

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS  
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



Dissertação

**Título: Agregação entre copolímeros dibloco negativamente carregados e surfactantes catiônicos: um estudo computacional**

**Milene Ribeiro Bueno**

Pelotas, 2016



Milene Ribeiro Bueno

**Agregação entre copolímeros dibloco negativamente carregados  
e surfactantes catiônicos: um estudo computacional**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Diehl

Pelotas, 2016



**Milene Ribeiro Bueno**

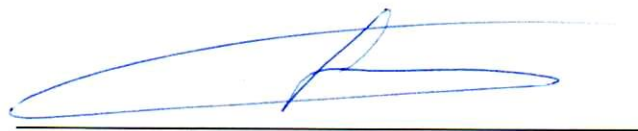
Título: Agregação entre copolímeros dibloco negativamente carregados e surfactantes catiônicos: um estudo computacional

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 30 de setembro de 2016

Banca examinadora:

Alexandre Diehl (Orientador)



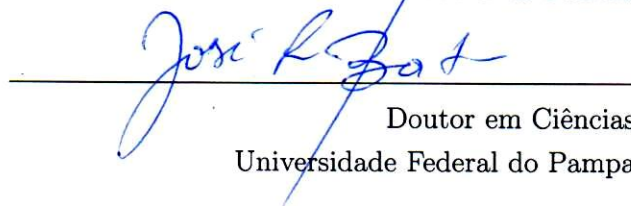
Doutor em Ciências  
Universidade Federal de Pelotas

Paulo Sérgio Kuhn



Doutor em Ciências  
Universidade Federal de Pelotas

José Rafael Bordin



Doutor em Ciências  
Universidade Federal do Pampa



*“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.*

ALBERT EINSTEIN





## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, principalmente à minha mãe Loiva Ribeiro, por sempre dar os conselhos certos nos momentos que mais precisei. À tia Loeci Bueno, por ser a minha principal referência da importância de se ter um diploma. À minha avó Jardelina Bueno, por ser a maior incentivadora dos meus estudos. Aos meus irmãos e irmãs, por sempre estarem ao meu lado.

Ao meu namorado e grande companheiro Samuel Dummer, por sempre me incentivar e ajudar em tudo que precisei incondicionalmente.

Ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre Diehl, por todo o conhecimento compartilhado com tanta dedicação e sabedoria. Certamente foram dois anos de muito aprendizado que serão levados por toda a minha vida.

À Prof. Dra. Daniela Bianchini, por sempre estar gentilmente disponível em todos os momentos e dividir o seu conhecimento com tanta humildade.

Aos meus colegas do grupo de pesquisa Teoria e Simulação em Sistemas Complexos, por todas as colaborações que foram necessárias para a realização desta pesquisa.

Aos meus amigos, que sempre me incentivaram durante toda a pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pelotas, pela oportunidade de crescimento acadêmico.

À Fundação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pelo auxílio financeiro para a realização deste trabalho.



## RESUMO

BUENO, Milene Ribeiro, **Agregação entre copolímeros dibloco negativamente carregados e surfactantes catiônicos: um estudo computacional** 2016, 104p. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

Neste trabalho utilizamos Dinâmica de Langevin no estudo da agregação entre copolímeros dibloco com carga elétrica negativa e surfactantes catiônicos, numa solução sem sal e contendo sal monovalente. A metodologia de trabalho é baseada no uso do pacote computacional ESPReSSo. Usamos um modelo onde o efeito hidrofóbico presente em soluções contendo surfactantes é substituído por uma atração efetiva de curto alcance, do tipo Lennard-Jones 12-6, entre os monômeros que constituem as caudas de pelo menos dois surfactantes distintos. A intensidade desta atração é definida por um parâmetro  $\varepsilon_H$ , que tem seu valor ajustado nas nossas simulações para reproduzir a concentração micelar crítica experimental do surfactante catiônico DTAB. Com o modelo e a metodologia computacional, fomos capazes de reproduzir de forma qualitativa os agregados copolímero/surfactante observados experimentalmente. Mais especificamente, obtivemos a morfologia dos agregados, analisando a composição destes em função da razão de carga  $Z$  entre surfactantes e copolímeros. Na ausência de sal, para regiões com baixos valores de  $Z$  os agregados formados são consistentes com as observações experimentais, ou seja, poucos copolímeros adsorvidos à superfície de uma micela formada por moléculas de surfactantes. À medida que  $Z$  aumenta (maior concentração de surfactante) novos agregados são produzidos. Na região próxima ao ponto isoeletrico,  $Z = 1$ , encontramos grandes agregados copolímero/surfactante, formados a partir da reunião de micelas que estão conectadas pelos blocos carregados dos copolímeros adsorvidos às suas superfícies. Atribuímos aos mecanismos para a formação destes agregados os mesmos princípios básicos para a obtenção dos complexos copolímero/surfactante com estrutura *core-shell* observados experimentalmente. Na presença de sal monovalente, embora os mecanismos necessários para a formação dos grandes complexos tenham sido encontrados, mesmo do ponto de vista qualitativo nossos resultados não são conclusivos. Para os sistemas simulados e para as concentrações de sal que analisamos, o efeito da concentração de sal sobre a morfologia dos complexos não está claramente definido, especialmente para as regiões de altos valores de  $Z$  e altas concentrações de sal, uma vez que não fomos capazes de reproduzir a observação experimental de dissolução dos complexos copolímero/surfactante.

**Palavras Chave:** Copolímero dibloco. Surfactante catiônico. Dinâmica de Langevin.



## ABSTRACT

BUENO, Milene Ribeiro, **Complexation between negatively charged diblock copolymers and cationic surfactants: a computational study** 2016, 104p. Dissertation (Master Degree in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2016.

In this work Langevin Dynamics simulations have been performed to study the complexation between oppositely charged diblock copolymers and cationic surfactants, in solution with or without monovalent salt. Our methodology is based on using the ESPResSo open source software package. We use a model where the hydrophobic effect present in solutions containing surfactants is mapped by a short-ranged effective Lennard-Jones 12-6 attraction, between the tail monomers that are located at least on two different surfactant molecules. The intensity of this attraction is defined by the parameter  $\varepsilon_H$ , which has the value adjusted in our simulations in order to reproduce the experimental critical micellar concentration of cationic surfactant DTAB. With the model and computational methodology, we were able to reproduce qualitatively the observed experimental copolymer/surfactant aggregates. Specifically, we have obtained the aggregate morphologies, analyzing their composition in terms of the surfactant to copolymer charge ratio  $Z$ . With no salt, for low  $Z$  values the aggregates that are formed are consistent with the experimental observations, that is, single surfactant micelles with one or a few adsorbed copolymers on their surfaces. Increasing  $Z$  (higher surfactant concentrations) new aggregates were observed. In the region close to the isoelectric point,  $Z = 1$ , we found large copolymer/surfactant aggregates, produced by the aggregation of different micelles connected by the copolymer charged blocks that are adsorbed on their surfaces. We attribute to the responsible mechanisms for the formation of these aggregates the same basic principles for obtaining the experimental copolymer/surfactant complexes with core-shell structure. In the presence of monovalent salt, although the necessary mechanisms for large complexes formation have been found, even in a qualitative perspective our results were not conclusive. For the simulated systems and salt concentrations that we analyzed, the salt effect over the morphology of the complexes is not clearly defined, specially for the high  $Z$  region and high salt concentrations, since we were not able to reproduce the experimental observation of copolymer/surfactant complex dissolution.

**Key-words:** Diblock copolymer. Cationic surfactant. Langevin Dynamics.



# SUMÁRIO

Pág.

## LISTA DE FIGURAS

## LISTA DE CÓDIGOS FONTE

### 1 INTRODUÇÃO

### 2 COPOLÍMEROS E SURFACTANTES

2.1	Polímeros e Copolímeros . . . . .	25
2.2	Surfactantes . . . . .	28
2.3	Complexo Copolímero/Surfactante . . . . .	31

### 3 MODELO TEÓRICO

3.1	Uma Representação para o Sistema . . . . .	39
3.2	O Modelo <i>Coarse Grained</i> Usado . . . . .	41
3.2.1	Representação dos Surfactantes . . . . .	42
3.2.2	Representação dos Copolímeros . . . . .	42
3.3	Potenciais de Interação do Sistema . . . . .	43
3.3.1	Interações Ligadas . . . . .	44
3.3.2	Interações Não Ligadas . . . . .	44
3.3.2.1	Potencial de Curto Alcance . . . . .	44
3.3.2.2	Potencial de Longo Alcance . . . . .	45
3.3.2.3	Potencial Efetivo para o Efeito Hidrofóbico . . . . .	46
3.4	Potencial de Interação Efetivo Total . . . . .	48

### 4 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

4.1	O Pacote ESPResSo . . . . .	49
4.2	Configuração Inicial do Sistema . . . . .	49
4.2.1	Definindo as Variáveis de Simulação . . . . .	50
4.2.2	Inserindo as Moléculas de Surfactantes . . . . .	51
4.2.3	Inserindo as Moléculas de Copolímeros . . . . .	54
4.2.4	Inserindo Sal . . . . .	56
4.2.5	Definindo as Interações entre os Constituintes . . . . .	58
4.3	O Método de Simulação Utilizado: Dinâmica de Langevin . . . . .	61
4.4	O Algoritmo Básico de Simulação . . . . .	62

4.4.1	Método de Integração . . . . .	62
4.4.2	Termalizando o Sistema . . . . .	62
4.4.3	A Produção dos Observáveis de Interesse . . . . .	63
4.5	Análise dos Agregados . . . . .	64

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

5.1	Determinando a Concentração Micelar Crítica de Surfactante . . . . .	73
5.2	Soluções Contendo Copolímeros e Surfactantes: Caso Sem Sal . . . . .	77
5.2.1	Parâmetros de Controle . . . . .	77
5.2.2	Agregação entre Copolímeros e Surfactantes . . . . .	79
5.2.3	Caracterização dos Agregados Formados . . . . .	84
5.3	Soluções Contendo Copolímeros e Surfactantes: Caso com Sal . . . . .	87

## **6 CONCLUSÕES**

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**



## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Exemplo de homopolímeros e copolímeros, estes últimos do tipo alternado, aleatório e enxertado. . . . .	26
2.2 Exemplos de copolímeros dibloco, tribloco, multibloco e estrela. . . . .	27
2.3 Copolímero dibloco poli(acrilato de sódio)-bloco-poli(acrilamida) ou PANa-b-PAM. . . . .	28
2.4 Representação de uma molécula de surfactante. . . . .	29
2.5 Representação da dependência da concentração de surfactantes sobre algumas propriedades físico-químicas. . . . .	30
2.6 Representação de estruturas formadas por surfactantes: a) micela, b) lipossoma e c) bicamada lipídica. . . . .	31
2.7 Microscopia Cryo-TEM do complexo formado por PANa-b-PAM/DTAB, para uma solução com concentração total 0.5 wt% e uma razão de carga $Z = 0.5$ . Os tamanhos característicos são 800 – 1000 Å em C e 300 Å em D. . . . .	32
2.8 Raio hidrodinâmico do complexo PANa-b-PAM/DTAB em função da razão de carga $Z$ , para concentrações de 0.1 wt% e 1 wt%. . . . .	33
2.9 Representação esquemática do complexo PANa-b-PAM/DTAB, mostrando a estrutura <i>core-shell</i> proposta por Hervé <i>et al.</i> [14]. . . . .	33
2.10 Representação esquemática da formação de agregados copolímero/surfactante, nas regiões de a) baixo e b) alto $Z$ . . . . .	34
2.11 Representação esquemática da formação dos complexos PAM-b-PAA/DTAB, em função da concentração de DTAB e sal na solução. . . . .	35
2.12 Concentração de DTAB crítica ( $C_{\text{crítico}}$ ) para o início da formação dos complexos copolímero/surfactante, em função da concentração de sal NaBr. No quadro inserido mostramos a dependência do $C_{\text{crítico}}$ e do CMC do DTAB com a concentração de sal. . . . .	36
2.13 Raio hidrodinâmico do complexo PAM-b-PAA/DTAB em função da razão de carga $Z$ , para uma concentração total de 0.5 wt%, a medida que a concentração de sal NaBr é modificada. . . . .	37
3.1 Micela de CTAC na representação atomística. As moléculas de água e os átomos de hidrogênio foram omitidos por simplicidade. . . . .	40
3.2 Representação da molécula de CTAC dentro do modelo CG. . . . .	40
3.3 Micela de CTAC na representação CG. As moléculas de água foram omitidos por simplicidade. . . . .	41
3.4 Representação esquemática do surfactante DTAB no nosso modelo CG. . . . .	42

3.5	a) Representação da fórmula estrutural do copolímero PANa-b-PAM no modelo CG, onde consideramos cada monômero aniônico como sendo um grupo PANa e cada monômero neutro como sendo um grupo PAM. Em b) apresentamos a representação no modelo CG do copolímero dibloco. . . . .	43
3.6	Representação dos potenciais de Lennard-Jones (LJ) e WCA. . . . .	45
3.7	Representação do comportamento dos potenciais WCA e FENE referente as ligações dos monômeros das moléculas. Os valores utilizados para o potencial FENE foi $K = 30 \varepsilon/\sigma^2$ e $\Delta r_{\max} = 1.5$ . . . . .	46
3.8	Representação esquemática do efeito hidrofóbico em a) soluções contendo surfactantes e moléculas de água. Em b) as moléculas de água estabelecem ligações entre si, em função do seu caráter altamente polar, formando uma c) região ou “cavidade hidrofóbica” onde apenas d) moléculas de surfactantes são encontradas. . . . .	47
3.9	Representação esquemática do efeito hidrofóbico definido pelo parâmetro $\varepsilon_H$ ajustável. Em a) temos os surfactantes livres, em b) o uso do parâmetro ajustável $\varepsilon_H$ e em c) os surfactantes formam um agregado, como resultado da atração descrita pelo parâmetro $\varepsilon_H$ . . . . .	48
4.1	Representação esquemática de 3 moléculas de surfactantes catiônicos, juntamente com seus contra-íons, dentro da nossa abordagem CG. . . . .	52
4.2	Representação das 3 moléculas de surfactantes e seus contra-íons dentro da metodologia do pacote ESPResSo, através da identificação dos tipos de monômeros e das moléculas existentes. . . . .	55
4.3	Representação das 2 moléculas de copolímeros e seus contra-íons. . . . .	57
4.4	Representação da configuração inicial do nosso sistema, composto de 3 moléculas de surfactantes e 2 moléculas de copolímeros, juntamente com seus contra-íons. Os íons de sal foram omitidos por simplicidade. . . . .	58
4.5	Agregado micelar formado exclusivamente por moléculas de surfactantes. . . . .	65
4.6	Complexo copolímero/surfactante típico. Os contra-íons e íons de sal foram omitidos da configuração. . . . .	67
4.7	a) Configuração típica, onde dois agregados possuem contato nos blocos neutros dos copolímeros. Na figura b) apresentamos uma ampliação da região indicada em a). Esta configuração não pode considerar os dois agregados como formando apenas um único complexo. . . . .	69
5.1	Concentração de surfactantes livres em função da concentração total de surfactantes presente na solução. As barras de erro foram produzidas usando 5 realizações independentes para cada concentração total. . . . .	75

5.2	Concentração de surfactantes livres em função da concentração total de surfactantes usada, para diferentes valores do parâmetro hidrofóbico ajustável $\varepsilon_H$ . O valor experimental do CMC (linha vertical tracejada) foi obtido das referências [37–39]. . . . .	76
5.3	Número médio de surfactantes livres em função da concentração total de surfactantes usada, para $\varepsilon_H = 1.14 k_B T$ . Os números apresentados para cada concentração total correspondem aos valores médios dos números de moléculas de surfactantes envolvidos na agregação. . . . .	76
5.4	Formação micelar na concentração de 15 mM, para os instantes a) após a termalização (0 ns), b) 7 ns e c) 15 ns. . . . .	77
5.5	Evolução temporal da formação do agregado copolímero/surfactante. Os copolímeros livres em a) atraem para região dos b) blocos carregados (esferas vermelhas) as moléculas de surfactantes, em função da atração eletrostática com suas cabeças carregadas (esferas azuis escuras). Em c) e d) o agregado é formado pelo efeito cooperativo produzido pelo efeito hidrofóbico. . . . .	79
5.6	Evolução temporal do número de surfactantes envolvidos na formação dos agregados copolímero/surfactante, para diferentes números de copolímeros: 10, 20, 30 e 40, de cima para baixo. A coluna da esquerda representa o comportamento para $Z = 0.4$ (baixo $Z$ ), enquanto a da direita para $Z = 1.8$ (alto $Z$ ). . . . .	80
5.7	Configuração do sistema simulado com $Z = 0.2$ , para a) 10 copolímeros, b) 20 copolímeros, c) 30 copolímeros e d) 40 copolímeros. Os contra-íons foram retirados para melhor visualização. . . . .	82
5.8	a) Agregado copolímero/surfactante para $Z = 0.2$ (baixo $Z$ ), mostrando que a adsorção do bloco carregado do copolímero sobre a superfície carregada da micela não é completa. b) Contra-íons atraídos eletrostaticamente pelo bloco carregado dos copolímeros livres. . . . .	82
5.9	Configuração do sistema simulado com $Z = 1.2$ , para a) 10 copolímeros, b) 20 copolímeros, c) 30 copolímeros e d) 40 copolímeros. Os contra-íons foram retirados para melhor visualização. . . . .	83
5.10	Agregado copolímero/surfactante para $Z = 1.8$ (região de alto $Z$ ), mostrando que a adsorção do bloco carregado do copolímero sobre a superfície carregada da micela é completa. Como o agregado é fortemente carregado, contra-íons dos surfactantes e copolímeros (esferas rosas e marrons) são atraídos para a região do núcleo do agregado. . . . .	83
5.11	Número de moléculas de surfactantes envolvidos na formação do agregado copolímero/surfactante, em função da concentração de surfactantes, para diferentes números de copolímeros usados nas simulações. . . . .	84

5.12	Número de moléculas de surfactantes envolvidos na formação do agregado copolímero/surfactante, em função da razão de carga $Z$ , para diferentes números de copolímeros usados nas simulações. Três configurações típicas, encontradas nas regiões de baixo e alto $Z$ , indicadas por $Z_B$ e $Z_A$ , respectivamente, são mostradas. . . . .	85
5.13	Configuração do sistema simulado com $Z = 1.6$ , para a) 10 copolímeros, b) 20 copolímeros, c) 30 copolímeros e d) 40 copolímeros. Os contra-íons foram retirados para melhor visualização. . . . .	86
5.14	Evolução temporal do número de surfactantes envolvidos na formação dos agregados copolímero/surfactante, com uma concentração de 50 mM de sal, para diferentes números de copolímeros: 10 e 20, de cima para baixo. A coluna da esquerda representa o comportamento para $Z = 0.4$ (baixo $Z$ ), enquanto a da direita para $Z = 1.8$ (alto $Z$ ) . . . . .	88
5.15	Número de moléculas de surfactantes no maior agregado copolímero/surfactante, em função da razão de carga $Z$ , com a) 10 e b) 20 copolímeros e para diferentes concentrações de sal. . . . .	89
5.16	Configuração do sistema simulado com $Z = 0.2$ , para a) 50 mM a b) 100 mM de sal, com 10 (coluna da esquerda) e 20 (coluna da direita) copolímeros. Os contra-íons e íons do sal foram retirados para melhor visualização. . . . .	90
5.17	Micela formada para $Z = 1.8$ e 100 mM de sal, com 20 copolímeros. As esferas rosas são contra-íons dos surfactantes e as roxas íons negativos do sal. . . . .	91
5.18	Configurações típicas para 20 copolímeros com $Z = 1.8$ , para os casos a) sem sal e com b) 100 mM de sal. . . . .	91
5.19	Configurações típicas para a) $Z = 1.2$ e b) $Z = 1.8$ , para os casos sem sal (coluna da esquerda) e 50 mM de sal (coluna da direita). As simulações foram realizadas com 20 copolímeros. . . . .	92

## LISTA DE CÓDIGOS FONTE

	<u>Pág.</u>
4.1 Bloco de <i>script</i> em TCL para a definição das unidades de comprimento e energia usadas nas simulações. . . . .	50
4.2 Bloco de <i>script</i> em TCL para a determinação do tamanho da caixa (ou região) de simulação e do uso de condições de contorno periódicas. . . . .	51
4.3 Bloco de <i>script</i> em TCL para a definição do número de moléculas de surfactante, $N_{\text{surf}}$ . . . . .	52
4.4 Bloco de <i>script</i> em TCL para a definição dos parâmetros para o potencial do tipo FENE. . . . .	52
4.5 Bloco de <i>script</i> em TCL para a inserção de 3 moléculas de surfactantes, cada uma tendo 7 monômeros, sendo 6 deles na cauda. . . . .	53
4.6 Bloco de <i>script</i> em TCL para a identificação das 3 moléculas de surfactantes. . . . .	54
4.7 Bloco de <i>script</i> em TCL para a inserção de 3 contra-íons de surfactantes. . . . .	54
4.8 Bloco de <i>script</i> em TCL para a inserção 2 moléculas poliméricas, cada uma tendo 10 monômeros neutros. . . . .	55
4.9 Bloco de <i>script</i> em TCL para a atribuição das cargas elétricas e tipos dos monômeros, bem como dos números de identificação das moléculas de copolímeros. . . . .	56
4.10 Bloco de <i>script</i> em TCL para a inserção de 10 contra-íons dos copolímeros. . . . .	56
4.11 Bloco de <i>script</i> em TCL para a definição das quantidades associadas com o sal. . . . .	57
4.12 Bloco de <i>script</i> em TCL para a inserção dos íons de sal. . . . .	57
4.13 Bloco de <i>script</i> em TCL da interação do tipo WCA entre as cabeças polares das moléculas de surfactantes. . . . .	58
4.14 Bloco de <i>script</i> em TCL da interação do tipo WCA entre as cabeças polares e os monômeros na cauda de uma das moléculas de surfactantes. . . . .	59
4.15 Bloco de <i>script</i> em TCL para a definição do cálculo da interação coulombiana, através do método P <sup>3</sup> M. . . . .	59
4.16 Resultado da otimização realizada pelo ESPResSO para o uso do método P <sup>3</sup> M. . . . .	60
4.17 Bloco de <i>script</i> em TCL da definição do potencial hidrofóbico, para a configuração apresentada na Figura 4.2. . . . .	60
4.18 Bloco de <i>script</i> em TCL para a definição do uso do termostato de Langevin. . . . .	62
4.19 Bloco de <i>script</i> em TCL da etapa de <i>warm up</i> . . . . .	63

4.20	Bloco de <i>script</i> em TCL da etapa de termalização. . . . .	63
4.21	Bloco de <i>script</i> em TCL para a etapa de produção. . . . .	64
4.22	Bloco de <i>script</i> em TCL para o cálculo das energias da configuração. . . . .	64
4.23	Bloco de <i>script</i> em TCL para a análise das micelas formadas. . . . .	65
4.24	Análise da configuração que contém a micela apresentada na Figura 4.5, a partir do comando <i>aggregation</i> . . . . .	66
4.25	Bloco de <i>script</i> em TCL para a análise dos complexos copolímero/surfactante formados. . . . .	67
4.26	Análise da configuração que contém o complexo apresentado na Figura 4.6, a partir do comando <i>aggregation</i> . . . . .	68
4.27	Bloco de <i>script</i> em TCL para a obtenção de uma configuração típica das nossas simulações. . . . .	69
4.28	Parte das informações de uma configuração típica do sistema, geradas pelo ESPResSo, relativas a uma molécula de surfactante e de copolímero. . . . .	70
4.29	Análise da configuração que contém o complexo apresentado na Figura 4.6, obtido com o uso do programa em Fortran 90 desenvolvido para este trabalho. . . . .	71
4.30	Saída típica produzida pelo código em Fortran 90 com a análise da configuração. . . . .	72

## 1 INTRODUÇÃO

O estudo de soluções contendo copolímeros e surfactantes tem despertado um grande interesse nas últimas décadas. A comunidade científica tem dedicado esforço considerável no estudo do comportamento destes sistemas complexos, devido à sua importância tecnológica. Pesquisas teóricas e experimentais têm sido realizadas para entender de que forma as interações nas soluções com copolímeros e surfactantes definem as características físico-químicas destes sistemas e, em especial, de que forma as propriedades destes sistemas podem ser modificadas.

Soluções contendo copolímeros têm sido exploradas devido à sua variedade de aplicações. Copolímeros são polímeros formados a partir da repetição de pequenas moléculas, ou monômeros, que sofrem o processo conhecido como polimerização. Existem dois tipos de polimerização: por cadeia (adição) e por etapas (condensação) [1], onde podemos formar copolímeros. No entanto, quando a reação química ocorre entre monômeros de diferentes cadeias, produzimos os copolímeros que possuem o objetivo de melhorar as propriedades dos materiais poliméricos, tais como resistência mecânica, elasticidade, plasticidade, solubilidade, resistência química, etc.

A variedade de aplicações dos copolímeros está diretamente ligada à sua arquitetura. Eles podem ser do tipo bloco, alternados, aleatórios (randômicos ou estatísticos) e enxertados (ou graftizados). Os copolímeros do tipo bloco são formados por monômeros A e B que, dependendo da sua organização, são classificados como dibloco, tribloco, multibloco e estrela. Os copolímeros do tipo dibloco são formados por uma sequência (ou bloco) de monômeros A ligados à uma sequência formada por monômeros B. Já nos do tipo tribloco, temos uma sequência de monômeros A com as suas duas extremidades ligadas à duas sequências de monômeros B. Os copolímeros multiblocos alternam as sequências de monômeros A com as do tipo B. O tipo estrela tem os monômeros A ligados em todas as suas extremidades pelos monômeros B [2].

Os copolímeros dibloco, objeto de estudo deste trabalho, são unidos por ligações covalentes e, muitas vezes, são formados por uma cadeia de monômeros polares (catiônica ou aniônica) ligada a uma outra cadeia neutra. Esse tipo de copolímero produz materiais que necessitam de moléculas organizadas em sua constituição. Nos copolímeros dibloco flexível-flexível ambas as cadeias possuem movimentação, de tal forma que organizam-se formando estruturas do tipo periódicas e laminares, em integrantes ópticos, e cilíndricas, em membranas nanoporosas. Para os diblocos rígido-flexível, onde uma das cadeias é rígida e a outra flexível, temos a formação de filmes porosos, com morfologia similar aos favos de mel, e laminares, dentre outras possibilidades [3].

Esta morfologia diversificada garante aos copolímeros uma infinidade de aplicações industriais. Alguns exemplos: o etileno acetado de vinila (EVA, do inglês *Ethylene Vinyl Acetate*), utilizado na confecção de placas expandidas para a produção de palmilhas e entressolas [4]; o etileno de ácido acrílico (EAA, do inglês *Ethylene Acrylic Acid*), usado como resina adesiva em laminação para a produção de folhas de alumínio e filmes aluminizados; o cloreto de polivinila (PVC, do inglês *PolyVinyl Chloride*), a resina plástica mais vendida depois do polietileno, utilizado como filmes esticáveis, copos plásticos e brinquedos, entre milhares de outras aplicações; o Poli(tereftalato de etileno) (PET, do inglês *PolyEthylene Terephthalate*), vendido em larga escala como embalagem de bebidas e óleos vegetais [5].

Os surfactantes, conhecidos por agentes tensoativos, também são usados numa quantidade considerável de aplicações. Estão presentes na área biomédica, através dos surfactantes placlitaxel, valrubicina e ciclosporina, usados como fármacos anticancerígenos. Na indústria de higiene e cosméticos, onde os surfactantes dodecil sulfato de sódio (SDS, do inglês *Sodium Dodecyl Sulfate*) e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB, do inglês *Cetyltrimethylammonium bromide*) são usados como bases da fabricação de cremes dentais, xampus, cremes de barbear, detergentes, sabonetes e bastões, entre outros [6,7]. Na indústria petroquímica encontramos surfactantes sendo usados na biorremediação e no combate ao derramamento de petróleo [8].

A gama de aplicações dos surfactantes é devida ao caráter anfifílico das moléculas [9,10]. Uma molécula de surfactante é formada por uma parte polar hidrofílica, chamada de cabeça, que pode ser iônica (catiônica ou aniônica), anfótera ( contém as duas cargas, positiva e negativa) e não-iônico (sem carga), e por uma cadeia apolar hidrocarbonada hidrofóbica, chamada de cauda. Enquanto a cabeça da molécula de surfactante permanece hidratada, uma vez que tem ligações preferenciais com as moléculas de água, a cauda do surfactante é insolúvel, em função do efeito hidrofóbico. Assim, quando em solução aquosa, os surfactantes concentram-se na interface água-ar por adsorção, com a parte polar hidrofílica permanecendo em contato com a água, enquanto a cadeia hidrocarbonada fica em contato com o ar. Este acúmulo de surfactantes na interface reduz a tensão superficial da solução, o que explica grande parte das aplicações dos surfactantes.

Os surfactantes apresentam outra propriedade importante. Conforme aumentamos a concentração de surfactante temos a formação de agregados, ou micelas, formadas exclusivamente por moléculas de surfactante. A concentração de surfactante a partir da qual observamos a formação desses agregados é chamada de concentração micelar crítica (CMC, do inglês *Critical Micellar Concentration*). A constituição e morfologia dessas micelas depende da natureza química dos surfactantes envolvidos, da temperatura, da intensi-



dade iônica e do pH da solução, entre outros. Praticamente todos os surfactantes formam micelas. Elas podem ser esféricas, cilíndricas, em bicamadas, lamelares, etc [11,12].

Quando reunidos numa mesma solução, copolímeros carregados e surfactantes têm a tendência de formarem complexos, efeito conhecido como complexação [13–18]. Como os surfactantes em geral são iônicos, são atraídos eletrostaticamente pelos blocos carregados dos copolímeros, aglomerando-se em função do efeito hidrofóbico produzido pela água na solução. O resultado destes mecanismos é a formação de complexos com uma estrutura *core-shell* [14], também chamados de colóides. Estes colóides, em geral de forma esférica, têm a parte interna constituída pela reunião de diversas micelas, com carga elétrica elevada, que estão conectadas através dos blocos carregados dos copolímeros, de carga elétrica oposta às micelas, que estão adsorvidos à superfície destas micelas. A parte exterior do colóide, por sua vez, define a chamada corona, formada pelos blocos neutros (não carregados) dos copolímeros adsorvidos, que em geral garante a estabilidade da solução pelo efeito estérico produzido por estes blocos neutros. A adição de sal na solução introduz mecanismos ainda mais interessantes, pois dependendo da concentração de sal, a formação dos complexos pode ser revertida [19–21].

Neste trabalho pretendemos abordar a perspectiva computacional do estudo de soluções contendo copolímeros dibloco, com o bloco carregado contendo carga elétrica negativa, e surfactantes catiônicos. Para tanto, utilizamos uma abordagem do tipo *Coarse Grained*, onde as interações dos constituintes do sistema são descritas por potenciais efetivos e o efeito hidrofóbico produzido pela água é substituído por uma atração efetiva de curto-alcance entre os monômeros nas caudas dos surfactantes. A metodologia de estudo envolve a técnica de Dinâmica de Langevin, usando o pacote computacional ESPResSo [22, 23], acrônimo da expressão em inglês *Extensible Simulation Package for Research on Soft-matter*, desenvolvido pelo Instituto de Física Computacional da Universidade de Stuttgart, Alemanha. É nosso interesse caracterizar as conformações dos complexos formados, para diferentes conjuntos de parâmetros que caracterizam o sistema, tais como razão de carga entre surfactantes e copolímeros e adição de sal monovalente na solução.

O texto desta Dissertação está dividido da seguinte forma. No Capítulo 2 apresentamos as espécies químicas de estudo desta pesquisa, surfactantes e copolímeros, revisando suas propriedades e aplicações, primeiro de forma individualizada, para então analisar o comportamento de soluções contendo ambas as espécies químicas. No Capítulo 3 apresentamos o nosso modelo *Coarse Grained* de representação do sistema, baseado na descrição do mesmo a partir de potenciais efetivos de interação. No Capítulo 4 apresentamos a metodologia computacional empregada no trabalho, discutindo em linhas gerais os recursos do pacote ESPResSo que foram utilizados e aprimorados para a caracterização da mor-

fologia dos complexos copolímero/surfactante obtidos. No Capítulo 5 discutimos nossos resultados e no Capítulo 6 apresentamos nossas conclusões.

## 2 COPOLÍMEROS E SURFACTANTES

Neste Capítulo apresentamos os objetos de estudo deste trabalho: surfactantes e copolímeros. Abordamos a constituição destas duas espécies químicas separadamente, analisando suas características e funcionalidades. Por fim, discutimos brevemente o comportamento de soluções contendo surfactantes e copolímeros, na ausência e presença de sal, a fim de delimitar o comportamento da solução que estamos interessados em discutir neste trabalho.

### 2.1 Polímeros e Copolímeros

A pesquisa em polímeros experimentou grande crescimento no período compreendido entre as décadas de 30 e 60 [24]. Como consequência, atualmente encontramos polímeros em praticamente todos os bens de consumo comercializados. Os polímeros são divididos em naturais, adquiridos diretamente da natureza, semi-sintéticos, obtidos de reações químicas a partir de polímeros naturais, e sintéticos, produzidos unicamente por reações químicas [25]. Como definição, os polímeros são formados pela repetição de unidades químicas, chamadas de monômeros, e o processo responsável pela associação sucessiva desses monômeros é chamado de polimerização, do tipo em cadeia (ou adição) ou por etapas (ou condensação) [1, 26]. Nos dois casos, novos polímeros são gerados. Os polímeros com monômeros de uma mesma natureza são chamados de homopolímeros [1], enquanto que se os monômeros envolvidos são de natureza distinta, obtemos os chamados copolímeros, objetos de estudo desse trabalho.

Existem quatro tipos de copolímeros: alternados, aleatórios, enxertados e em bloco [27]. Nos copolímeros alternados os monômeros são adicionados regularmente de forma alternada ao longo da cadeia. Nos copolímeros aleatórios, por sua vez, os monômeros são adicionados sem qualquer arranjo. Já os copolímeros enxertados (ou graftizados) são constituídos por uma cadeia principal, enxertada em suas laterais por monômeros de outro tipo. Na Figura 2.1 temos alguns exemplos de homopolímeros e copolímeros, estes últimos do tipo alternado, aleatório e enxertado. Por fim, temos os copolímeros em bloco, onde os monômeros repetem-se e aglomeram-se em blocos, formando a cadeia de copolímeros, que analisaremos com mais cuidado.

Os copolímeros em bloco são subdivididos em quatro classificações, definidas a partir da organização dos copolímeros: dibloco, tribloco, multibloco e estrela. Os copolímeros dibloco são formados por dois blocos conectados, cada um composto por monômeros distintos. Nos copolímeros tribloco, formados por três blocos conectados, o bloco central com um determinado tipo de monômero é conectado em suas extremidades por dois

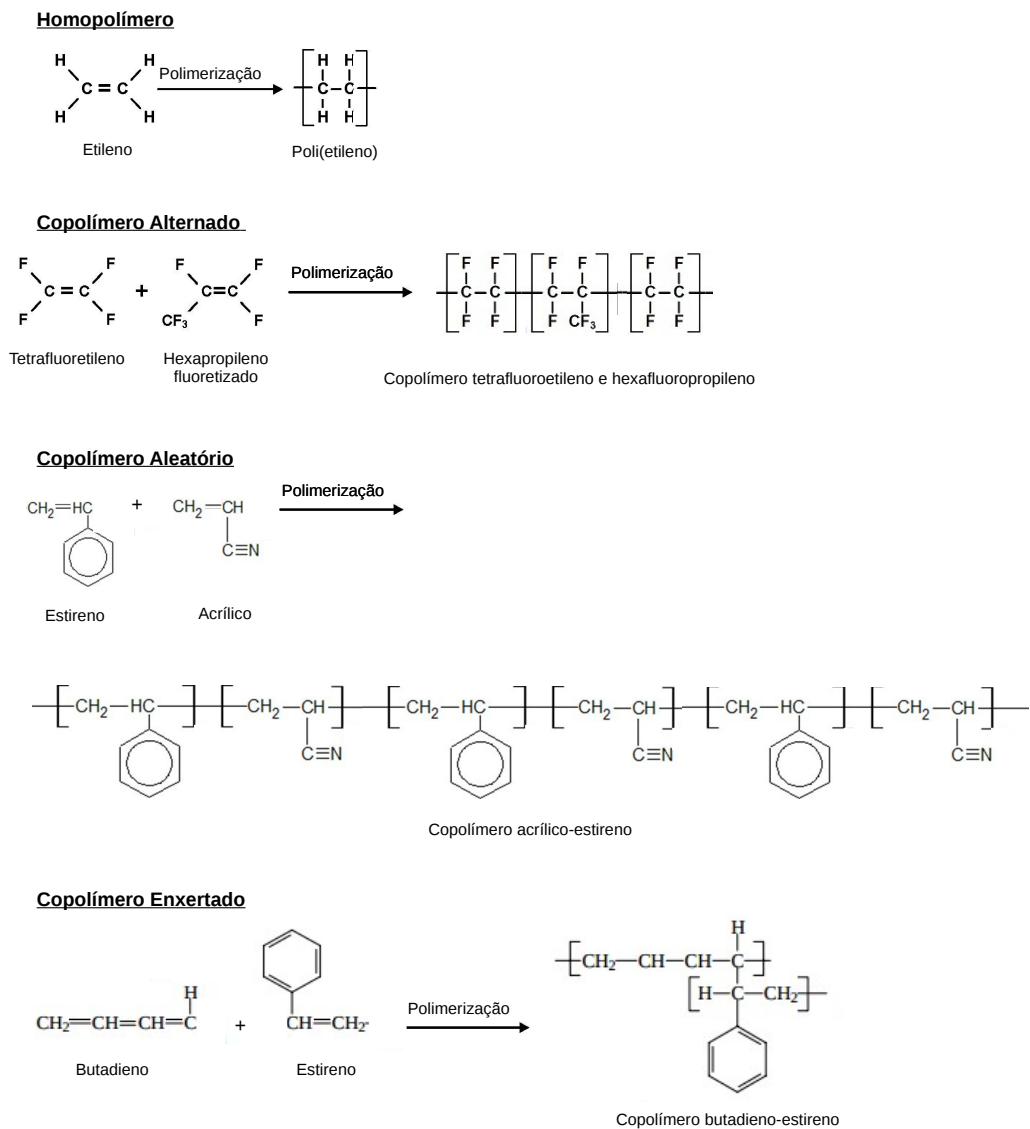


Figura 2.1 - Exemplo de homopolímeros e copolímeros, estes últimos do tipo alternado, aleatório e enxertado.

outros blocos, formados por um tipo distinto de monômero. Os copolímeros multibloco são formados por um número grande de blocos, cada um formado por diferentes tipos de monômeros. Por fim, nos copolímeros tipo estrela, os blocos com um determinado tipo de monômero são organizados em forma de estrela, uma vez que estão ligados de forma central em um outro monômero. Na Figura 2.2 temos alguns exemplos das diferentes classificações dos copolímeros em bloco.

Os copolímeros, em geral, são combinações de tipos diferentes de polímeros. Desta forma, muitos destes copolímeros em bloco podem apresentar um caráter anfífilico, ou seja, um

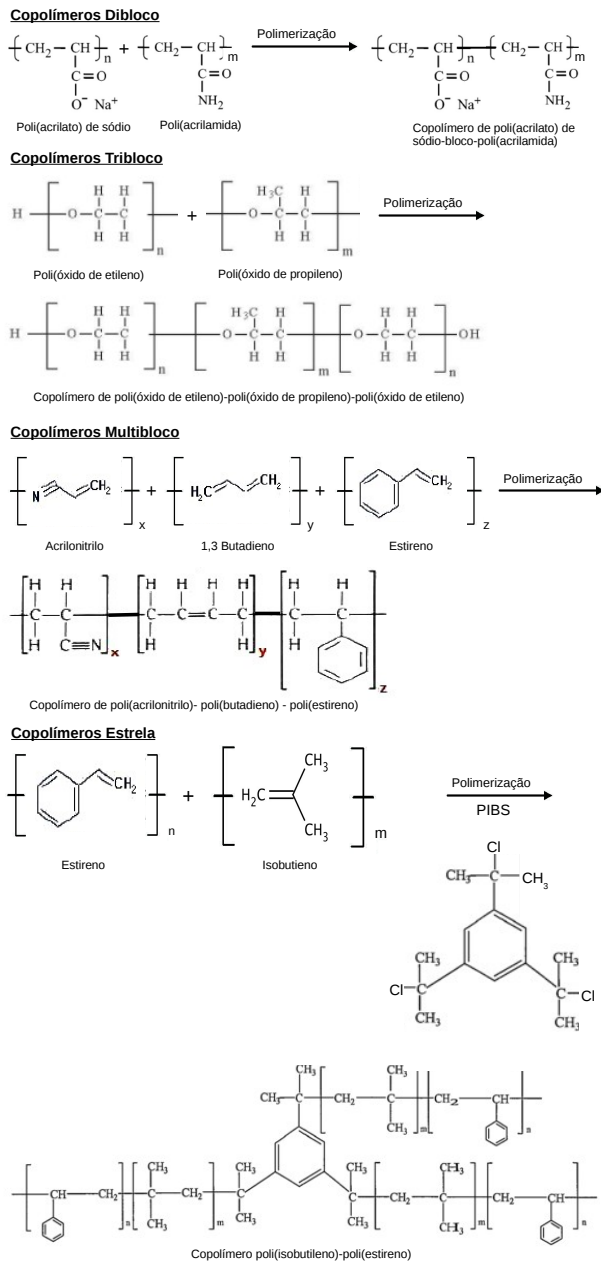


Figura 2.2 - Exemplos de copolímeros dibloco, tribloco, multibloco e estrela.

bloco hidrofóbico apolar e outro hidrofílico polar. Em soluções aquosas, concentram-se nas interfaces do sistema por adsorção. Neste caso, são também denominados como surfactantes ou agentes de superfície ativa (do inglês *surface active agents*) [28].

O copolímero utilizado no nosso estudo é o dibloco. Este copolímero é dividido em dois blocos, um deles contendo carga elétrica e o outro sem carga elétrica, unidos por ligações covalentes. Os copolímeros dibloco são organizados em estruturas periódicas e podem

ser flexíveis, ou seja, ambas as cadeias possuem movimentação, ou rígido-flexível, onde uma das cadeias é rígida e a outra flexível [29–32]. São exemplos de copolímeros dibloco o poli(acrilamida)-bloco-ácido poli(acrílico) (PAM-b-PAA, do inglês *poly(acrylamide)-block-poly(acrylic acid)*), poli(acrilato de sódio)-bloco-poli(acrilamida) (PANa-b-PAM, do inglês *poly(sodium acrylate)-block-poly(acrylamide)*) e poli(sulfonato de estireno de sódio)-bloco-poli(acrilamida) (PSS-b-PAM, do inglês *poly(styrene sodium sulfonate)-block-poly(acrylamide)*) [19, 33].

O copolímero base desta pesquisa é o PANa-b-PAM. Este copolímero é constituído por uma cadeia de monômeros polares, de carga elétrica negativa (PANa), e outra cadeia sem carga elétrica (PAM), do tipo flexível e periódica, sem características anfífilas, formado por ligações covalentes. O peso molecular do bloco PANa é 1000 g/mol, com grau de polimerização igual à 14, enquanto o bloco PAM tem peso molecular 5000 g/mol, com grau de polimerização igual à 70 [33]. Em solução, estes copolímeros ionizam-se, liberando íons com carga elétrica contrária (ou contra-íons) e correspondente à densidade de cargas dos blocos carregados. Na Figura 2.3 temos a representação estrutural do copolímero PANa-b-PAM.

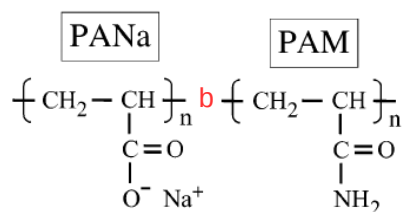


Figura 2.3 - Copolímero dibloco poli(acrilato de sódio)-bloco-poli(acrilamida) ou PANa-b-PAM.

Fonte: Figura adaptada da referência [16, p. 8112].

## 2.2 Surfactantes

Os surfactantes são tensoativos, ou seja, um composto químico que é adsorvido entre dois meios, por exemplo ar e água. Como são constituídos por duas partes, classificam-se como anfífilos, pois possuem uma parte polar (ou apolar) hidrofílica, chamada de cabeça, e uma cadeia hidrocarbonada apolar, conhecida por cauda, em geral hidrofóbica. Na Figura 2.4 temos a representação esquemática de uma molécula de surfactante.

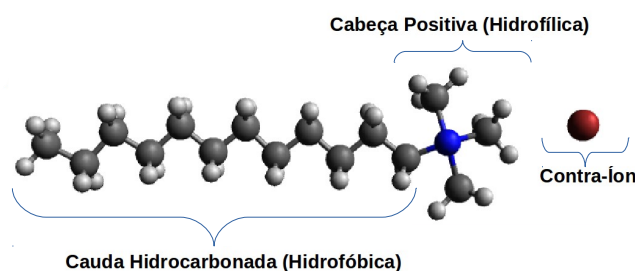


Figura 2.4 - Representação de uma molécula de surfactante.

De forma geral, a natureza do surfactante é determinada pela presença (ou não) de cargas elétricas na sua cabeça. São classificados, então, em 4 tipos: catiônicos, aniônicos, anfóteros (contém as duas cargas, positiva e negativa) e não-iônicos (sem carga). Na Tabela 2.1 temos o exemplo da classificação de alguns surfactantes [34,35].

Tabela 2.1 - Classificação dos surfactantes, com relação à presença de carga elétrica na cabeça polar da molécula.

Classe	Surfactante	Fórmula Estrutural
Catiônico	Brometo de dodeciltrimetilamônio	
Aniônico	Dodecil sulfato de sódio	
Anfótero	Betaina	
Não-Iônico	Álcool graxo etoxilato	

O efeito hidrofílico é produzido pela atração das moléculas de água, que são polares, pelas cabeças carregadas dos surfactantes. O efeito hidrofóbico, presente nas caudas dos surfactantes, ocorre devido ao caráter apolar dos monômeros nas caudas, que fazem com que as moléculas de água não sejam atraídas por esta parte hidrofóbica. Como resultado, as moléculas de água diminuem a área de contato com as cadeias hidrocarbônicas, fazendo com que estas posicionem-se em direção ao ar, ou seja, comprimidas dentro da solução,

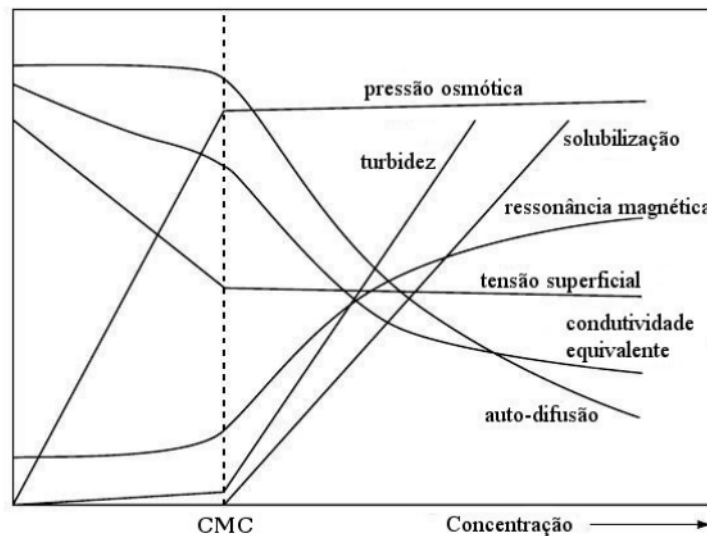


Figura 2.5 - Representação da dependência da concentração de surfactantes sobre algumas propriedades físico-químicas.

Fonte: Figura adaptada da referência [35, p. 19].

formando aglomerados. A formação destes aglomerados é dependente das características, do tipo, tamanho e concentração dos surfactantes [34], em geral recebendo o nome de micelas.

O efeito dos surfactantes pode ser observado em diferentes propriedades físico-químicas. Por exemplo, na Figura 2.5, conforme aumentamos a concentração de surfactantes, a tensão superficial decresce rapidamente, enquanto que a pressão osmótica cresce. A partir de uma certa concentração de surfactantes, ambas as propriedades tornam-se aproximadamente constantes. Esta mudança de comportamento na solução é interpretada, em geral, como uma evidência de que as moléculas de surfactante iniciaram o processo conhecido como auto-associação ou micelização [35].

A auto-associação dos surfactantes, formando micelas, está relacionada com a concentração micelar crítica (CMC, do inglês *Critical Micellar Concentration*). A micela é constituída por um núcleo, formado pelas caudas hidrofóbicas das moléculas de surfactante da micela, e uma superfície carregada formada pelas cabeças hidrofílicas destes surfactantes [36]. A formação das micelas é simples. Como os surfactantes são anfifílicos, em solução aquosa a parte hidrofóbica é insolúvel, enquanto que a parte hidrofílica é solúvel. Assim, os surfactantes organizam-se na interface água-ar, estendendo a parte hidrofóbica para o ar e a parte hidrofílica permanecendo imersa na água. Com o grande acúmulo de surfactantes na interface, temos a redução da tensão superficial da água. Conforme au-



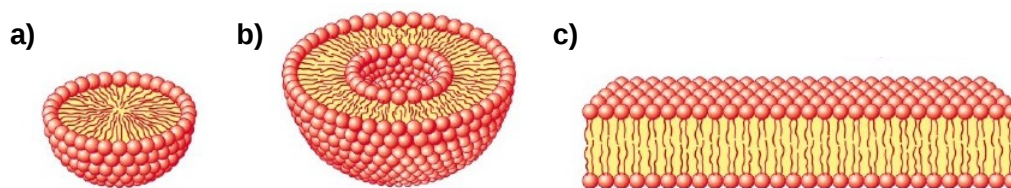


Figura 2.6 - Representação de estruturas formadas por surfactantes: a) micela, b) lipossoma e c) bicamada lipídica.

Fonte: Adaptada de [lamp.tu-graz.ac.at/hadley/nanoscience/week4/assemble.gif](http://lamp.tu-graz.ac.at/hadley/nanoscience/week4/assemble.gif).

mentamos a concentração de surfactantes, parte das moléculas permanece no interior da solução, formando estruturas micelares. Dependendo do tipo de surfactante, o aumento na sua concentração produzirá diversas estruturas, como por exemplo micelas esféricas, lipossomas e bicamadas, entre outras. Alguns destes exemplos são mostrados na Figura 2.6.

O surfactante utilizado como modelo neste trabalho é o brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB, do inglês *Dodecyltrimethylammonium bromide*). Ele é constituído por uma cabeça polar, de carga elétrica positiva, e uma cauda apolar, composta por 12 carbonos sem carga (neutros), com peso molecular 308.34 g/mol. Quando em solução aquosa, o DTAB libera um íon de carga negativa (contra-íon) e, assim, definindo-se como um surfactante catiônico. Na ausência de sal, o CMC do DTAB ocorre a uma concentração de 14.9 mM [37–39]. A representação estrutural deste surfactante encontra-se na Tabela 2.1.

### 2.3 Complexo Copolímero/Surfactante

Apresentamos nas Seções anteriores as características dos copolímeros e surfactantes separadamente. Nesta Seção discutiremos brevemente as propriedades de soluções contendo copolímeros e surfactantes, obtidas a partir de uma série de experimentos desenvolvidos a partir do início dos anos 2000. Em 2002 Hervé *et al.* [14] propuseram a formação de uma nova estrutura, obtida a partir da agregação de moléculas de copolímeros dibloco PANa-b-PAM e surfactantes catiônicos DTAB. Estas estruturas, chamadas de agregados coloidais com microestrutura do tipo *core-shell* [14], em experimentos de microscopia eletrônica de transmissão criogênica (Cryo-TEM, do inglês *Cryo-Transmission Electron Microscopy*) [16] são vistas como mostrado na Figura 2.7. Tipicamente, dois tipos de tamanhos podem ser identificados, a maioria da ordem de 300 Å e alguns entre 800 e 1000 Å, para uma razão de carga  $Z = 0.5$ . A razão de carga é calculada a partir dos grupos carregados dos surfactantes e copolímeros, usando  $Z = C_s/(n_{PE}C_p)$ , onde  $C_s$  e

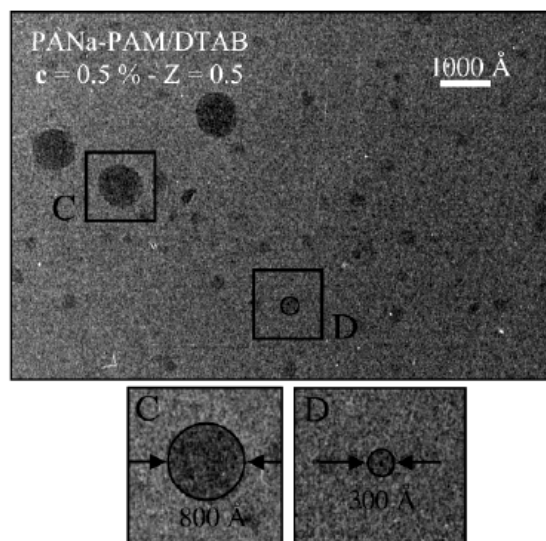


Figura 2.7 - Microscopia Cryo-TEM do complexo formado por PANa-b-PAM/DTAB, para uma solução com concentração total 0.5 wt% e uma razão de carga  $Z = 0.5$ . Os tamanhos característicos são 800 – 1000 Å em C e 300 Å em D.

Fonte: Figura extraída da referência [16, p. 8114].

$C_p$  são as concentrações de surfactantes e copolímeros, respectivamente, e  $n_{PE}$  define o número de monômeros no bloco carregado dos copolímeros. Assim,  $Z = 0$  corresponde a uma solução contendo apenas copolímeros, enquanto  $Z \rightarrow \infty$  define uma solução com apenas moléculas de surfactantes.

A dimensão dos complexos da Figura 2.7 foi medida através do raio hidrodinâmico [15], como mostrado na Figura 2.8, propondo a existência de uma razão de carga  $Z_c$ , localizada entre  $Z = 0.5$  e  $Z = 1$ , o ponto isoelétrico. Abaixo de  $Z_c$  o raio hidrodinâmico é aproximadamente independente da concentração de surfactante (ou de  $Z$ ), enquanto que a partir de  $Z_c$  este raio cresce de forma significativa, indicando a formação dos complexos PANa-b-PAM/DTAB com uma estrutura do tipo *core-shell*, como sugerido por Hervé *et al.* [14].

Embora os experimentos Cryo-TEM não tenham resolução suficiente para descrever de forma detalhada a microestrutura dos complexos PANa-b-PAM/DTAB [15], os experimentos [14–18] e simulações [16] sugerem que a estrutura do complexo PANa-b-PAM/DTAB é aquela mostrada na Figura 2.9. O núcleo do complexo é constituído pela reunião de diversas micelas de surfactantes, cada uma com diâmetro da ordem de 40 Å, conectadas pelos blocos carregados PANa dos copolímeros que estão adsorvidos às superfícies das micelas. Esta adsorção conecta um número elevado de micelas na região do núcleo, que tem raio

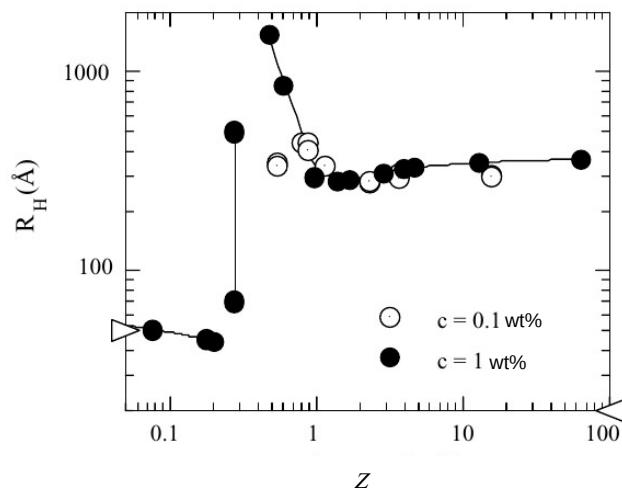


Figura 2.8 - Raio hidrodinâmico do complexo PANa-b-PAM/DTAB em função da razão de carga  $Z$ , para concentrações de 0.1 wt% e 1 wt%.

Fonte: Figura adaptada da referência [15, p. 304].

entre 10 e 20 nm [17]. Em torno do núcleo é constituída uma região, chamada de corona, formada pelos blocos neutros PAM dos copolímeros e de espessura entre 10 e 50 nm [17]. Esta região, embora sem carga elétrica, tem uma função importante na estabilização da solução, pois produz um efeito estérico (ou de repulsão) entre os complexos, uma vez que evidências de inversão de carga dos complexos foram encontradas [18].

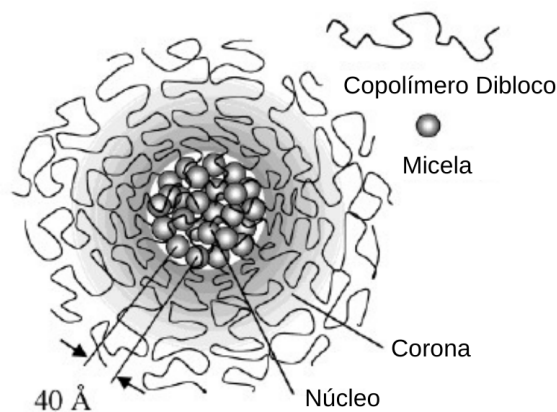


Figura 2.9 - Representação esquemática do complexo PANa-b-PAM/DTAB, mostrando a estrutura *core-shell* proposta por Hervé *et al.* [14].

Fonte: Figura adaptada da referência [16, p. 8115].

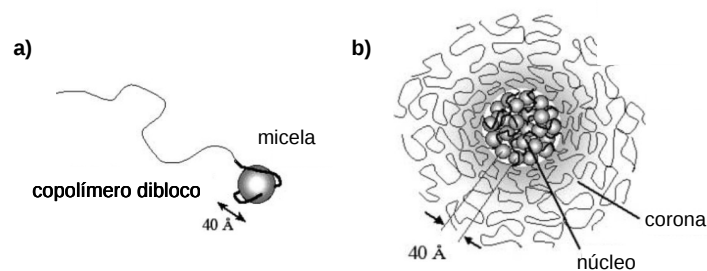


Figura 2.10 - Representação esquemática da formação de agregados copolímero/surfactante, nas regiões de a) baixo e b) alto  $Z$ .

Fonte: Figura adaptada da referência [15, p. 309].

A dependência do tipo e tamanho dos complexos com a razão de carga  $Z$ , proposta pelos experimentos, é resumida na representação esquemática da Figura 2.10. Para baixas concentrações de surfactantes, ou na região de baixo  $Z$ , as micelas são formadas ao longo das cadeias dos copolímeros, Figura 2.10 a). Não são observados complexos copolímero/surfactante com uma estrutura *core-shell* como da Figura 2.9. A medida que aumentamos a razão de carga  $Z$  (maior concentração de surfactantes), além da razão crítica  $Z_c$ , verificamos a formação de complexos ou microestruturas do tipo *core-shell*, Figura 2.10 b).

O efeito da adição de sal na solução contendo copolímeros e surfactantes também foi investigado numa série de experimentos de Annaka *et al.* [19], Matsuda e Annaka [20] e Annaka [21]. Usando NaCl [19] e NaBr [20,21] como os sais de referência, estes trabalhos experimentais evidenciaram o efeito do sal sobre a formação e tamanho dos agregados, propondo diferentes regimes para a complexação, dependendo da concentração de surfactante e da concentração de sal. A análise destes regimes foi feita a partir de dois conceitos importantes dentro de soluções contendo surfactantes e polieletrólitos ou copolímeros. O primeiro deles é a concentração de surfactante a partir da qual micelas são formadas numa solução contendo polieletrólitos ou copolímeros, chamada na literatura de concentração de agregação crítica (CAC, do inglês *Critical Aggregation Concentration*) [40]. Em geral o valor do CAC é muito inferior ao valor do CMC [41], aumentando com o acréscimo da concentração das moléculas poliméricas e sal na solução [42]. O segundo, definido por  $C_{\text{crítico}}$ , controla a concentração de surfactante DTAB a partir da qual os agregados copolímero/surfactante são formados. Este valor foi obtido nos experimentos de Matsuda e Annaka [20] a partir da medida da turbidicidade da solução.

Para concentrações de DTAB abaixo do valor do CAC,  $C_{\text{DTAB}} < \text{CAC}$ , as moléculas de

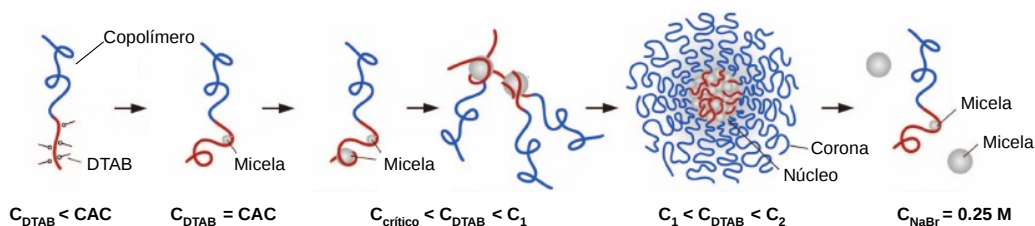


Figura 2.11 - Representação esquemática da formação dos complexos PAM-b-PAA/DTAB, em função da concentração de DTAB e sal na solução.

Fonte: Figura adaptada da referência [20, p. 5713].

DTAB são atraídas eletrostaticamente pelos blocos carregados (PAM) dos copolímeros, sem a formação de micelas, que são produzidas quando  $C_{DTAB} = CAC$ , sobre os blocos carregados dos copolímeros. Aumentando ainda mais a concentração de DTAB, a partir de  $C_{crítico}$  a turbidicidade começa a aumentar de forma acentuada, até um dado valor  $C_1$ , onde permanece aproximadamente constante. Nesta região,  $C_{crítico} < C_{DTAB} < C_1$ , têm-se o início do processo de formação dos complexos PAM-b-PAA/DTAB, como àquele da Figura 2.9, que estará completamente formado na região  $C_{DTAB} > C_1$ . Este comportamento é verificado para concentrações de sal NaBr entre 0 e 0.20 M. Para uma concentração de sal NaBr de 0.25 M, por outro lado, os complexos são observados na região  $C_1 < C_{DTAB} < C_2$ , onde a turbidicidade cai de forma acentuada, tornando-se pequena e constante a partir de  $C_{DTAB} > C_2$ . Este comportamento da turbidicidade foi interpretado por Matsuda e Annaka [20] como a dissolução dos complexos PAM-b-PAA/DTAB. Na Figura 2.11 representamos de forma esquemática os processos e regiões descritos acima.

O efeito da adição de sal no valor de  $C_{crítico}$  é mostrado na Figura 2.12 [20]. Na região de baixas concentrações de sal, inicialmente a presença do sal favorece a formação dos agregados copolímero/surfactante, em função de redução do CMC do surfactante usado (tipicamente DTAB). Com isto, as micelas podem ser formadas para concentrações menores de surfactante, permitindo a adsorção dos blocos carregados dos copolímeros. Para baixas razões de carga  $Z$ , onde a concentração dos copolímeros é pequena, as micelas formadas são decoradas por poucos copolímeros, formando agregados similares aqueles mostrados na Figura 2.10 a). À medida que a concentração de sal aumenta, o valor do  $C_{crítico}$  diminui, passando por um valor mínimo em torno de 0.05 M de sal, região onde a formação dos complexos tem início. A partir de 0.1 M até 0.20 M de sal, temos a região de turbidicidade constante, onde os complexos PAM-b-PAA/DTAB são observados. Acima de 0.25 M de sal, temos a dissolução dos complexos.

O tamanhos dos complexos PAM-b-PAA/DTAB em função da razão de carga  $Z$  foram

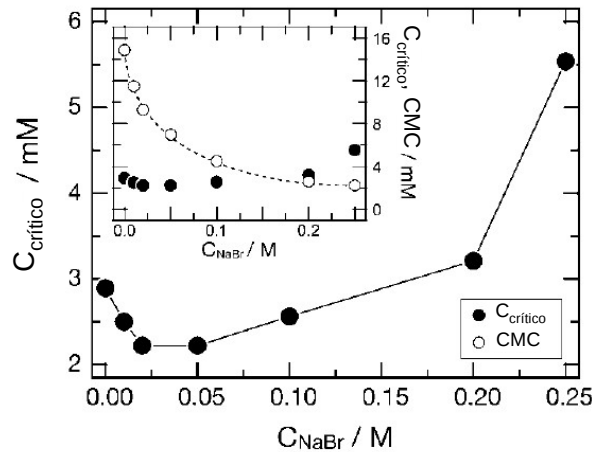


Figura 2.12 - Concentração de DTAB crítica ( $C_{\text{crítico}}$ ) para o início da formação dos complexos copolímero/surfactante, em função da concentração de sal NaBr. No quadro inserido mostramos a dependência do  $C_{\text{crítico}}$  e do CMC do DTAB com a concentração de sal.

Fonte: Figura extraída da referência [20, p.5710].

caracterizados por Annaka em 2012 [21], como mostrado na Figura 2.13, para diferentes concentrações de sal NaBr. Na região de baixo valor de  $Z$ , o raio hidrodinâmico dos complexos é aproximadamente independente da concentração de sal, crescendo de forma acentuada para um dado valor crítico  $Z_c$ , onde têm-se o início da formação dos complexos. Para uma solução sem sal, Annaka observou que o raio destes complexos aumenta com a razão  $Z$ , enquanto que com a adição de sal o aumento da razão  $Z$  é acompanhado pela redução do raio hidrodinâmico, interpretado como a região de dissolução dos complexos.

São estes complexos que queremos caracterizar neste trabalho, usando uma abordagem puramente computacional, a partir de um modelo simples que usa o conceito de potenciais efetivos de interação. No próximo Capítulo apresentaremos este modelo teórico, base para a metodologia computacional a ser usada.

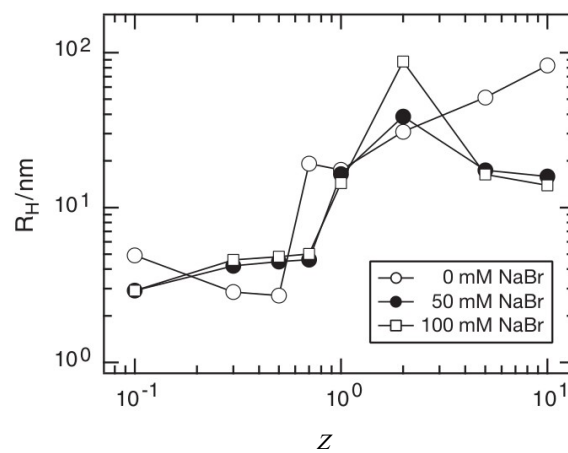


Figura 2.13 - Raio hidrodinâmico do complexo PAM-b-PAA/DTAB em função da razão de carga  $Z$ , para uma concentração total de 0.5 wt%, a medida que a concentração de sal NaBr é modificada.

Fonte: Figura adaptada da referência [21, p. 131].





### 3 MODELO TEÓRICO

Neste Capítulo apresentamos o modelo teórico que servirá de base para a nossa abordagem computacional, a metodologia de trabalho escolhida neste estudo. Fazemos uma breve discussão sobre algumas formas de representação computacional para moléculas complexas, como por exemplo a atomística (do inglês, *all atoms*), onde todos os átomos da molécula são incluídos, chegando numa abordagem onde um grupo de átomos (ou moléculas) são representados de forma reduzida, conhecida na literatura como *Coarse Grained*<sup>1</sup> (CG), usada neste trabalho. Analisamos como a abordagem CG pode ser usada na descrição de copolímeros, surfactantes e íons livres, nossos objetos de estudo.

#### 3.1 Uma Representação para o Sistema

O estudo de sistemas contendo estruturas poliméricas, ainda mais quando tratados molecularmente, representam um desafio significativo, uma vez que em geral são compostos de uma grande quantidade de átomos, especialmente se considerarmos o solvente. De fato, se decidirmos usar uma abordagem computacional de estudo, teremos certamente um grande custo computacional, pois todos os átomos devem ser levados em conta na descrição do sistema. Este é um dos maiores problemas da abordagem conhecida como atomística (ou, do inglês, *all atoms*).

Considere, por exemplo, um sistema contendo o surfactante cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAC, do inglês, *cetyltrimethylammonium chloride*). Uma molécula deste surfactante catiônico é composta por uma cadeia apolar, com 16 átomos de carbono e 33 átomos de hidrogênio, e uma cabeça polar, formada por um átomo de nitrogênio e 3 metilas (uma metila contém um átomo de carbono e 3 átomos de hidrogênio). Com isto, uma única molécula de CTAC totaliza 62 átomos. Numa abordagem atomística [43] uma micela de CTAC, como a da Figura 3.1, onde 81 moléculas de surfactantes estão agregadas, conteria em torno de 5022 átomos. Como esta micela, em geral, está dissolvida em água, teríamos que incluir as moléculas de água, o que eleva o número de átomos de forma acentuada. Com isto, o custo computacional para o estudo deste sistema se torna considerável.

Uma forma de contornar o problema do custo computacional é utilizando um modelo simplificado, conhecido na literatura como CG [44–46]. Neste modelo, ao invés de usar uma representação atomística para os componentes do sistema, tratamos cada molécula com poucos ou até mesmo um único centro de interação, representados como monômeros esféricos, que interagem através de potenciais específicos. Desta forma, o modelo reduz o número de graus de liberdade e o tempo computacional envolvidos. Evidentemente, este

---

<sup>1</sup>Manteremos a expressão em inglês *Coarse Grained*, ou CG, em função da ausência de uma tradução precisa na literatura.

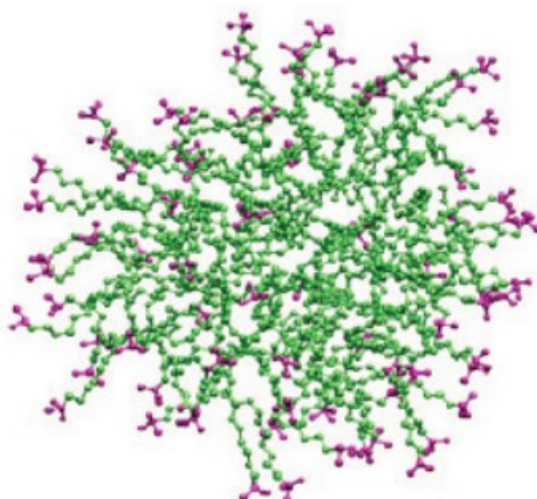


Figura 3.1 - Micela de CTAC na representação atomística. As moléculas de água e os átomos de hidrogênio foram omitidos por simplicidade.

Fonte: Adaptada da referência [43, p. 6630].

modelo não prejudica a obtenção das propriedades macroscópicas, desde que os parâmetros escolhidos para a definição das interações entre os centros de interação estejam relacionados com o experimento. O conjunto destes parâmetros define o chamado campo de força do modelo CG.

No caso do CTAC, por exemplo, a representação estrutural (ou atomística) é reduzida da seguinte forma. Cada butano e propano ao longo da cauda hidrofóbica são reduzidos para centros de interação C1 e C2, respectivamente. A cabeça polar, por outro lado, é representada por um único centro de interação Q0. Assim, a molécula de CTAC é representada por 5 centros de interação (ou monômeros), como representado na Figura 3.2.

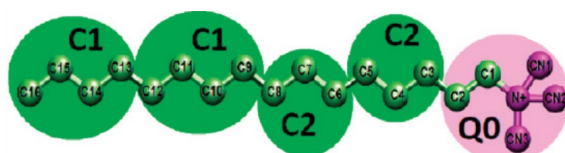


Figura 3.2 - Representação da molécula de CTAC dentro do modelo CG.

Fonte: Adaptada da referência [43, p. 6630].

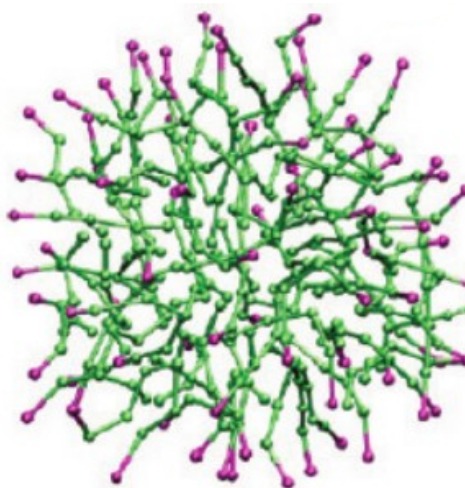


Figura 3.3 - Micela de CTAC na representação CG. As moléculas de água foram omitidos por simplicidade.

Fonte: Adaptada da referência [43, p. 6630].

Para uma micela de CTAC, por outro lado, o uso da representação CG fica mais evidente, uma vez que o número de constituintes é reduzido de forma significativa. Por exemplo, se usarmos o campo de força de Martini [47], onde quatro moléculas de água são representadas por um único centro (ou monômero) de interação, uma micela com 81 moléculas de CTAC contém 405 monômeros, como àquele da Figura 3.2, além de 5500 monômeros representando as 22000 moléculas de água usadas na representação atomística da Figura 3.1 [43]. Na Figura 3.3 apresentamos a redução que o modelo CG oferece para a micela de CTAC.

Podemos reduzir ainda mais o número de constituintes, através dos modelos CG com água implícita. Nesta abordagem, excluímos as moléculas de água no sistema, mesmo àquelas definidas pelo campo de força de Martini discutidas acima, modelando o efeito da sua presença através de interações efetivas entre as moléculas do soluto. Este será o caminho seguido neste trabalho, como discutiremos a seguir.

### 3.2 O Modelo *Coarse Grained* Usado

Neste trabalho usamos uma abordagem CG ainda mais reduzida. As moléculas de copolímeros e surfactantes, nossos objetos de estudo, são representadas como uma sucessão de monômeros esféricos e arranjados em cadeias lineares. Os íons livres na solução, por outro lado, são descritos como monômeros esféricos carregados. O solvente é totalmente desconsiderado na nossa abordagem, tendo seu efeito descrito na forma de potenciais de interação utilizados na abordagem computacional. Neste sentido, nosso modelo é uma

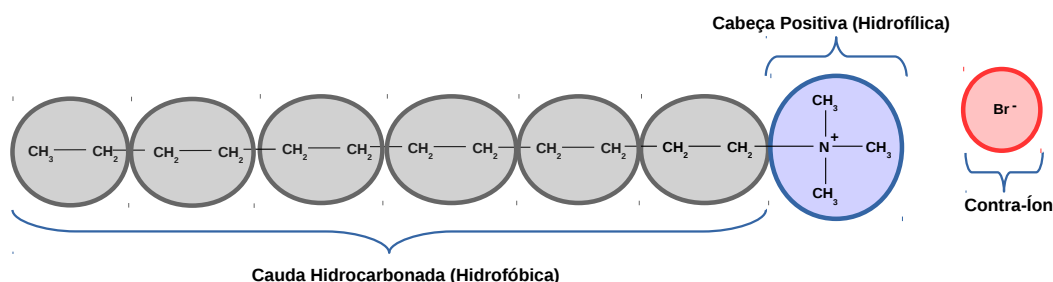


Figura 3.4 - Representação esquemática do surfactante DTAB no nosso modelo CG.

abordagem CG com água implícita.

### 3.2.1 Representação dos Surfactantes

O surfactante base deste trabalho é o DTAB. A molécula deste surfactante é formada por uma cabeça polar hidrofílica, com carga elétrica positiva (catiônica), e uma cauda hidrocarbonada neutra, de caráter hidrofóbico, constituída por 12 carbonos e seus hidrogênios [48, 49]. O nosso modelo de CG para o DTAB assume que, para a cauda do surfactante, a cada dois grupos carbônicos temos um monômero esférico de diâmetro 4 Å ( $1 \sigma$ ). Assim, o nosso DTAB tem a cauda composta por 6 monômeros neutros. Já para a cabeça do surfactante, formada pelo nitrogênio e três grupos metila, assumimos um monômero carregado positivamente e de diâmetro 6 Å ( $1.5 \sigma$ ). Na Figura 3.4 representamos de forma esquemática nossa molécula de DTAB dentro da abordagem CG. Como o sistema deve ser eletricamente neutro, em solução esses surfactantes ionizam-se, liberando um contra-íon de carga elétrica contrária à cabeça, como mostrado na Figura 3.4.

### 3.2.2 Representação dos Copolímeros

Do ponto de vista experimental, os copolímeros dibloco possuem tamanhos consideráveis. Hervé *et al.* [14], por exemplo, realizaram experimentos com o copolímero PANa(70)-b-PAM(420), sintetizados com 70 monômeros no bloco PANa e 420 monômeros no bloco neutro PAM, enquanto Berret *et al.* [17] trabalharam com o copolímero PANa(14)-b-PAM(70) com 14 monômeros carregados e 70 monômeros no bloco neutro. Além desses, diversos tamanhos de blocos carregados e neutros podem ser encontrados, dependendo do procedimento experimental de síntese usado [15, 20]. Assim, a definição do copolímero experimental para a comparação com nossos resultados de simulação não é simples, uma vez que o número de monômeros utilizados tem impacto considerável no custo computacional envolvido. Pensando nisso, usamos os resultados obtidos por Berret *et al.* [17] para

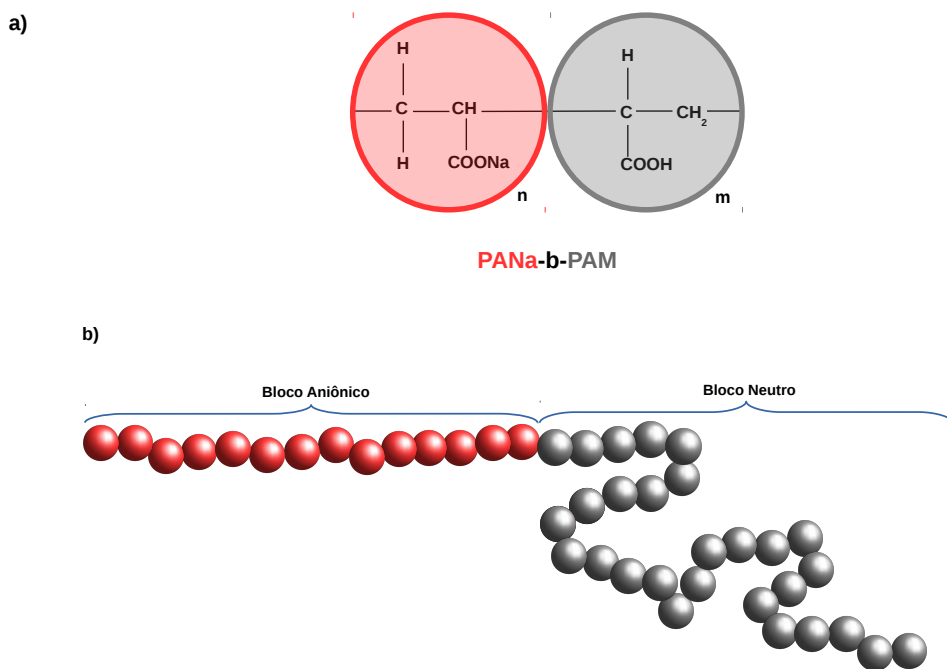


Figura 3.5 - a) Representação da fórmula estrutural do copolímero PANa-b-PAM no modelo CG, onde consideramos cada monômero aniônico como sendo um grupo PANa e cada monômero neutro como sendo um grupo PAM. Em b) apresentamos a representação no modelo CG do copolímero dibloco.

o copolímero PANa(14)-b-PAM(70) como referência. Além disso, reduzimos o tamanho do bloco neutro para 28 monômeros, mantendo o bloco carregado com 14 monômeros de carga negativa. Nosso objetivo foi manter as mesmas características do copolímero dibloco PANa(14)-b-PAM(70) experimental, no que se refere à razão de carga  $Z$  entre os surfactantes e copolímeros, e reduzir o custo computacional envolvido, pois esperamos que a parte sem carga não tenha influência maior a não ser o efeito estérico esperado. Todos os monômeros do copolímero foram definidos com diâmetro  $\sigma$ .

Em solução os copolímeros ionizam-se, liberando contra-íons de carga oposta aos monômeros dos blocos carregados. Na Figura 3.5 apresentamos a representação simplificada dos copolímeros dentro da nossa abordagem CG, onde consideramos cada monômero aniônico como sendo um grupo PANa e cada monômero neutro como sendo um grupo PAM.

### 3.3 Potenciais de Interação do Sistema

Nesta Seção descrevemos os potenciais que mantém as partículas em estruturas poliméricas (interações ligadas) e os potenciais responsáveis pelas interações de curto e longo alcance no sistema (interações não ligadas), que definirão o potencial de interação efetivo

total do sistema, base para nossa metodologia computacional de estudo.

### 3.3.1 Interações Ligadas

Como nosso sistema de estudo contém estruturas poliméricas, precisamos um potencial de interação que mantenha os monômeros unidos ao longo das moléculas de surfactantes e copolímeros, ou seja uma interação ligada (tradução livre da expressão em inglês *bonded interaction*, usada em geral para definir estas interações na literatura).

No nosso modelo CG escolhemos o potencial do tipo FENE<sup>2</sup> para esta tarefa [50–53]. O potencial FENE descreve as interações entre os monômeros sucessivos ao longo das cadeias poliméricas, na forma de um potencial atrativo do tipo

$$U_i^{\text{FENE}}(r_i) = \begin{cases} -\frac{1}{2}K(\Delta r_{\text{max}})^2 \ln \left[ 1 - \left( \frac{r_i}{\Delta r_{\text{max}}} \right)^2 \right], & \text{se } r_i < \Delta r_{\text{max}} \\ \infty, & \text{se } r_i \geq \Delta r_{\text{max}}, \end{cases} \quad (3.1)$$

onde  $r_i$  é o comprimento da ligação,  $K$  é a constante elástica, medida em unidades de  $\varepsilon/\sigma^2$ , e  $\Delta r_{\text{max}}$  a extensão máxima da ligação entre os monômeros sucessivos.

O potencial FENE é puramente atrativo. Assim, a fim de impedir a superposição entre os monômeros ao longo das cadeias poliméricas, em geral devemos somar um potencial de curto alcance, do tipo volume excluído, ao potencial FENE descrito acima. Vejamos que potencial é este.

### 3.3.2 Interações Não Ligadas

Uma vez definidas as interações que mantêm os monômeros ligados dentro das estruturas poliméricas, precisamos definir os potenciais responsáveis pelas interações de curto e longo alcance existentes nos monômeros das moléculas e íons carregados na solução (contra-íons e íons de sal), bem como o potencial efetivo que descreve o efeito hidrofóbico. Estas interações são conhecidas na literatura como não ligadas (tradução livre da expressão em inglês *non-bonded interactions*).

#### 3.3.2.1 Potencial de Curto Alcance

Como opção para as interações de curto alcance temos o potencial WCA (sigla derivada de Weeks, Chandler e Andersen) [54]. Este potencial representa o efeito de volume excluído entre as partículas, sendo obtido a partir do potencial Lennard-Jones (LJ) 12-6 típico [55,

---

<sup>2</sup>Acrônimo da expressão em inglês *Finitely Extensible Nonlinear Elastic*.

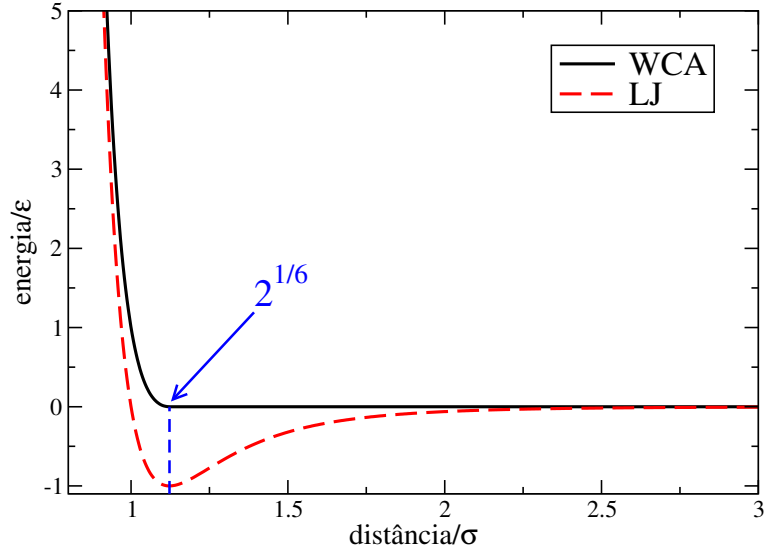


Figura 3.6 - Representação dos potenciais de Lennard-Jones (LJ) e WCA.

56], Figura 3.6, a partir da expressão

$$U_{ij}^{\text{WCA}} = \begin{cases} 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right], & \text{se } r_{ij} < 2^{\frac{1}{6}}\sigma, \\ 0, & \text{se } r_{ij} \geq 2^{\frac{1}{6}}\sigma, \end{cases} \quad (3.2)$$

onde  $r_{ij}$  é a distância centro a centro entre os monômeros,  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ , enquanto  $\varepsilon$  e  $\sigma$  são a energia e o comprimento característicos do sistema, respectivamente.

O potencial WCA impede a superposição entre as partículas a curta distância. Como é contínuo, é especialmente útil em procedimentos de Dinâmica Molecular, pois não temos descontinuidades nas forças de curto alcance. Deve ser considerado entre todos os constituintes do nosso sistema. No caso das moléculas de surfactantes e copolímeros, deve ser adicionado ao potencial FENE entre os monômeros que constituem estas estruturas poliméricas. Como resultado, o potencial de interação entre os monômeros de surfactantes e copolímeros se aproxima de um potencial massa-mola, altamente não linear, como representado na Figura 3.7. Na mesma Figura representamos os potenciais FENE, equação (3.1), e WCA, equação (3.2).

### 3.3.2.2 Potencial de Longo Alcance

As partículas que formam as moléculas de surfactantes e copolímeros, bem como seus respectivos contra-íons e íons de sal, possuem cargas elétricas. Assim, precisamos incluir na nossa representação um potencial de longo alcance do tipo Coulomb [57,58] que, para duas cargas elétricas  $q_i$  e  $q_j$  (em unidades da carga elementar  $e = 1.6 \times 10^{-19}$  C), separadas

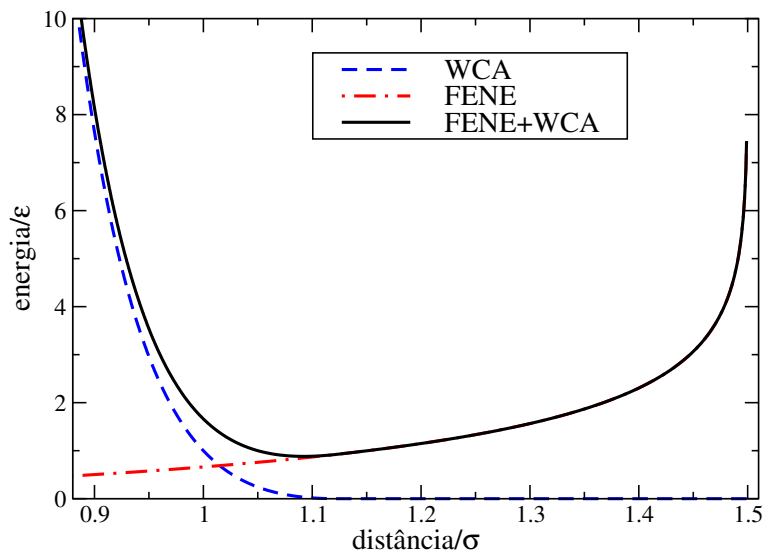


Figura 3.7 - Representação do comportamento dos potenciais WCA e FENE referente as ligações dos monômeros das moléculas. Os valores utilizados para o potencial FENE foi  $K = 30 \text{ } \epsilon/\sigma^2$  e  $\Delta r_{\text{max}} = 1.5$ .

por uma distância  $r_{ij}$ , se escreve como

$$U_{ij}^{\text{Coul}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (3.3)$$

onde  $\epsilon_r$  é a constante dielétrica do solvente (em unidades da permissividade do vácuo  $\epsilon_0$ ), em geral água. Por exemplo, em temperatura ambiente  $\epsilon_r = 78$ . O potencial WCA, equação (3.2), deve ser somado ao potencial de Coulomb, equação (3.3), para evitar mais uma vez a superposição entre as cargas, especialmente àquelas com cargas de sinais opostos.

A partir dos potenciais (3.1), (3.2) e (3.3) é possível analisar qualquer sistema polimérico. Como o nosso modelo CG inclui o efeito hidrofóbico sobre os monômeros nas caudas das moléculas de surfactantes, precisamos incluir um potencial efetivo adicional para simular esse efeito.

### 3.3.2.3 Potencial Efetivo para o Efeito Hidrofóbico

Quando adicionamos uma substância apolar em uma solução aquosa, em geral, observamos que a mesma não é dissolvida. As moléculas de água, altamente polares, preferem estabelecer ligações entre si através de pontes de hidrogênio, ao invés de interagirem com as moléculas da substância apolar. Este efeito é dito hidrofóbico, uma vez que as moléculas de água evitam o contato com moléculas apolares [59, 60]. Como consequência, as moléculas de água formam uma rede de ligações em torno das moléculas apolares,



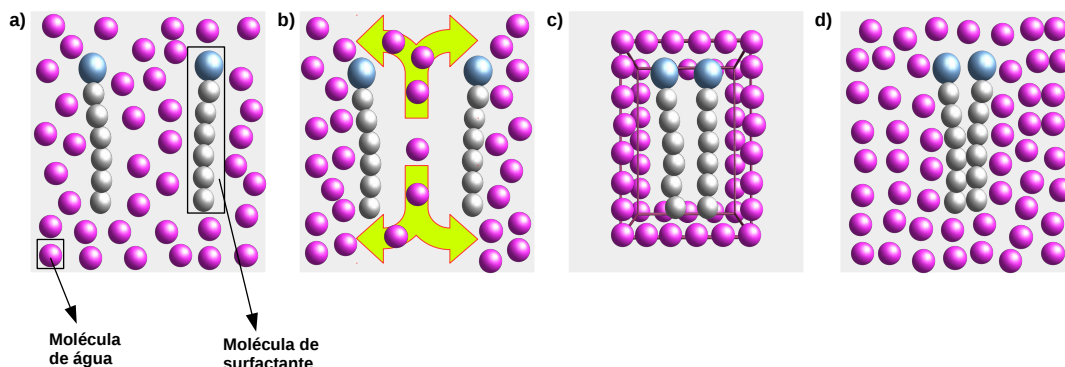


Figura 3.8 - Representação esquemática do efeito hidrofóbico em a) soluções contendo surfactantes e moléculas de água. Em b) as moléculas de água estabelecem ligações entre si, em função do seu caráter altamente polar, formando uma c) região ou “cavidade hidrofóbica” onde apenas d) moléculas de surfactantes são encontradas.

formando uma “cavidade hidrofóbica”, da qual as moléculas de água estão excluídas e apenas moléculas apolares são encontradas. A consequência deste efeito é a exclusão das moléculas apolares da fase aquosa. No caso de soluções contendo surfactantes, dependendo da concentração, observamos a formação de grupos apolares, ou micelas, que minimizam a entropia do sistema. Este efeito está representado de forma esquemática na Figura 3.8.

No nosso modelo CG as moléculas de água não estão representadas na descrição. Assim, precisamos um potencial que represente o efeito hidrofóbico observado em soluções contendo água e moléculas apolares, como é o caso dos surfactantes. O efeito de hidrofobia em nosso modelo é introduzido de uma forma indireta. As ligações através de pontes de hidrogênio entre as moléculas de água é vista como uma repulsão entre estas e as moléculas polares. Como não temos moléculas de água no nosso modelo, esta repulsão é interpretada como uma atração efetiva de curto alcance entre os monômeros localizados nas caudas de dois ou mais surfactantes distintos. Para representar esta atração efetiva usamos o potencial LJ 12-6, com o parâmetro de energia  $\varepsilon_H$  ajustável, definido como

$$U_{ij}^{\text{HY}} = 4\varepsilon_H \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (3.4)$$

O valor do parâmetro  $\varepsilon_H$  é ajustado pelo valor do CMC, ou seja, a concentração que favorece a formação de micelas. Na Figura 3.9 temos a representação esquemática do processo hidrofóbico dentro do nosso modelo CG.

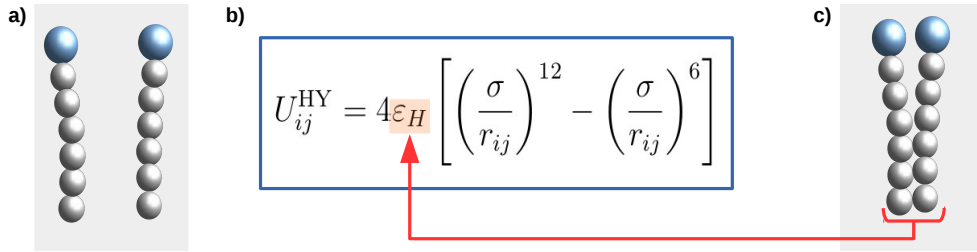


Figura 3.9 - Representação esquemática do efeito hidrofóbico definido pelo parâmetro  $\varepsilon_H$  ajustável. Em a) temos os surfactantes livres, em b) o uso do parâmetro ajustável  $\varepsilon_H$  e em c) os surfactantes formam um agregado, como resultado da atração descrita pelo parâmetro  $\varepsilon_H$ .

### 3.4 Potencial de Interação Efetivo Total

Finalmente, podemos reunir todos os potenciais que serão usados na nossa abordagem CG num potencial efetivo total, descrito como

$$U_{\text{ef}}^{\text{total}} = U^{\text{FENE}} + U^{\text{Coul}} + U^{\text{WCA}} + U^{\text{HY}} . \quad (3.5)$$

A partir deste potencial de interação efetivo podemos aplicar diferentes métodos de estudo, como por exemplo, Monte Carlo (MC) [61, 62] e Dinâmica Molecular (MD). No próximo Capítulo apresentamos nossa abordagem computacional, baseada na Dinâmica de Langevin, utilizada na metodologia computacional empregada.

## 4 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Neste Capítulo apresentamos a metodologia de trabalho usada neste estudo, baseada no uso extensivo das técnicas de simulação em Dinâmica de Langevin. Apresentamos também as características do pacote computacional ESPResSo, utilizado no desenvolvimento da metodologia empregada nas nossas simulações.

### 4.1 O Pacote ESPResSo

O pacote ESPResSo <sup>1</sup> [22, 23] foi desenvolvido no Instituto de Física Computacional da Universidade de Stuttgart, Alemanha, pelo grupo de pesquisa liderado pelo Professor Christian Holm. O pacote é um *software* de distribuição livre, com *kernel* escrito na linguagem de programação em C ou C++, que realiza simulações de diferentes tipos de problemas em matéria condensada, especialmente aqueles que contém interações de longo alcance do tipo Coulomb, como polímeros, colóides, eletrólitos, etc.

O pacote ESPResSo é capaz de realizar simulações em Dinâmica Molecular (MD) e Monte Carlo (MC) através de uma série de rotinas (ou bibliotecas) pré-compiladas, como integração das equações de movimento, termostatos de controle de temperatura e pressão, interações eletrostáticas, potenciais do tipo FENE, WCA, Lennard-Jones, etc, aplicáveis em diferentes *ensembles*. Possui algoritmos para o cálculo de interações eletrostáticas, como P<sup>3</sup>M [63, 64], MMM [65], Maggs [66], entre outros. O pacote também disponibiliza bibliotecas de análise dos resultados, como cálculo do raio de giro, distância fim a fim, fator de forma, número de agregados, etc. As bibliotecas pré-compiladas são acessadas pelo usuário através de um programa (ou *script*), escrito pelo usuário, em linguagem TCL <sup>2</sup> [67, 68], utilizando os comandos básicos do pacote.

A seguir, apresentaremos como nosso sistema de estudo foi definido no pacote ESPResSo. Não é nosso objetivo descrever em detalhes toda a construção do código computacional desenvolvido durante a realização deste trabalho, mas dar uma ideia da estrutura básica do nosso código e apresentar as potencialidades de uso do pacote ESPResSo na construção de uma simulação em MD típica.

### 4.2 Configuração Inicial do Sistema

Nesta Seção definimos como nosso sistema de estudo é inicializado no modelo computacional, a partir do uso do pacote ESPResSo, desde a definição da região de simulação, a criação/inserção dos constituintes básicos e, finalmente, a fixação das interações domi-

---

<sup>1</sup>Acrônimo da expressão em inglês *Extensible Simulation Package for Research on Soft-matter*

<sup>2</sup>Sigla da expressão em inglês *Tool Command Language*

nantes no nosso modelo.

### 4.2.1 Definindo as Variáveis de Simulação

Como em toda simulação, precisamos definir as unidades de comprimento e energia que serão usadas na abordagem computacional. Como o ESPResSo não tem unidades pré-definidas, o usuário escolhe quais unidades de comprimento, energia, tempo e massa serão usadas. Nas nossas simulações tomamos como unidades de comprimento e energia os parâmetros de Lennard-Jones  $\sigma = 4 \text{ \AA}$  e  $\varepsilon = 1 \kappa_B T$ , respectivamente, como mostrado no Código 4.1, linhas 2 e 3. A unidade de comprimento será usada como o diâmetro dos monômeros presentes nas cadeias poliméricas (caudas dos surfactantes e copolímeros) e íons livres na solução (contra-íons e íons de sal), enquanto que a unidade de energia será usada na definição das interações dominantes no sistema. A massa dos constituintes é absorvida na definição do tempo (em unidades reduzidas), como é usual em LJ [69].

```
1 (...)
2 set sigma 4.0
3 set eps 1.0
4 (...)
```

Código 4.1 - Bloco de *script* em TCL para a definição das unidades de comprimento e energia usadas nas simulações.

Agora, precisamos definir a região ou volume de simulação. A geometria desta região pode, a princípio, ser qualquer, uma vez que os resultados ao final das simulações independem desta escolha<sup>3</sup>. Para nossas simulações escolhemos uma região (ou caixa) de simulação cúbica de lado igual à  $L$ , cujo valor é definido pelo número de moléculas,  $N_p$ , e concentração,  $C_p$ , de copolímeros pretendidos, usando a expressão

$$L = \left( \frac{N_p}{C_p 6.022 \times 10^{-4}} \right)^{1/3}, \quad (4.1)$$

onde a concentração  $C_p$  é dada em moles/litro e  $L$  é medido em angström ( $\text{Å}$ ). A definição do valor de  $L$  dentro do *script* usado pelo ESPResSo é apresentado no Código 4.2, linhas 2 até 5, enquanto que na linha 6 a caixa de simulação é definida como sendo cúbica de lado  $L$  (em unidades reduzidas).

---

<sup>3</sup>Isto não é exatamente verdadeiro nos casos em que o sistema a ser simulado está em condições de confinamento.

```

1 (... )
2 set N_cop 20      ;# número de moléculas de copolímeros
3 set C_cop 0.01   ;# concentração de copolímeros (moles/litro)
4 set L [expr pow($N_cop/$C_cop/6.022e-4,1.0/3.0)]
5 set boxL [expr $L/$sigma]
6 setmd boxL $boxL $boxL $boxL
7 setmd periodic 1 1 1
8 (... )

```

Código 4.2 - Bloco de *script* em TCL para a determinação do tamanho da caixa (ou região) de simulação e do uso de condições de contorno periódicas.

Como queremos simular o sistema em condições termodinâmicas (ou de *bulk*), ou seja, sem confinamento, precisamos usar condições de contorno periódicas (*pb*, do inglês *periodic boundary conditions*). As condições *pb* são especialmente importantes, pois o nosso sistema contém interações de longo alcance, como é o caso das interações do tipo Coulomb produzidas pelas cargas elétricas presentes nos surfactantes, copolímeros, íons do sal, etc. No ESPResSo a definição do uso das condições *pb* é feita de forma bastante simples, como mostrado no Código 4.2, linha 7, usando o comando pré-compilado *periodic*. Por exemplo, se nosso sistema fosse periódico apenas nas direções *x* e *y*, o comando seria substituído por *periodic 1 1 0*.

#### 4.2.2 Inserindo as Moléculas de Surfactantes

Uma vez definida a região de simulação, podemos inserir nossa primeira espécie química, os surfactantes catiônicos. No nosso modelo CG o surfactante catiônico de interesse, DTAB, é representado por uma cadeia linear de 7 monômeros conectados através de um potencial do tipo FENE, como descrito na Seção 3.3.1. A cauda hidrofóbica é modelada como uma sucessão de 6 monômeros esféricos neutros de diâmetro 4 Å cada, ao invés dos 12 grupos C-H do DTAB, conectados à cabeça polar hidrofílica de diâmetro 6 Å e carga elétrica  $q = 1.0$  (em unidades da carga eletrônica), como representado na Figura 4.1.

O número de moléculas de surfactantes é definido a partir do tamanho da região de simulação,  $L$ , e da concentração de surfactantes,  $C_s$ , pretendida, usando a expressão

$$N_s = L^3 C_s 6.022 \times 10^{-4}, \quad (4.2)$$

onde  $C_s$  é dada em moles/litro. No ESPResSo, as quantidades associadas à caracterização das moléculas de surfactante são definidas como mostrado no Código 4.3, onde a concentração e número de moléculas de surfactantes são definidas nas linhas 2 e 3.

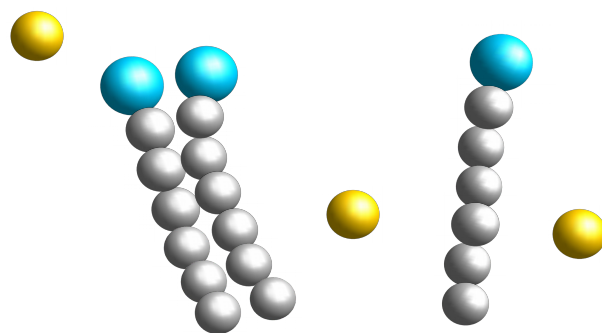


Figura 4.1 - Representação esquemática de 3 moléculas de surfactantes catiônicos, juntamente com seus contra-íons, dentro da nossa abordagem CG.

```

1 (...)
2 set C_surf 0.015 ;# concentração de surfactantes (moles/
   litro)
3 set N_surf [expr int(ceil($C_surf*$L*$L*$L*6.022e-4))]
4 (...)

```

Código 4.3 - Bloco de *script* em TCL para a definição do número de moléculas de surfactante,  $N_{\text{surf}}$ .

O pacote ESPResSo não contém em suas bibliotecas pré-compiladas uma rotina de criação de moléculas de surfactantes. O mais próximo disto é o comando *polymer*, usado para a criação de uma cadeia polimérica, carregada ou não. Vejamos então como a configuração da Figura 4.1 seria criada dentro do pacote ESPResSo. Primeiro, precisamos definir os parâmetros do potencial tipo FENE que mantém os monômeros das moléculas de surfactantes ligados. Isto é feito de forma bastante simples no ESPResSo, como mostrado no Código 4.4. Na linha 3 a constante elástica  $K$  é definida, enquanto na linha 4 a extensão máxima da ligação entre os monômeros,  $\Delta r_{\text{max}}$ , é fixada, quantidades usadas na equação (3.1). Na linha 5, o comando *inter* é usado para definir que a interação é do tipo FENE.

```

1 (...)
2 set fene 10
3 set kfene 30.0
4 set r0fene 1.5
5 inter $fene fene $kfene $r0fene
6 (...)

```

Código 4.4 - Bloco de *script* em TCL para a definição dos parâmetros para o potencial do tipo FENE.

Definidos os parâmetros de FENE, podemos inserir as moléculas de surfactante usando o comando *polymer*, como mostrado na linha 8 do Código 4.5. O ESPResSo trabalha com a identificação das partículas que fazem parte do sistema através de números, chamados de tipos. Esta identificação é importante para a definição das interações entre as partículas, bem como para a análise das simulações. Assim, na linha 8 do Código 4.5 usamos o comando *type* para definir que a cabeça das moléculas de surfactantes são identificadas com o tipo 0, enquanto os monômeros das caudas das 3 moléculas seguem uma identificação sequencial: a primeira tem todos os seus monômeros na cauda identificados com o número 7, a segunda com número 8 e a terceira com o número 9, respectivamente. Além disto, a carga elétrica das cabeças é fixada pelos comandos *charge* e *distance*: o primeiro define a carga como sendo 1.0 (surfactante catiônico), enquanto o segundo fixa a separação entre os monômeros que são de fato carregados. Assim, como cada molécula tem 7 monômeros (linha 2 do Código 4.5), usando *distance* igual a 7 teremos apenas a cabeça de cada molécula carregada eletricamente.

```

1 (... )
2 set m_surf 7      ;# número de monômeros por surfactante
3 t_random seed [pid]
4 for { set i 0 } { $i < 3 } { incr i } {
5     set posx [expr $boxL*[t_random]]
6     set posy [expr $boxL*[t_random]]
7     set posz [expr $boxL*[t_random]]
8     polymer 1 $m_surf 1.0 start [expr $i*$m_surf] pos $posx
        $posy $posz mode PSAW charge 1.0 distance $m_surf type
        0 [expr 7 + $i] FENE $fene
9     (... )
10 }
11 (... )

```

Código 4.5 - Bloco de *script* em TCL para a inserção de 3 moléculas de surfactantes, cada uma tendo 7 monômeros, sendo 6 deles na cauda.

Por fim, a inserção dos monômeros é feita da seguinte forma: a posição  $(x, y, z)$  do primeiro monômero da cadeia é escolhida de forma totalmente aleatória (linhas 3, 5 até 7 e opção *pos* do comando *polymer* na linha 8) dentro da caixa de simulação, com os 6 outros monômeros sendo inseridos usando uma rotina do tipo PSAW (do inglês *Pruned Self-Avoiding Walk*), onde a posição do monômero é escolhida de forma aleatória numa distância de ligação do monômero previamente inserido. No nosso caso, esta distância foi escolhida como sendo 1.0, o diâmetro (em unidades reduzidas) dos monômeros das caudas.

Precisamos ainda identificar as moléculas de surfactante. Isto é feita como mostrado no Código 4.6, através do comando *mol*, linha 6. As moléculas de surfactante são identificadas a partir do número 0, até o número total de moléculas pretendidas.

```
1 (...)  
2 for { set i 0 } { $i < 3 } { incr i } {  
3   (...)  
4   set molid $i  
5   for { set j 0 } { $j < $m_surf } { incr j } {  
6     part [expr $j + $i*$m_surf] mol $molid  
7   }  
8   lappend topo $molid  
9 }  
10 (...)
```

Código 4.6 - Bloco de *script* em TCL para a identificação das 3 moléculas de surfactantes.

Como o sistema é eletricamente neutro, precisamos inserir os contra-íons (carga elétrica -1.0) produzidos pela presença das 3 moléculas de surfactante presentes na solução. Isto é feito através da biblioteca pré-compilada *counterions*, como mostrado no Código 4.7. Os contra-íons são identificados pelo tipo 1 e sua inserção segue um padrão do tipo caminhante aleatório (SAW, do inglês *Self Avoiding Walk*).

```
1 (...)  
2 counterions 3 mode SAW charge -1.0 type 1  
3 (...)
```

Código 4.7 - Bloco de *script* em TCL para a inserção de 3 contra-íons de surfactantes.

O resultado da inserção de 3 moléculas de surfactantes e seus contra-íons é apresentado na Figura 4.2.

### 4.2.3 Inserindo as Moléculas de Copolímeros

A segunda espécie química na nossa solução são os copolímeros. Não estamos interessados em modelar um copolímero específico, uma vez que em geral estes são formados por um número muito grande de monômeros. Ainda assim, queremos manter algumas características específicas, como o número de monômeros carregados, como descrito na Seção 3.2.2. Assim, nossa molécula de copolímero contém 42 monômeros, sendo 14 carregados com carga elétrica -1.0 e 28 neutros (sem carga elétrica), todos eles com diâmetro de 4.0 Å. Não estamos considerando qualquer caráter hidrofóbico ou hidrofílico para os monômeros dos copolímeros.



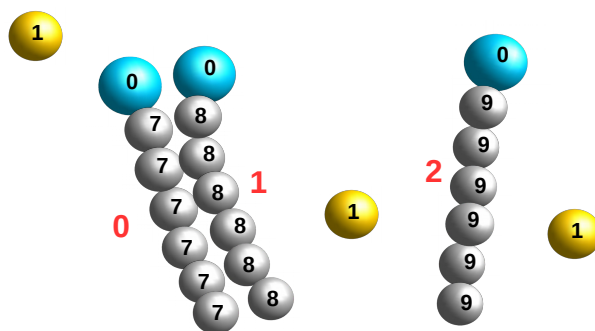


Figura 4.2 - Representação das 3 moléculas de surfactantes e seus contra-íons dentro da metodologia do pacote ESPResSo, através da identificação dos tipos de monômeros e das moléculas existentes.

Da mesma forma que no caso dos surfactantes, o pacote ESPResSo não contém em suas bibliotecas pré-compiladas o comando copolímero. Assim, usamos o comando *polymer* novamente. Digamos, então, que nossa intenção é inserir 2 moléculas de copolímeros e, por simplicidade, que cada molécula de copolímero contenha 10 monômeros, 5 com carga elétrica -1.0 e 5 neutros, ao invés de usarmos as características descritas no parágrafo anterior. Primeiro, inserimos estes 2 copolímeros, sem atribuir qualquer carga elétrica aos seus monômeros, como mostrado no Código 4.8.

```

1 (... )
2 set m_cop 10 ;# número de monômeros por copolímero
3 for { set i 0 } { $i < 2 } { incr i } {
4   set posx [expr $boxl*[t_random]]
5   set posy [expr $boxl*[t_random]]
6   set posz [expr $boxl*[t_random]]
7   polymer 1 $m_cop 1.0 [expr 3*$m_surf + $i*$m_cop] pos
      $posx $posy $posz mode PSAW FENE $fene
8   (... )
9 }
10 (... )

```

Código 4.8 - Bloco de *script* em TCL para a inserção 2 moléculas poliméricas, cada uma tendo 10 monômeros neutros.

Na sequência, atribuímos carga aos 5 monômeros carregados em cada copolímero, que são identificados pelo tipo 2, como mostrado na linha 7 do Código 4.9, enquanto os monômeros neutros são identificados pelo tipo 3, como na linha 9. Para a identificação das moléculas de copolímeros, temos que levar em consideração as

moléculas de surfactantes já existentes no sistema. Como inserimos 3 moléculas de surfactantes na solução, as 2 moléculas de copolímeros seguem a sequência de numeração, ou seja, 3 e 4, como mostrado nas linhas 7 e 9 através do comando *mol*.

```

1 (... )
2 for { set i 0 } { $i < 2 } { incr i } {
3   (... )
4   set molid $i
5   for { set j 0 } { $j < 10 } {incr j } {
6     if { $j < 5 } {
7       part [expr 3*$m_surf + $j + $i*$m_cop] charge -1.0
8         type 2 mol [expr 3 + $molid]
9     } else {
10      part [expr 3*$m_surf + $j + $i*$m_cop] type 3 mol [
11        expr 3 + $molid]
12    }
13    lappend topo $molid
14  }
15 }
16 (... )

```

Código 4.9 - Bloco de *script* em TCL para a atribuição das cargas elétricas e tipos dos monômeros, bem como dos números de identificação das moléculas de copolímeros.

Por fim, precisamos inserir os 10 contra-íons dos copolímeros, de carga elétrica 1.0 e tipo 4, como mostrado no Código 4.10.

```

1 (... )
2 counterions 10 mode SAW charge 1.0 type 4
3 (... )

```

Código 4.10 - Bloco de *script* em TCL para a inserção de 10 contra-íons dos copolímeros.

Na Figura 4.3 apresentamos o resultado da inserção dos 2 copolímeros e seus contra-íons.

#### 4.2.4 Inserindo Sal

Nosso sistema pode conter sal, do tipo monovalente. A definição das variáveis associadas a este sal segue a metodologia usada no caso dos surfactantes, ou seja, fixamos a concentração de sal pretendida,  $C_{\text{sal}}$ , e usamos o tamanho da caixa de simulação,  $L$ , para encontrar o número de pares de íons de sal,  $N_{\text{sal}}$ , usando a expressão

$$N_{\text{sal}} = L^3 C_{\text{sal}} 6.022 \times 10^{-4}, \quad (4.3)$$

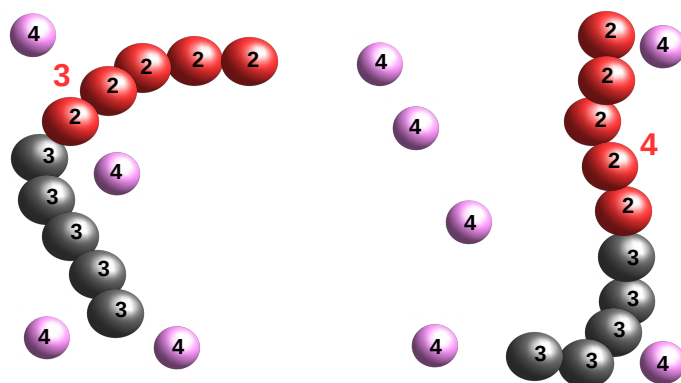


Figura 4.3 - Representação das 2 moléculas de copolímeros e seus contra-íons.

onde  $C_{\text{sal}}$  é dada em moles/litro. No ESPResSo estas quantidades são fixadas como mostrado no Código 4.11.

```

1 (...)
2 set C_sal 0.01      ;# concentração de sal (moles/litro)
3 set N_sal [expr int($C_sal*$L*$L*$L*6.022e-4)]
4 (...)

```

Código 4.11 - Bloco de *script* em TCL para a definição das quantidades associadas com o sal.

Para a inserção dos íons de sal o pacote ESPResSo possui a biblioteca *salt*, como mostrado no Código 4.12. Os íons positivos do sal são identificados pelo tipo 5, enquanto os íons negativos recebem o tipo 6. O modo de inserção é parecido com os contra-íons, ou seja, do tipo caminhante aleatório, como mostrado na linha 2

```

1 (...)
2 salt $N_sal $N_sal mode SAW charges 1.0 -1.0 types 5 6
3 (...)

```

Código 4.12 - Bloco de *script* em TCL para a inserção dos íons de sal.

Na Figura 4.4 representamos de forma esquemática o resultado da inserção aleatória de 3 moléculas de surfactantes e 2 moléculas de copolímeros, juntamente com seus contra-íons, dentro da nossa região de simulação. As identificações por tipo de monômero e número de molécula (para os casos das estruturas poliméricas) estão indicadas, como definidas pelo pacote ESPResSo.

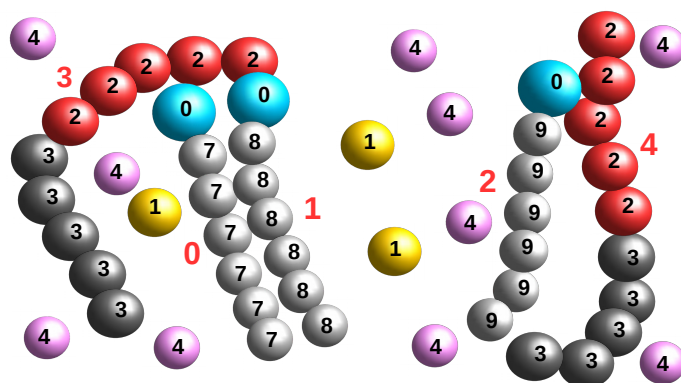


Figura 4.4 - Representação da configuração inicial do nosso sistema, composto de 3 moléculas de surfactantes e 2 moléculas de copolímeros, juntamente com seus contra-íons. Os íons de sal foram omitidos por simplicidade.

#### 4.2.5 Definindo as Interações entre os Constituintes

Uma vez criada a configuração inicial, precisamos definir as interações entre os constituintes do sistema. As interações do tipo FENE já foram definidas, como visto nos Códigos 4.4, 4.5 e 4.8 de inserção das moléculas de surfactantes e copolímeros. Precisamos agora definir as interações intermoleculares, do tipo WCA, eletrostáticas e responsáveis pelo efeito hidrofóbico, como descritas na Seção 3.3.2, dentro da filosofia do pacote ESPResSo.

Para definir interações dentro do ESPResSo, devemos usar o comando *inter*. Isto é feito usando os números usados na definição do tipo (a partir do comando *type*) de partículas presentes no sistema. Por exemplo, para as interações de volume excluído entre as cabeças dos surfactantes (tipo 0) descritas pelo potencial WCA, isto é feito como mostrado na linha 4 do Código 4.13.

```

1 (...)
2 set sig [expr 6.0/$sigma] ;# diâmetro da cabeça polar
3 set rcut [expr 1.12246*$sig]
4 inter 0 0 lennard-jones $eps $sig $rcut 0.25
5 (...)

```

Código 4.13 - Bloco de *script* em TCL da interação do tipo WCA entre as cabeças polares das moléculas de surfactantes.

A variável *rcut*, definida na linha 3 do Código 4.13, corresponde ao valor  $2^{1/6}\sigma$ , onde o potencial WCA da equação (3.2) é tomado como nulo. O valor 0.25 usado na linha 4 corresponde ao fator de 1/4 que deve ser somado ao potencial LJ para a obtenção do potencial WCA da equação (3.2). Assim, se este valor for tomado como nulo, o potencial

passa a ser o LJ 12-6 convencional.

Construções similares ao Código 4.13 devem ser utilizadas para a definição das interações do tipo WCA entre os outros constituintes do sistema, observando os valores da variável *sig* definida na linha 2, associada com a escala de comprimento LJ usada. Por exemplo, se a interação é entre uma cabeça polar e um monômero na cauda do surfactante, o valor de *sig* deve ser igual a soma dos raios destas partículas, como mostrado na linha 2 do Código 4.14. Este processo é repetido até que todas as partículas tenham suas interações definidas.

```
1 (...)  
2 set sig [expr (6.0 + 4.0)/2] ;# distância centro-centro  
3 set rcut [expr 1.12246*$sig]  
4 inter 0 7 lennard-jones $eps $sig $rcut 0.25  
5 (...)
```

Código 4.14 - Bloco de *script* em TCL da interação do tipo WCA entre as cabeças polares e os monômeros na cauda de uma das moléculas de surfactantes.

Para o cálculo da interação coulombiana, o pacote ESPResSo oferece bibliotecas de cálculo bem otimizadas. Em nossas simulações utilizamos o método PPPM ou P<sup>3</sup>M (do inglês *Particle-Particle/Particle-Mesh* ou *Particle-Mesh Ewald*), baseado nas técnicas de somas de Ewald para o cálculo de interações de longo alcance [63, 64, 70, 71]. Numa simulação convencional teríamos que escrever uma rotina de cálculo destas interações. No ESPResSo isto é feito de forma bem simplificada, através do comando *inter coulomb*, como mostrado no Código 4.15.

```
1 (...)  
2 inter coulomb 1.785 p3m tunev2 accuracy 1e-4 mesh 32  
3 (...)
```

Código 4.15 - Bloco de *script* em TCL para a definição do cálculo da interação coulombiana, através do método P<sup>3</sup>M.

O valor 1.785 corresponde ao comprimento de Bjerrum,  $l_B = 7.14 \text{ \AA}$ , nas unidades reduzidas de LJ que estamos usando. As opções *tunev2*, *accuracy* e *mesh* são os parâmetros que devemos fornecer às bibliotecas de otimização do ESPResSo para o uso do método P<sup>3</sup>M. No Código 4.16 apresentamos o resultado dessa otimização, com a obtenção dos parâmetros de P<sup>3</sup>M ideais para uma realização típica das nossas simulações.

```

1 (...)
2 P3M tune parameters: Accuracy goal = 1.00000e-04
3 System: box_l = 5.62639e+01 # charged part = 338 Sum[q_i^2] = 3.38000e+02
4 mesh cao r_cut_iL alpha_L err rs_err ks_err time [ms]
5 2 3 cao too large for this mesh
6 6 3 4.92891e-01 4.98396e+00 1.81897e-03 7.071e-05 1.818e-03 accuracy not achieved
7 6 4 4.92891e-01 4.98396e+00 9.86459e-04 7.071e-05 9.839e-04 accuracy not achieved
8 6 5 4.92891e-01 4.98396e+00 6.82526e-04 7.071e-05 6.789e-04 accuracy not achieved
9 6 6 cao too large for this mesh
10 12 3 4.92891e-01 4.98396e+00 1.54267e-04 7.071e-05 1.371e-04 accuracy not achieved
11 12 4 4.18765e-01 5.90566e+00 9.96848e-05 7.071e-05 7.026e-05 16
12 12 5 3.64855e-01 6.81634e+00 9.94323e-05 7.071e-05 6.991e-05 9
13 12 6 3.40788e-01 7.31782e+00 9.99020e-05 7.071e-05 7.057e-05 9
14 12 7 3.28273e-01 7.60821e+00 9.90231e-05 7.071e-05 6.932e-05 9
15 18 5 2.53688e-01 9.94622e+00 9.89979e-05 7.071e-05 6.929e-05 6
16 18 4 2.93594e-01 8.54486e+00 9.95813e-05 7.071e-05 7.012e-05 5
17 18 6 2.36585e-01 1.06944e+01 9.88650e-05 7.071e-05 6.910e-05 4
18 (...)
19 resulting parameters:
20 18 6 2.36585e-01 1.06944e+01 9.88650e-05 4

```

Código 4.16 - Resultado da otimização realizada pelo ESPResSO para o uso do método P<sup>3</sup>M.

Para a definição do potencial que descreve o efeito hidrofóbico usamos o potencial LJ 12-6, como discutido na Seção 3.3.2.3, através do parâmetro ajustável  $\varepsilon_H$ . Como cada cauda das moléculas dos surfactantes tem um número distinto para a identificação do tipo dos seus monômeros, podemos usar novamente o comando *inter* para definir esta interação. Por exemplo, na configuração com as 3 moléculas de surfactantes mostrada na Figura 4.2, a definição da interação hidrofóbica seria feita como mostrado no Código 4.17.

```

1 (...)
2 set sig [expr 4.0/$sigma] ;# diâmetro dos monômeros
3 set rcut [expr 2.5*$sig] ;# raio de corte do potencial LJ
4 set eps_H 1.14 ;# parâmetro hidrofóbico
5 inter 7 8 lennard-jones $eps_H $sig $rcut 0
6 inter 7 9 lennard-jones $eps_H $sig $rcut 0
7 inter 8 9 lennard-jones $eps_H $sig $rcut 0
8 (...)

```

Código 4.17 - Bloco de *script* em TCL da definição do potencial hidrofóbico, para a configuração apresentada na Figura 4.2.

A variável *eps\_H* na linha 4 corresponde ao valor da intensidade da interação hidrofóbica,  $\varepsilon_H$ , usada como parâmetro de ajuste dentro das nossas simulações, e será discutida no próximo Capítulo.

### 4.3 O Método de Simulação Utilizado: Dinâmica de Langevin

Nesta Seção apresentamos a metodologia de simulação utilizada, baseada no uso da técnica de Dinâmica Molecular (MD). Mais uma vez, nossa intenção é mostrar como o pacote ESPResSo integra as equações de movimento de cada constituinte do sistema, apresentando as características básicas do termostato de Langevin, método de integração usado neste trabalho, bem como as etapas básicas de um algoritmo típico de simulação em MD.

Nosso sistema é composto por moléculas de copolímeros, surfactantes, seus contra-íons e íons de sal, dissolvidos em um solvente, em geral água, à temperatura ambiente. Como nossa abordagem CG não contém as moléculas de água, não podemos usar uma abordagem de MD típica, como por exemplo no *ensemble* microcanônico, onde as equações de movimento das partículas são integradas dentro de um laço temporal [69, 72].

Uma alternativa é o uso da chamada Dinâmica de Langevin [69, 72–74], onde a equação de movimento para uma partícula  $i$  qualquer do sistema se escreve como

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\nabla U_i - m_i \gamma \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} + \mathbf{W}_i(t) . \quad (4.4)$$

Nesta equação, o primeiro termo do lado direito da igualdade representa a força sobre a partícula  $i$ , obtida a partir do potencial efetivo resultante da interação com os demais constituintes do sistema, como descrito na Seção 3.3. O segundo termo corresponde ao termo viscoso oferecido pelo solvente, que é proporcional ao vetor velocidade da partícula, através do fator de dissipação  $\gamma$  (em unidades de inverso do tempo). Já o terceiro termo representa uma força aleatória (do tipo ruído branco),  $\mathbf{W}_i(t)$ , produzida pela colisão da partícula  $i$  com as moléculas do solvente, obtida a partir do teorema da flutuação-dissipação,

$$\langle \mathbf{W}_i(t) \cdot \mathbf{W}_j(t') \rangle = 6k_B T m \gamma \delta_{ij} \delta(t - t') , \quad (4.5)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura do sistema. O termo  $\delta(t - t')$  garante que as forças aleatórias não sejam relacionadas em tempos distintos.

Numa simulação típica que envolva o uso da Dinâmica de Langevin precisaríamos escrever uma rotina de cálculo de cada um dos termos da equação (4.4). No ESPResSo isto é feito de forma bastante simples, como na linha 4 do Código 4.18, através do comando pré-compilado *thermostat langevin*. É importante ressaltar que o uso da Dinâmica de Langevin não implica na definição da temperatura do sistema. De fato, a variável *temp* na linha 2 do Código 4.18 fixa apenas o uso da temperatura em unidades reduzidas, uma vez que é o valor do comprimento de Bjerrum  $l_B$  usado que determina a temperatura do sistema. Assim, usando  $l_B = 7.14 \text{ \AA}$  (ou 1.785 nas unidades re-

duzidas que estamos usando) fixamos o solvente como água a temperatura ambiente.

```
1 (...)  
2 set temp 1.0  
3 set gamma 1.0  
4 thermostat langevin $temp $gamma  
5 (...)
```

Código 4.18 - Bloco de *script* em TCL para a definição do uso do termostato de Langevin.

## 4.4 O Algoritmo Básico de Simulação

Nesta Seção daremos uma ideia do algoritmo que usamos no ESPResSo para a realização das nossas simulações. Este algoritmo foi escrito em linguagem TCL, usando os comandos básicos do pacote.

### 4.4.1 Método de Integração

Uma vez definido o termostato (ou o *ensemble*) que será usado nas nossas simulações, podemos iniciar a dinâmica propriamente dita. Isto é feito integrando as equações de movimento para cada partícula, equação (4.4), dentro de um laço (ou *loop*) temporal, iniciado após a inserção aleatória dos constituintes do sistema, como descrito na Seção 4.2. No ESPResSo isto é feito a partir do uso do algoritmo de *velocity-Verlet* [69, 72, 75], com a atualização das posições das partículas dada por

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t) \delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}(t) \delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^3) , \quad (4.6)$$

enquanto para as velocidades usamos

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} (\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \delta t)) \delta t + \mathcal{O}(\delta t^4) . \quad (4.7)$$

Este integrador é padrão no pacote, não precisando ser selecionado dentro *script* produzido.

### 4.4.2 Termalizando o Sistema

Como os constituintes do sistema foram distribuídos de forma aleatória dentro da região de simulação, a etapa de termalização é iniciada com um ciclo de integração, onde as interações eletrostáticas não estão presentes. Isto é feito para evitar possíveis instabilidades numéricas, geradas pela presença de cargas muito próximas, o que é possível na forma como inserimos os surfactantes, copolímeros, contra-íons e íons do sal. Esta etapa é chamada de *warm up*, como definida no Código 4.19.



```

1 (... )
2 setmd time_step 0.01
3 for { set cap 20 } { $cap < 200 } { incr 20 } {
4     inter forcecap $cap
5     integrate 1000
6 }
7 inter forcecap 0
8 (... )

```

Código 4.19 - Bloco de *script* em TCL da etapa de *warm up*.

Durante o *warm up* as forças entre as partículas são limitadas a um valor máximo, através da modificação das forças de LJ, no nosso caso WCA e efeito hidrofóbico, de tal forma que abaixo de uma certa distância estas forças sejam constantes. No Código 4.19 este limite começa com o valor 20 (definido através do comando *inter forcecap*, linha 4) e termina com o valor 200. Para cada valor as equações de movimento, equação (4.4), são integradas 1000 vezes (linha 5), para um passo de simulação  $\delta t = 0.01$  (linha 2), em unidades de LJ reduzidas. Este processo de redução das forças é terminado na linha 7.

Eliminadas possíveis superposições durante o *warm up*, podemos proceder com a etapa de termalização propriamente dita. Nesta etapa, queremos “perder” qualquer memória da configuração inicial, uma vez que, em geral, esta não tem qualquer ligação com a configuração de equilíbrio do sistema. Isto é feito de forma bastante simples, como mostrado no Código 4.20, onde as equações de movimento (4.4) são integradas 5000 vezes.

```

1 (... )
2 integrate 5000
3 (... )

```

Código 4.20 - Bloco de *script* em TCL da etapa de termalização.

#### 4.4.3 A Produção dos Observáveis de Interesse

Uma vez termalizada a configuração inicial, podemos, em princípio, calcular os observáveis de interesse. Entretanto, como é usual em muitas abordagens de simulação, escolhemos definir uma nova etapa, chamada de produção. Nesta etapa as equações de movimento são integradas durante um dado número de passos, em geral grande. Além disso, a etapa é dividida em um certo número de intervalos, separados por um número razoável de passos. A cada intervalo calculamos as propriedades de interesse, produzindo o que denominamos de amostras. O que se espera com este procedimento é que ao final da etapa de produção tenhamos um certo número de amostras, cada uma delas com as propriedades

de interesse calculadas. Podemos, com isto, calcular valores médios e desvios entre estas amostras, o que nos permite ter uma ideia da evolução das propriedades de equilíbrio após a termalização do sistema.

Nas nossas simulações usamos 10 amostras para o cálculo das propriedades. No Código 4.21 apresentamos a estrutura básica da etapa de produção.

```
1 (...)  
2 for { set i 1 } { $i <= 200 } { incr i } {  
3     integrate 10000  
4     if { [expr ($i-20) % 20] == 0 }  
5         analyze energy  
6         analyze aggregation 2.0 0 [expr $N_surf + $N_cop -1]  
7     }  
8 }  
9 (...)
```

Código 4.21 - Bloco de *script* em TCL para a etapa de produção.

No Código 4.21 o número total de passos na etapa de produção é de 2000000, sendo que cada uma das 10 amostras produzidas está separada por 200000 passos. Na linha 5 calculamos as energias da configuração para a amostra, através do comando *analyze energy*, uma das bibliotecas pré-compiladas do ESPResSo para a análise dos resultados. Por exemplo, se queremos a energia potencial total e a energia cinética total da configuração, a linha 5 deve ser substituída pela estrutura mostrada no Código 4.22.

```
1 (...)  
2 set energy [analyze energy]  
3 set U_potencial [lindex [lindex $energy 0] 1]  
4 set U_cinetica [lindex [lindex $energy 1] 1]  
5 (...)
```

Código 4.22 - Bloco de *script* em TCL para o cálculo das energias da configuração.

A linha 6 do Código 4.21, por sua vez, permite a obtenção dos agregados formados na configuração, propriedade que discutiremos na próxima Seção.

## 4.5 Análise dos Agregados

Nesta Seção analisamos as configurações de equilíbrio das nossas simulações, após a etapa de produção, a fim de localizar a formação de possíveis agregados (ou complexos) no sistema. Experimentalmente, nosso sistema forma dois tipos de agregados: um constituído exclusivamente por moléculas de surfactantes, conhecido como micela, e outro formado

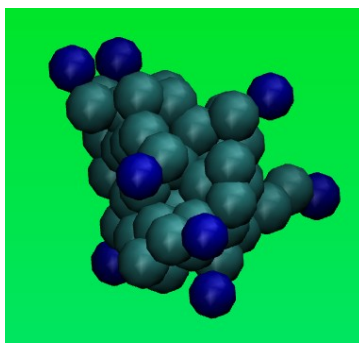


Figura 4.5 - Agregado micelar formado exclusivamente por moléculas de surfactantes.

por moléculas de copolímeros e surfactantes. Vejamos como foi feita a análise do primeiro caso.

No primeiro tipo de agregado, surfactantes reúnem-se numa estrutura conhecida como micela, formada exclusivamente por moléculas de surfactantes. Esta formação é dominada pelo efeito hidrofóbico e acontece a partir de certa concentração de surfactante, conhecida como concentração micelar crítica (CMC). Na Figura 4.5 temos um exemplo típico de micela formada nas nossas simulações. Esta micela tem uma conformação aproximadamente esférica, com os monômeros das caudas hidrofóbicas situadas no interior da esfera e as cabeças polares carregadas distribuídas na superfície. O tipo de informação que estamos interessados neste caso é a contagem do número de moléculas de surfactantes que fazem parte deste agregado. O problema neste caso é como definir se duas moléculas fazem parte ou não de um agregado.

Uma possibilidade é usar um critério de distância para a definição destes agregados. No ESPResSo isto pode ser feito pelo comando *aggregation*, como apresentado no Código 4.23.

```
1 (...)
2 analyze aggregation 2.0 0 [expr $N_surf - 1]
3 (...)
```

Código 4.23 - Bloco de *script* em TCL para a análise das micelas formadas.

Basicamente, o comando utiliza a identificação dos monômeros (comando *type*) e das moléculas (comando *mol*), das quais os monômeros fazem parte, como discutido anteriormente, para encontrar dois ou mais monômeros em moléculas de surfactantes distintas que estão a uma certa distância, tomada como a distância de agregação. No Código 4.23 esta distância é definida como  $2\sigma$ . Assim, se dois monômeros em moléculas

de surfactantes distintas estão a uma distância menor ou igual a  $2\sigma$ , consideramos que estas duas moléculas pertencem a um mesmo agregado.

No Código 4.24 apresentamos um resultado típico produzido pelo comando *aggregation*, quando analisamos a configuração que contém a micela mostrada na Figura 4.5.

```

1 MAX 8 MIN 1 AVG 1.388889 STD 1.242260 AGG_NUM 72 AGGREGATES
2 { 0 } { 1 } { 3 } { 5 } { 8 } { 9 } { 11 } { 12 } { 13 } { 14 } { 38 18 }
3 { 19 } { 21 } { 22 } { 24 } { 25 } { 26 } { 28 } { 10 31 7 32 29 } { 30 }
4 { 33 } { 34 } { 35 } { 36 } { 57 37 85 98 17 39 } { 40 } { 42 } { 43 } { 44 }
5 { 45 } { 46 } { 47 } { 48 } { 49 } { 50 } { 51 } { 52 } { 53 } { 54 } { 56 }
6 { 58 } { 75 83 41 90 96 16 2 59 } { 60 } { 61 } { 62 } { 63 } { 64 } { 65 }
7 { 67 } { 68 } { 4 69 } { 70 } { 72 } { 74 } { 76 } { 77 } { 71 20 80 15 78 }
8 { 79 } { 81 } { 82 } { 84 } { 86 } { 87 } { 88 } { 89 } { 91 } { 92 } { 93 }
9 { 27 23 55 94 } { 95 } { 66 73 97 } { 99 }

```

Código 4.24 - Análise da configuração que contém a micela apresentada na Figura 4.5, a partir do comando *aggregation*.

Os números apresentados identificam as moléculas que fazem parte do agregado formado, sendo agrupados numa estrutura do tipo { molécula  $i$  molécula  $j$  ... }. As moléculas que não possuem nenhum outro monômero de molécula distinta dentro da distância de agregação são consideradas livres, sendo apresentadas isoladas numa estrutura do tipo { molécula  $i$  }. Por exemplo, a micela da Figura 4.5 é identificada pela sequência { 75 83 41 90 96 16 2 59 }, mostrada na linha 6 do Código 4.24, uma vez que é formada por 8 moléculas de surfactantes. O comando ainda oferece informações como o número de moléculas no maior e menor (com apenas uma molécula de surfactante) agregado, valor médio de moléculas por agregado, e desvio padrão, e o número de agregados formados, como pode ser visto na linha 1 do Código 4.24.

Estas informações são usadas nas nossas simulações para determinar o valor de CMC para o surfactante estudado. Por exemplo, a partir dos resultados apresentados no Código 4.24 podemos obter o número total de moléculas de surfactante que estão livres, ou seja, que não contém nenhuma outra molécula de surfactante dentro da distância tomada como de agregação. Com este número, e de posse do número total de moléculas de surfactantes usadas na simulação e tamanho da região de simulação, podemos calcular a concentração (em moles/litro) de moléculas de surfactantes livres. Este procedimento será discutido no próximo Capítulo, quando discutimos a definição do parâmetro  $\varepsilon_H$  que descreve o efeito hidrofóbico dentro do nosso modelo CG.

Podemos obter outras informações com este procedimento, como a carga dos agregados formados. Isto é feito a partir da contagem do número de moléculas de surfactantes em cada agregado, uma vez que cada molécula tem carga elétrica 1.0. Convém ressaltar que este valor não seria exatamente correto, uma vez que o comando *aggregation* é aplicado

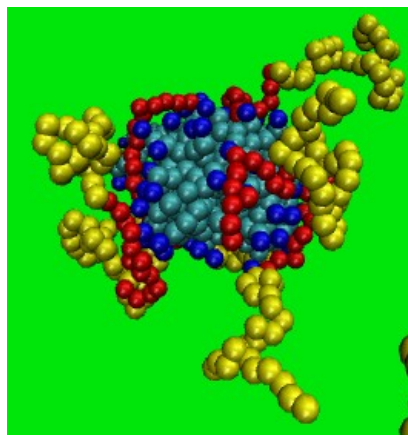


Figura 4.6 - Complexo copolímero/surfactante típico. Os contra-íons e íons de sal foram omitidos da configuração.

apenas aos monômeros pertencentes às moléculas de surfactantes, não sendo aplicável aos íons livres na solução (contra-íons e íons de sal). Assim, a carga elétrica do agregado não contempla a adsorção que se espera no caso de agregados (ou micelas) fortemente carregadas.

O outro tipo de agregado formado em nossas simulações é constituído por moléculas de copolímeros e surfactantes, como mostrado na Figura 4.6. Como discutido no Capítulo 2, a presença dos copolímeros na solução facilita a formação de agregados micelares. Chamamos este agregado de complexo copolímero/surfactante. Este complexo é produzido pela atração eletrostática existente entre as cabeças dos surfactantes e os monômeros dos blocos carregados dos copolímeros, que têm cargas elétricas opostas às das cabeças dos surfactantes. Estes complexos são analisados durante as nossas simulações, a fim de extrair informações como número e tipo de moléculas envolvidas no complexo, carga líquida dos complexos, etc.

Com o uso bibliotecas do ESPResSo podemos obter parte destas informações, usando novamente o comando *analyze aggregation*, como mostrado no Código 4.25, agora levando em conta a presença de moléculas de surfactantes e copolímeros.

```

1 (...)
2 analyze aggregation 2.0 0 [expr $N_surf + $N_cop - 1]
3 (...)

```

Código 4.25 - Bloco de *script* em TCL para a análise dos complexos copolímero/surfactante formados.

Neste caso, usamos o mesmo critério de agregação usado no caso anterior, ou seja,  $2\sigma$ . A variedade de agregados formados agora é maior, pois podemos obter micelas, com-

plexos copolímero/surfactante, copolímeros E surfactantes livres, íons livres, dependendo das condições da simulação, especialmente a razão de carga entre os surfactantes e copolímeros, como veremos no próximo Capítulo. O resultado para a configuração que contém o complexo copolímero/surfactante da Figura 4.6 é mostrado no Código 4.26.

```

1 MAX 82 MIN 1 AVG 11.619047 STD 24.419891 AGG_NUM 21 AGGREGATES
2 { 24 } { 228 188 17 75 10 109 140 78 147 187 53 210 128 139 107 32 } { 36 } { 70 }
3 { 74 } { 90 } { 103 } { 68 37 100 113 157 222 47 185 105 52 155 46 12 60 129 180
   233 66 84 181 118 13 7 58 159 143 215 76 168 101 177 9 59 11 201 4 64 182 98 114
   131 164 209 50 225 108 69 137 200 223 35 184 38 191 94 232 83 161 206 154 34 110
   146 28 77 174 21 135 229 89 169 115 33 62 152 112 133 198 227 57 45 106 }
4 { 136 } { 151 } { 153 } { 167 } { 170 } { 190 } { 199 } { 204 } { 217 } { 226 }
5 { 87 124 193 123 189 236 166 194 197 205 127 172 18 25 80 63 65 160 1 224 85 117 54
   144 165 219 116 0 5 16 158 8 202 208 91 196 150 126 173 175 30 22 6 31 14 99 122
   44 82 149 72 234 88 207 213 43 162 67 218 42 92 81 96 56 212 241 104 240 237 }
6 { 186 203 195 2 163 20 132 183 23 211 86 176 15 61 111 102 138 130 230 120 220 192 97
   178 119 41 145 125 29 55 134 121 40 48 142 171 26 95 27 19 243 216 73 3 79 49 235
   141 179 51 221 214 156 71 238 148 39 93 231 239 } { 242 }

```

Código 4.26 - Análise da configuração que contém o complexo apresentado na Figura 4.6, a partir do comando *aggregation*.

Se no caso anterior o problema com o comando *aggregation* era na contagem da contribuição dos íons livres na avaliação da carga elétrica dos agregados, no caso dos complexos copolímero/surfactante a presença dos blocos neutros dos copolímeros na avaliação da agregação pode introduzir erros na avaliação no número, tamanho e carga dos complexos. Como o critério de associação (ou agregação) entre dois monômeros é baseado na distância entre eles, a inclusão dos monômeros dos blocos neutros na pesquisa por monômeros agregados, como definida no Código 4.25, não é exatamente precisa. Podemos ter situações em que dois complexos se aproximam durante a dinâmica do sistema, tal que monômeros nos blocos neutros de dois (ou mais) copolímeros ficam a distâncias menores do que o critério de agregação usado no Código 4.25, ou mesmo estes monômeros se aproximam de moléculas de surfactantes, sem necessariamente configurarem uma agregação efetiva. Na Figura 4.7 apresentamos uma configuração típica das nossas simulações onde este efeito pode ser percebido. De fato, este efeito foi observado por diferentes autores, quando analisaram a estrutura de complexos formados por copolímeros, tanto que diferentes critérios de agregação têm sido propostos [76, 77]

Neste trabalho adotamos uma forma alternativa de obtenção dos complexos copolímero/surfactante, a fim de evitar os erros apontados acima, levando em conta apenas os monômeros carregados dos copolímeros na busca por monômeros que satisfaçam o critério de distância de agregação. A ideia é bastante simples, como pode ser visto na Figura 4.6. Enquanto os blocos neutros dos copolímeros que fazem parte do complexo distribuem-se em torno do núcleo, formado exclusivamente por moléculas de surfactantes, de forma mais ou menos uniforme e sem ligação com o núcleo, os blocos carregados

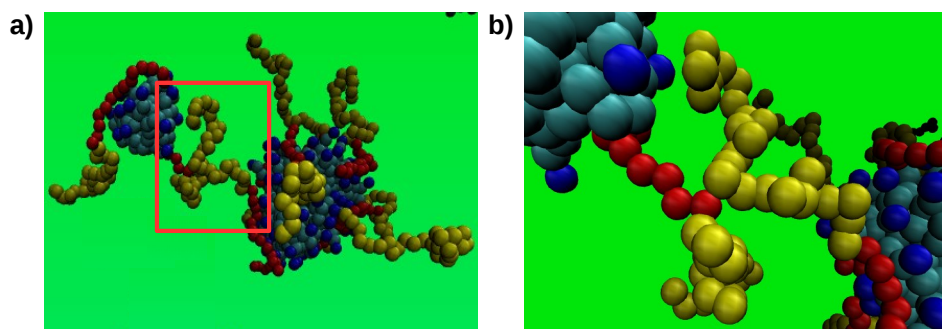


Figura 4.7 - a) Configuração típica, onde dois agregados possuem contato nos blocos neutros dos copolímeros. Na figura b) apresentamos uma ampliação da região indicada em a). Esta configuração não pode considerar os dois agregados como formando apenas um único complexo.

são fortemente adsorvidos à superfície carregada deste. Assim, se levarmos em conta apenas os monômeros carregados dos copolímeros na busca por agregados, não teremos a contribuição dos blocos neutros, como no caso do comando *aggregation* do Código 4.25.

Para a realização do procedimento acima, precisamos conhecer as coordenadas  $(x, y, z)$  de todas as partículas do sistema, bem como as identificações das moléculas (surfactantes e copolímeros) da configuração a ser analisada. No ESPResSo isto pode ser conseguido facilmente através do comando *blockfile* com a opção *write*, como mostrado na linha 3 do Código 4.27.

```

1 (...)
2 set f [open "config.dat" "w"]
3 blockfile $f write particles {id pos charge type mol}
4 (...)

```

Código 4.27 - Bloco de *script* em TCL para a obtenção de uma configuração típica das nossas simulações.

Como resultado, é criado o arquivo de dados *config.dat*, onde são registrados as coordenadas  $(x, y, z)$  (opção *pos*), a carga elétrica (opção *charge*), o tipo de monômero (opção *type*) e o número de identificação da molécula da qual o monômero faz parte (opção *mol*). No Código 4.28 apresentamos uma saída típica para o arquivo *config.dat*, aberto na linha 2 do Código 4.27, para um sistema contendo 224 moléculas de surfactantes e 20 moléculas de copolímeros. No Código são apresentadas apenas as informações de uma molécula de surfactante (molécula 0, com monômeros neutros da cauda identificados como tipo 7) e uma molécula de copolímero (molécula 224). Como este copolímero contém 42 monômeros, sendo 14 carregados com carga -1.0 (tipo 2) e 28 sem carga elétrica (tipo 3), apresentamos apenas os 5 primeiros monômeros

carregados e os 5 primeiros monômeros neutros do copolímero, por simplicidade.

```

1 {particles {id pos charge type mol}
2   {0 104.58372613453456 11.83155554800206 56.27366812071175 1.0 0 0}
3   {1 103.94337224546584 11.490910690642927 55.369534211550544 0.0 7 0}
4   {2 103.68348997544445 10.807074227784828 54.72741847702709 0.0 7 0}
5   {3 103.40241943190205 9.891913790497174 54.570550942058226 0.0 7 0}
6   {4 103.24404241741543 9.01237688826078 54.317182653547015 0.0 7 0}
7   {5 103.60121663445717 8.285535594633275 53.682040229925484 0.0 7 0}
8   {6 104.06334297312466 8.072006069091831 54.46119018286176 0.0 7 0}
9   (...)
10  {1568 26.12306018170971 46.064634871577965 11.616220599798389 -1.0 2 224}
11  {1569 26.761949907464043 46.75502256969595 11.836321935732062 -1.0 2 224}
12  {1570 27.518028319901802 47.44418633935296 11.827756001717402 -1.0 2 224}
13  {1571 28.193103139265208 47.301850742106915 11.163339137633411 -1.0 2 224}
14  {1572 29.074498352508048 46.853157564941284 11.01147862029865 -1.0 2 224}
15  (...)
16  {1582 34.48791675300548 50.06264029209956 13.398621795046862 0.0 3 224}
17  {1583 35.228395829636 49.63090835218186 13.91010253996814 0.0 3 224}
18  {1584 35.48908561710266 50.54333240537856 14.138279601425506 0.0 3 224}
19  {1585 36.068470909194964 51.08079892320633 14.694450569441315 0.0 3 224}
20  {1586 36.881148707699076 51.00601217182695 15.224717046213637 0.0 3 224}
21  (...)
22 }

```

Código 4.28 - Parte das informações de uma configuração típica do sistema, geradas pelo ESPResSo, relativas a uma molécula de surfactante e de copolímero.

De posse das informações do Código 4.28, podemos analisar a configuração para obter possíveis agregados. Isto foi feito a partir de um programa computacional, escrito em linguagem Fortran 90 especialmente para a realização deste trabalho. O critério de distância  $2\sigma$  foi novamente usado no algoritmo para definir se dois monômeros fazem parte de um mesmo agregado, agora levando em conta todos os monômeros carregados (cabeças polares dos surfactantes, monômeros carregados dos copolímeros, contra-íons e íons de sal) e monômeros neutros nas caudas dos surfactantes. Como agora incluímos os íons carregados livres (contra-íons e íons de sal) na análise da agregação, podemos obter informações como a carga elétrica líquida dos complexos, não fornecida pelo comando *aggregation* do pacote ESPResSo. Neste sentido, nosso procedimento de análise dos resultados de simulação é mais preciso do que aquele fornecido pelo ESPResSo.

O resultado desta pesquisa é apresentado no Código 4.29, num formato similar a uma saída típica do comando *aggregation* do ESPResSo, como aquela do Código 4.26. As informações relativas aos contra-íons e íons de sal não estão presentes na saída apresentada no Código 4.29, para que a comparação com a saída do Código 4.26 seja possível. Observe que no Código 4.29 mesmo surfactantes livres, identificados pelo número da molécula (linhas 10 a 26 do Código), são listados como *cluster*.



```

1 # box length = 78.8677
2 # number of SURFACTANTS = 224 length = 7 (one is the head)
3 # number of COPOLYMERS = 20 length = 42 (charged = 14 neutral = 28)
4 # number of cations from salt = 946 number of anions from salt = 946
5 # total number of aggregates = 21
6 cluster 1 -- 69 molecules --> 0 1 5 6 8 14 16 18 22 25 30 31 42
   43 44 54 56 63 65 67 72 80 81 82 85 87 88 91 92 96 99 104 116
   117 122 123 124 126 127 144 149 150 158 160 162 165 166 172 173 175 189 193 194
   196 197 202 205 207 208 212 213 218 219 224 234 236 237 240 241
7 cluster 2 -- 60 molecules --> 2 3 15 19 20 23 26 27 29 39 40 41 48
   49 51 55 61 71 73 79 86 93 95 97 102 111 119 120 121 125 130 132 134
   138 141 142 145 148 156 163 171 176 178 179 183 186 192 195 203 211 214 216 220
   221 230 231 235 238 239 243
8 cluster 3 -- 82 molecules --> 4 7 9 11 12 13 21 28 33 34 35 37 38
   45 46 47 50 52 57 58 59 60 62 64 66 68 69 76 77 83 84 89 94
   98 100 101 105 106 108 110 112 113 114 115 118 129 131 133 135 137 143 146 152 154
   155 157 159 161 164 168 169 174 177 180 181 182 184 185 191 198 200 201 206 209
   215 222 223 225 227 229 232 233
9 cluster 4 -- 16 molecules --> 10 17 32 53 75 78 107 109 128 139 140 147 187
   188 210 228
10 cluster 5 -- 1 molecules --> 24
11 cluster 6 -- 1 molecules --> 36
12 cluster 7 -- 1 molecules --> 70
13 cluster 8 -- 1 molecules --> 74
14 cluster 9 -- 1 molecules --> 90
15 cluster 10 -- 1 molecules --> 103
16 cluster 11 -- 1 molecules --> 136
17 cluster 12 -- 1 molecules --> 151
18 cluster 13 -- 1 molecules --> 153
19 cluster 14 -- 1 molecules --> 167
20 cluster 15 -- 1 molecules --> 170
21 cluster 16 -- 1 molecules --> 190
22 cluster 17 -- 1 molecules --> 199
23 cluster 18 -- 1 molecules --> 204
24 cluster 19 -- 1 molecules --> 217
25 cluster 20 -- 1 molecules --> 226
26 cluster 21 -- 1 molecules --> 242

```

Código 4.29 - Análise da configuração que contém o complexo apresentado na Figura 4.6, obtido com o uso do programa em Fortran 90 desenvolvido para este trabalho.

No Código 4.30 apresentamos todas as informações obtidas com nosso programa, compiladas a partir das informações listadas nos Códigos 4.28 e 4.29, e dos resultados relativos aos contra-íons e íons de sal monovalente, cuja concentração neste caso é de 50 mM (946 cátions e 946 ânions). Por exemplo, a configuração analisada contém 4 agregados copolímero/surfactante, com pelo menos uma molécula de copolímero. O maior agregado contém 82 moléculas, sendo 77 de surfactantes e 5 copolímeros, além de 5 microíons adsorvidos. Nosso programa em Fortran 90 não diferencia contra-íons de íons de sal. Assim, a carga efetiva para esse maior agregado é positiva, como pode ser visto na última coluna do Código 4.30, em função do excesso de moléculas de surfactantes no agregado.

```

1 # box length = 78.8677
2 # number of SURFACTANTS = 224 length = 7 (one is the head)
3 # number of COPOLYMERS = 20 length = 42 (charged = 14 neutral = 28)
4 # number of cations from salt = 946 number of anions from salt = 946
5 # number of aggregates = 21
6 # smallest = 1 largest = 82
7 # average = 11.619048 +- 25.022942
8 # complex molecules surfactant copolymer microions complex_charge
9 1 69 63 6 22 -9.0
10 2 60 54 6 17 -23.0
11 3 82 77 5 5 4.0
12 4 16 15 1 7 6.0
13 5 1 1 0 1 0.0
14 6 1 1 0 1 0.0
15 7 1 1 0 0 1.0
16 8 1 1 0 0 1.0
17 9 1 1 0 0 1.0
18 10 1 1 0 0 1.0
19 11 1 1 0 0 1.0
20 12 1 1 0 0 1.0
21 13 1 1 0 0 1.0
22 14 1 1 0 0 1.0
23 15 1 1 0 0 1.0
24 16 1 1 0 0 1.0
25 17 1 1 0 0 1.0
26 18 1 1 0 2 -1.0
27 19 1 1 0 0 1.0
28 20 1 0 1 7 -7.0
29 21 1 0 1 6 -8.0

```

Código 4.30 - Saída típica produzida pelo código em Fortran 90 com a análise da configuração.

No próximo Capítulo discutiremos as propriedades da solução contendo copolímeros e surfactantes, na ausência e presença de sal monovalente, com base na metodologia computacional descrita neste Capítulo.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo apresentamos os nossos resultados de simulação para soluções contendo copolímeros e surfactantes, na ausência e presença de sal. Todas as nossas simulações foram realizadas em condições de temperatura ambiente e considerando a água como solvente. Com isto, o comprimento de Bjerrum foi fixado em  $l_B = 7.14 \text{ \AA}$ , ou  $1.785 \sigma$  em unidades reduzidas. Os parâmetros para o potencial FENE da equação (3.1) foram fixados em  $K = 30 \varepsilon/\sigma^2$  e  $\Delta r_{\max} = 1.5 \sigma$ . A Dinâmica de Langevin, governada pela equação (4.4), foi realizada com um coeficiente de fricção  $\gamma = 1s^{-1}$ , o que garante a rápida obtenção da equipartição de energia do sistema.

### 5.1 Determinando a Concentração Micelar Crítica de Surfactante

Antes de começarmos nossa análise da solução contendo copolímeros e surfactantes, precisamos caracterizar o processo de micelização, ou seja, a formação de agregados contendo apenas moléculas de surfactantes. Se no procedimento experimental este fenômeno é observado a partir da mudança no comportamento de diversas propriedades físicas da solução, numa abordagem tipicamente computacional a definição da micelização não é trivial. De fato, diversos autores têm sugerido diferentes formas de caracterizar o processo de micelização, especialmente a forma de obtenção da chamada concentração micelar crítica (CMC) [48, 78–81].

Grande parte destes estudos envolvem a análise da concentração de moléculas de surfactantes livres, ou seja, não associadas com outras moléculas de surfactante, a medida que a concentração total de surfactantes na solução é aumentada. Neste procedimento, uma solução contendo apenas moléculas de surfactante (e seus contra-íons) é considerada, analisando o comportamento da concentração de moléculas livres. Para baixas concentrações se espera que a maior parte das moléculas permaneça livre, ou seja, não associadas com outras moléculas de surfactante. A medida que a concentração na solução é aumentada, se espera o mesmo aumento na concentração livre, até que, para uma certa concentração total de surfactantes, verificamos que a concentração livre para de crescer, atingindo um valor máximo. A partir deste valor a concentração livre decresce com o aumento da concentração total, pois a maior parte das moléculas de surfactante prefere se associar com outras moléculas, formando agregados ou micelas. A concentração de surfactante onde o valor máximo na concentração livre é observado é tomada como sendo o valor do CMC dentro deste procedimento.

Dentro da nossa abordagem CG utilizamos o procedimento de análise da concentração de surfactantes livres para a determinação do valor do CMC. Nesta abordagem, duas

moléculas são consideradas parte do mesmo agregado se pelo menos dois dos seus monômeros, localizados nas caudas hidrofóbicas de moléculas distintas, estiverem a uma dada distância de separação ou de agregação. No nosso estudo esta distância de agregação foi fixada em  $2\sigma$ . As moléculas que não satisfizerem esse critério são consideradas livres. Evidentemente o critério de distância mínima para a agregação não é único, uma vez que diferentes valores têm sido propostos nos últimos anos [79, 80, 82].

O surfactante é modelado como uma molécula linear, formada por uma cabeça polar hidrofílica, de carga elétrica 1.0 e diâmetro  $1.5\sigma$ , que está conectada a uma cauda hidrofóbica neutra, formada por 6 monômeros esféricos de diâmetro  $\sigma$ . A solução é representada por uma coleção de 100 moléculas de surfactantes, inseridas numa região de simulação de volume  $V$ . Este volume é definido a partir do número de moléculas de surfactantes usado e a concentração de surfactante pretendida. Como o sistema é eletricamente neutro, adicionamos igual quantidade de contra-íons (100) de carga elétrica -1.0. Com esta representação, nosso sistema de estudo é equivalente ao DTAB. A interação hidrofóbica é representada no nosso modelo CG pelo parâmetro ajustável  $\varepsilon_H$ , cujo valor será fixado a fim de que o procedimento de análise do máximo da concentração de surfactantes livres produza um valor de CMC próximo ao valor experimental para o DTAB.

A fim de obter as propriedades de interesse, cinco realizações independentes foram utilizadas para atingir a concentração de surfactantes livres. Cada realização independente, para um mesmo conjunto de parâmetros de simulação (tipicamente a concentração total de surfactante), foi inicializada, com as moléculas de surfactantes (e contra-íons) inseridos de forma completamente aleatória, e termalizada durante  $1 \times 10^3$  integrações das equações de movimento para cada partícula no sistema. Após a termalização, um ciclo de produção foi realizado, durante  $1 \times 10^5$  integrações das equações de movimento. Ao final deste ciclo, a configuração espacial do sistema foi usada para análise da formação (ou não) de agregados, usando o procedimento descrito na seção 4.5. Todas as médias apresentadas são calculadas a partir destas cinco realizações independentes.

Este procedimento evidentemente tem um custo computacional, uma vez que todas as nossas simulações foram realizadas nos computadores do grupo Teoria e Simulação em Sistemas Complexos (TSSC) da Universidade Federal de Pelotas (UFPel). O grupo possui um *cluster* de computadores com 44 nodos de processamento (Intel I7) e um servidor (Quad-Core), gerenciado pelo pacote ROCKS. Para dar uma ideia deste custo, na Figura 5.1 apresentamos um gráfico típico produzido para a obtenção do CMC do surfactante usado, na ausência de sal. São apresentadas 7 concentrações de surfactante, com 5 simulações (ou realizações) distintas para cada concentração apresentada. Como cada realização exige aproximadamente 4 horas de processamento, uma única concentração

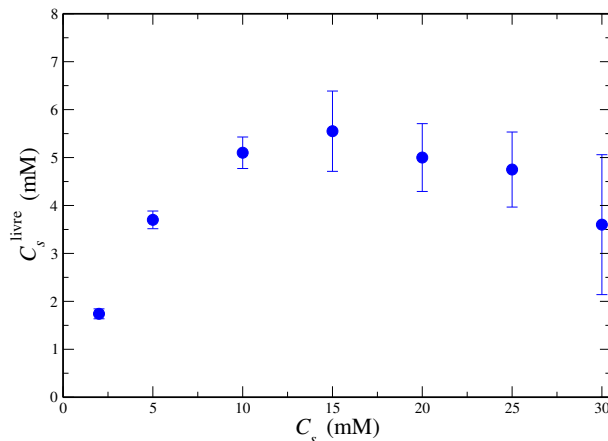


Figura 5.1 - Concentração de surfactantes livres em função da concentração total de surfactantes presente na solução. As barras de erro foram produzidas usando 5 realizações independentes para cada concentração total.

demandaria 20 horas de processamento. Assim, para a produção da Figura 5.1 seriam necessárias 140 horas (ou 5.8 dias) de processamento, caso fosse produzida num computador com um único núcleo de processamento. Com o uso do *cluster* do grupo TSSC reduzimos este tempo para 3.18 horas de simulação, o que é uma vantagem evidente.

Na Figura 5.2 apresentamos o comportamento da concentração de surfactantes livres, à medida que aumentamos a concentração total de surfactantes catiônicos na solução, para diferentes valores do parâmetro ajustável  $\varepsilon_H$ . A ideia é observar o comportamento dos surfactantes livres, para cada valor de  $\varepsilon_H$ , a fim de localizar a posição do CMC. Para baixos valores de  $\varepsilon_H$ , vemos que a concentração de surfactantes livres cresce mais ou menos de forma linear com a concentração total presente na solução. Alguma associação entre os surfactantes é observada, mas não o suficiente para caracterizar uma micela. À medida que aumentamos o valor de  $\varepsilon_H$  esperamos acentuar o efeito hidrofóbico dentro do nosso modelo CG. Como resultado, mais moléculas de surfactantes preferem ficar associadas entre si em agregados, fazendo com que a concentração livre seja reduzida. Na Figura 5.2 isto é percebido pelo surgimento de um máximo para uma dada concentração de surfactante. Na nossa abordagem CG o valor de  $\varepsilon_H$  é escolhido de tal forma que este máximo esteja localizado no valor experimental do CMC para o DTAB, que é aproximadamente 14.9 mM [37–39]. Pelos resultados apresentados na Figura 5.2 vemos que o valor  $\varepsilon_H = 1.14 k_B T$  (2.63 kJ/mol) é o que melhor reproduz o valor experimental. Este, portanto, será o valor utilizado a partir deste ponto em nossas simulações.

Na Figura 5.3 apresentamos o comportamento do número médio de moléculas de surfactantes livres, à medida que aumentamos a concentração total de surfactantes presentes na solução, para  $\varepsilon_H = 1.14 k_B T$ . Para cada concentração total de surfactante simulada estão

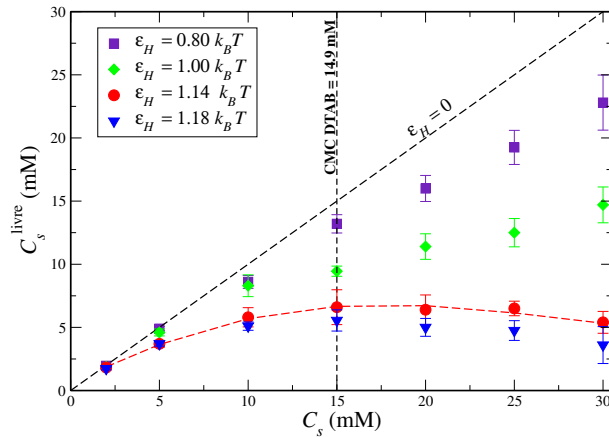


Figura 5.2 - Concentração de surfactantes livres em função da concentração total de surfactantes usada, para diferentes valores do parâmetro hidrofóbico ajustável  $\varepsilon_H$ . O valor experimental do CMC (linha vertical tracejada) foi obtido das referências [37–39].

indicados também o número médio de moléculas de surfactantes envolvidas na formação de agregados. Para baixas concentrações de surfactantes, vemos que a maior parte das moléculas estão livres, uma vez que a única associação observada é entre poucas moléculas de surfactantes (tipicamente, 3 moléculas). À medida que aumentamos a concentração total de surfactante, mais moléculas de surfactantes participam da agregação, como pode ser percebido pelos números indicados na Figura 5.3, chegando a um valor de 8 a 10 moléculas por agregado na região próxima do valor experimental do CMC para o DTAB, 15 mM, [37–39]. A partir destes resultados, nas nossas simulações todo agregado formado exclusivamente por 10 moléculas de surfactantes será chamado de micela.

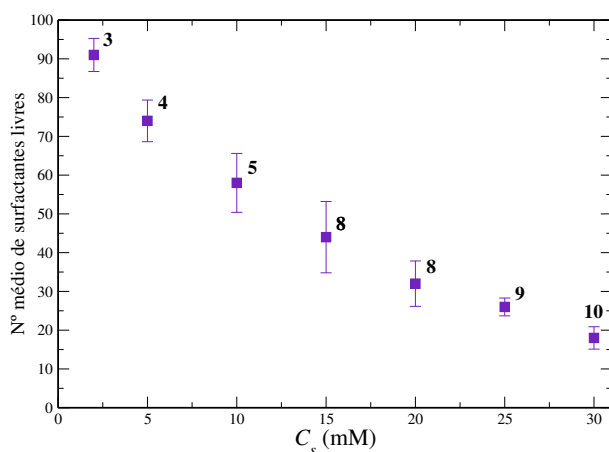


Figura 5.3 - Número médio de surfactantes livres em função da concentração total de surfactantes usada, para  $\varepsilon_H = 1.14 k_B T$ . Os números apresentados para cada concentração total correspondem aos valores médios dos números de moléculas de surfactantes envolvidas na agregação.

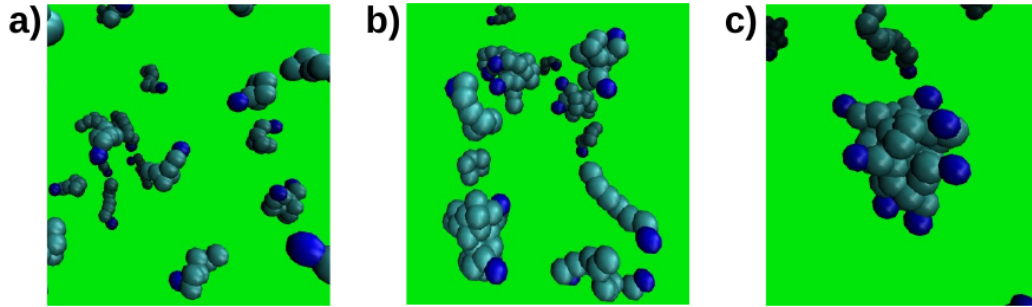


Figura 5.4 - Formação micelar na concentração de 15 mM, para os instantes a) após a termalização (0 ns), b) 7 ns e c) 15 ns.

Na Figura 5.4 apresentamos a evolução temporal das configurações típicas formadas, a partir da etapa da termalização até o final da etapa de produção, quando as micelas são formadas, Figura 5.4 c).

## 5.2 Soluções Contendo Copolímeros e Surfactantes: Caso Sem Sal

Tendo caracterizado o comportamento dos surfactantes, adicionamos moléculas de copolímeros dibloco na solução. Nosso copolímero é constituído por um bloco carregado, formado por  $n_{PE} = 14$  monômeros esféricos de diâmetro  $\sigma$  e carga elétrica  $-1.0$ , e um bloco neutro, formado por 28 monômeros neutros (sem carga elétrica) de diâmetro  $\sigma$ . Como o sistema é eletricamente neutro, adicionamos uma mesma quantidade de contra-íons (carga elétrica  $1.0$ ) na solução. Com estas características, nosso copolímero se aproxima do copolímero aniônico PANa-b-PAM, muito embora este copolímero em geral tenha um bloco neutro muito maior do que o nosso. Por exemplo, para o copolímero PANa(14)-b-PAM(70), que tem peso molecular  $6000.0$  g/mol, o bloco carregado tem 14 monômeros e o bloco neutro tem 70 monômeros, enquanto que para o copolímero PANa(14)-b-PAM(140) o bloco neutro tem duas vezes a quantidade de monômeros do primeiro [17], com o mesmo número de monômeros carregados. Como nossa intenção é analisar a relação entre as partes carregadas dos surfactantes e copolímeros, usamos um número menor de monômeros neutros por conveniência numérica nas simulações.

### 5.2.1 Parâmetros de Controle

Os parâmetros da simulação para esta etapa do estudo foram definidos da seguinte forma. Primeiro, fixamos a concentração total da solução em  $c = 1.0$  wt%, tal que

$$c = c_p + c_s , \quad (5.1)$$

onde  $c_p$  e  $c_s$  definindo as concentrações (em peso molecular) dos copolímeros e surfactantes, respectivamente. Além disto, definimos a razão estequiométrica  $Z$ , calculada entre os grupos carregados das duas espécies químicas envolvidas, como

$$Z = \frac{C_s}{n_{\text{PE}}C_p}, \quad (5.2)$$

onde

$$C_s = \frac{c_s}{0.1M_w^s} \quad (5.3)$$

e

$$C_p = \frac{c_p}{0.1M_w^p} \quad (5.4)$$

são as concentrações, em moles/litro, e  $M_w^s$  e  $M_w^p$  são os pesos moleculares de surfactantes e copolímeros, respectivamente. Assim, substituindo as equações (5.3) e (5.4) na equação (5.2), teremos

$$Z = z_0 \frac{c_s}{c_p}, \quad (5.5)$$

onde

$$z_0 = \frac{M_w^p}{n_{\text{PE}}M_w^s}. \quad (5.6)$$

Nas nossas simulações usamos  $M_w^p = 6000$  g/mol,  $M_w^s = 308.34$  g/mol e  $n_{\text{PE}} = 14$ , tal que  $z_0 \approx 1.5693$ . Com isto, substituindo (5.5) em (5.1), podemos obter as quantidades relativas (em peso molecular) de surfactantes e copolímeros, para uma dada concentração total  $c$  e razão de carga  $Z$ , como

$$c_s = c \frac{Z}{z_0 + Z} \quad (5.7)$$

e

$$c_p = c \frac{z_0}{z_0 + Z}, \quad (5.8)$$

respectivamente.

As simulações foram realizadas fixando  $c$  e  $Z$ , o que produz os valores de  $c_s$  e  $c_p$  usados. Com o valor de  $c_p$  (ou  $C_p$  em moles/litro) e o número de moléculas de copolímeros pretendido, que nas nossas simulações é um dos parâmetros de entrada, calculamos o tamanho da região de simulação. A partir deste tamanho e da concentração de surfactante pretendida  $c_s$  (ou  $C_s$  em moles/litro), calculamos os números de moléculas de surfactante que serão usadas, que nas nossas simulações são variáveis. Usamos 4 situações de análise: 10, 20, 30 e 40 moléculas de copolímeros, a fim de analisar o efeito do número de copolímeros utilizado.

O procedimento computacional é similar ao caso anterior, ou seja, as moléculas de surfac-



tantes e copolímeros são inseridas de forma aleatória na região de simulação, executamos um estágio de termalização, seguido da produção dos observáveis. Diferentemente do procedimento de obtenção do CMC, apenas a última configuração da etapa de produção foi usada para a obtenção dos observáveis, uma vez que o número de partículas envolvidas nas simulações é elevado. As simulações foram termalizadas com  $8 \times 10^6$  de passos, enquanto a etapa de produção foi realizada com  $2 \times 10^4$  passos.

### 5.2.2 Agregação entre Copolímeros e Surfactantes

O primeiro aspecto importante a ser ressaltado em soluções contendo surfactantes e copolímeros é a formação de agregados com estes dois tipos de moléculas. A literatura da área define esta concentração de surfactantes, onde a formação dos agregados se inicia, como CAC [42, 83, 84].

A agregação observada a partir do CAC é distinta do processo de micelização em sistemas contendo apenas surfactantes. Inicialmente, os surfactantes são levados para a região em torno dos blocos carregados dos copolímeros, em função da atração eletrostática entre suas cabeças polares e os monômeros destes blocos. Em seguida, a medida que mais moléculas de surfactante são atraídas para os blocos carregados dos copolímeros, a hidrofobia presente nas caudas dos surfactantes produz um efeito cooperativo, trazendo um número cada vez maior de moléculas de surfactantes. Como resultado, uma micela se forma nesta região, com o copolímero adsorvido na sua superfície carregada. Na Figura 5.5 apresentamos a visualização deste mecanismo de formação de um agregado copolímero/surfactante.

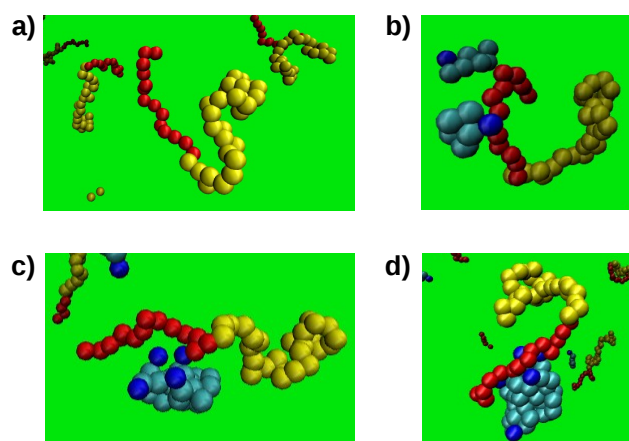


Figura 5.5 - Evolução temporal da formação do agregado copolímero/surfactante. Os copolímeros livres em a) atraem para região dos b) blocos carregados (esferas vermelhas) as moléculas de surfactantes, em função da atração eletrostática com suas cabeças carregadas (esferas azuis escuras). Em c) e d) o agregado é formado pelo efeito cooperativo produzido pelo efeito hidrofóbico.

A concentração de surfactante no CAC é tipicamente 100 a 1000 vezes inferior ao valor observado no CMC para soluções contendo apenas surfactantes [15]. O mecanismo responsável por esta redução é similar àquele observado em experimentos (e simulações) contendo surfactantes e algum tipo de sal, ou seja, blindagem eletrostática. Como os blocos carregados dos copolímeros têm carga oposta às cabeças polares dos surfactantes, a acumulação destas moléculas na região dos blocos carregados é favorecida, uma vez que a blindagem reduz a repulsão eletrostática entre as cabeças dos surfactantes, o que em geral dificulta a formação micelar. No caso de soluções com surfactantes (sem copolímeros ou outros tipos de moléculas), o CMC na presença de sal é significativamente menor. Por exemplo, para 50 mM de sal NaBr o CMC do DTAB é de 7 mM, bem abaixo dos 14.9 mM esperados na ausência de sal [20]. Nas nossas simulações contendo surfactantes e copolímeros podemos observar micelas sendo formadas a partir de concentrações de surfactantes tão baixas quanto 1 mM.

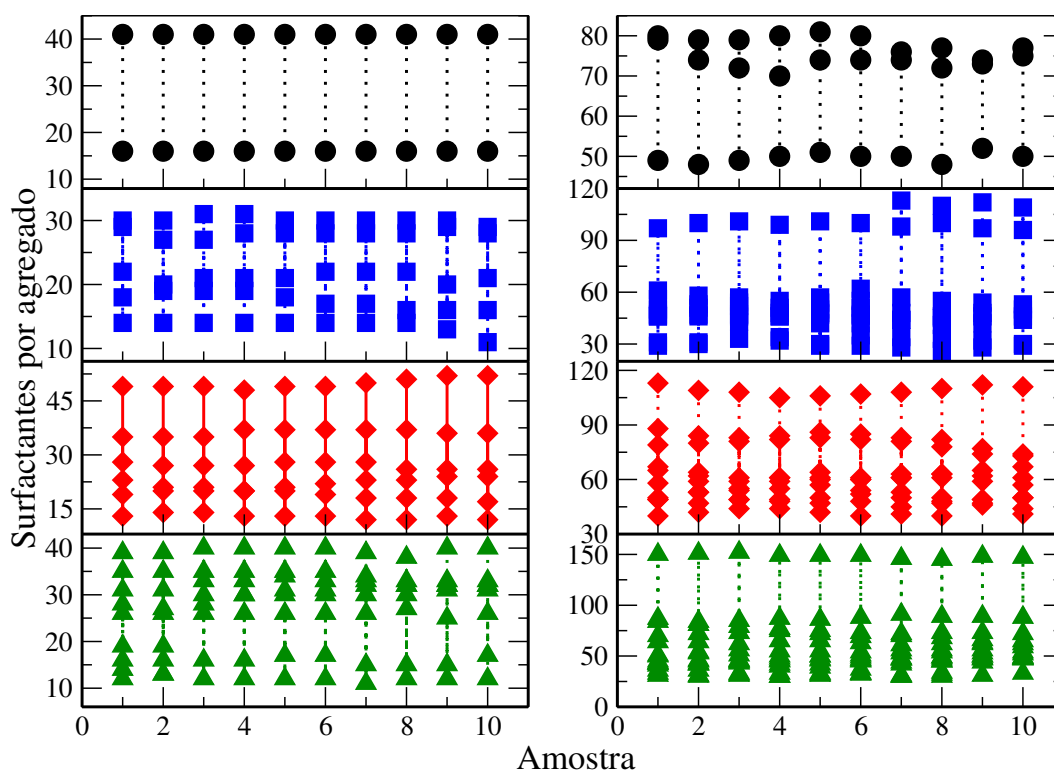


Figura 5.6 - Evolução temporal do número de surfactantes envolvidos na formação dos agregados copolímero/surfactante, para diferentes números de copolímeros: 10, 20, 30 e 40, de cima para baixo. A coluna da esquerda representa o comportamento para  $Z = 0.4$  (baixo  $Z$ ), enquanto a da direita para  $Z = 1.8$  (alto  $Z$ ).

Na Figura 5.6 apresentamos a variedade de aglomerados obtidos durante a etapa de produção, para cada número de copolímeros usados nas simulações. Esta etapa foi divi-

didada em 10 amostras, a fim de analisar a evolução temporal da formação dos aglomerados. Dividimos a análise em regiões, baixo e alto  $Z$ , uma vez que os experimentos mostram diferenças significativas no comportamento da solução nestes duas regiões. Por exemplo, da Figura 5.6 vemos que a diversidade de agregados formados cresce com o aumento do número de copolímeros, bem como o número de moléculas de surfactantes envolvidas nestes agregados cresce de forma significativa com o aumento da razão de carga  $Z$ . Para  $Z = 0.4$  ( $C_s = 7$  mM) o maior agregado formado tem em torno de 40 moléculas de surfactantes, enquanto o menor possui aproximadamente 15 moléculas, para todos os números de copolímeros testados. Para  $Z = 1.8$  ( $C_s = 18$  mM), por outro lado, o número de moléculas de surfactantes no menor agregado cresce de forma significativa, aumentando para 30 aproximadamente, enquanto que o maior agregado possui agora de 80 a 150 moléculas de surfactante, dependendo do número de copolímeros. Em função desta diversidade, nossos resultados serão analisados em termos das características do maior agregado copolímero/surfactante encontrado, obtido ao final da etapa de produção.

A região de baixo  $Z$  contém concentrações de surfactantes muito pequenas, quando comparadas com as concentrações de copolímeros. Por exemplo, para  $Z = 0.2$  e  $Z = 0.4$  as concentrações de surfactantes são  $c_s = 0.13$  wt% e  $c_s = 0.23$  wt%, respectivamente, para concentrações de copolímeros de  $c_p = 0.87$  wt% e  $c_p = 0.77$  wt%, respectivamente. Portanto, como a concentração de copolímeros é muito maior do que a de surfactantes, não são formados grandes aglomerados de copolímero/surfactante. Além disso, não há moléculas de surfactantes livres, uma vez que todas são atraídas eletrostaticamente pelos blocos carregados dos copolímeros, que por sua vez podem ser encontrados livres. Na Figura 5.7 apresentamos uma configuração típica obtida nas nossas simulações, para  $Z = 0.2$  e os 4 números de copolímeros analisados.

Como temos baixa concentração de surfactantes, na região de baixo  $Z$  a área de contato da micela formada no sistema é pequena. Assim, a adsorção dos copolímeros nas superfícies carregadas das micelas não é completa, como pode ser visto na Figura 5.8 a). A carga efetiva destes agregados é, portanto, sempre negativa em virtude da concentração de surfactantes ser muito baixa. Devido ao excesso de copolímeros livres na solução, os contra-íons dos copolímeros são atraídos eletrostaticamente para monômeros dos blocos carregados, acumulando-se nesta região, como pode ser visto na Figura 5.8 b).

Na região de alto  $Z$ , por outro lado, o comportamento é distinto, uma vez que as concentrações de surfactantes são maiores do que as de copolímeros. Por exemplo, para concentrações de surfactantes entre  $c_s = 0.30$  wt% e  $c_s = 0.78$  wt% teremos concentrações de copolímeros entre  $c_p = 0.70$  wt% e  $c_p = 0.22$  wt%, respectivamente. Como resultado, os agregados formados reúnem uma quantidade maior de copolímeros, bem como o número

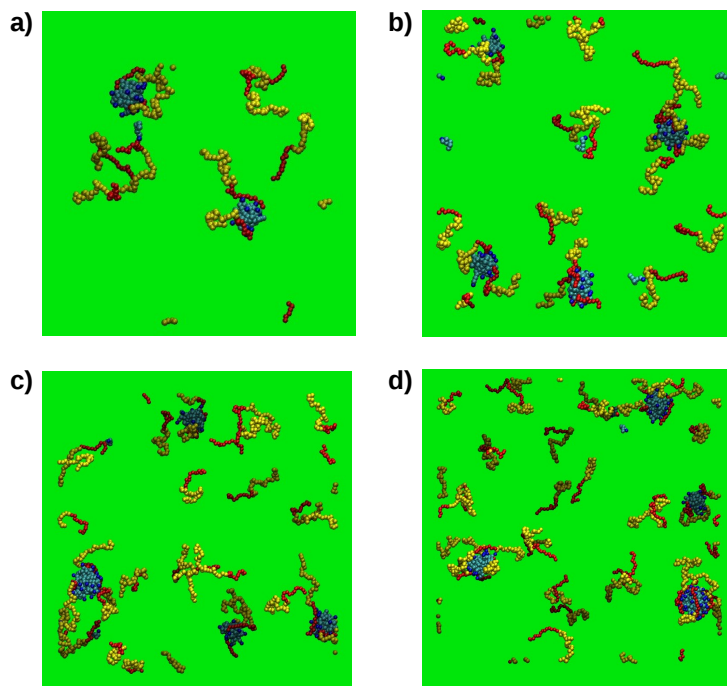


Figura 5.7 - Configuração do sistema simulado com  $Z = 0.2$ , para a) 10 copolímeros, b) 20 copolímeros, c) 30 copolímeros e d) 40 copolímeros. Os contra-íons foram retirados para melhor visualização.

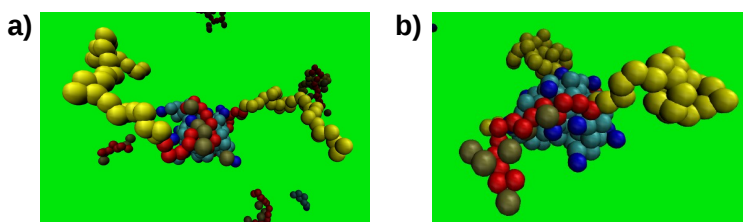


Figura 5.8 - a) Agregado copolímero/surfactante para  $Z = 0.2$  (baixo  $Z$ ), mostrando que a adsorção do bloco carregado do copolímero sobre a superfície carregada da micela não é completa. b) Contra-íons atraídos eletrostaticamente pelo bloco carregado dos copolímeros livres.

de moléculas de surfactantes envolvidos na agregação com os copolímeros é maior do que no caso da região de baixo  $Z$ , ou seja, não observamos a presença de copolímeros livres na solução. Apenas moléculas de surfactantes livres podem ser encontradas. Na Figura 5.9 apresentamos uma configuração típica obtida nas nossas simulações, para  $Z = 1.2$  e os 4 números de copolímeros analisados.

Na região de alto  $Z$ , o número de surfactantes nas micelas formadas é maior. Como resultado, a adsorção dos copolímeros é completa, como pode ser visto na Figura 5.10. Como não temos copolímeros livres, os contra-íons dos surfactantes e copolímeros são atraídos eletrostaticamente para a região dos agregados, como pode ser visto na Figura 5.10. Com

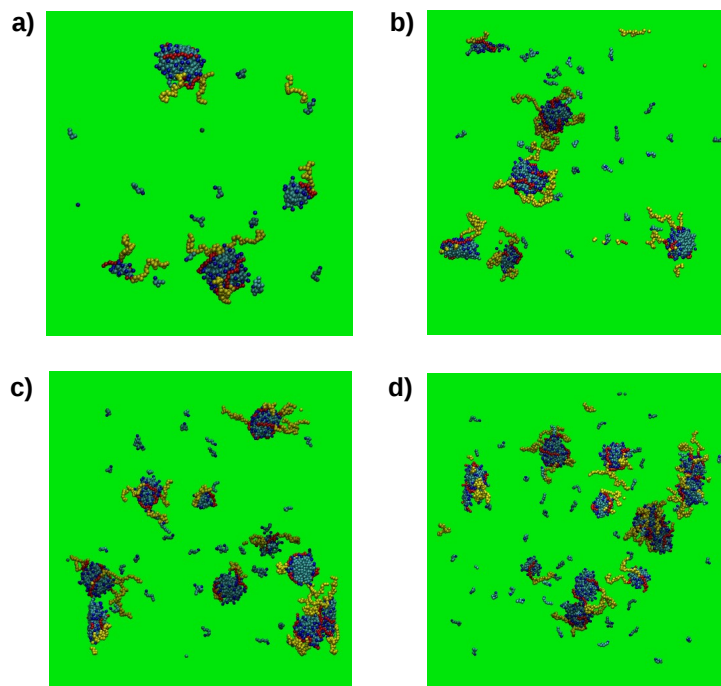


Figura 5.9 - Configuração do sistema simulado com  $Z = 1.2$ , para a) 10 copolímeros, b) 20 copolímeros, c) 30 copolímeros e d) 40 copolímeros. Os contra-íons foram retirados para melhor visualização.

isto, como a concentração de surfactantes é maior, a carga efetiva dos agregados é sempre positiva.

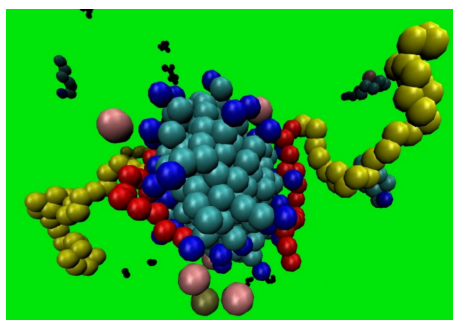


Figura 5.10 - Agregado copolímero/surfactante para  $Z = 1.8$  (região de alto  $Z$ ), mostrando que a adsorção do bloco carregado do copolímero sobre a superfície carregada da micela é completa. Como o agregado é fortemente carregado, contra-íons dos surfactantes e copolímeros (esferas rosas e marrons) são atraídos para a região do núcleo do agregado.

Na Figura 5.11 apresentamos o comportamento do número de moléculas de surfactantes envolvidas na formação do maior agregado copolímero/surfactante obtido nas nossas simulações, em função da concentração de surfactante usada. Para baixas concentrações

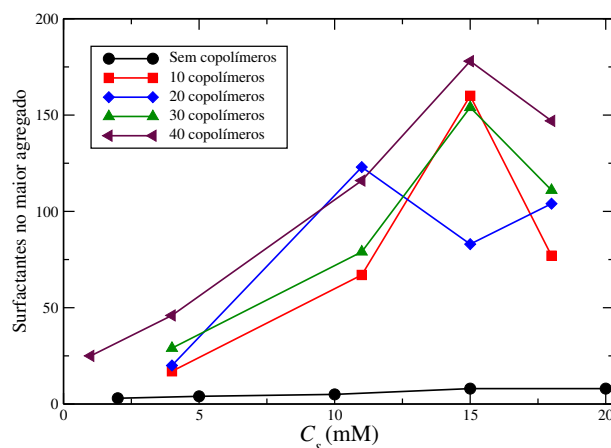


Figura 5.11 - Número de moléculas de surfactantes envolvidos na formação do agregado copolímero/surfactante, em função da concentração de surfactantes, para diferentes números de copolímeros usados nas simulações.

de surfactantes (baixo  $Z$ ), mesmo abaixo do CMC do DTAB (14.9 mM), observamos a formação de agregados com um número maior de moléculas de surfactantes, quando comparado ao caso das simulações contendo apenas surfactantes. Por exemplo, na Figura 5.11, para simulações com 40 copolímeros e uma concentração de 1 mM os agregados reúnem em torno de 25 moléculas de surfactantes, valor significativamente maior do que o encontrado nas simulações sem copolímeros, onde encontramos 3 moléculas de surfactantes agregadas, para uma concentração de 2 mM.

Para altas concentrações de surfactantes (alto  $Z$ ) este efeito é ainda mais significativo, como pode ser visto na Figura 5.11. Nesta região, como por exemplo para 15 mM, os agregados reúnem de 80 a 180 moléculas de surfactantes, valor bem superior às 10 moléculas obtidas na caracterização do CMC, discutida na seção 5.1. Note que mesmo para altas concentrações de surfactantes, por exemplo, acima do CMC do DTAB, as simulações sem copolímeros não foram capazes de encontrar micelas com mais de 10 moléculas de surfactantes (círculos na Figura 5.11).

### 5.2.3 Caracterização dos Agregados Formados

Tendo apresentado a diversidade de agregados formados e regiões de interesse, vamos discutir com mais detalhes a morfologia dos agregados copolímero/surfactante formados, procurando estabelecer conexões com os resultados experimentais [14–18]. Nestes estudos, as regiões de baixo e alto  $Z$  são descritas por morfologias de agregados como aquelas mostradas na Figura 2.10. Na região de baixo  $Z$  (alta concentração de copolímeros e baixa de surfactantes), os agregados formados são constituídos por uma micela típica, formada exclusivamente por moléculas de surfactantes, na superfície da qual o bloco carregado de

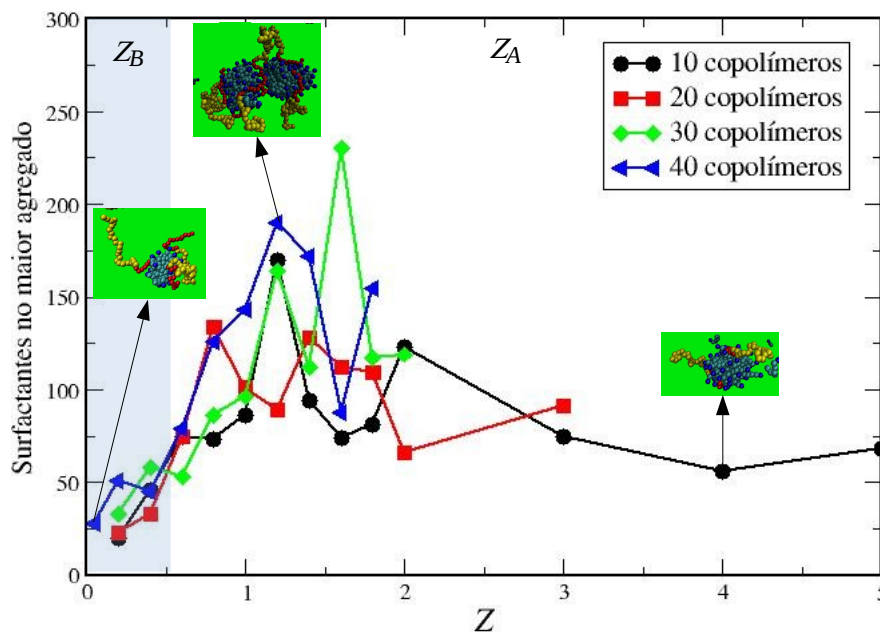


Figura 5.12 - Número de moléculas de surfactantes envolvidos na formação do agregado copolímero/surfactante, em função da razão de carga  $Z$ , para diferentes números de copolímeros usados nas simulações. Três configurações típicas, encontradas nas regiões de baixo e alto  $Z$ , indicadas por  $Z_B$  e  $Z_A$ , respectivamente, são mostradas.

um copolímero é adsorvido, como pode ser visto na Figura 2.10 a). Para a região de alto  $Z$  (baixa concentração de copolímeros e alta de surfactantes), as micelas tendem a se agregar, usando os copolímeros como pontes de associação, uma vez que blindam a repulsão eletrostática esperada entre as micelas. Como resultado, é formado um agregado (ou complexo) copolímero/surfactante com microestrutura *core-shell* [14], chamado de colóide. Este colóide é formado por um núcleo altamente carregado, constituído exclusivamente por micelas de surfactantes, e uma região intermediária, chamada de corona, formada pelas porções dos blocos neutros dos copolímeros cujos blocos carregados estão adsorvidos à superfície do núcleo, como mostrado na Figura 2.10 b). Para soluções contendo PANa-b-PAM e o surfactante DTAB, por exemplo, os complexos (ou colóides) podem envolver até 100 micelas no núcleo e 100 copolímeros adsorvidos [14–18].

Em nossas simulações procuramos verificar a existência destas duas estruturas experimentais típicas. Na Figura 5.12 apresentamos o comportamento do maior agregado copolímero/surfactante encontrado, em função da razão de carga  $Z$  usada nas simulações. As regiões de baixo e alto  $Z$  são identificadas por  $Z_B$  e  $Z_A$ , respectivamente, cujos valores foram escolhidos de acordo com os valores usados na literatura experimental [14, 15]. Na região definida por  $Z_B$  as configurações obtidas contém as mesmas características experimentais, ou seja, pequenos agregados formados por uma micela carregada com um ou

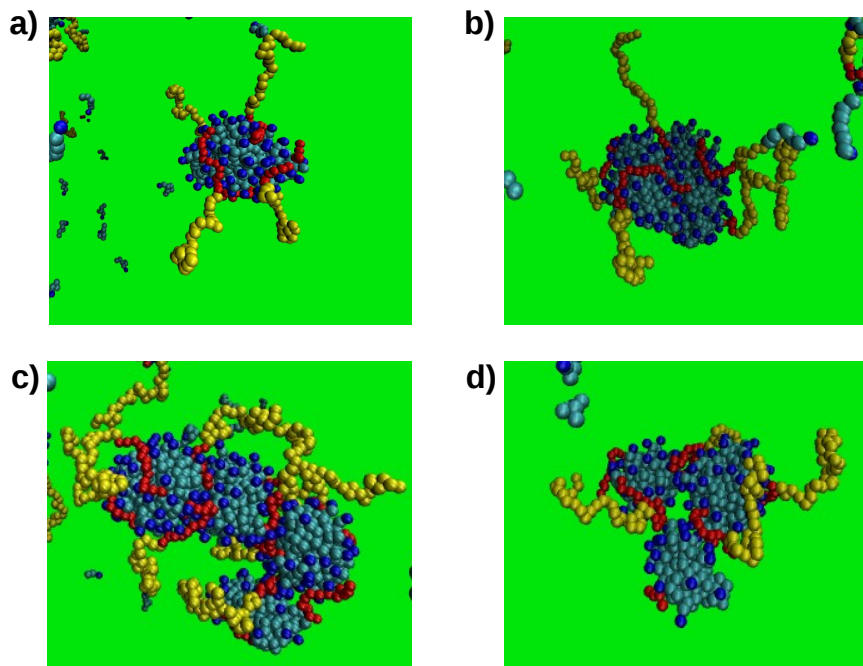


Figura 5.13 - Configuração do sistema simulado com  $Z = 1.6$ , para a) 10 copolímeros, b) 20 copolímeros, c) 30 copolímeros e d) 40 copolímeros. Os contra-íons foram retirados para melhor visualização.

dois copolímeros adsorvidos à sua superfície, similares àqueles da Figura 2.10 a).

À medida que a razão  $Z$  aumenta, os agregados começam a aumentar de tamanho e o número de moléculas de surfactantes que participam da agregação cresce de forma significativa. Próximo de  $Z = 1$ , o ponto isoelétrico, encontramos as configurações com os agregados com o maior número de moléculas de surfactantes e copolímeros associados. Na Figura 5.12 isto pode ser percebido pelos picos para todos os números de copolímeros analisados, bem como pelo tipo de configuração identificada. Nesta região, os agregados maiores são formados pela união de dois ou mais agregados copolímero/surfactante, típicos da região de baixo  $Z$ , que agora são reunidos pela forte atração eletrostática oferecida pela região  $Z_A$ . Como resultado, as estruturas formadas se assemelham aos complexos copolímero/surfactante obtidos por Hervé *et al.* [14–18].

Na Figura 5.13 apresentamos algumas estruturas da região  $Z_A$ , para os diferentes números de copolímeros analisados. A formação dos complexos copolímero/surfactante, similares aos colóides de Hervé *et al.*, parece ser mais evidente nas simulações com um número maior de copolímeros, como pode ser visto nas Figuras 5.13 c) e d). Como o mecanismo de agregação para a formação dos colóides está baseado no papel desempenhado pelos blocos carregados dos copolímeros, uma vez que a adsorção destes permite que várias micelas sejam confinadas no núcleo do colóide, a existência de muitos copolímeros nas



nossas simulações é fundamental. Para altos valores de  $Z$  temos excesso de surfactantes e baixa concentração de copolímeros. Assim, para termos nas nossas simulações complexos copolímero/surfactante similares àqueles obtidos experimentalmente teríamos que aumentar o número de moléculas de copolímeros envolvidas. Como a razão  $Z$  é definida a partir das concentrações de surfactantes e copolímeros, equação (5.2), para analisar a mesma região em  $Z$  da Figura 5.12 teríamos que aumentar também o número de moléculas de surfactantes (a fim de manter as mesmas concentrações de copolímeros e surfactantes), o que aumentaria o custo computacional envolvido nas simulações CG.

### 5.3 Soluções Contendo Copolímeros e Surfactantes: Caso com Sal

Nesta Seção analisamos o efeito da adição de sal monovalente na solução contendo moléculas de copolímeros e surfactantes. A quantidade de sal é controlada por um procedimento similar ao usado no caso sem sal. Definidas as quantidades de copolímeros e surfactantes, como descrito na Seção 5.2 para o caso sem sal, fixamos a concentração (em moles/litro) de sal monovalente e, com o volume de simulação definido a partir dos parâmetros para os copolímeros, calculamos o número de pares de íons positivos e negativos do sal. Assim, este número é variável para cada concentração de sal estudada nas nossas simulações. O valor do parâmetro ajustável  $\varepsilon_H$  que descreve o efeito hidrofóbico foi mantido em  $\varepsilon_H = 1.14 k_B T$ , uma vez que é capaz de reproduzir o valor experimental do CMC para surfactantes catiônicos, na ausência e presença de sal [85].

Para esta etapa, analisamos 2 casos de interesse, 10 e 20 copolímeros, para cada concentração de sal pretendida, 20 mM, 50 mM e 100 mM. Não analisamos os casos com 30 e 40 copolímeros, como discutido no caso sem sal, porque o número de partículas cresce de forma acentuada com a adição de sal. O procedimento computacional é similar ao caso sem sal, iniciando com uma etapa de termalização de  $2 \times 10^5$  passos de integração das equações de movimento, seguida por uma etapa de produção de  $4 \times 10^6$  de passos, dividida em 10 amostras. A última amostra é usada para a análise das configurações produzidas.

Na Figura 5.14 apresentamos a variedade de agregados copolímero/surfactante obtidos, para os números de copolímeros analisados, na presença de 50 mM de sal. A primeira característica que podemos observar é que a presença do sal torna a termalização do sistema mais lenta. Nos dois casos estudados, 10 e 20 copolímeros, para baixo e alto  $Z$ , vemos que os agregados formados não estão claramente definidos logo após a etapa de termalização. Para baixo  $Z$ , um único agregado é formado ao final da etapa de produção, contendo praticamente todas as moléculas de surfactantes disponíveis. O número de copolímeros adsorvidos no agregado é praticamente o mesmo do caso sem sal, com a maior parte deles permanecendo livres na solução. Para alto  $Z$  o comportamento se repete, com a diver-

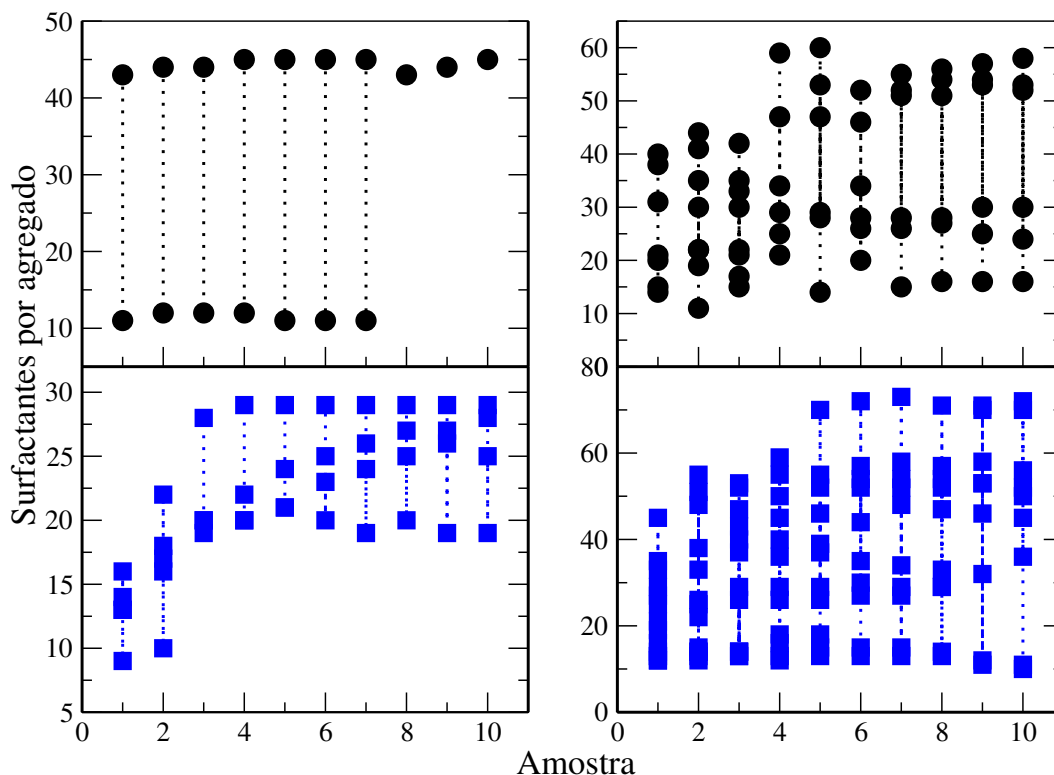


Figura 5.14 - Evolução temporal do número de surfactantes envolvidos na formação dos agregados copolímero/surfactante, com uma concentração de 50 mM de sal, para diferentes números de copolímeros: 10 e 20, de cima para baixo. A coluna da esquerda representa o comportamento para  $Z = 0.4$  (baixo  $Z$ ), enquanto a da direita para  $Z = 1.8$  (alto  $Z$ )

tidade de agregados sendo definidas ao final da etapa de produção. Além disso, o maior agregado copolímero/surfactante parece conter menos moléculas de surfactantes do que o caso sem sal. Diferentemente do caso sem sal, para alto  $Z$  temos mais agregados formados na presença de sal, o que explicaria um menor número de surfactantes no maior agregado, já que os copolímeros agora disponíveis dividem-se entre os diversos agregados formados.

Como no caso sem sal, analisaremos com mais detalhes o comportamento do maior agregado copolímero/surfactante quando adicionamos sal monovalente na solução. Com a adição de sal no sistema podemos esperar dois efeitos: a redução das interações eletrostáticas entre os copolímeros e os surfactantes, uma vez que os íons do sal reduzem as forças iônicas de interação entre estas moléculas, e a formação micelar para concentrações de surfactantes mais baixas do que o valor para o caso sem sal. Este efeito é devido à blindagem eletrostática oferecida pelos íons do sal às cabeças carregadas das moléculas de surfactantes que participam da micela. Além disso, a blindagem permite que mais moléculas de surfactantes participem da formação micelar, quando comparado com o caso sem sal, fazendo com que estas micelas tenham carga elevada. Como consequência, se espera que a formação dos agregados copolímero/surfactante seja facilitada.

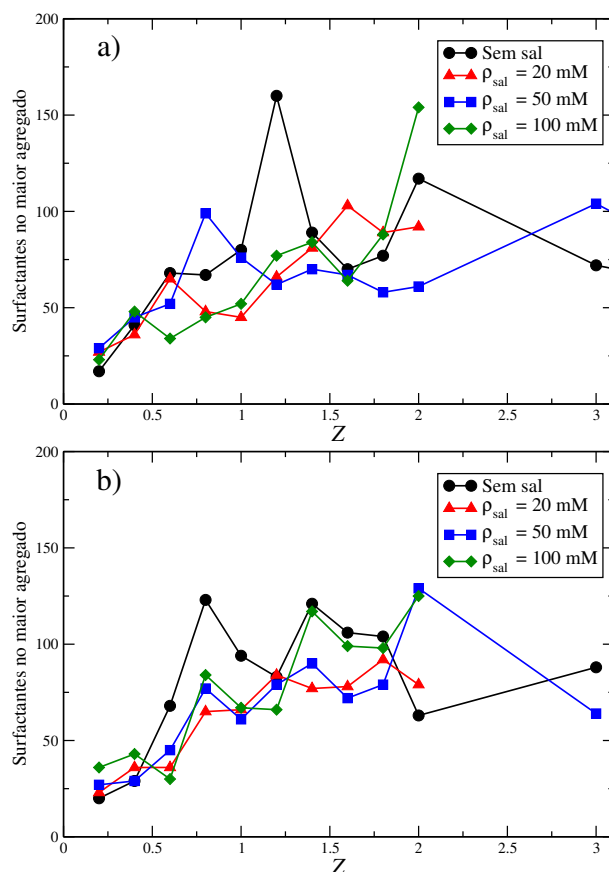


Figura 5.15 - Número de moléculas de surfactantes no maior agregado copolímero/surfactante, em função da razão de carga  $Z$ , com a) 10 e b) 20 copolímeros e para diferentes concentrações de sal.

Na Figura 5.15 apresentamos o comportamento do maior agregado em função da razão de carga  $Z$ , analisando o número de moléculas de surfactantes que participam da formação do agregado copolímero/surfactante, para os casos com 10 e 20 copolímeros e diferentes concentrações de sal. Na região de baixo  $Z$ , inicialmente a adição de sal favorece a formação dos agregados, com uma maior quantidade de moléculas de surfactantes para concentrações maiores de sal, como resultado da blindagem eletrostática discutida acima. Este efeito é similar àquele discutido na Seção 2.3, Figura 2.12, quando apresentamos os resultados dos experimentos de Matsuda e Annaka [20] para o efeito da presença de sal no comportamento de soluções contendo copolímeros dibloco e surfactantes. Por outro lado, quando analisamos as configurações obtidas para diferentes concentrações de sal, não somos capazes de perceber grandes diferenças do efeito produzido pelo aumento da concentração de sal nas características dos agregados formados, como pode ser visto na Figura 5.16 para  $Z = 0.2$ , uma vez que obtemos essencialmente a mesma diversidade de tamanhos de agregados.

À medida que a razão de carga  $Z$  aumenta, especialmente na região intermediária de va-

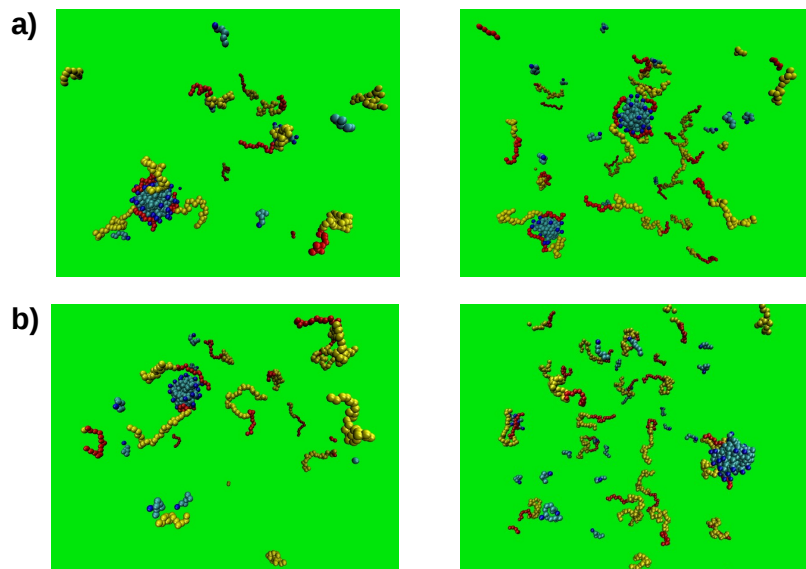


Figura 5.16 - Configuração do sistema simulado com  $Z = 0.2$ , para a) 50 mM a b) 100 mM de sal, com 10 (coluna da esquerda) e 20 (coluna da direita) copolímeros. Os contra-íons e íons do sal foram retirados para melhor visualização.

lores de  $Z$  (abaixo do ponto isoelétrico), não percebemos diferenças significativas para as diferentes concentrações de sal analisadas, especialmente para o caso com 20 copolímeros, como mostrado na Figura 5.14. As concentrações de sal analisadas produzem essencialmente os mesmos agregados copolímero/surfactante, resultado similar àquele da Figura 2.13 da Seção 2.3 para os experimentos de Annaka [21]. As oscilações observadas na Figura 5.15 são consequência direta da dificuldade de termalização das simulações com sal, dado o aumento da quantidade de partículas envolvidas, especialmente à medida que aumentamos a razão de carga  $Z$ .

Aumentando ainda mais a razão de carga para além do ponto isolétrico,  $Z = 1$ , a análise do efeito do sal parece ficar mais evidente. Primeiro, vemos que a adição de sal resulta num mecanismo de blindagem dentro do sistema, que terá impacto na formação das micelas dentro do sistema. A adição de sal reduz o valor do CMC de forma significativa. Para o DTAB, por exemplo, o CMC cai para 7 mM na presença de 50 mM de sal NaBr. Esta redução é resultado da blindagem eletrostática oferecida às cabeças das moléculas de surfactantes que fazem parte das micelas formadas, principalmente pelos íons negativos do sal, que agora estão em maior quantidade que os contra-íons dos surfactantes. Esta blindagem diminui a repulsão eletrostática entre as cabeças carregadas, uma vez que agora a micela contém um número elevado de íons de carga negativa adsorvidos à superfície da micela, como pode ser visto na Figura 5.17.

A blindagem também tem impacto na formação dos agregados copolímero/surfactante.

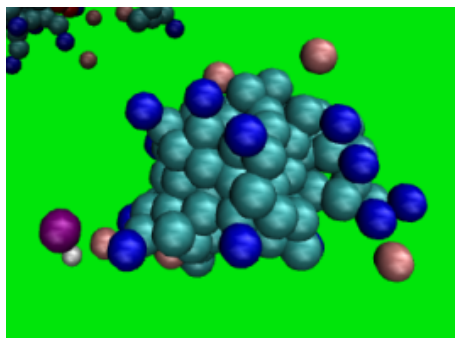


Figura 5.17 - Micela formada para  $Z = 1.8$  e 100 mM de sal, com 20 copolímeros. As esferas rosas são contra-íons dos surfactantes e as roxas íons negativos do sal.

Como agora a adsorção dos íons negativos do sal reduz a carga efetiva das micelas formadas, os blocos carregados dos copolímeros experimentam uma redução na atração eletrostática oferecida pelas micelas. Como resultado, um número menor de moléculas de copolímeros é adsorvido à superfície destas micelas renormalizadas, como pode ser visto na Figura 5.18, para a razão de carga  $Z = 1.8$ , na ausência e com a adição de 100 mM de sal.

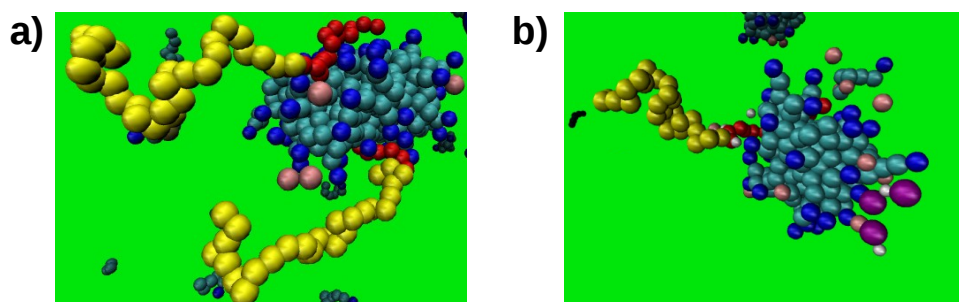


Figura 5.18 - Configurações típicas para 20 copolímeros com  $Z = 1.8$ , para os casos a) sem sal e com b) 100 mM de sal.

Outro efeito perceptível na formação dos agregados é a maior diversidade de tamanhos encontrados. No caso sem sal, os grandes agregados copolímero/surfactante mostrados na Figura 5.13 c), são resultado da reunião de mais de uma micela pelos blocos carregados dos copolímeros. Na ausência de sal, e com muitos copolímeros, podemos formar agregados grandes, uma vez que os contra-íons presentes no sistema são incapazes de renormalizar de forma significativa a atração entre as micelas e os copolímeros. No caso com sal, por outro lado, esta renormalização é grande. Com isto, o sistema é capaz de formar micelas com uma carga efetiva menor do que àquela observada no caso sem sal, reduzindo assim a atração com os blocos carregados dos copolímeros. Como consequência deste efeito, os

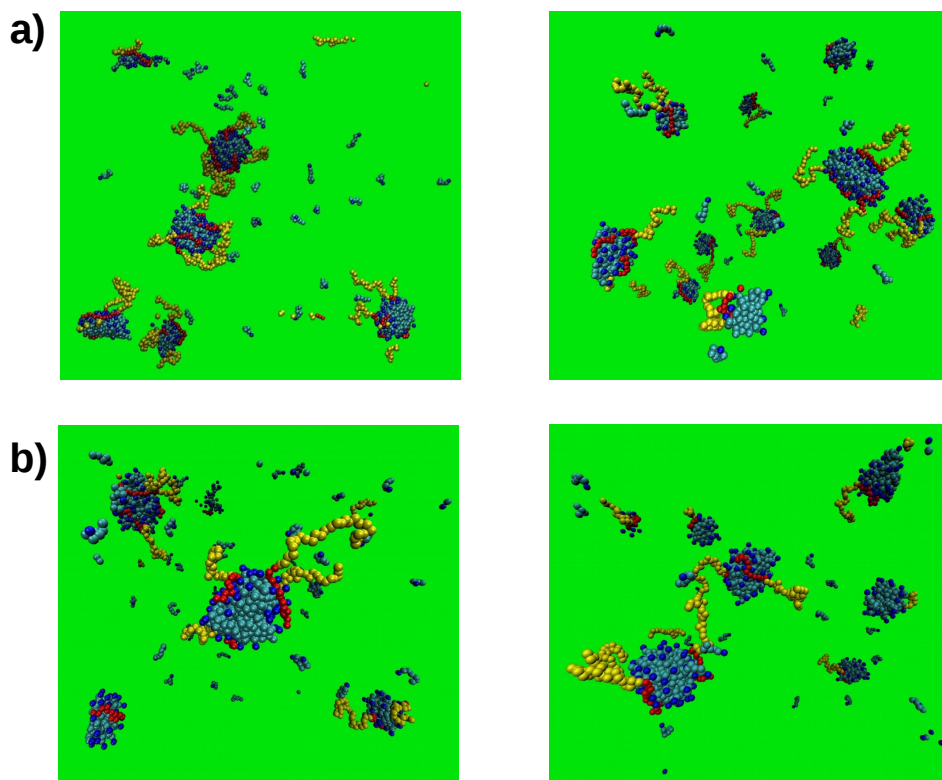


Figura 5.19 - Configurações típicas para a)  $Z = 1.2$  e b)  $Z = 1.8$ , para os casos sem sal (coluna da esquerda) e 50 mM de sal (coluna da direita). As simulações foram realizadas com 20 copolímeros.

copolímeros existentes são adsorvidos à superfícies das diferentes micelas formadas, que agora para o caso com sal estão em maior número dentro da solução, resultando numa diversidade maior de tamanhos de agregados, como mostrado no Figura 5.19.

Como podemos interpretar nossos resultados para o caso com sal, especialmente se queremos compará-los com o que se espera do ponto de vista experimental, como discutido na Seção 2.3? Para a região de baixo  $Z$  até aproximadamente  $Z = 2$  obtivemos basicamente o mesmo resultado da literatura [20, 21]. A presença do sal favorece inicialmente a formação dos agregados copolímero/surfactante, perceptível pelo valor de  $Z$  a partir do qual observamos a formação dos agregados, e pela pouca influência da concentração de sal nas características dos agregados formados. O mecanismo para a formação dos grandes agregados observados no caso sem sal, baseado no papel dos copolímeros adsorvidos à superfície das micelas, parece estar presente no caso com sal, especialmente em torno do ponto isoelétrico, embora para os maiores valores de  $Z$  a diversidade de tamanhos encontrada sugere que a formação dos grandes agregados pode ser menos provável. Nesta região, Matsuda e Annaka [20] e Annaka [21] sugerem que o sal dissolve os grandes agregados copolímero/surfactante, como discutido na Seção 2.3. Nas nossas simulações, não fomos capazes de verificar este efeito, uma vez que a medida que aumentamos  $Z$ ,

por exemplo além do valor  $Z = 2$ , aumentamos a concentração de surfactantes e reduzimos drasticamente a concentração dos copolímeros. Como usamos simulações com 10 ou 20 copolímeros, os resultados da Figura 5.15 além do ponto  $Z = 2$  são artefatos destes números pequenos de copolímeros. Teríamos que aumentar o número de moléculas de copolímeros, como fizemos no caso sem sal, mantendo o valor de  $Z$ , a fim de verificar a formação ou não destes grandes agregados. Infelizmente, isto aumentaria o número de partículas envolvidas, elevando o custo computacional de forma acentuada.





## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho realizamos um estudo computacional da agregação em soluções contendo moléculas de copolímeros carregados e surfactantes iônicos. Mais especificamente, analisamos o comportamento de equilíbrio de copolímeros dibloco, formado por um bloco carregado com carga elétrica negativa e um bloco neutro sem cargas, e surfactantes catiônicos. Usamos um modelo teórico do tipo *Coarse Grained* (CG) para descrever as interações relevantes no sistema, sem levar em conta as moléculas de água, em geral presentes na solução. A abordagem computacional escolhida foi a Dinâmica de Langevin, a partir do uso do pacote ESPReSSo de simulação da matéria condensada mole. Como não consideramos de forma explícita as moléculas de água, o efeito hidrofóbico dentro do nosso modelo CG é simulado por uma atração efetiva de curto alcance, do tipo Lennard-Jones 12-6, entre os monômeros que constituem as caudas dos surfactantes distintos. A intensidade desta atração é definida por um parâmetro  $\varepsilon_H$ , que tem seu valor ajustado nas nossas simulações para reproduzir a concentração micelar crítica (CMC) experimental do surfactante catiônico DTAB.

Com o modelo CG e metodologia computacional utilizada, fomos capazes de analisar a morfologia dos agregados produzidos numa solução contendo copolímeros e surfactantes, procurando estabelecer comparações com os resultados experimentais disponíveis, para diferentes cenários. Consideramos diferentes tamanhos para os copolímeros, a fim de discutir possíveis efeitos de tamanho finito nos nossos resultados. Simulamos sistemas para diferentes valores da chamada razão de carga  $Z$  entre as moléculas de surfactantes e os copolímeros, definida como  $Z = C_s/(n_{PE}C_p)$ , onde  $C_s$  e  $C_p$  são as concentrações (em moles/litro) de surfactantes e copolímeros, respectivamente, e  $n_{PE}$  é o número de monômeros com carga elétrica negativa no bloco carregado do copolímero. Por fim, discutimos o efeito da adição de sal monovalente sobre as propriedades de conformação dos agregados copolímero/surfactante presentes na solução,

Na ausência de sal na solução, fomos capazes de reproduzir de forma qualitativa os agregados copolímero/surfactante observados experimentalmente [14–18]. Mais especificamente, obtivemos a morfologia dos agregados, analisando a composição destes em função da razão de carga  $Z$  entre surfactantes e copolímeros. Para regiões com baixos valores de  $Z$  os agregados formados são consistentes com as observações experimentais, ou seja, poucos copolímeros adsorvidos à superfície de uma micela formada por moléculas de surfactantes. À medida que  $Z$  aumenta (maior concentração de surfactante) novos agregados são produzidos. Na região próxima ao ponto isoeletrico,  $Z = 1$ , encontramos grandes agregados copolímero/surfactante, formados a partir da reunião de várias micelas, conectadas pelos blocos carregados dos copolímeros adsorvidos às suas superfícies. Atribuímos aos meca-

nismos para a formação destes agregados os mesmos princípios básicos para a obtenção dos complexos copolímero/surfactante com estrutura *core-shell* observados experimentalmente [14–18].

Na presença de sal monovalente, por outro lado, embora os mecanismos necessários para a formação dos grandes complexos tenham sido encontrados, mesmo do ponto de vista qualitativo nossos resultados não são conclusivos. Para os sistemas simulados e para as concentrações de sal que analisamos, o efeito da concentração de sal sobre a morfologia dos complexos não está claramente definido, especialmente para as regiões de altos valores de  $Z$  e altas concentrações de sal, uma vez que não fomos capazes de reproduzir a observação experimental de dissolução dos complexos copolímero/surfactante [20, 21].

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BONFIM, A. L. B.; SILVA, E. O. **Conhecendo Materiais Poliméricos**. 2003. <http://www.livrosgratis.com.br>. [Online; acessado em 12 Dec. 2015]. 21, 25
- [2] JÚNIOR, A. R.; NUNES, L. R. **Tecnologia do PVC**. 2006. <http://www.prolivros.com.br>. [Online; acessado em 12 Dec. 2015]. 21
- [3] CRESPO, J. D. S. **Estudo da Estrutura e Dinâmica de Copolímeros em Bloco Poli(estireno)-b-Poli( $\gamma$ -benzil-L-glutamato) por Espalhamento de Luz e de Neutrons**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Curso de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 1999. 21
- [4] ZATTERA, A. J.; BIANCHI, O.; ZENI, M.; FERREIRA, C. A. Characterization of ethylene-vinyl acetate copolymer (eva) residues. **Scielo Brazil**, v. 15, p. 73–78, March 2005. 22
- [5] GAVA, A. J.; SILVA, C. A. B.; FRIAS, J. R. G. **Tecnologia de Alimentos Princípios e Aplicações**. 1. ed. São Paulo: Nobel, 2009. 512 p. 22
- [6] JÚNIOR., L. V. A. **Introdução a Farmácia de Remington**. 1. ed. Porto Alegre, São Paulo: Artmed Editora Ltda, 2016. 688 p. 22
- [7] KARSA, D. **Industrial Applications of Surfactants IV**. 1. ed. Manchester: Akcros Chemical Ltd, 1999. 286 p. 22
- [8] NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: Propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 25, p. 772–776, March 2002. 22
- [9] ADAMS, M. L.; LAVASANIFAR, A.; KWON, G. S. Amphiphilic block copolymers for drug delivery. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 92, p. 1343–1355, April 2003. 22
- [10] HONG, B.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Molecular dynamics simulations of silica nanoparticles grafted with poly(ethylene oxide) oligomer chains. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 8, p. 2385–2395, January 2012. 22
- [11] BERNARDINO, K. **Surfactantes e Micelas**. 2014. <http://kalillbn.wordpress.com>. [Online; acessado em 5 Jan. 2016]. 23

- [12] SAMMALKORPI, M.; SANDERS, S.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z.; KARTTUNEN, M.; HAATAJA, M. Simulations of micellization of sodium hexyl sulfate. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, p. 1403–1410, January 2011. 23
- [13] BRONICH, T. K.; KABANOV, A. V.; KABANOV, V. A.; YU, K.; EISENBERG, A. Soluble complexes from poly(ethylene oxide)-block-polymethacrylate anions and *n*-alkylpyridinium cations. **Macromolecules**, v. 30, p. 3519–3525, April 1997. 23
- [14] HERVÉ, P.; DESTARAC, M.; BERRET, J.-F.; LAL, J.; OBERDISSE, J.; GRILLO, I. Novel core-shell structure for solloids made of neutral/polyelectrolyte diblock copolymers and oppositely charged surfactants. **Europhysics Letters**, v. 58, p. 912–918, June 2002. 15, 23, 31, 32, 33, 42, 84, 85, 86, 95, 96
- [15] BERRET, J.-F.; CRISTOBAL, G.; HERVÉ, P.; OBERDISSE, J.; GRILLO, I. Structure of colloidal complexes obtained from neutral/poly-electrolyte copolymers and oppositely charged surfactants. **The European Physical Journal E**, v. 9, p. 301–311, November 2002. 23, 32, 33, 34, 42, 80, 84, 85, 86, 95, 96
- [16] BERRET, J.-F.; HERVÉ, P.; AGUERRE-CHARIOL, O.; OBERDISSE, J. Colloidal complexes obtained from charged block copolymers and surfactants: A comparison between small-angle neutron scattering, cryo-tem, and simulations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 8111–8118, June 2003. 23, 28, 31, 32, 33, 84, 85, 86, 95, 96
- [17] BERRET, J.-F.; VIGOLO, B.; ENG, R.; HERVÉ, P.; GRILLO, I.; YANG, L. Electrostatic self-assembly of oppositely charged copolymers and surfactants: a light, neutron, and x-ray scattering study. **Macromolecules**, v. 37, p. 4922–4930, April 2004. 23, 32, 33, 42, 77, 84, 85, 86, 95, 96
- [18] BERRET, J.-F. Evidence of overcharging in the complexation between oppositely charged polymers and surfactants kinetic theory and rheology of dilute suspensions of finitely extensible dumbbells. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 123, p. 164703, October 2005. 23, 32, 33, 84, 85, 86, 95, 96
- [19] ANNAKA, M.; MORISHITA, K.; OKABE, S. Electrostatic self-assembly of neutral and polyelectrolyte block copolymers and oppositely charged surfactant. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, p. 11700–11707, September 2007. 23, 28, 34
- [20] MATSUDA, T.; ANNAKA, M. Salt effect on complex formation of neutral/polyelectrolyte block copolymers and oppositely charged surfactants. **Langmuir**, v. 24, p. 5707–5713, May 2008. 23, 34, 35, 36, 42, 80, 89, 92, 96

- [21] ANNAKA, M. Salt effect on microscopic structure and stability of colloidal complex obtained from neutral/polyelectrolyte block copolymer and oppositely charged surfactant. **Colloids and Surface B: Biointerfaces**, v. 99, p. 127–135, November 2012. 23, 34, 36, 37, 90, 92, 96
- [22] LIMBACH, H. J.; ARNOLD, A.; BERNWARD, A.; HOLM, C. “ESPResSo - an extensible simulation package for research on soft matter systems”. **Computer Physics Communications**, v. 174, p. 704–727, May 2006. 23, 49
- [23] ARNOLD, A.; LENZ, O.; KESSELHEIM, S.; WEEBER, R.; FAHRENBERGER, F.; ROEHM, D.; KOŠOVAN, P.; HOLM, C. “ESPResSo 3.1 – Molecular Dynamics Software for Coarse-Grained Models”. In: GRIEBEL, M.; SCHWEITZER, M. A. (Ed.). **Meshfree Methods for Partial Differential Equations VI**. Berlin: Springer, 2013. (Lectures Notes in Computational Science and Engineering, v. 89), p. 1–23. 23, 49
- [24] DORAN, D.; CATHER, B. **Construction Materials Reference Book**. 2. ed. Oxon, New York: Routledge, 2014. 480 p. 25
- [25] CHARLES, E.; CARRAHER, J. **Introduction to Polymer Chemistry**. 3. ed. Boca Raton, London, New York: CRC Press, 2013. 554 p. 25
- [26] LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de Polímeros Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 366 p. 25
- [27] HADJICHRISTIDIS, N.; PISPAS, S.; FLOUDAS, G. **Block Copolymers Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications**. 1. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2003. 440 p. 25
- [28] LIU, Z.; SHANG, Y.; FENG, J.; PENG, C.; LIU, H.; HU, Y. Effect of hydrophilicity or hydrophobicity of polyelectrolyte on the interaction between polyelectrolyte and surfactants: Molecular dynamics simulations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, p. 5516–5526, April 2012. 27
- [29] RIESS, G. Micellization of block copolymers. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1107–1170, January 2003. 28
- [30] GROOT, R.; MADDEN, J. T. Dynamic simulation of diblock copolymer microphase separation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 8713–8724, February 1998. 28

- [31] SHULTZ, A. J.; HALL, C. K.; GENZER, J. Computer simulation of block copolymer/nanoparticle composites. **Macromolecules**, v. 38, p. 3007–3016, February 2005. 28
- [32] MURAT, M.; GREEST, G. S.; KREMER, K. Statics and dynamics of symmetric diblock copolymers: A molecular dynamics study. **Macromolecules**, v. 32, p. 595–609, January 1999. 28
- [33] QI, L.; CHAPEL, J. P.; CASTAING, J. C.; FRESNAIS, J.; BERRET, J.-F. Organic *versus* hybrid coacervate complexes: co-assembly and adsorption properties. **The Royal Society of Chemistry**, v. 4, p. 577–585, January 2008. 28
- [34] JÖNSSON, B.; LINDMAN, B.; HOLMBERG, K.; KRONBERG, B. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. 2. ed. Chichester: Wiley, 2002. 547 p. 29, 30
- [35] TADROS, T. F. **Applied Surfactants: Principles and Applications**. 1. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. 654 p. 29, 30
- [36] KRONBERG, B.; HOLMBERG, K.; LINDMAN, B. **Surface Chemistry of Surfactants and Polymers**. 1. ed. The Atrium, Southen Gate, West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd., 2014. 466 p. 30
- [37] MOULIK, S. P.; HAQUE, M. E.; JANA, P. K.; DAS, A. R. Micellar properties of cationic surfactants in pure and mixed states. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 701–708, January 1996. 17, 31, 75, 76
- [38] CHAUHAN, S.; KAUR, M.; KUMAR, K.; CHAUHAN, M. S. Study of the effect of electrolyte and temperature on the critical micelle concentration of dodecyltrimethylammonium bromide in aqueous medium. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 78, p. 175–181, November 2014. 17, 31, 75, 76
- [39] QUAGLIOTTO, P.; BARBERO, N.; BAROLO, C.; COSTOBELLO, K.; MARCHESE, L.; COLUCCIA, S.; KALYANASUNDARAM, K.; VISCARDI, G. Characterization of monomeric and gemini cationic amphiphilic molecules by fluorescence intensity and anisotropy. **Dyes and Pigments**, v. 82, p. 124–129, August 2009. 17, 31, 75, 76
- [40] CHU, D.; THOMAS, J. K. Effect of cationic surfactants on the conformation transition of poly(methacrylic) acid. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 108, p. 6270–6276, October 1986. 34
- [41] HANSSON, P. Self-assembly of ionic surfactants in in polyelectrolyte solutions: A model for mixtures of opposite charge. **Langmuir**, v. 17, p. 4167–4180, June 2001. 34

- [42] KONOP, A. J.; COLBY, R. H. Role of condensed counterions in the thermodynamics of surfactant micelle formation with and without oppositely charged polyelectrolytes. **Langmuir**, v. 15, p. 59–65, December 1999. 34, 79
- [43] SANGWAI, A. V.; SURESHKUMAR, R. Coarse-grained molecular dynamics simulations of the sphere to rod transition in surfactant micelles. **Langmuir**, v. 27, p. 6628–6638, April 2011. 39, 40, 41
- [44] VOTH, G. A. **Coarse-Graining of Condensed Phase and Biomolecular Systems**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009. 456 p. 39
- [45] MAO, R.; LEE, M.-T.; VISHNYAKOV, A.; NEIMARK, A. V. Modeling aggregation of ionic surfactants using a smeared charge approximation in dissipative particle dynamics simulations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 119, p. 11673–11683, August 2015. 39
- [46] SETHERAMAN, V.; NGUYEN, B. H.; GANESAN, V. Coarse-graining in simulations of multicomponent polymer systems. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 141, p. 244904(1)–244904(11), December 2014. 39
- [47] MARRINK, S. J.; VRIES, A. H. D.; MARK, A. E. Coarse grained model for semiquantitative lipid simulations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 750–760, December 2004. 41
- [48] SANDERS, S. A.; SAMMALKORPI, M.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Atomistic simulations of micellization of sodium hexyl, heptyl, octyl, and nonyl sulfates. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, p. 2430–2437, January 2012. 42, 73
- [49] BERNARDINO, K.; MOURA, A. F. Aggregation thermodynamics of sodium octanoate micelles studied by means of molecular dynamics simulations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, p. 7324–7334, June 2013. 42
- [50] MITRA, S. K.; CHAKRABORTY, S. **Chemistry, Physics, and Life Science Principles: Microfluidics and nanofluidics handbook**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2012. 1125 p. 44
- [51] LAPASIN, R.; PRINCL, S. **Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications**. 1. ed. Italy: Springer-Science + Business Media, B. V., 1995. 44
- [52] WARNER, H. R. Kinetic theory and rheology of dilute suspensions of finitely extensible dumbbells. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 11, p. 379–387, August 1972. 44

- [53] HERRCHEN, M.; OTTINGER, H. C. A detailed comparison of various fene dumbbell models. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 68, p. 17–42, January 1997. 44
- [54] WEEKS, J. D.; CHANDLER, D.; ANDERSON, H. C. Role of repulsive forces in deterring the equilibrium structure of simple liquids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 54, p. 5237–5247, July 1971. 44
- [55] JONES, J. E. On the determination of molecular fields. I. from the variation of the viscosity of a gas with temperature. **Proceeding of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 106, p. 463–462, April 1924. 44
- [56] \_\_\_\_\_. On the determination of molecular fields. II. from the equation of state of a gas. **Proceeding of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 106, p. 463–477, April 1924. 44
- [57] AURBACH, D. **Nonaqueous Electrochemistry**. 1. ed. New York; Basel: Headquarters; Eastern Hemisphere Distribution, 1999. 608 p. 45
- [58] CIFERRI, A.; PERICO, A. **Ionic Interactions in Natural and Synthetic Macromolecules**. 1. ed. Hoboken: A John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2012. 872 p. 45
- [59] PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Micellization in model surfactant systems. **Langmuir**, v. 15, p. 3143–3151, April 1999. 46
- [60] ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2008. 426 p. 46
- [61] MOONEY, C. **Monte Carlo Simulation**. 116. ed. Thousand Oaks, London, New Delhi: SAGE Publications, 1997. 103 p. 48
- [62] CRUSE, T. **Reliability-Based Mechanical Design**. 1. ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1997. 352 p. 48
- [63] HOCKNEY, R. W.; GOEL, S. P.; EASTWOOD, J. W. Quiet high-resolution computer models of a plasma. **Journal of Computational Physics**, v. 14, p. 148–158, February 1974. 49, 59
- [64] HOCKNEY, R. W.; EASTWOOD, J. W. **Computer Simulation Using Particles**. 1. ed. Bristol: CRC Press, 1988. 540 p. 49, 59



- [65] STREBEL, R. **Pieces of Software for Coulombic  $m$  Body Problems**. 166 p. Tese (Doutorado) — Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, 1999. 49
- [66] MAGGS, A. C.; ROSSETO, V. Local simulation algorithms for coulombic interactions. **Physical Review Letters**, v. 88, p. 196402, April 2002. 49
- [67] WELCH, B.; JONES, K.; HOBBS, J. **Practical Programming in Tcl and Tk**. 4. ed. New Providence: ISBN, 2003. 415 p. 49
- [68] OUSTERHOUT, J.; JONES, K. **Tcl and the Tk Toolkit**. 2. ed. Boston: Person Education, 2010. 816 p. 49
- [69] ALLEN, M. P.; TISDESLEY, D. J. **Computer Simulation of Liquids**. 1. ed. Oxford: Oxford University Pres, 1987. 385 p. 50, 61, 62
- [70] CERDA, J. J.; BALLENEGGER, V.; LENZ, O.; HOLM, C. P3M algorithm for dipolar interactions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 129, p. 234104, December 2008. 59
- [71] BALLENEGGER, V.; CERDA, J. J.; LENZ, O.; HOLM, C. The optimal P3M algorithm for computing electrostatic energies in periodic systems. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 128, p. 034109, January 2008. 59
- [72] FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 2002. 638 p. 61, 62
- [73] SCHLICK, T. **Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide**. 1. ed. New York: Springer, 2000. 723 p. 61
- [74] ZALASNY, R.; PAPADOPOULOS, M. G.; MEZEY, P. G.; LESZCZNSKI, J. **Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics: Methods and Applications**. 1. ed. Dordrecht, Heidelberg, London, New York: Springer, 2011. 516 p. 61
- [75] SWOPE, W. C.; ANDERSON, H. C.; BERENS, P. H.; WILSON, K. R. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. **The Journal of Chemical Physics**, v. 76, p. 637–449, January 1982. 62
- [76] HAVRÁNKOVÁ, J.; LIMPOUCHOVÁ, Z.; PROCHÁZKA, K. A new simulation algorithm with revised “association criteria” for studying the association of heteroarm star copolymers. **Macromolecular Theory and Simulation**, v. 14, p. 560–568, August 2005. 68

- [77] KULDOVÁ, J.; KOSOVAN, P.; LIMPOUCHOVÁ, Z.; PROCHÁZKA, K. Computer study of the association behavior of gradient copolymers: Analysis of simulation results based on a new algorithm for recognition and classification of aggregates. **Macromolecular Theory and Simulation**, v. 22, p. 61–70, December 2013. 68
- [78] AMOS, D. A.; MARKELS, J. H.; LYNN, S.; RADKE, C. J. Osmotic pressure and interparticle interactions in ionic micellar surfactant solutions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 2739–2753, March 1998. 73
- [79] CHEONG, D.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Monte carlo simulations of micellization in model ionic surfactants: Application to sodium dodecyl sulfate. **Langmuir**, v. 22, p. 4076–4083, April 2006. 73, 74
- [80] JUSUFI, A.; HYNINEN, A. P.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Implicit solvent models for micellization of ionic surfactants. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, p. 13783–13792, October 2008. 73, 74
- [81] SANTOS, A. P.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Determination of the critical micelle concentration in simulations of surfactant systems. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 144, p. 044709, January 2016. 73
- [82] SHINTO, H.; MORISADA, S.; MIYAHARA, M.; HIGASHITANI, K. Langevin dynamics simulations of cationic surfactants in aqueous solutions using potentials of mean force. **Langmuir**, v. 20, p. 2017–2025, February 2004. 74
- [83] JAIN, N.; TRABELSI, S.; GUILLOT, S.; MCLOUGHLIN, D.; LANGEVIN, D.; LETELLIER, P.; TURMINE, M. M. Critical aggregation concentration in mixed solutions of anionic polyelectrolytes and cationic surfactants. **Langmuir**, v. 20, p. 8496–8503, September 2004. 79
- [84] GROOT, R. D. Mesoscopic simulation of polymer-surfactant aggregation. **Langmuir**, v. 16, p. 7493–7502, August 2000. 79
- [85] SOUSA, K. R. A. **Estudo computacional de soluções contendo surfactantes iônicos e sal**. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Física - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, Fevereiro 2016. 87