra, enquanto as curvas azul e vermelha representam partículas com carga líquida positiva, de mesmo sinal do polieletrólito. Embora o *patche* positivo seja maior, a curva preta ainda representa uma partícula com carga líquida neutra, devido à maior magnitude da densidade de carga negativa em comparação com a positiva. Para o caso apresentado na curva preta, é observado que em baixas concentrações iônicas, o polieletrólito se encontra no estado adsorvido (energia de ligação negativa), dado que neste regime se tem uma baixa blindagem eletrostática e consequentemente uma forte atração entre o polieletrólito e a *patche* de sinal oposto da partícula. Com o aumento de κ , as interações são atenuadas e o polieletrólito fica ligado mais fracamente à superfície, o que faz com que o módulo da energia de ligação média assuma valores menores. Em pontos acima de $\kappa a = 3$, o módulo da energia de ligação média diminui de forma mais acentuada. Isto não pode mais ser explicado apenas devido ao efeito de blindagem eletrostática, o que indica alguma modificação no comportamento do sistema. O mesmo foi observado na interação entre polieletrólitos e superfícies homogeneamente carregadas [13, 31]. Com o intuito de entender o que ocorre neste intervalo de κa ($\approx 3 - 4$), pode-se observar o valor da energia de ligação a cada configuração gerada em algum ponto compreendido neste intervalo. No gráfico (B), é apresentada a energia de ligação a cada passo de Monte Carlo em um ponto deste intervalo (ponto preenchido da

Figura 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.



Fonte: Elaborada pelo autor.

curva preta). É notado que, ora se tem valores negativos para a energia de ligação, que flutuam entre -10 a -30 ($k_B T$), ora se tem valores igual a 0. Observa-se então uma transição abrupta do estado adsorvido para o dessorvido, e vice-versa, apresentando o comportamento análogo ao de uma transição de fase de primeira ordem [13]. Essa passagem descontínua permite a contagem de estados, no qual o polieletrólito está livre em solução quando a energia de ligação é zero, e ligado quando apresenta energia de ligação negativa [44], sem a necessidade de definir algum valor arbitrário para a energia de ligação ou uma distância para considerá-lo adsorvido. Com o constante aumento da concentração iônica, o módulo da energia de ligação média assume valores menores, devido ao surgimento e contribuição das configurações com energia zero para a média, até um ponto ($\kappa a \approx 4$) onde é observado apenas a existência de configurações no estado dessorvido, e não ocorre mais ligação entre o polieletrólito e a partícula. O comportamento da energia de ligação média em função da concentração iônica é o mesmo para o observado no caso da interação entre polieletrólitos e partículas com carga líquida de sinal oposto [13]. Neste caso da curva preta, o polieletrólito não é afetado pela repulsão do *patche* de mesmo sinal, devido à carga líquida da partícula, mas é atraído pelo *patche* de sinal oposto no qual ele está proximamente localizado.

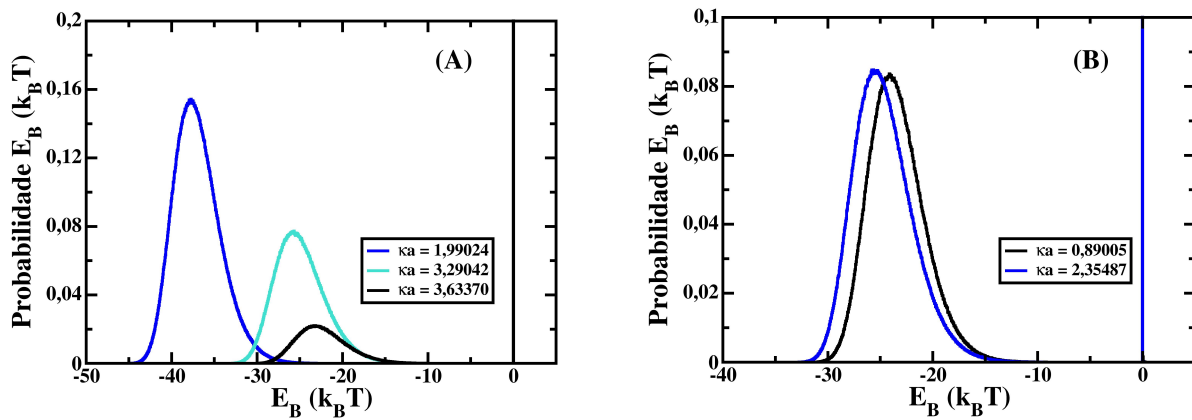
Para as outras duas curvas, vermelha e azul, a carga líquida da partícula é positiva, o que leva a uma maior repulsão entre a partícula e o polieletrólito, se comparada com a curva preta. Ainda assim é observado a adsorção em concentrações iônicas mais elevadas. Em baixa concentração iônica, diferentemente do observado na adsorção de polieletrólitos em partículas com carga líquida neutra ou oposta, o polieletrólito está dessorvido em razão da forte repulsão

devido à carga líquida da partícula. Com o aumento da concentração iônica, o comprimento de Debye diminui e o efeito da blindagem eletrostática é maior, de forma que o polieletrólito começa a sentir mais efetivamente as interações locais, que são devido à região opostamente carregada. Como resultado, se tem o surgimento de configurações no estado adsorvido e uma queda acentuada no módulo da energia de ligação média. Neste intervalo onde ocorre a queda no valor da energia de ligação, a coexistência de configurações no estado adsorvido e dessorvido pode ser observada, novamente, por meio do gráfico da energia de ligação a cada passo de Monte Carlo (Figura 4.1 B). Aumentando a concentração iônica, apenas configurações no estado adsorvido são observadas, e o sistema passa a ter o comportamento análogo ao da interação entre um polieletrólito e uma partícula com carga líquida neutra, como no caso da curva preta, devido à alta blindagem eletrostática que atenua a interação de repulsão de forma com que a atração do *patche* de carga oposta domine. As duas curvas que representam uma partícula com carga líquida positiva têm comportamento semelhante. No entanto, há uma ligação mais fraca com a partícula representada pela curva azul, devido à maior densidade de carga positiva, além da necessidade de maiores concentrações iônicas para que ocorra a adsorção. Na adsorção em partículas com carga líquida de mesmo sinal, pode-se ressaltar a ocorrência de duas transições adsorção-dessorção, a primeira devido à blindagem da repulsão causada pela carga líquida da partícula, e a segunda devido à blindagem das interações locais, onde a atração eletrostática não é mais suficiente para superar as perdas entrópicas causada pela diminuição dos graus de liberdade conformacionais e translacionais do polieletrólito.

A formação de complexos entre polieletrólitos e proteínas com carga líquida de mesmo sinal foi observada experimentalmente por P. L. Dubin e colaboradores [36–38]. Eles analisaram a complexação da heparina (poliânion) com a albumina do soro bovino (pI= 4,9). Titulando a solução com HCl, o grau de protonação da proteína foi variado, e foi observado que a complexação ocorre em $\text{pH}_c=6,9$. A adsorção no “lado errado” do ponto isoelétrico ocorre devido à forte atração causada pelos grupos locais que possuem carga oposta à heparina. Eles mostraram que a maior afinidade na ligação ocorre quando o comprimento de Debye tem valor próximo à da separação entre os domínios carregados positivamente e negativamente da proteína. Pode-se observar, nas curvas vermelha e azul da Figura 4.1, que a maior afinidade ocorre em $\kappa a \approx 1,3$, onde o valor do comprimento de Debye $\kappa^{-1} \approx 50 \text{ \AA}$ é próximo do valor do comprimento do *patche* de carga negativo ($\approx 50 \text{ \AA}$). Além disso, estudos da complexação da heparina com a insulina (pI=5,4) exibiram duas transições adsorção-dessorção em diferentes concentrações iônicas, mas para o mesmo valor de pH [42], análogo ao observado no painel (A) da Figura 4.1 para as curvas com carga líquida de mesmo sinal do polieletrólito.

O painel (A) da Figura 4.2 apresenta a distribuição de probabilidades da energia de ligação para três concentrações iônicas diferentes, referentes à curva preta da Figura 4.1 (A). Na curva azul, que está em regime de baixa concentração iônica, nota-se a uma maior fração de configurações que estão no estado adsorvido e ligado fortemente à partícula em comparação com as outras duas curvas. Em maiores concentrações iônicas, se tem uma menor distribuição em intervalos de $|E_B|$ menores, decorrente das configurações no qual o polieletrólito está ligado

Figura 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.



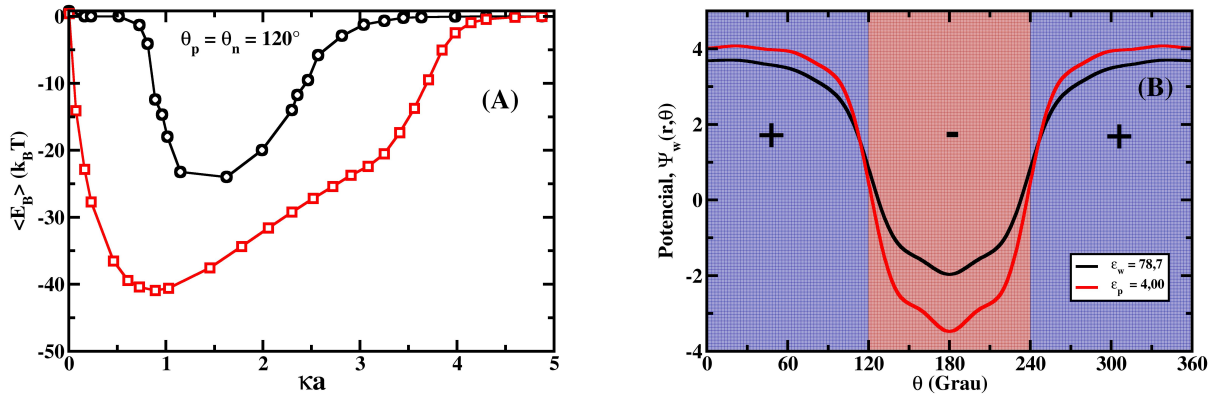
Fonte: Elaborada pelo autor.

mais fracamente, além das configurações no qual o mesmo se encontra desorvido e a energia de ligação é igual a zero. O comportamento é análogo ao da adsorção de polieletrólito em partículas homogeneamente carregados, em que a energia de ligação assume valores continuamente menores com o aumento gradativo da concentração iônica.

Um comportamento diferente é observado quando a adsorção ocorre em partículas com carga líquida de mesmo sinal, como é observado na Figura 4.2 (B), no qual se tem aproximadamente o mesmo comportamento para duas concentrações iônicas muito diferentes. O gráfico foi feito para dois pontos com $\langle E_B \rangle$ semelhantes da curva azul da Figura 4.1 (A), onde está sendo observado a coexistência de configurações no estado adsorvido e desorvido. A curva preta se refere à transição que ocorre em baixa concentração iônica, enquanto a curva azul se refere à transição em alta concentração iônica. Essa particularidade reflete do fato de que o sistema passa por duas transições, mesmo em regimes de blindagem eletrostática muito diferentes, qualitativamente semelhantes em relação à energia de ligação. O comportamento da distribuição de probabilidade da energia de ligação é o mesmo para as curvas azul e vermelha da Figura 4.1 (A), mudando apenas as magnitudes.

A Figura 4.3 (A) apresenta a energia de ligação média em função de κa para a interação entre um polieletrólito e uma partícula com constante dielétrica igual à do solvente (curva preta), e uma com baixa constante dielétrica (curva vermelha). Em ambos os casos, a partícula possui a mesma densidade superficial de carga ($\sigma_p = \sigma_n = 0,03 \text{ C/m}^2$), e a mesma dimensão dos *patches* ($\theta_p = \theta_n = 120^\circ$). A descontinuidade dielétrica entre a superfície e o solvente faz com que a presença de campos elétricos polarizem a superfície [69], afetando o potencial gerado devido à distribuição de carga da partícula, como visto por meio da Equação 3.6. Além disso, a presença de um monômero próximo à superfície polariza-a, gerando um potencial

Figura 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 $\theta_p = \theta_n = 120^\circ$.

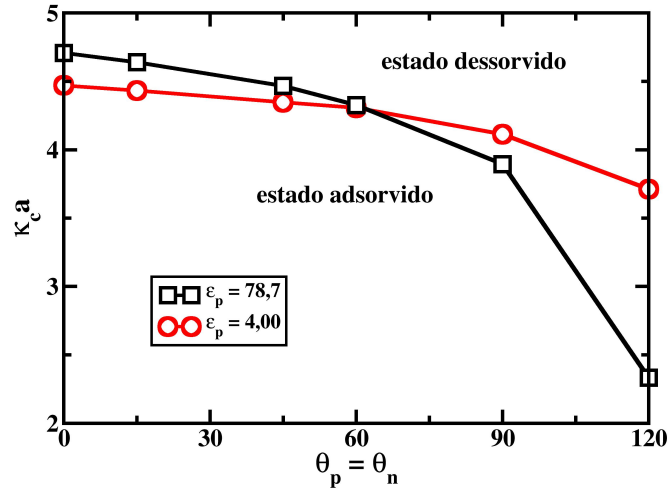


Fonte: Elaborada pelo autor.

repulsivo dado pela Equação 3.7. É observado na Figura 4.3 (A) que, apesar da contribuição repulsiva do potencial das cargas de polarização devido à presença de um monômero próximo da superfície, a descontinuidade dielétrica afeta a adsorção em superfícies heterogeneamente carregadas de forma a aumentar a atração entre o polieletrólito e a partícula. O oposto é observado para a adsorção em partículas homogeneamente carregadas [50], onde a ligação é atenuada. No painel (B), o potencial devido à distribuição de carga da partícula a uma distância de $5 \text{ \AA}$ da superfície, em função da coordenada polar θ é apresentado para uma partícula com constante dielétrica igual à do solvente (curva preta), e uma com baixa constante dielétrica (curva vermelha). Tanto o potencial repulsivo, nas regiões preenchidas de azul, quanto o atrativo, na região preenchida de vermelho, apresentaram maiores magnitudes para o caso com baixa constante dielétrica. Essa maior magnitude no potencial gerado pela partícula com baixa constante dielétrica resulta em uma maior atração entre a mesma e o polieletrólito.

Na Figura 4.4, o κ_c (κ crítico), que é referente à concentração de sal no qual se tem 50% das configurações no estado dessorvido e 50% no estado adsorvido, é apresentado em função da dimensão dos *patches* da partícula, onde $\theta_p = \theta_n$. A curva preta é referente ao caso em que a partícula possui constante dielétrica igual à do solvente, enquanto a curva vermelha refere-se à partícula com baixa constante dielétrica. Ambas possuem a mesma densidade superficial de carga ($\sigma_p = \sigma_n = 0,03 \text{ C/m}^2$). Para pontos acima da curva, tem-se o estado dessorvido, dado que a maior concentração iônica resulta em uma maior blindagem eletrostática e portanto em uma interação mais fraca entre o polieletrólito e a partícula. Logo, para pontos abaixo da curva, tem-se o estado adsorvido. Inicialmente, em casos onde a superfície tem uma distribuição de carga mais próxima da homogeneidade, em $\theta_p = \theta_n$ igual a 0° e 15° , são necessários menores

Figura 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.



Fonte: Elaborada pelo autor.

concentrações iônicas para causar a dessorção do polieletrólito para o caso com baixa constante dielétrica (curva vermelha), em comparação com o caso com constante dielétrica igual à do solvente (curva preta), devido ao caráter repulsivo das cargas de polarização. Cherstvy e Winkler [50] observaram também uma atenuação na interação total quando o potencial de carga imagem é levado em conta, no caso da adsorção de polieletrólitos em interfaces homogeneamente carregadas, sendo necessários, portanto, maiores valores da densidade de carga para que se tenha a adsorção. No entanto, o aumento do *patche* positivo faz com que o κ_c assumam valores maiores para o caso com $\epsilon_p = 4$, em comparação com o caso com $\epsilon_p = 78,7$, indicando a maior atração entre o polieletrólito e a partícula em razão da maior magnitude do potencial gerado pela distribuição de carga da partícula, como visto no Gráfico 4.3 e na Tabela 3.1. Em superfícies que possuem distribuições discretas de carga, mas ainda assim com cargas de mesmo sinal, foi observado uma ligação mais forte entre o polieletrólito e a superfície com baixa constante dielétrica, quando comparado ao caso no qual a superfície possui constante dielétrica igual à do solvente [53].

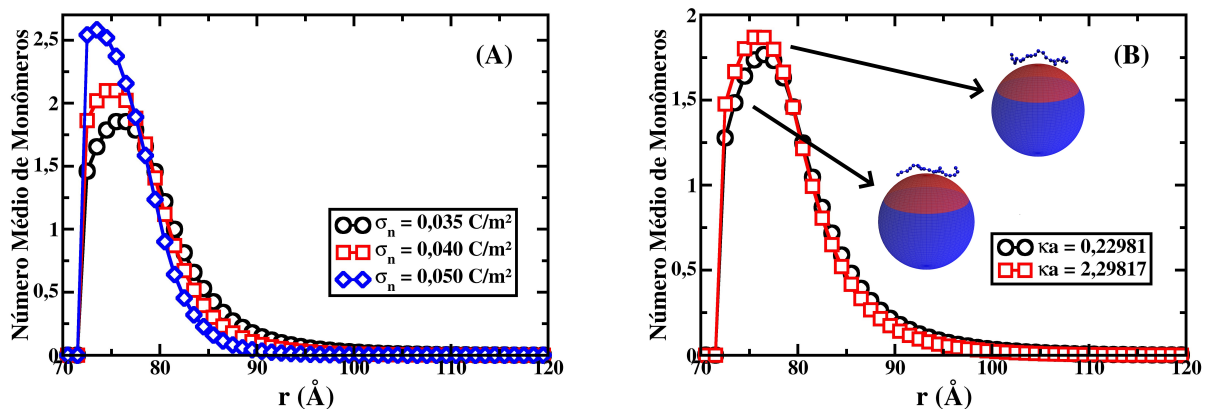
4.2 Propriedades Conformacionais do Polieletrólito

O número médio de monômeros em função da coordenada radial é apresentado na Figura 4.5. No painel (A), a distribuição é mostrada para três valores diferentes da densidade superficial de carga do *patche* de sinal oposto ao polieletrólito, enquanto a densidade de

carga do *patche* de mesmo sinal é fixada em $\sigma_p = 0,03 \text{ C/m}^2$. As três curvas foram feitas no valor de $\kappa a \approx 1$, concentração iônica na qual em todas as configurações o polieletrólito está adsorvido e as interações que estabilizam a adsorção são as locais. A maior concentração de monômeros próximos à superfície ocorre em casos onde se tem maiores densidades de carga negativa, assumindo o maior valor para curva azul ($\sigma_n = 0,05 \text{ C/m}^2$) e o menor para a curva preta ($\sigma_n = 0,035 \text{ C/m}^2$). Com o aumento da densidade de carga negativa, a distribuição se torna mais confinada em razão da maior atração entre o polieletrólito e o *patche* de carga oposta, e decai exponencialmente em longas distâncias.

No painel (B), é apresentada a distribuição para dois pontos com a mesma energia de ligação média, referente à curva vermelha da Figura 4.1 (A), onde a carga líquida da partícula é de mesmo sinal do polieletrólito. A curva preta representa um ponto logo após ocorrer a primeira transição dessorção-adsorção, enquanto a curva vermelha representa um ponto logo antes de ocorrer a segunda transição adsorção-dessorção. Ambas são semelhantes em termos de energia de ligação e número médio de monômeros, mesmo em regimes de concentração iônica muito diferentes. Na curva preta, a baixa blindagem eletrostática resulta em uma maior repulsão causada pela carga líquida da partícula, mas também há uma maior atração causada pelo *patche* de sinal oposto do polieletrólito, onde o mesmo está localizado, de forma com que a atração domine. Na curva vermelha, no entanto, a blindagem eletrostática é alta o suficiente de forma que o polieletrólito experimente apenas as interações atrativas locais, porém de forma atenuada, resultando nesta semelhança na distribuição dos monômeros. Os *snapshots* da Figura 4.5 (B) podem fornecer informações sobre a posição tridimensional dos monômeros na célula. O *snapshot* superior é referente à curva vermelha, onde o polieletrólito está em alta concentração iônica, enquanto o inferior é referente à curva preta, que está em baixa concentração iônica.

Figura 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.



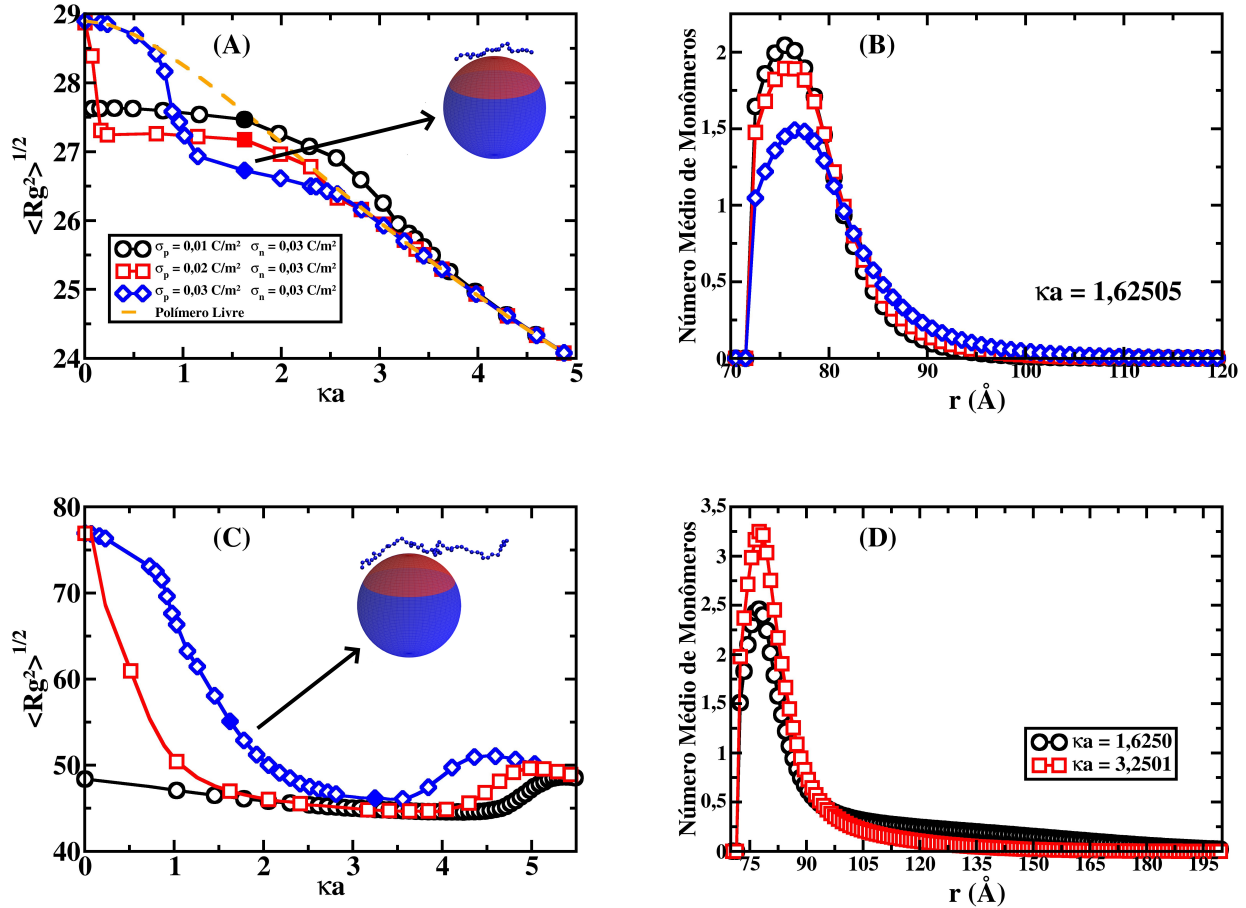
Fonte: Elaborada pelo autor.

Mesmo em regimes muito diferentes de concentração iônica, a distribuição tridimensional sobre a superfície também é semelhante, como pode-se observar pela proximidade dos valores do raio de giração $\langle Rg^2 \rangle^{1/2}$ do polieletrólito, sendo 27,23 Å para a curva vermelha e 26,77 Å para a preta.

A Figura 4.6 (A) apresenta a raiz quadrada do raio de giro quadrático médio de uma cadeia composta por 20 monômeros em função de κa para três densidades de carga negativa diferentes, sendo as curvas vermelha e azul representando uma partícula com carga líquida positiva e a curva preta representando uma partícula com carga líquida neutra. No caso da curva vermelha, o $\langle Rg^2 \rangle^{1/2}$ apresenta o maior valor em concentração iônica próxima de zero, onde o polieletrólito está livre em solução e a repulsão entre os monômeros é alta. Com o aumento da concentração iônica, no intervalo de κa onde ocorre a primeira transição dessorção-adsorção ($\kappa a \approx 0 - 0.2$), o $\langle Rg^2 \rangle^{1/2}$ decai abruptamente devido à adsorção no *patche* de sinal oposto. Enquanto o polieletrólito está adsorvido, o $\langle Rg^2 \rangle^{1/2}$ permanece aproximadamente constante por um intervalo de $\kappa a \approx 0,3 - 1,5$, no qual o comprimento de Debye alcança aproximadamente o valor do comprimento do *patche* negativo. A partir de então, conforme a concentração iônica aumenta, as interações locais são atenuadas e o polieletrólito assume conformações mais compactas na superfície, dado que a repulsão entre os monômeros também é atenuada. Em $\kappa a \approx 2,7$, o surgimento de configurações no estado dessorvido é observado, como mostrado na Figura 4.1 (A), em razão das atrações locais não serem mais suficientes para manter o polieletrólito adsorvido. Conforme a concentração iônica aumenta, o $\langle Rg^2 \rangle^{1/2}$ assume valores menores devido à blindagem da repulsão entre os monômeros, de forma com que a cadeia assuma configurações mais compactas em solução. A curva azul possui comportamento semelhante à curva vermelha, uma vez que, neste caso, a carga líquida da partícula também é de mesmo sinal do polieletrólito. No entanto, são necessários maiores valores da concentração iônica para atenuar a repulsão da carga líquida da partícula e resultar na adsorção e consequente queda do $\langle Rg^2 \rangle^{1/2}$, em razão da maior densidade de carga positiva. O intervalo de κa em que o polieletrólito permanece adsorvido é curto ($\approx 1 - 1,5$), e com o aumento da concentração iônica começam a surgir configurações no estado dessorvido em alta blindagem eletrostática, de forma com que o $\langle Rg^2 \rangle^{1/2}$ diminui. Na curva preta, que representa uma partícula com carga líquida neutra a do polieletrólito, o maior valor do $\langle Rg^2 \rangle^{1/2}$ também ocorre em $\kappa \approx 0$, onde o polieletrólito está adsorvido na superfície e há uma alta repulsão entre os monômeros. Com o aumento da concentração iônica, o $\langle Rg^2 \rangle^{1/2}$ se mantém aproximadamente constante por um longo intervalo, até $\kappa a \approx 1,5$, onde o comprimento de Debye tem valor próximo do comprimento do *patche* negativo. Em seguida, as interações locais são atenuadas, como também a repulsão entre os monômeros, e o $\langle Rg^2 \rangle^{1/2}$ diminui. Em $\kappa a = 3$, onde ocorre a transição adsorção-dessorção, o $\langle Rg^2 \rangle^{1/2}$ decai mais pronunciadamente, devido ao regime de alta blindagem eletrostática que atenua a repulsão entre os monômeros e à ausência de interação atrativa local.

O Painel (B) da Figura 4.6 apresenta o número médio de monômeros para os três pontos preenchidos no Painel (A), utilizando o mesmo esquema de cores e símbolos, em um regime de concentração iônica onde as interações locais dominam. Apesar de todas possuírem a

Figura 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, $\langle E_B \rangle \approx -38 k_B T$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

mesma densidade de carga negativa, a distribuição dos monômeros é mais confinada nos casos onde se tem menores valores da densidade de carga positiva, levando a maiores valores do raio de giração, em razão da maior extensão do polieletrólito sobre a superfície.

Diferente do observado em outros trabalhos, como na adsorção de polieletrólitos em superfícies homogeneamente carregadas [13] ou em partículas *Janus* [44], no qual ocorre um aumento abrupto do $\langle Rg^2 \rangle^{1/2}$ no intervalo onde está ocorrendo a transição adsorção-dessorção, neste trabalho há um decaimento contínuo, mesmo com a contagem de configurações do polieletrólito no estado dessorvido. Isto reflete do fato de que foram utilizados nestas simulações apenas 20 monômeros interagindo com uma esfera de raio $a = 70 \text{ Å}$, de forma com que a região disponível seja suficiente para o polieletrólito se estender, dada as condições de blindagem eletrostática. Portanto, a diferença no valor do $\langle Rg^2 \rangle^{1/2}$ para o polieletrólito antes e depois da transição adsorção-dessorção se deve especialmente ao efeito da blindagem eletrostática, não

havendo diferenças relevantes no valor do raio de giro nos estados adsorvido e dessorvido. Por meio do *snapshot* da Figura 4.6 (A), pode-se ter uma noção do espaço compreendido pelo polieletrólito na superfície. Pode-se observar o efeito no raio de giro em uma cadeia maior por meio do painel (C), no qual se apresenta o raio de giração de uma cadeia com 50 monômeros, com o mesmo esquema de símbolo e cores do painel (A). Por meio dele, além da primeira transição dessorção-adsorção que ocorre em baixas concentrações iônicas e resulta na queda no valor do $\langle Rg^2 \rangle^{1/2}$, se tem também bem ressaltado o ponto onde ocorre a dessorção do polieletrólito, na região em alta concentração iônica onde há um aumento no $\langle Rg^2 \rangle^{1/2}$ e o polieletrólito livre em solução assume conformações menos compactas. No regime de concentração iônica em questão, $\kappa a \approx 3,5$ para a curva azul, por exemplo, a cadeia não se estende completamente sobre a superfície, formando caudas e fazendo com que se tenha menores valores do $\langle Rg^2 \rangle^{1/2}$, e maiores valores quando está no estado dessorvido.

Por meio do painel (D) da Figura 4.6, que ilustra a o número médio de monômeros para dois pontos com energia de ligação semelhantes, referente aos pontos preenchidos do painel (C), pode-se notar um maior confinamento dos monômeros em regimes de alta concentração iônica, visto que há uma diminuição na repulsão entre os monômeros da cadeia e uma maior efetividade das interações locais atrativas. Diferente do comportamento observado para uma cadeia de 20 monômeros, onde se tem uma distribuição dos monômeros similar mesmo em regimes de concentração iônica diferentes, Figura 4.5 (B), neste caso há essa diferença devido ao tamanho da cadeia de polieletrólito ser maior do que a superfície disponível para adsorção.

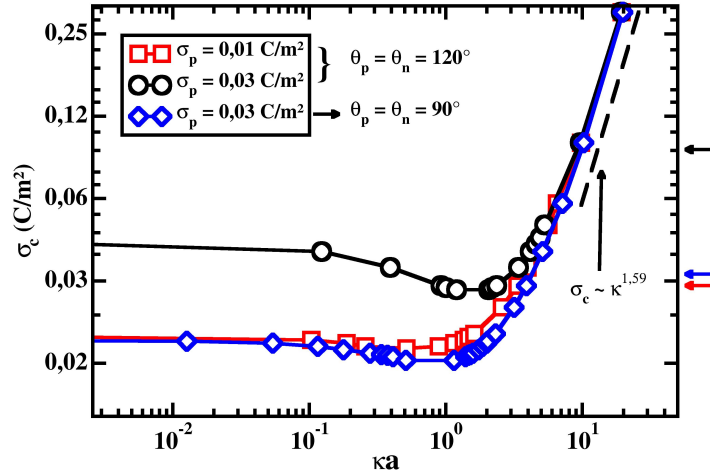
Ao fim da transição adsorção-dessorção, todas as curvas do $\langle Rg^2 \rangle^{1/2}$ convergem e apresentam o comportamento de um polieletrólito livre em solução, que assume valores menores para o $\langle Rg^2 \rangle^{1/2}$ na medida em que a blindagem eletrostática aumenta, devido à menor repulsão entre os monômeros.

4.3 Condições Críticas de Adsorção

Como comentado anteriormente, o fenômeno de transição adsorção-dessorção tem comportamento análogo ao de uma transição de fase [12–14]. Portanto, é possível encontrar o sistema em condições na qual, com uma pequena mudança em alguma de suas variáveis, a transição ocorre. Nesta situação, tem-se as condições críticas de adsorção, que neste caso podem depender da densidade linear de carga do polieletrólito, da densidade superficial de carga e dimensões da superfície, da temperatura e da concentração iônica do meio.

A Figura 4.7 ilustra a densidade de carga crítica em função de κa . Uma característica interessante observada neste trabalho, já discutido anteriormente, é a ocorrência de duas transições adsorção-dessorção, sendo, portanto, possível ter uma mesma densidade de carga crítica para dois valores diferentes de κ . Para valores acima do σ_c , as interações atrativas entre a superfície e o polieletrólito superam a perda entrópica causada devido à diminuição dos graus de liberdade translacionais e conformacionais do polímero e se tem a adsorção, enquanto

Figura 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 $\theta_p = \theta_n = 90^\circ$.



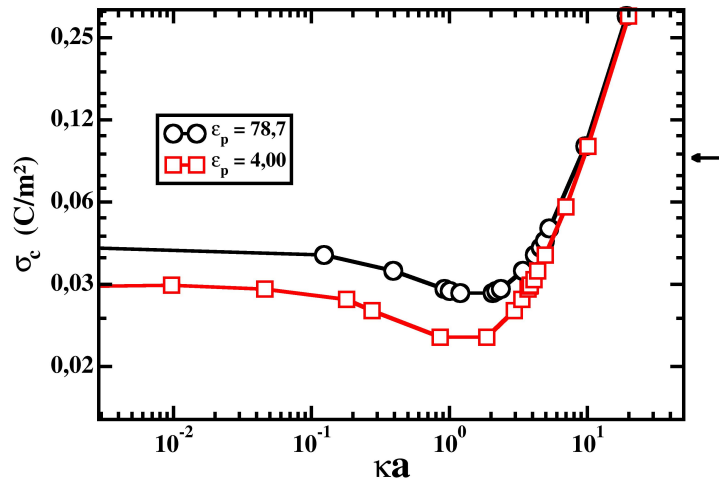
Fonte: Elaborada pelo autor.

para valores da densidade de carga menores do que o σ_c , o polieletrólito desorve.

As curvas vermelha e preta representam partículas com a mesma dimensão de *patches* ($\theta_p = \theta_n = 120^\circ$), mas com densidade superficial de carga positiva diferentes, sendo $\sigma_p = 0,01 \text{ C/m}^2$ para a vermelha e $\sigma_p = 0,03 \text{ C/m}^2$ para a preta. Em baixas concentrações iônicas, uma maior densidade de carga negativa é necessária para que o polieletrólito adsorva, no caso da curva preta, para compensar a maior repulsão causada pela maior densidade de carga positiva. Essa diferença, que é extremamente relevante em baixa concentração iônica, torna-se insignificante com o aumento da mesma, visto que as interações com o polieletrólito são dadas agora pela distribuição de carga local. A curva azul se refere à uma partícula que possui duas regiões de mesmo tamanho, semelhante a uma esfera *Janus* [44], porém a densidade de carga de cada região é diferente. Em baixo κ , a densidade de carga necessária para que o polieletrólito adsorva é semelhante à da curva vermelha, de forma que o maior tamanho do *patche* negativo compensa a menor densidade de carga positiva. Em comparação à curva preta, no qual as duas possuem a mesma densidade de carga positiva, é observado a necessidade de menores valores da densidade de carga negativa para que o polieletrólito adsorva, devido ao maior tamanho do *patche* negativo.

Em todas as curvas, a densidade de carga negativa crítica tem inicialmente um decaimento, até seu menor valor em $\kappa a \approx 1$, como relatado por meio de experimentos para

Figura 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.



Fonte: Elaborada pelo autor.

a interação de polieletrólitos com proteínas [42]. Isso reflete o fato que o polieletrólito sente gradativamente menor repulsão do *patche* positivo, de forma que em $\kappa a \approx 1$, o alcance das interações são comparáveis ao raio da partícula, dado que, neste caso, o *patche* positivo não tem mais influência pois o polieletrólito está localizado no lado oposto. O fato do polieletrólito passar por duas transições adsorção-dessorção resulta na diferença do comportamento da densidade de carga crítica em comparação com a adsorção de polieletrólitos em superfícies com distribuições homogêneas de carga [13, 24, 44]. Em $\kappa a \gg 1$, as curvas apresentam comportamento típico da adsorção de polieletrólitos em superfícies com distribuição homogênea de carga, em virtude do efeito de blindagem que faz com que as interações locais dominem, excluindo o efeito de *patches* mais distantes. Relações de escala obtidas a partir dos dados da Figura 4.7 concordam com resultados obtidos experimentalmente para certos intervalos de κa , no qual a densidade de carga crítica cresce com o aumento da concentração iônica para micelas esféricas, com $\nu = 1 - 1,4$ [19, 20, 70]. A relação aumenta para concentrações iônicas mais elevadas, aproximando-se da relação obtida para regimes de alta concentração iônica [35].

A Figura 4.8 apresenta a densidade de carga negativa crítica em função de κa para o caso em que a partícula tem constante dielétrica igual à do solvente $\epsilon_p = 78,7$ (curva preta) e com baixa constante dielétrica $\epsilon_p = 4$ (curva vermelha). Ambas têm densidade de carga positiva fixa $\sigma_p = 0,03 \text{ C/m}^2$. No caso em que a partícula possui baixa constante dielétrica, diferente do observado para a interação com partículas homogeneamente carregadas [50] onde são necessários maiores valores da densidade de carga para que o polieletrólito adsorva, no caso onde a partícula

tem uma distribuição heterogênea de carga são necessários menores valores da densidade de carga (negativa) para causar a adsorção. Apesar da contribuição repulsiva das cargas de polarização, causada pela presença de um monômero próximo à superfície carregada opostamente, o potencial da partícula é acentuado quando se tem uma distribuição heterogênea de carga. Em superfícies esféricas homogeneamente carregadas não há alteração no comportamento da densidade de carga crítica em função da concentração iônica, mudando apenas a magnitude da densidade de carga [50], a qual apresenta maiores valores para o caso com baixa constante dielétrica. Neste caso, o comportamento também é o mesmo, porém a magnitude da densidade de carga crítica diminui quando se tem distribuições heterogêneas de carga e baixa constante dielétrica.

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 homogeneamente 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. **Hafte**, 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.; BRITTAIN, 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.

Apêndice A - Teoria de Debye-Hückel

Equação de Poisson-Boltzmann

Combinando a equação de Poisson, que descreve o potencial eletrostático em um ponto de interesse, devido à uma distribuição de cargas, com a distribuição de Boltzmann, considerando que o sistema está em equilíbrio termodinâmico, temos a equação de Poisson-Boltzmann [71]

$$\nabla^2 \psi = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_w} \sum_{i=1}^M q_i n_i^b e^{-\beta q_i \psi}, \quad (\text{A.1})$$

para M espécies iônicas, cada uma com carga $q_i = ez_i$, sendo z_i a valência da i -ésima espécie, $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C é a carga elementar, n_i^b é a concentração de íons no bulk, $\beta = 1/k_B T$ é o inverso da constante de Boltzmann vezes a temperatura, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ C²N⁻¹m⁻² é a permissividade elétrica no vácuo e $\epsilon_w = 78,70$ é a constante dielétrica do solvente. Como a equação de Poisson-Boltzmann é uma equação não linear, ela pode ser resolvida analiticamente apenas para um número limitado de condições de contorno simples. Portanto, uma forma de torná-la linear é utilizando a aproximação de Debye-Hückel, que é realizada por meio da expansão do exponencial em séries de Maclaurin [15], considerando apenas os dois primeiros termos da expansão.

Aproximação de Debye-Hückel

Quando a energia potencial eletrostática possui valor muito baixo quando comparado à energia térmica, ou seja $q_i \psi \ll k_B T$, podemos expandir o exponencial em séries de Maclaurin e considerar apenas os dois primeiros termos, sem que tenha um grande erro associado:

$$\exp[-\beta q_i \psi] \approx 1 - \beta q_i \psi. \quad (\text{A.2})$$

Substituindo o termo acima na equação de Poisson-Boltzmann, temos

$$\nabla^2 \psi = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_w} \sum_{i=1}^M q_i n_i^b (1 - \beta q_i \psi) = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_w} \sum_{i=1}^M q_i n_i^b + \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_w} \sum_{i=1}^M q_i^2 n_i^b \beta \psi, \quad (\text{A.3})$$

onde o primeiro termo é igual a 0 devido à eletroneutralidade do sistema. Dessa maneira, temos a equação linear de Poisson-Boltzmann:

$$\nabla^2 \psi = \kappa^2 \psi, \quad (\text{A.4})$$

onde $\kappa^2 = 8\pi l_B n_B$ é o inverso do comprimento de Debye e $l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_w k_B T}$ é o comprimento de Bjerrum.

Solução Para o Caso Esférico

Para encontrar o potencial em algum ponto devido à uma esfera carregada de raio b , com dependência apenas da coordenada radial, utilizamos, primeiramente, a equação de Laplace $\nabla^2 \psi_{int}(\mathbf{r}) = 0$ [72] em coordenadas esféricas para encontrar o potencial em $r < b$.

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_{int}(\mathbf{r})}{dr} \right) = 0 \Rightarrow \frac{d^2 \psi_{int}(\mathbf{r})}{dr^2} = -\frac{2}{r} \frac{d\psi_{int}(\mathbf{r})}{dr}. \quad (\text{A.5})$$

A equação acima pode ser facilmente resolvida e tem como solução a seguinte expressão:

$$\psi_{int}(\mathbf{r}) = \frac{A}{r} + B. \quad (\text{A.6})$$

Para calcular o potencial em uma região $r > b$, utilizamos a Equação de Poisson-Boltzmann Linearizada, Equação A.4. Em coordenadas esféricas e com dependência apenas radial, a mesma é escrita como:

$$\frac{d^2 \psi_{ext}(\mathbf{r})}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi_{ext}(\mathbf{r})}{dr} - \kappa^2 \psi_{ext}(\mathbf{r}) = 0, \quad (\text{A.7})$$

e fazendo a substituição $y = r\psi_{ext}(\mathbf{r})$, obtemos:

$$\frac{d^2 y}{dr^2} = \kappa^2 y. \quad (\text{A.8})$$

A equação diferencial acima tem como solução uma soma de exponenciais, e voltando às variáveis $r\psi_{ext}(\mathbf{r})$ chegaremos em

$$\psi_{ext}(\mathbf{r}) = C \frac{\exp(-\kappa r)}{r} + D \frac{\exp(\kappa r)}{r}. \quad (\text{A.9})$$

Aplicando as condições de contorno adequadas para este problema:

$$\psi_{ext}(\mathbf{r})|_{r \rightarrow \infty} = 0, \quad (\text{A.10})$$

$$\psi_{int}(\mathbf{r})|_{r=b} = \psi_{ext}(\mathbf{r})|_{r=b}, \quad (\text{A.11})$$

$$-\nabla \psi_{int}(\mathbf{r})|_{r=b} = -\nabla \psi_{ext}(\mathbf{r})|_{r=b}, \quad (\text{A.12})$$

$$-\int_S \nabla \psi_{int}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{A} = \frac{ze}{\epsilon_0 \epsilon_w}, \quad (\text{A.13})$$

obtemos o potencial para o caso esférico, que é dado pelas seguintes expressões

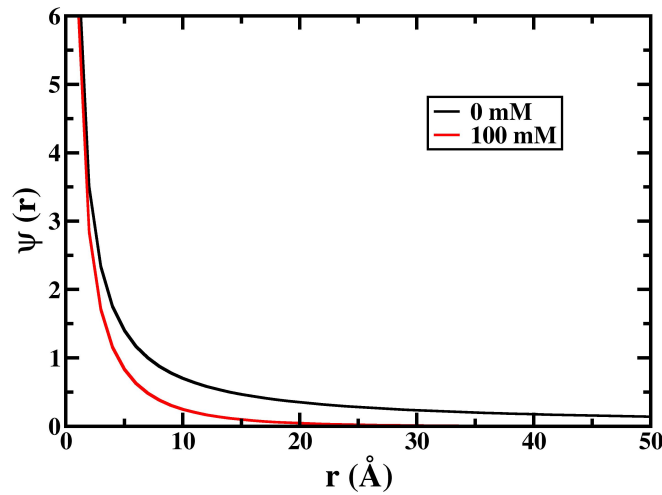
$$\psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_w} \frac{1}{r} - \frac{e\kappa}{4\pi\epsilon_0\epsilon_w(1+\kappa b)}, & 0 < r \leq b \\ \frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_w} \frac{\exp(-\kappa(r-b))}{r(1+\kappa b)}, & r > b \end{cases} \quad (\text{A.14})$$

Neste trabalho é utilizado apenas a segunda equação no limite de $b \rightarrow 0$, considerando que a região de exclusão seja muito pequena, e então obtemos o potencial de Coulomb blindado:

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon_w} \frac{\exp(-\kappa r)}{r}. \quad (\text{A.15})$$

A Figura A.1 apresenta o potencial de Coulomb blindado em duas concentrações iônicas diferentes, sendo a curva preta referente a 0 mM e a curva vermelha referente a 100 mM. Pode-se observar o efeito da concentração iônica no alcance das interações eletrostáticas, dado que em maiores concentrações iônicas o potencial tende a zero em menores distâncias [6].

Figura 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.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Apêndice B - Potencial Eletrostático da Partícula

O potencial eletrostático da partícula de raio a obedece a equação de Laplace na região interna [72] ($\Psi = \Psi_{int}$ para $r \leq a$), e à equação linearizada de Poisson-Boltzmann para a região externa [73] ($\Psi = \Psi_{ext}$ para $r > a$). Como a partícula possui distribuição irregular de carga, na qual $\sigma = \sigma(\theta)$, o potencial terá dependência das coordenadas radial e polar.

Potencial Interno, Ψ_{int}

O equação de Laplace em coordenadas esféricas e com dependência das coordenadas radial e polar é escrita como

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Psi_{int}}{dr} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Psi_{int}}{d\theta} \right) = 0. \quad (\text{B.16})$$

Utilizando o método de separação de variáveis [15], $\Psi_{int}(r, \theta) = R(r)\Theta(\theta)$, chegamos a duas equações, uma radial e outra angular, que são

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R = 0, \quad (\text{B.17})$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \Theta l(l+1) = 0. \quad (\text{B.18})$$

Para a equação angular, temos a solução conhecida como $\Theta(\theta) = A_l P_l(\cos \theta)$. A equação radial é conhecida como equação de Cauchy-Euler [74], e sua solução geral é dada por

$$R_l(r) = B_l r^l + C_l r^{-(l+1)}. \quad (\text{B.19})$$

Para $r \rightarrow 0$, o potencial diverge, então a constante C_l deve se anular, sobrando apenas

$$R_l(r) = B_l r^l. \quad (\text{B.20})$$

Combinando a solução da equação radial e angular, temos o potencial interno da esfera:

$$\Psi_{int}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta). \quad (\text{B.21})$$

Potencial Externo, Ψ_{ext}

A equação linear de Poisson-Boltzmann nos dá o potencial externo da partícula em uma solução eletrolítica [73]:

$$\nabla^2 \Psi_{ext} = \kappa^2 \Psi_{ext}. \quad (\text{B.22})$$

Em coordenadas esféricas, e considerando simetria azimutal, temos

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Psi_{ext}}{dr} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Psi_{ext}}{d\theta} \right) = \kappa^2 \Psi_{ext}. \quad (\text{B.23})$$

Utilizando o método de separação de variáveis, $\Psi_{ext}(r, \theta) = R(r)\Theta(\theta)$ [15], chegamos a duas equações, uma radial e outra angular, que são

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \left(\kappa^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0, \quad (\text{B.24})$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \Theta l(l+1) = 0. \quad (\text{B.25})$$

Para a equação angular, temos a solução conhecida como $\Theta(\theta) = D_l P_l(\cos \theta)$. Para a equação radial, devemos fazer algumas mudanças e chegaremos na equação modificada de Bessel [15]. Substituindo $x = \kappa r$ e $y(x) \equiv R(r)$, obtemos

$$x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} + 2x \frac{dy}{dx} - [x^2 + l(l+1)] y = 0. \quad (\text{B.26})$$

Substituindo uma solução da forma $y(x) = \frac{u(x)}{\sqrt{x}}$, chegamos na equação de Bessel modificada:

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{du}{dx} - \left[1 + \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{x^2} \right] u = 0. \quad (\text{B.27})$$

Fazendo a substituição $x = -iz$, e $y(x) \equiv w(z)$, chegamos na equação de Bessel:

$$\frac{d^2 w}{dz^2} + \frac{1}{z} \frac{dw}{dz} + \left[1 - \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{z^2} \right] w = 0, \quad (\text{B.28})$$

que tem soluções $J_{l+1/2}(ix)$ e $N_{l+1/2}(ix)$. Como as soluções são imaginárias, a fim de se obter uma solução real, é definido a solução de primeira espécie como $I_{l+1/2}(x) = J_{l+1/2}(ix)/i^{l+1/2}$, e a de segunda espécie é escrita como $K_{l+1/2}(x) = \frac{\pi}{2} \frac{I_{-l-1/2} - I_{l+1/2}}{\sin(l+1/2)\pi}$ [15]. Então, temos a solução

para a equação radial como:

$$R(r) = E_l \frac{I_{l+1/2}}{\sqrt{\kappa r}}(\kappa r) + F_l \frac{K_{l+1/2}}{\sqrt{\kappa r}}(\kappa r). \quad (\text{B.29})$$

Tomaremos a solução de segunda espécie, pois a solução de primeira espécie, $I_{l+1/2}$, diverge para $r \rightarrow \infty$.

Combinando a solução da equação radial e angular, e definindo $k_l(\kappa r) = K_{l+1/2}\sqrt{\kappa r}$, temos o potencial:

$$\Psi_{ext}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} D_l k_l(\kappa r) P_l(\cos \theta). \quad (\text{B.30})$$

Condições de Contorno

Primeiramente, aplicando a condição de contorno da continuidade do potencial elétrico, $\Psi_{int}(r = a, \theta) = \Psi_{ext}(r = a, \theta)$, temos

$$\sum_{l=0}^{\infty} A_l a^l P_l(\cos \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} D_l k_l(\kappa a) P_l(\cos \theta). \quad (\text{B.31})$$

obtendo:

$$A_l = D_l \frac{k_l(\kappa a)}{a^l}. \quad (\text{B.32})$$

Aplicando a condição de contorno da descontinuidade do campo elétrico:

$$\epsilon_w \frac{\partial \Psi_{ext}}{\partial r} \Big|_{r=a} - \epsilon_p \frac{\partial \Psi_{int}}{\partial r} \Big|_{r=a} = -\frac{e\sigma(\theta)}{\epsilon_0 k_B T}. \quad (\text{B.33})$$

obtemos

$$\epsilon_w \sum_{l=0}^{\infty} D_l \kappa k'_l(\kappa a) P_l(\cos \theta) - \epsilon_p \sum_{l=0}^{\infty} A_l l a^{l-1} P_l(\cos \theta) = -\frac{e\sigma(\theta)}{\epsilon_0 k_B T}, \quad (\text{B.34})$$

sendo $k'_l(\kappa a) = \frac{dk_l(\kappa r)}{dr} \Big|_{r=a}$. Desta forma,

$$\sum_{l=0}^{\infty} D_l P_l(\cos \theta) \left[\epsilon_w \kappa k'_l(\kappa a) - \frac{\epsilon_p l k_l(\kappa a)}{a} \right] = -\frac{e\sigma(\theta)}{\epsilon_0 k_B T}. \quad (\text{B.35})$$

Explorando a propriedade de ortogonalidade dos polinômios de Legendre, $\int_{-1}^1 P_m(x) P_n(x) dx = 2\delta_{mn}/(2m+1)$, onde δ_{mn} é o delta de Kronecker [15], obtemos

$$D_l = \frac{e}{2\epsilon_0 k_B T} \frac{(2l+1)a}{[\epsilon_w \kappa a k'_l(\kappa a) - \epsilon_p l k_l(\kappa a)]} \int_0^\pi \sigma(\theta) P_l(\cos \theta) \sin \theta d\theta. \quad (\text{B.36})$$

Apêndice C - Potencial Eletrostático das Cargas de Polarização

O potencial eletrostático das cargas de polarização devido à presença do j -ésimo monômero próximo da superfície é obtido pelo potencial eletrostático de uma carga q_j em uma solução eletrolítica na presença de uma esfera dielétrica.

Potencial Interno, Ψ_{int}

Dentro da partícula, o potencial obedece a equação de Laplace em coordenadas esféricas

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Psi_{int}}{dr} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Psi_{int}}{d\theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{d^2 \Psi_{int}}{d\phi^2} = 0. \quad (C.37)$$

Utilizando o método de separação de variáveis, $\Psi_{int} = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$, chegamos a duas equações, uma radial e outra angular, que são

$$\left[\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) \right] = l(l+1); \quad (C.38)$$

$$\left[\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{\Phi \sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} \right] = -l(l+1). \quad (C.39)$$

Trabalhando na parte angular, chegamos em:

$$\left[\frac{1}{\Theta} \sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + l(l+1) \sin^2 \theta \right] + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = 0, \quad (C.40)$$

$$\left[\frac{1}{\Theta} \sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + l(l+1) \sin^2 \theta \right] = m^2, \quad (C.41)$$

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m^2. \quad (C.42)$$

Para $\Phi(\phi)$, temos:

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m^2 \Phi \rightarrow \Phi(\phi) = e^{\pm im\phi}, \quad (C.43)$$

onde trabalharemos apenas com o termo positivo da solução de Φ .

Para $\Theta(\theta)$, temos:

$$\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + [l(l+1) \sin^2 \theta - m^2] \Theta = 0, \quad (\text{C.44})$$

e a solução é dada por:

$$\Theta(\theta) = P_l^m(\cos \theta), \quad (\text{C.45})$$

onde os termos P_l^m são os Polinômios associados de Legendre [15], definidos por

$$P_l^m(x) = (-1)^m (1-x^2)^{|m|/2} \left(\frac{d}{dx} \right)^{|m|} P_l(x). \quad (\text{C.46})$$

Combinando as soluções de Θ e Φ , obtemos os harmônicos esféricos

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \nu P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}, \quad (\text{C.47})$$

onde ν é uma constante de normalização.

A equação radial é uma equação de Cauchy-Euler [15] e tem solução

$$R_l(r) = B_l r^l. \quad (\text{C.48})$$

Então, com a combinação das duas soluções, temos o potencial das cargas de polarização na região interna à esfera:

$$\Psi_{int}(r, \theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} A_{lm} r^l Y_l^m(\theta, \phi). \quad (\text{C.49})$$

Potencial Externo, Ψ_{ext}

O potencial externo das cargas de polarização é obtido por meio da equação linear de Poisson-Boltzmann em coordenadas esféricas com adição do potencial eletrostático do próprio monômero na região externa. A equação linearizada de Poisson-Boltzmann em coordenadas esféricas é dada por:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Psi_{ext}}{dr} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Psi_{ext}}{d\theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{d^2 \Psi_{ext}}{d\phi^2} = \kappa^2 \Psi_{ext}. \quad (\text{C.50})$$

Aplicando separação de variáveis, $\Psi_{ext} = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$, temos uma equação radial e outra angular

$$\left[\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - r^2 \kappa^2 \right] = l(l+1), \quad (\text{C.51})$$

$$\left[\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{\Phi \sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} \right] = -l(l+1). \quad (\text{C.52})$$

Na parte angular obtemos os harmônicos esféricos, $Y_l^m(\theta, \phi) = \nu P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}$ e na parte radial obtemos a solução de segunda espécie da equação esférica modificada de Bessel $R(r) = D_{lm} k_l(\kappa r)$ com $k_l = \frac{K_l(\kappa r)}{\sqrt{\kappa r}}$ [15].

Então, combinando as duas soluções, e somando com o potencial eletrostático causado pelo monômero, temos o potencial das cargas de polarização em um ponto externo à esfera

$$\Psi_{ext}(r, \theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} D_{lm} k_l(\kappa r) Y_l^m(\theta, \phi) + \frac{l_B z_j}{e} \frac{e^{-\kappa |\vec{r} - \vec{r}_j|}}{|\vec{r} - \vec{r}_j|}. \quad (C.53)$$

O potencial de Coulomb blindado pode ser escrito como uma expansão Gegenbauer [75], da forma

$$\frac{e^{-\kappa |\vec{r} - \vec{r}_j|}}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} 4\pi \kappa k_l(\kappa r_j) i_l(\kappa r) Y_l^m(\theta, \phi) Y_{l,m}^*(\theta_j, \phi_j), \quad (C.54)$$

onde $i_l(\kappa r)$ é a função de Bessel modificada de primeira ordem.

Condições de Contorno

Primeiramente, aplicando a condição de contorno da continuidade do potencial elétrico, $\Psi_{int}(r = a, \theta) = \Psi_{ext}(r = a, \theta)$, temos

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} A_{lm} a^l Y_l^m(\theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} [D_{lm} k_l(\kappa a) Y_l^m(\theta, \phi) + 4\pi \kappa k_l(\kappa r_j) i_l(\kappa a) Y_l^m(\theta, \phi) Y_{l,m}^*(\theta_j, \phi_j)]. \quad (C.55)$$

E aplicando a condição de continuidade do campo elétrico, devido à ausência de cargas superficiais, $\epsilon_w \frac{\partial \Psi_{ext}}{\partial r} \Big|_{r=a} = \epsilon_p \frac{\partial \Psi_{int}}{\partial r} \Big|_{r=a}$, obtemos

$$D_{lm} = \frac{4\pi l_B z_j \kappa k_l(\kappa r_j)}{e} \left[\frac{\epsilon_w \kappa a i_l'(\kappa a) - \epsilon_p l i_l(\kappa a)}{\epsilon_p l k_l(\kappa a) - \epsilon_w \kappa a k_l'(\kappa a)} \right] Y_{l,m}^*(\theta_j, \phi_j). \quad (C.56)$$

substituindo a constante na equação do potencial externo e explorando o Teorema da Adição de Harmônicos Esféricos, $P_l = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{+l} Y_l^m(\theta, \phi) Y_{l,m}^*(\theta_j, \phi_j)$, chegamos na equação 3.7.