

JADER CARLOS MOREIRA

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE MICELAS DE
COPOLÍMEROS TRIBLOCO POR ESPALHAMENTO DE
LUZ E DINÂMICA BROWNIANA

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das exigên-
cias do Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada, para obtenção do título
de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2012

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV

T

M828e
2012

Moreira, Jader Carlos, 1988-

Estudo da formação de micelas de copolímeros tribloco por
espalhamento de luz e dinâmica browniana / Jader Carlos
Moreira. – Viçosa, MG, 2012.

vi, 73f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Álvaro Vianna N. C. Teixeira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 71-73

1. Colóides. 2. Físico-química. 3. Luz – Espalhamento.
4. Copolímeros tribloco. 5. Micelas reversas. 6. Física
estatística. 7. Simulação (Computadores). I. Universidade
Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22. ed. 541.345

JADER CARLOS MOREIRA

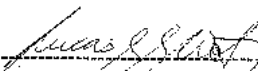
ESTUDO DA FORMAÇÃO DE MICELAS DE COPOLÍMEROS TRIBLOCO POR
ESPALHAMENTO DE LUZ E DINÂMICA BROWNIANA

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

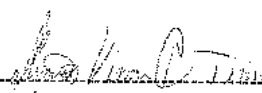
APROVADA: 17 de fevereiro de 2012.



Maria do Carmo H. da Silva



Lucas Alvares da Silva Mól
(Co-orientador)



Alvaro Vianna N. C. Teixeira
(Orientador)

“Saber seria fatal. Na incerteza é que está o encanto. O nevoeiro dá às coisas
aspectos maravilhosos.”

Oscar Wilde em *O Retrato de Dorian Gray*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, prof. Alvaro Vianna, pelos conhecimentos transmitidos, atenção, paciência, incentivo e, sobretudo, pela grande amizade.

Aos meus pais, José Carlos Moreira e Édina Maria de Castro Moreira, pela educação que me foi dada e por tudo que já fizeram (e continuam fazendo!) por mim.

Aos grandes amigos da Física, não só pela ajuda em momentos difíceis, mas também pelos deliciosos momentos de descontração proporcionados!

Ao Júlio César Barbosa Rocha por toda a ajuda fornecida e pelo compartilhamento do conhecimento.

Ao professor Luis Henrique Mendes Silva por todas as discussões já feitas acerca do trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa.

À CAPES, ao CNPq e à FAPEMIG pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT	vi
I Introdução	1
II Cadeia Polimérica Ideal	3
2.1 Cadeia Livremente Ligada	3
2.2 Distribuição do Vetor Ponta-a-Ponta	6
2.3 Cadeia Gaussiana	8
III Propriedades Dinâmicas das Cadeias Poliméricas	10
3.1 Difusão de Partículas	10
3.2 Modelo de Rouse	12
3.2.1 Difusão de Cadeias - Limite Contínuo do Modelo de Rouse . .	14
IV Copolímero Tribloco (Pluronic)	19
V Espalhamento de Luz	21
5.1 Dedução do Campo Elétrico Espalhado	22
5.2 Espalhamento Dinâmico de Luz	25
5.2.1 Espalhamento Dinâmico de Partículas Esféricas	28
VI Experimentos	30
6.1 Materiais e Métodos	30
6.2 Resultados e Discussão	33
6.2.1 Adição de cossolventes	33
6.2.2 Variação de Temperatura	41
VII Simulação	46
7.1 Metodologia	46
7.2 Resultados e Discussão	52
7.2.1 Medidas diretas	52
7.2.2 Medidas dinâmicas	61
VIII Conclusões	69
Referências Bibliográficas	70

RESUMO

MOREIRA, Jader Carlos, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2012. **Estudo da formação de micelas de copolímeros tribloco por espalhamento de luz e dinâmica browniana.** Orientador: Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira. Coorientadores: Lucas Álvares da Silva Mol e Marcos da Silva Couto.

Copolímeros do tipo tribloco fazem parte de uma categoria de material de grande aplicação tecnológica na atualidade dada a sua capacidade de formar estruturas auto-organizadas em determinadas soluções. A adição de cossolventes à essas soluções pode alterar as propriedades dessas estruturas, como tamanho, forma e regiões de estabilidade. Neste trabalho estudamos a formação de micelas reversas de L64 + solventes apolares (*p*-xileno e *m*-xileno) e cossolventes polares (água e misturas de água e metanol). Verificamos a formação de micelas de 15-20 nm de raio hidrodinâmico. Foi observado que ambos os isômeros *p*-xileno e *m*-xileno fornecem os mesmos resultados. A análise dos cossolventes polares mostrou que as faixas de solubilidade de água diminuem com o aumento da porcentagem de metanol. O comportamento das micelas também foi estudado ante a variação de temperatura. Observou-se que a faixa de estabilidade das micelas diminui com o aumento de temperatura. Paralelamente estudamos a formação de micelas via simulação por computador usando dinâmica Browniana. As cadeias foram simuladas utilizando o modelo de Rouse com um potencial de interação do tipo Lennard-Jones com energia de interação específico para três regiões das cadeias. A formação de estruturas do tipo micelas foi observada e as estruturas mostraram-se sensíveis à magnitude da interação, o parâmetro ϵ do potencial, havendo a formação de micelas em $\epsilon/k_B T \approx 2,4$. As estruturas foram caracterizadas por medidas dos tamanhos das micelas, número de agregação e também por propriedades dinâmicas (via coeficiente de auto-difusão). A análise dinâmica revelou-se uma ferramenta complementar no estudo destes sistemas fornecendo informações extras impossíveis de serem extraídas somente por técnicas estáticas.

ABSTRACT

MOREIRA, Jader Carlos, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2012. **Study of formation of triblock copolymer micelles by light scattering and brownian dynamics.** Adviser: Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira. Co-Advisers: Lucas Álvares da Silva Mol and Marcos da Silva Couto.

Tri-block copolymers are among the type of materials that have great technological application due their capability to form self-organized structures in certain solutions. Adding co-solvents to these solutions can change the properties of such structures, as their size, shape and stability regions. In this work we studied the formation of reverse micelles of L64 + non polar solvents (*p*-xylene and *m*-xylene) and polar co-solvents (pure water and water and methanol mixtures). We verified the formation of micelles with 15-20 nm of hydrodynamic radius. It was found that both isomers *p*-xylene and *m*-xylene give identical results. The analysis of the co-solvents shown that the region of stability of water content decreases with the percentual of methanol. The micelles behavior was also studied changing the temperature. It was found that the micelles formation is less favorable in high temperatures. We also studied the formation of micelles by computer simulations using Brownian Dynamics. The chains were simulated using the Rouse model with Lennard-Jones potential with specific interaction energies for the three regions of the chains. The micellar formation was observed and the structures depended on the interaction strength, the parameter ϵ of the potential for values bigger than $\epsilon/k_B T \approx 2.4$. The structures were characterised by measures of sizes of the micelles, aggregation number and also by dynamic properties (self-diffusion coefficient). The dynamic analysis reveal itself a complementar tool in the study of these systems giving further informations not available by static techniques.

Capítulo I

Introdução

Estruturas auto-agregadas formadas por copolímeros tribloco têm atraído muita atenção nas últimas três décadas. Isso pelo fato de que estas estruturas apresentam uma vasta gama de aplicações, estendendo-se desde a área de cosméticos às áreas de medicina, com a entrega de fármacos em organismos vivos, e nanotecnologia com a sua utilização como reatores para materiais nanoestruturados [1]. A formação dessas estruturas está ligada à natureza anfifílica (partes hidrofóbicas e hidrofílicas numa mesma estrutura) das cadeias poliméricas. Em uma solução de natureza hidrofóbica (hidrofílica) as partes hidrofílicas (hidrofóbicas) tendem a fechar-se dentro de uma estrutura, na maioria das vezes esférica, a fim de minimizar o contato com o solvente apolar (polar). Essa é a descrição de um processo entalpicamente dirigido (minimização de energia). Existem, por outro lado, sistemas cuja formação dessas estruturas organizadas é entropicamente dirigida devido à desorganização de moléculas do solvente, apesar da formação das micelas ser desfavorável entropicamente em relação apenas às cadeias [2].

Técnicas fundamentais para o estudo desses sistemas coloidais são as técnicas de espalhamento de luz. Isso porque podemos estudar o sistema em forma de solução de maneira não invasiva e extraindo várias informações do sistema, como tamanho das estruturas, forma e tipo de interação entre as estruturas (atrativa ou repulsiva). Na literatura podemos encontrar trabalhos que utilizam principalmente essas técnicas como meio de caracterização de tais sistemas [3, 4].

Técnicas de simulação também mostram-se de grande valia para o estudo de tais sistemas. A observação das estruturas formadas e cálculos de parâmetros estruturais e termodinâmicos podem ser feitos usando técnicas como Monte Carlo, onde o espaço de fase do ensemble é varrido próximo das configurações de mínima energia, ou pela própria resolução de equações de movimento que revelam, ainda, a evolução temporal do sistema [5, 6, 7].

Neste trabalho estudamos sistemas de copolímeros tribloco enfatizando a for-

mação de micelas via espalhamento dinâmico e estático de luz e via simulação por computador usando dinâmica Browniana. O sistema estudado na parte experimental foi basicamente um sistema do copolímero tribloco Pluronic L64 disperso em p-xileno cuja formação de micelas é possível pela adição de água. A influência do isômero m-xileno na formação das micelas foi avaliado e também a influência de cossolventes polares (mistura água + metanol). O efeito de temperatura para esse sistema também foi um ponto abordado.

Na parte de simulações utilizamos o modelo de Rouse para cadeias ideais e, utilizando-se de um potencial do tipo dipolo-dipolo, o potencial de Lennard-Jones, observamos a formação de estruturas auto-organizadas dependendo do parâmetro de magnitude da interação deste potencial. O potencial de Lennard-Jones traz, além de uma parte atrativa, uma parte repulsiva que representa interações de volume entre as partículas estudadas. Com a utilização do potencial completo para unidades solvofóbicas e somente a parte repulsiva do potencial para as unidades solvofílicas, observamos a formação das estruturas auto-organizadas do tipo micelas. Grandezas como: raio de giração do agregado, raio de giração do núcleo, número de agregação, entre outros, foram calculados para o sistema depois do equilíbrio ser atingido. Finalmente, apresentamos os resultados dinâmicos onde foi medido o coeficiente de auto-difusão das cadeias em diferentes condições de interação.

No capítulo II apresentamos de forma mais detalhada os principais modelos para cadeias poliméricas a fim de melhor compreendermos o modelo computacional implementado neste trabalho. O mesmo acontece para o capítulo III, onde introduzimos e desenvolvemos os conceitos de difusão, chegando-se à equação de Smoluchowski que é análoga à equação de Langevin. Neste ponto chegamos ao modelo de Rouse para cadeias ideais que é fundamental para o capítulo VII, onde discutiremos sobre o modelo computacional utilizado e sobre os resultados obtidos. O capítulo V desenvolve os princípios básicos das técnicas de espalhamento de luz até chegarmos às formas explícitas das funções de auto-correlação para o campo elétrico espalhado pelas amostras estudadas.

Os capítulos VI e VII trazem a metodologia e resultados das partes experimental e de simulação deste trabalho, respectivamente. No capítulo VIII apresentamos nossas conclusões.

Capítulo II

Cadeia Polimérica Ideal

Modelos matemáticos para cadeias poliméricas ideais seguem a mesma noção em física do que os modelos para gases ideais. Eles representam uma cadeia de ligações não-materiais entre duas unidades adjacentes e não apresentam nenhuma interação entre partes diferentes da cadeia (que não as adjacentes). Interações entre cadeias diferentes, bem como interações entre a macromolécula e moléculas de solvente também são inexistentes. Há vários modelos que representam uma cadeia ideal (assim como o caso dos gases ideais). Veremos aqui dois dos modelos mais simples para essas cadeias. Deles podemos extrair algumas propriedades importantes das cadeias ideais.

2.1 Cadeia Livrementemente Ligada

Neste modelo tomaremos N vetores ($\vec{u}_i$), os “vetores ligação”, de igual comprimento l possuindo direções independentes caracterizando ligações entre $N + 1$ unidades pontuais. Uma maneira muito conveniente de descrevermos a conformação polimérica é utilizarmos o vetor ponta-a-ponta $\vec{R}$ (conforme fig. 2.1).

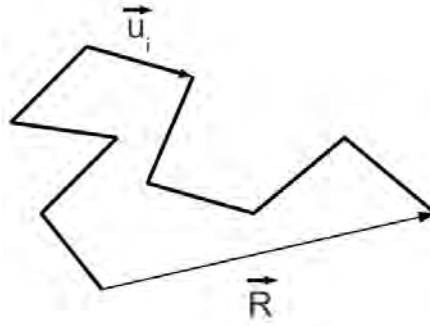


Figura 2.1: Cadeia livremente ligada e o vetor ponta-a-ponta.

Um meio de caracterizarmos a conformação da cadeia é calcularmos a média quadrática do vetor ponta-a-ponta $\langle \vec{R}^2 \rangle$ sobre todas as conformações possíveis. Dessa maneira podemos escrever:

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^N \vec{u}_i \quad (2.1)$$

o que nos leva a:

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \vec{u}_i \right)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle \vec{u}_i^2 \rangle + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1(\neq i)}^N \langle \vec{u}_i \cdot \vec{u}_j \rangle. \quad (2.2)$$

Pela própria definição do modelo temos que o comprimento dos vetores $\vec{u}_i$ é identicamente l e as orientações são aleatórias (o que faz com que $\langle \vec{u}_i \cdot \vec{u}_j \rangle = 0$). Dessas considerações temos que:

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = Nl^2, \quad (2.3)$$

o que nos diz que o vetor ponta-a-ponta da cadeia vai com $N^{1/2}l$, o que é consideravelmente menor que o tamanho da cadeia estendida, Nl . Desse resultado já podemos ver que as configurações emaranhadas da cadeia são bem mais comuns que as configurações esticadas. Isso nos diz que a configuração de uma cadeia ideal em equilíbrio termodinâmico é uma cadeia aleatoriamente emaranhada com várias voltas. Podemos pensar nisso como uma manifestação da maximização da entropia, sendo que todas as configurações nesse modelo têm a mesma energia.

Claramente o modelo da cadeia livremente ligada tem pouca relação com a realidade, sendo que na prática as ligações entre as unidades adjacentes não apresentam aleatoriedade na orientação. Os ângulos entre os vetores de ligação adjacentes estão correlacionados, o que faz com que $\langle \vec{u}_i \cdot \vec{u}_j \rangle$ não se anule para $i \neq j$. Mesmo assim o resultado $\langle \vec{R} \rangle \propto N^{1/2}$ se mantém para cadeias suficientemente grandes. Para isso pensemos num modelo em que a n -ésima ligação está ligada a $(n-1)$ -ésima formando

um ângulo θ (fixo), e pode rodar livremente em torno dessa ligação (fig. 2.2).

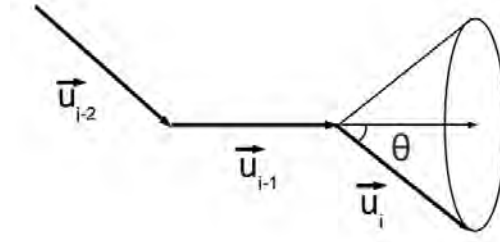


Figura 2.2: Modelo com dependência angular entre as ligações.

Precisamos calcular $\langle \vec{u}_i \cdot \vec{u}_j \rangle$ para esse modelo. Para isso calculemos a média de $\vec{u}_i$ assumindo-se que todas as outras ligações (entre as unidades i e j ; $i > j$) estão fixas. Teremos:

$$\langle \vec{u}_i \rangle_{\vec{u}_j, \vec{u}_{j+1}, \dots, \vec{u}_{i-1} \text{ fixos}} = \cos \theta \vec{u}_{i-1} \quad (2.4)$$

Multiplicando-se por $\vec{u}_j$ e tomando a média sobre $\vec{u}_j, \vec{u}_{j+1}, \dots, \vec{u}_{i-1}$ temos:

$$\langle \vec{u}_i \cdot \vec{u}_j \rangle = \cos \theta \langle \vec{u}_{i-1} \cdot \vec{u}_j \rangle. \quad (2.5)$$

Essa equação recursiva tem solução:

$$\langle \vec{u}_i \cdot \vec{u}_j \rangle = l^2 (\cos \theta)^{|i-j|}, \quad (2.6)$$

se tomarmos $\langle \vec{u}_j^2 \rangle = l^2$ como condição inicial. Essa média cai exponencialmente com a “distância” $|i - j|$. Podemos ver isso ao considerarmos a quantidade $\langle \cos \theta(s) \rangle$, como sendo a média do cosseno do ângulo θ entre segmentos de uma mesma cadeia separados por um comprimento s . Essa função de s possui uma propriedade chamada de multiplicatividade, que matematicamente é descrita por:

$$\langle \cos \theta(s + s') \rangle = \langle \cos \theta(s) \rangle \langle \cos \theta(s') \rangle. \quad (2.7)$$

Sabemos que a função que apresenta tal propriedade é a exponencial. Dessa forma:

$$\langle \cos \theta(s) \rangle = \exp(-s/\tilde{l}), \quad (2.8)$$

em que $\tilde{l}$ é característico de cada polímero. Ao tomarmos a equação (2.6) chegamos a:

$$\langle \vec{u}_i \cdot \vec{u}_j \rangle = l^2 \exp(-|i - j|/\tilde{l}), \quad (2.9)$$

em que:

$$\tilde{l} = \frac{l}{|\ln \cos \theta|}, \quad (2.10)$$

que é chamado de *comprimento de persistência* do polímero. Podemos ver dessa maneira que, se considerarmos uma cadeia ideal muito grande ($N \gg 1$) é possível que reagrupemos as ligações em ligações maiores para as quais as correlações de orientação já tenham se perdido. Dessa forma obtemos uma “nova” cadeia que retoma a relação $\langle \vec{R}^2 \rangle \propto Nl^2$. O comprimento de persistência dá possibilidade a uma medida indireta da rigidez do polímero. Isso pode ser feito analisando-se a constante $C_\infty = l/\tilde{l}$. Uma outra grandeza interessante é o comprimento de Kuhn que é definido como $b_k = \langle \vec{R}^2 \rangle / R_{max}$, em que R_{max} é o maior comprimento possível da cadeia. Ao substituírmos l por l' e N por N' (número de ligações necessárias para se “remontar” a cadeia), obteremos a relação $\langle \vec{R}^2 \rangle = N'l'^2$, válida para cadeias livremente ligadas.

Como exemplo de comprimentos de persistência podemos citar o acetato de celulose que dissolvido em acetona apresenta $\tilde{l} = 55,6 \text{ \AA}$ e para uma cadeia de poliéster constituída de 30 monômeros a temperatura de 300 K, $\tilde{l} = 65 \text{ \AA}$ [8].

2.2 Distribuição do Vetor Ponta-a-Ponta

Consideraremos agora a distribuição estatística do vetor ponta-a-ponta para uma cadeia ideal. Seja $\Phi(\vec{R}, N)$ a probabilidade de que uma cadeia constituída de N ligações apresente um vetor ponta-a-ponta $\vec{R}$. Consideremos $\phi(\vec{u})$ a distribuição aleatória de um vetor de ligação de comprimento constante l . Assim:

$$\psi(\vec{u}) = \frac{1}{4\pi l} \delta(|\vec{u}| - l). \quad (2.11)$$

Note que a distribuição é normalizada. Como as orientações dos vetores de ligação são independentes para a cadeia livremente ligada temos que a distribuição de probabilidade para a conformação da cadeia será:

$$\Psi(\{\vec{u}_i\}) = \prod_{i=1}^N \psi(\vec{u}_i). \quad (2.12)$$

Desta forma a distribuição de probabilidade do vetor ponta-a-ponta será dada por:

$$\Phi(\vec{R}, N) = \int d\vec{u}_1 \int d\vec{u}_2 \dots \int d\vec{u}_N \delta\left(\vec{R} - \sum_{i=1}^N \vec{u}_i\right) \Psi(\{\vec{u}_i\}). \quad (2.13)$$

Utilizando-se a identidade

$$\delta(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad (2.14)$$

podemos reescrever a distribuição de probabilidade do vetor ponta-a-ponta como:

$$\Phi(\vec{R}, N) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \int d\vec{u}_1 \int d\vec{u}_2 \dots \int d\vec{u}_N \exp \left(i\vec{k} \cdot \left(\vec{R} - \sum_{i=1}^N \vec{u}_i \right) \right) \Psi(\{\vec{u}_i\}). \quad (2.15)$$

Para o modelo da cadeia livremente ligada ficamos com:

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{R}, N) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int d\vec{u}_1 \dots \int d\vec{u}_N \prod_{i=1}^N \left[\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{u}_i) \psi(\vec{u}_i) \right] \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \left[\int d\vec{u} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{u}) \psi(\vec{u}) \right]^N \end{aligned} \quad (2.16)$$

Substituindo $\psi(\vec{u})$ e passando a equação para coordenadas polares ficamos com:

$$\begin{aligned} \int d\vec{u} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{u}) \psi(\vec{u}) &= \\ &= \frac{1}{4\pi l^2} \int_0^\infty du u^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \exp(-iku \cos \theta) \delta(u - l) \\ &= \frac{\sin kl}{kl} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Desta forma a distribuição de probabilidades para o vetor ponta-a-ponta fica:

$$\Phi(\vec{R}, N) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \left(\frac{\sin kl}{kl} \right)^N. \quad (2.18)$$

Assumindo-se N grande e se $kl \ll 1$, $(\sin(kl)/kl)^N$ pode ser aproximado por:

$$\left(\frac{\sin kl}{kl} \right)^N \simeq \left(1 - \frac{k^2 l^2}{6} \right)^N \simeq \exp \left(-\frac{N k^2 l^2}{6} \right) \quad (2.19)$$

Abrindo-se a integral em componentes e notando-se que a integral em k é uma integral Gaussiana, chegamos ao resultado:

$$\Phi(\vec{R}, N) = \left(\frac{3}{2\pi N l^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3\vec{R}^2}{2N l^2} \right). \quad (2.20)$$

Dessa forma, vemos que o vetor ponta-a-ponta de uma cadeia ideal segue uma distribuição Gaussiana. Embora utilizamos o modelo de cadeia livremente ligada

para chegarmos ao resultado acima, este se mantém de maneira mais geral. Se conseguirmos escrever a distribuição conformacional da cadeia na forma da equação (2.12) e considerarmos $N \gg 1$, sempre chegaremos a uma distribuição Gaussiana do vetor ponta-a-ponta. Esse resultado vem do Teorema do Limite Central, que diz que a soma de um número suficientemente grande de variáveis aleatórias de igual distribuição de probabilidade e independentes será uma variável aleatória de distribuição Gaussiana [9].

2.3 Cadeia Gaussiana

Vimos que em uma cadeia ideal a distribuição de probabilidades para o vetor ponta-a-ponta da cadeia segue uma distribuição Gaussiana. Facilmente nota-se que dada essa distribuição a estrutura local da cadeia aparece somente através do comprimento de ligação efetivo, l . Deste modo, a descrição local da cadeia depende do modelo adotado e da distribuição de probabilidades de cada unidade, $\psi(\vec{u}_i)$. Entretanto as propriedades globais da cadeia não são alteradas por esses aspectos. Podemos adotar, desta forma, o modelo mais simples possível para extrairmos tal tipo de informação do sistema.

Se considerarmos a distribuição de probabilidades para cada unidade da cadeia como sendo também uma distribuição Gaussiana,

$$\psi(\vec{u}) = \left[\frac{3}{2\pi l^2} \right]^{3/2} \exp \left(-\frac{3\vec{u}^2}{2l^2} \right), \quad (2.21)$$

a função distribuição conformacional da cadeia será dada por:

$$\begin{aligned} \Psi(\{\vec{u}_i\}) &= \prod_{i=1}^N \left[\frac{3}{2\pi l^2} \right]^{3/2} \exp \left(-\frac{3\vec{u}_i^2}{2l^2} \right) \\ &= \left[\frac{3}{2\pi l^2} \right]^{3N/2} \exp \left(-\sum_{i=1}^N \frac{3\vec{u}_i^2}{2l^2} \right). \end{aligned} \quad (2.22)$$

Tal cadeia é chamada de cadeia Gaussiana. Como já dissemos, a cadeia Gaussiana não descreve corretamente a estrutura local do polímero, mas o faz quanto às suas propriedades em grandes escalas de comprimento. O motivo para usarmos tal distribuição é a facilidade de manipulação matemática que as distribuições Gaussianas têm (transformadas e transformadas inversas de Fourier em mesma forma funcional, por exemplo).

Sabemos que a função partição para um determinado sistema é dada pela função:

$$\mathcal{Z}(\{\vec{u}_i\}) = \sum_{\{i\}} e^{-\beta \mathcal{H}_i}, \quad (2.23)$$

entendendo-se por $\{i\}$ todas as configurações possíveis do sistema e $\beta = 1/k_B T$, k_B sendo a constante de Boltzmann e T , a temperatura. O termo exponencial é o termo de probabilidade de Boltzmann (a probabilidade de que uma configuração específica tem de ocorrer). Daí podemos corretamente esperar que a função distribuição conformacional para a cadeia seja proporcional ao termo exponencial. Desta forma, comparando-se as equações (2.23) e (2.22) extraímos a forma do Hamiltoniano do sistema:

$$\mathcal{H} = \frac{3k_B T}{2l^2} \sum_{i=1}^N \vec{u}_i^2, \quad (2.24)$$

lembrando que os vetores de ligação $\vec{u}_i$ são definidos como $(\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i)$. $\vec{r}_i$ é a posição da i -ésima unidade da cadeia.

Dessa maneira podemos descrever o modelo da cadeia Gaussiana como um modelo mecânico: temos $(N + 1)$ unidades ligadas por N molas de constante elástica $3k_B T/l^2$. Notemos que ao analisarmos a distribuição de um vetor $\vec{R}_i - \vec{R}_j$ entre duas unidades i e j quaisquer, ainda obteremos uma distribuição Gaussiana dada por:

$$\Phi(\vec{R}_i - \vec{R}_j, i - j) = \left[\frac{3}{2\pi l^2 |i - j|} \right]^{3/2} \exp \left[-\frac{3(\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2}{2|i - j|l^2} \right], \quad (2.25)$$

o que nos permite usar a mesma ideia da mudança de N ligações para N' mudando-se o comprimento característico l para um certo l' sem alterar as propriedades de grandes escalas de comprimento da cadeia.

Capítulo III

Propriedades Dinâmicas das Cadeias Poliméricas

3.1 Difusão de Partículas

Quando estudamos partículas em solução, observamos que elas apresentam um movimento aleatório nas 3 dimensões espaciais. Notamos que elas tendem a se espalhar pelo volume assumido pela solução. A explicação para tal fenômeno é o choque incessante das moléculas do solvente com as partículas nele dissolvidas. A este fenômeno damos o nome de *difusão*.

Consideremos o caso unidimensional. Seja $c(x, t)$ a concentração de partículas na posição x no instante t . O fenômeno de difusão é descrito pela Lei de Fick, que nos diz que, se a concentração é não uniforme, teremos uma corrente que será proporcional ao gradiente espacial da concentração, ou:

$$j(x, t) = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.1)$$

com a constante D sendo o chamado *coeficiente de difusão*. Ao considerarmos a equação de continuidade:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0 \quad (3.2)$$

e aplicarmos a equação (3.1), teremos a equação de difusão para D constante:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (3.3)$$

Quando temos um potencial externo $U(x)$, devemos modificar a Lei de Fick para que consideremos uma velocidade residual originada do potencial. Ela será dada por:

$$v = -\frac{1}{\zeta} \frac{\partial U}{\partial x}, \quad (3.4)$$

com ζ o coeficiente de fricção, que geralmente é obtido através da equação de Navier-Stokes. Para uma partícula esférica de raio a , se movendo com velocidade constante em um fluido de viscosidade μ , teremos $\zeta = 6\pi\mu a$, por exemplo [10].

A velocidade média não-nula das partículas gera uma corrente adicional cv e temos que corrigir esse termo na equação (3.1):

$$j(x, t) = -D \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{c}{\zeta} \frac{\partial U}{\partial x}. \quad (3.5)$$

Considerando que no equilíbrio devemos ter a concentração proporcional à distribuição de Boltzmann e que a corrente deve ser nula, extraímos a importante relação de Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \quad (3.6)$$

Reescrevendo a equação corrigida para a corrente e fazendo uso novamente da equação de continuidade, podemos obter a equação:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\zeta} \left(k_B T \frac{\partial c}{\partial x} + c \frac{\partial U}{\partial x} \right), \quad (3.7)$$

que é conhecida como *Equação de Smoluchowski*. Essa equação pode ser obtida de uma forma termodinamicamente mais interessante que leva em conta a não nulidade da corrente para a situação de equilíbrio, mas sim do potencial químico $U(x) + k_B T \ln c$.

Uma outra forma de estudarmos o movimento browniano das partículas é utilizarmos a equação de Langevin, que é basicamente a equação de movimento de Newton em um fluido de coeficiente de fricção não nulo ζ , na presença de uma força aleatória $f^r(t)$:

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -\zeta \frac{\partial x}{\partial t} - \frac{\partial U}{\partial x} + f^r(t). \quad (3.8)$$

Para o caso do movimento convencional em um solvente denso, o termo inercial da equação é desprezível e ficamos com a equação reduzida para:

$$\zeta \frac{\partial x}{\partial t} = -\frac{\partial U}{\partial x} + f^r(t). \quad (3.9)$$

O potencial $U(x)$ é devido à todas as interações presentes entre as partículas presentes no fluido e também leva em conta campos externos. Já sobre a força aleatória $f^r(t)$ é necessário que se faça considerações mais cuidadosas.

Primeiramente queremos tratar essa força como uma variável estocástica em que as soluções de uma determinada sequência de valores não são interessantes para o problema em questão. Queremos obter uma distribuição de probabilidades para $f^r(t)$ para que possamos calcular valores médios/esperados para a equação. Obviamente temos várias distribuições que atendem à equação (3.9). Entretanto queremos uma distribuição particular que faça com que o problema formulado com base na equação de Smoluchowsky e na equação de Langevin sejam equivalentes. Por último, podemos intuir que a distribuição da força seja Gaussiana. Isso vem do fato dessa força ser responsável por modelar os incessantes choques das moléculas de solvente com as partículas nele dissolvidas. Isso seria a soma de um grande número de variáveis aleatórias de igual distribuição, o que daria uma variável aleatória de distribuição Gaussiana, o que já foi discutido no capítulo II.

Qualquer distribuição pode ser completamente descrita por meio de seus momentos. Sabe-se que distribuições Gaussianas são completamente descritas por seu primeiro e segundo momentos [11]. Para a força aleatória em questão estes momentos serão dados por:

$$\langle f^r(t) \rangle = 0 \quad (3.10)$$

$$\langle f_i^r(t) f_j^r(t') \rangle = 2\zeta k_B T \delta_{ij} \delta(t - t'). \quad (3.11)$$

Bom, o fato do primeiro momento da força ser nulo pode ser vislumbrado da própria noção do caminhante aleatório: se esta média tivesse um valor diferente de zero, teríamos uma força de arrasto não-nula que traria uma corrente de partículas para uma direção. No segundo momento devemos considerar que forças atuando em tempos diferentes são completamente descorrelacionadas (representado pela delta de Dirac na equação). Devemos considerar também que forças que atuam em partículas diferentes também não tem nenhuma correlação entre si (delta de Kronecker de sub-índices i e j). Como estamos estudando o problema no caso unidimensional, vale lembrar que as direções espaciais também são descorrelacionadas (forças atuando em $\hat{x}$, $\hat{y}$ e $\hat{z}$ são estatisticamente independentes). O fator de proporcionalidade $2\zeta k_B T$ é extraído quando tentamos recobrir a difusão de uma partícula obtida pela equação de difusão.

3.2 Modelo de Rouse

Até agora estudamos o modelo para cadeia Gaussiana (ideal) e suas propriedades estáticas e chegamos a uma equação, a equação de Langevin, muito conveniente para

cálculos numéricos para o estudo da dinâmica de partículas em solução. Com essa equação temos a liberdade de inserirmos qualquer potencial que nos convenha para a interação entre as partículas.

O que nos resta agora para chegarmos a um bom modelo dinâmico para a difusão de polímeros é unificarmos essas ideias. Consideremos novamente uma cadeia de $N + 1$ unidades e consideremos que ela seja Gaussiana com $\langle \vec{u}_i^2 \rangle = l^2$. Foi visto que o Hamiltoniano deste modelo é:

$$\mathcal{H} = \frac{3k_B T}{2l^2} \sum_{i=1}^N \vec{u}_i^2, \quad (3.12)$$

com $\vec{u}_i = (\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i)$, $\vec{r}$ sendo a posição de cada unidade da cadeia. Se tomarmos a equação (3.9) e substituirmos o potencial U pelo Hamiltoniano da cadeia Gaussiana, teremos ¹:

$$\begin{aligned} \zeta \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t} &= \frac{3k_B T}{l^2} (\vec{r}_{i+1} - 2\vec{r}_i + \vec{r}_{i-1}) + \vec{f}_i^r(t) \quad i = 2, 3, \dots, (N-1); \\ \zeta \frac{\partial \vec{r}_1}{\partial t} &= \frac{3k_B T}{l^2} (\vec{r}_2 - \vec{r}_1) + \vec{f}_1^r(t) \quad i = 1; \\ \zeta \frac{\partial \vec{r}_N}{\partial t} &= \frac{3k_B T}{l^2} (\vec{r}_{N-1} - \vec{r}_N) + \vec{f}_N^r(t) \quad i = N. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Este modelo é conhecido como *Modelo de Rouse*. É também conhecido como o modelo da *mola entrópica fantasma*. Mola entrópica vem do fato das molas que conectam as unidades terem posições de equilíbrio nulas. Isso faria com que a posição de mínima energia fosse uma única configuração de todas as unidades sobre elas mesmas. Entretanto o termo de força aleatória faz com que essa configuração seja muito raramente alcançada, o que daria para essa força um caráter entrópico. Entende-se por “fantasma” o fato das unidades não interagirem entre si (sem interações de volume) e das ligações também poderem se sobrepor. Uma outra característica importante do Modelo de Rouse é que interações hidrodinâmicas entre solvente e cadeia também são desprezadas: o solvente é um meio viscoso imóvel que não é arrastado pelo movimento da cadeia. Essas interações são introduzidas em um modelo um pouco mais completo: o modelo de Zimm.

¹Note que neste ponto passamos o modelo para 3 dimensões.

3.2.1 Difusão de Cadeias - Limite Contínuo do Modelo de Rouse

Agora que montamos as equações discretas características do modelo de Rouse, é interessante que façamos uma análise que torne possível a predição analítica dos resultados para que possamos comparar com resultados experimentais existentes e constataremos a aplicabilidade do modelo. Além disso usamos esses resultados para conferir qualquer tipo de simulação computacional que seja feita utilizando-se o modelo. Para fazermos isso tomaremos a forma contínua das equações do modelo de Rouse fazendo as seguintes modificações:

$$\vec{r}_{n+1} - \vec{r}_n = \frac{\Delta \vec{r}}{\Delta n} \rightarrow \frac{\partial \vec{r}}{\partial n}, \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} \vec{r}_{n+1} - 2\vec{r}_n + \vec{r}_{n-1} &= (\vec{r}_{n+1} - \vec{r}_n) - (\vec{r}_n - \vec{r}_{n-1}) \\ &= \left[\frac{\Delta \vec{r}}{\Delta n}(n) - \frac{\Delta \vec{r}}{\Delta n}(n-1) \right] \frac{1}{\Delta n} \\ &\rightarrow \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial n^2}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Dessa forma vemos que a equação (3.13) se reduz a:

$$\zeta \frac{\partial \vec{r}_n}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \vec{r}_n}{\partial n^2} + \vec{f}_n, \quad (3.16)$$

no qual agora assumimos a variável n (o sub-índice i trocado por conveniência) como sendo uma variável contínua. Podemos ver que assumindo unidades hipotéticas $\vec{r}_0$ e $\vec{r}_{N+1}$ como sendo:

$$\vec{r}_0 = \vec{r}_1 \quad \text{e} \quad \vec{r}_{N+1} = \vec{r}_N, \quad (3.17)$$

as equações discretas que regem os movimentos das extremidades das cadeias ($n = 1$ e $n = N$) também se encaixam na equação (3.16). Essas condições iniciais são tomadas no modelo contínuo como sendo:

$$\left. \frac{\partial \vec{r}_n}{\partial n} \right|_{n=0} = 0 \quad \text{e} \quad \left. \frac{\partial \vec{r}_n}{\partial n} \right|_{n=N} = 0. \quad (3.18)$$

Os momentos para as forças aleatórias são obtidos substituindo-se a delta de Kronecker para unidades n e m diferentes por uma delta de Dirac, onde ficamos com:

$$\begin{aligned}\langle \vec{f}_n^r(t) \rangle &= 0 \quad \text{e} \\ \langle f_{n\alpha}^r(t) f_{m\beta}^r(t') \rangle &= 2\zeta k_B T \delta(n-m) \delta_{\alpha\beta} \delta(t-t'),\end{aligned}\tag{3.19}$$

onde α e β representam as coordenadas espaciais. As equações (3.16), (3.18) e (3.19) representam o modelo de Rouse contínuo. É importante lembrarmos que os resultados dos modelos de Rouse discreto e contínuo estão de acordo para grandes escalas temporais, mas não para as curtas. Entretanto isso não se revela um problema, dado que todos os resultados do modelo discreto que levam em conta a consideração de unidades separadas, o que é um artefato, não têm validade no estudo de dinâmica de cadeias.

Coordenadas Normais

A equação (3.16) representa o movimento browniano de osciladores acoplados. Um meio de tratarmos este problema é procurarmos por outras coordenadas (as chamadas *coordenadas normais* ou *modos de Rouse*) que podem descrever o movimento da cadeia por equações de movimento independentes entre si. Aplicando-se a transformada de Fourier da equação (3.16) podemos definir as coordenadas normais como sendo:

$$\vec{X}_P(t) \equiv \frac{1}{N} \int_0^N dn \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \vec{r}_n(t) \quad \text{com } p = 0, 1, 2, \dots\tag{3.20}$$

Note que os termos senoidais da transformada devem ser identicamente nulos para satisfazermos às condições (3.18). Deste modo a equação (3.16) será reescrita em termos destas coordenadas:

$$\zeta_P \frac{\partial}{\partial t} \vec{X}_P = -k_P \vec{X}_P + \vec{f}_P,\tag{3.21}$$

onde

$$\zeta_0 = N\zeta \quad \text{e} \quad \zeta_P = 2N\zeta \quad \text{para } p = 1, 2, 3, \dots\tag{3.22}$$

$$k_P = \frac{6\pi^2 k_B T}{Nl^2} p^2 \quad \text{para } p = 0, 1, 2, \dots\tag{3.23}$$

e as forças $\vec{f}_P$ são as forças aleatórias com os momentos:

$$\langle f_{p\alpha} \rangle = 0 \quad \text{e} \quad \langle f_{p\alpha}(t) f_{q\beta}(t') \rangle = 2\delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} \zeta_P k_B T \delta(t-t'),\tag{3.24}$$

onde as forças aleatórias entre modos de Rouse diferentes ($p \neq q$) são independentes. A independência dessas forças faz com que os modos de Rouse $\vec{X}_P$ sejam também independentes, o que nos mostra que o movimento do polímero pode ser decomposto em modos independentes.

A função correlação temporal pode ser calculada diretamente da equação (3.21) nos dando o seguinte resultado:

$$\left. \begin{aligned} \langle X_{p\alpha}(t)X_{q\beta}(0) \rangle &= \delta_{pq}\delta_{\alpha\beta} \frac{k_B T}{k_P} \exp(-t/\tau_P), \\ \tau_P &= \frac{\tau_1}{p^2} \\ \tau_1 &= \frac{\zeta_1}{k_1} = \frac{\zeta N^2 l^2}{3\pi^2 k_B T}. \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{onde} \\ \text{e} \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{para } p \neq 0$$

já para $p = 0$:

$$\langle (X_{0\alpha}(t) - X_{0\alpha}(0))(X_{0\beta}(t) - X_{0\beta}(0)) \rangle = \delta_{\alpha\beta} \frac{2k_B T}{N\zeta} t. \quad (3.25)$$

A transformada inversa da equação (3.20) é:

$$\vec{r}_n = \vec{X}_0 + 2 \sum_{p=1}^{\infty} \vec{X}_P \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right), \quad (3.26)$$

da qual tiramos o significado físico das coordenadas normais. Pela própria definição da coordenada $\vec{X}_0$, vemos que ela representa a posição do centro de massa:

$$\vec{r}_G = \frac{1}{N} \int_0^N dn \vec{r}_n = \vec{X}_0. \quad (3.27)$$

Desta forma o deslocamento quadrático médio do centro de massa é calculado segundo a equação (3.25):

$$\langle (\vec{r}_G(t) - \vec{r}_G(0))^2 \rangle = \sum_{\alpha=\hat{x},\hat{y},\hat{z}} \langle (X_{0\alpha}(t) - X_{0\alpha}(0))^2 \rangle = 6 \frac{k_B T}{N\zeta} t. \quad (3.28)$$

O coeficiente de auto-difusão do centro de massa definido como:

$$D_G = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle (\vec{r}_G(t) - \vec{r}_G(0))^2 \rangle \Rightarrow D_G = \frac{k_B T}{N\zeta}. \quad (3.29)$$

As coordenadas normais $\vec{X}_P$ com $p > 0$ representam as conformações internas do polímero. Pode-se facilmente mostrar que o movimento do vetor ponta-a-ponta do polímero é principalmente governado por $\vec{X}_1$, por exemplo.

Desejamos agora calcular o deslocamento quadrático médio de uma unidade n do polímero e ver como este deslocamento depende do tempo. Para isso olhemos para a equação (3.21), façamos $k_P = \zeta_P/\tau_P$ (ambos definidos anteriormente) e com a mudança de variáveis:

$$\vec{X}_P = \vec{z}_P(t) \exp\left(-\frac{t}{\tau_P}\right), \quad (3.30)$$

escrevemos a solução na forma:

$$\vec{X}_p = \frac{1}{\zeta_p} \int_{-\infty}^t dt' \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_p}\right) \vec{f}_p(t'). \quad (3.31)$$

De posse desta solução podemos obter o deslocamento quadrático médio dependente do tempo para a n -ésima unidade da cadeia:

$$\langle (\vec{r}_n(t) - \vec{r}_n(0))^2 \rangle = \langle (\vec{X}_0(t) - \vec{X}_0(0))^2 \rangle + 4 \sum_{p=1}^{\infty} \cos^2\left(\frac{\pi p n}{N}\right) \cdot \langle (\vec{X}_p(t) - \vec{X}_p(0))^2 \rangle, \quad (3.32)$$

que pode ser calculado usando-se os momentos da força aleatória (equação (3.24)) e a nova expressão para as coordenadas normais. Teremos:

$$\langle (\vec{r}_n(t) - \vec{r}_n(0))^2 \rangle = \underbrace{\frac{6k_B T}{N\zeta} t}_{\text{difusão do C.M.}} + \frac{4Nl^2}{\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^2} \cos^2\left(\frac{\pi p n}{N}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_1}\right)\right]. \quad (3.33)$$

Examinando a expressão vemos que para $t \gg \tau_1$, a exponencial dentro dos colchetes tende a zero e o primeiro termo da expressão se torna muito maior que o termo do somatório. Isso nos diz que, para tempos suficientemente grandes, podemos considerar o deslocamento quadrático médio de cada unidade como sendo igual ao deslocamento quadrático médio do centro de massa da cadeia. Já para $t \ll \tau_1$ vemos que para valores pequenos de p todo o termo entre colchetes vai para zero, bem como o primeiro termo da expressão. Desta forma as contribuições que governam a expressão são dadas por grandes valores de p e podemos substituir a soma por uma integral. Neste mesmo limite o termo $\cos^2(\pi p n/N)$ se torna uma função oscilatória de alta frequência e podemos substituí-la por seu valor médio $1/2$. Teremos então, para o limite $t \ll \tau_1$:

$$\langle (\vec{r}_n(t) - \vec{r}_n(0))^2 \rangle \cong \frac{4Nl^2}{\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{dp}{2p^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_1}\right)\right] = \left(\frac{12k_B T l^2}{\pi \zeta} t\right)^{1/2}. \quad (3.34)$$

Vemos com isso que, para tempos consideravelmente menores que τ_1 , o deslocamento quadrático médio de uma unidade da cadeia não segue $\sim t$ como esperado para unidades livres, mas apresenta difusão anômala, $\sim t^{1/2}$. Isso vem das unidades estarem ligadas entre si, o que diminui a difusividade das mesmas. Note que esse é um resultado para o limite contínuo das cadeias. Para cadeias de unidades finitas, quando $t \simeq 0$, observamos a difusividade das unidades aproximarem-se da difusividade da unidade livre. Já para tempos muito grandes voltamos para o regime de difusão browniana ordinária assumindo-se a difusão do centro de massa da cadeia: cada unidade difunde-se como se tivesse a massa total da cadeia.

Capítulo IV

Copolímero Tribloco (Pluronic)

A família de copolímeros Pluronic é formada por macromoléculas com a fórmula geral $(EO)_x(PO)_y(EO)_z$, onde EO é o óxido de etileno e PO o óxido de propileno. Os tamanhos relativos das cadeias podem ser modificados para que as propriedades do copolímero atendam a aplicações nas mais diferentes áreas. Um importante aspecto dos Pluronic é que seus diferentes blocos EO e PO apresentam hidrofilicidades diferentes. O PEO é um polímero polar hidrofílico. Já o PPO é apolar e hidrofóbico dependendo da temperatura (a hidrofobicidade aumenta com o aumento de temperatura). Isso faz com que essa classe de macromoléculas seja muito utilizada em fabricação de detergentes, estabilizadores de dispersão, lubrificantes, entre outros. Dependendo dos tamanhos relativos dos blocos e das condições de concentração, temperatura e pressão, o copolímero pode apresentar formação de estruturas auto-organizadas como micelas, micelas interligadas e estruturas mais complexas como vesículas e estruturas lamelares [12]. Essas estruturas podem ser utilizadas em várias áreas como liberação de fármacos em organismos, bioprocessamento (como proteção de microorganismos de danos mecânicos), nanorreatores para a fabricação de pontos quânticos, entre outras aplicações. Essa classe de polímeros tem grande importância em aplicações biológicas dado seu baixo índice de toxicidade e pela sua rápida degradação.

O copolímero tribloco L64 faz parte da família Pluronic. Sua estrutura é dada por 13 monômeros óxido de etileno nas extremidades e 30 monômeros de óxido de propileno no meio. É representado por $EO_{13}PO_{30}EO_{13}$. Esse copolímero apresenta grande importância no estudo de estruturas auto-organizadas dado o seu complexo diagrama de fase de estruturas em água. Apresenta desde estruturas micelares de simetria esférica a estruturas mais complexas como micelas do tipo bastão e vesículas, estas estruturas sendo formadas por diferentes combinações de diferentes temperaturas do sistema e diferentes concentrações de copolímero. A partir de uma certa temperatura, a água passa a ser um mau solvente para o bloco PPO. Desta forma

existe a indução da formação de micelas e temos um bom meio de caracterização do polímero, a *temperatura micelar crítica*, normalmente referida como CMT [13]. O mesmo acontece com a concentração: a partir de uma certa concentração de copolímero temos a formação das estruturas. Temos daí a *concentração micelar crítica*, ou CMC [12]. Medidas de CMT e CMC podem ser feitas por várias técnicas diferentes. Espalhamento de luz, medidas de absorção e refratometria diferencial são algumas delas. Na literatura encontramos valores de 26°C para CMT e de 1,6 - 4,0 mM para CMC do L64 em água [14, 15].

As micelas formadas em meios aquosos, como mencionado acima, são as micelas normais. Se produzirmos uma solução de L64 em solventes apolares, xilenos, por exemplo, e adicionarmos pequenas quantidades de água, teremos, para uma quantidade mínima de água, novamente a formação de agregados, desta vez chamados de *micelas reversas* [13, 16]. Toda a estrutura da micela é invertida, sendo que agora, para os polímeros Pluronic, os blocos externos (PEO; hidrofílicos) encontram-se no interior das estruturas e o bloco central (PPO; hidrofóbico) encontra-se na superfície, formando as micelas do tipo “girassol” [17]. Para o L64, as micelas reversas apresentam tamanhos maiores do que as micelas normais, sendo que aquelas apresentam tamanhos da ordem de 15 nm e as últimas menores que 10 nm, dependendo das composições das soluções utilizadas [14, 16].

Capítulo V

Espalhamento de Luz

Técnicas de espalhamento de luz são sumariamente importantes no estudo de suspensões coloidais, principalmente no estudo de suas propriedades estatísticas. Tal importância está diretamente ligada ao fato de ser uma técnica absolutamente não-invasiva. As suspensões devem ser estudadas na sua própria fase líquida (sem a necessidade de uso de técnicas de criogenia, por exemplo) e várias informações podem ser retiradas, como tamanho das partículas coloidais, sua forma e tipo de interação entre elas.

Estas técnicas estão embasadas no fenômeno de interação da matéria com a radiação. Quando em presença de um campo elétrico externo, materiais neutros onde suas cargas têm liberdade para se moverem sofrem uma segregação de cargas e dizemos que o corpo está polarizado. As cargas positivas do material deslocam-se para o sentido do campo elétrico e cargas negativas deslocam-se para o sentido oposto, e este material forma (se pensarmos em cargas puntiformes) dipolos elétricos. Ao tratarmos de materiais lineares e opticamente isotrópicos (o que consideraremos por questões de simplicidade) podemos considerar:

$$\begin{aligned}\vec{p} &\equiv q\vec{d}, \quad \text{e} \\ \vec{p} &= \alpha\vec{E},\end{aligned}\tag{5.1}$$

onde $\vec{p}$ é o momento de dipolo elétrico, $\vec{d}$ é a distância entre as cargas puntiformes, q o módulo das cargas, $\vec{E}$ o campo elétrico e α é uma constante de proporcionalidade entre o campo elétrico e o momento de dipolo chamada de polarizabilidade elétrica. Essa constante é estritamente dependente da composição do material ao qual se incide a radiação.¹

¹Como consideramos o material isotrópico, α se apresenta como um escalar. Considerando-se anisotropias ópticas teríamos α como uma matrix 3×3 .

Bom, sabemos que radiações eletromagnéticas em geral são formadas por campos elétricos e magnéticos oscilantes. Outro fato é que cargas elétricas aceleradas emitem radiação. Se incidirmos uma onda no sistema de cargas explicado, teremos um dipolo elétrico oscilante (pelo fato do campo elétrico constituinte da onda oscilar) que emitirá radiação para todas as direções. Esta radiação reemitida chamamos de *luz espalhada*.

Se pensarmos agora num sistema maior constituído de vários dipolos que são atingidos pelo mesmo feixe de onda e observarmos a luz espalhada em determinados pontos do espaço, vemos que a intensidade de luz espalhada em diferentes posições também assume valores diferentes. Isso vem do fenômeno de interferência. Dependendo da distância entre dois espalhadores podemos ter interferências completamente destrutivas, completamente construtivas, ou um intermediário. Daí podemos ver que é possível tirarmos informações estruturais do sistema simplesmente analisando-se sua luz espalhada. Iremos agora deduzir a relação entre o campo elétrico espalhado e as posições e tamanhos dos espalhadores para melhor explicitar essas ideias.

5.1 Dedução do Campo Elétrico Espalhado

Consideremos um sistema de partículas Brownianas em solução em que cada uma delas seja composta de elementos de volume infinitesimais. Cada um desses elementos será tratado como um espalhador já discutido anteriormente. Incidamos sobre este sistema uma onda plana monocromática. Primeiramente encontremos a diferença de fase entre os campos elétricos espalhados por dois elementos de volume diferentes. Esses pontos estão localizados em posições $\vec{r}$ e $\vec{r}'$ e o campo elétrico espalhado será detectado a um ângulo Θ_s da direção da onda incidente sobre o sistema. Este ângulo é normalmente chamado de *ângulo de espalhamento*. O vetor de onda incidente $\vec{k}_0$ aponta para a direção de propagação da luz incidente e tem módulo $2\pi/\lambda$. O vetor de onda $\vec{k}_s$ aponta para a direção de espalhamento e tem mesmo módulo de $\vec{k}_0$ (fig. 5.1). Assim:

$$k_0 = k_s = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (5.2)$$

Como o vetor de onda não tem seu módulo alterado, nos referimos a este espalhamento como elástico, ou seja, não há absorção de energia no processo de espalhamento.

A diferença de fase $\Delta\Phi$ dos campos espalhados pelos dois espalhadores em um ângulo de espalhamento Θ_s é igual a $2\pi d/\lambda$, sendo d a diferença de caminho entre os dois fótons: $d = AB + BC$ (marcado em vermelho na figura 5.1). Desta forma:

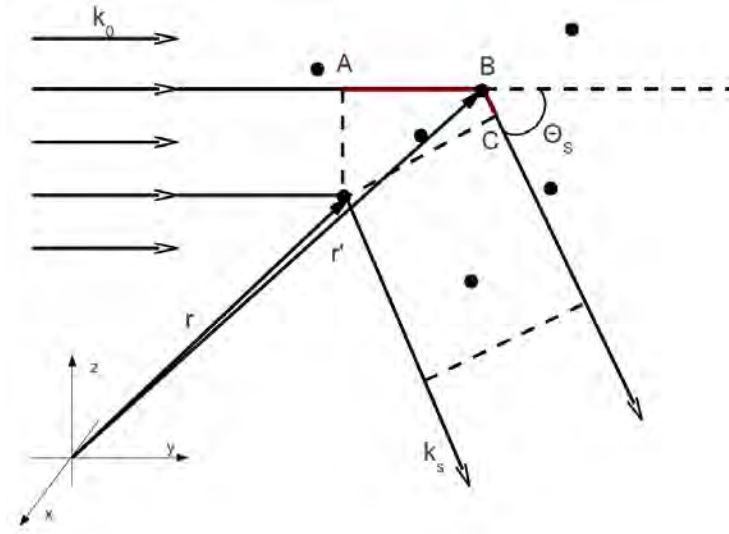


Figura 5.1: Esquema representativo do espalhamento elástico de luz em direção de espalhamento Θ_s .

$$\Delta\Phi = (\vec{r}' - \vec{r}) \cdot (\vec{k}_0 - \vec{k}_s). \quad (5.3)$$

A cada elemento de volume em uma posição $\vec{r}$ podemos associar uma fase igual a $\vec{r} \cdot (\vec{k}_0 - \vec{k}_s)$. O campo elétrico espalhado resultante será a soma $\exp\{i\vec{r} \cdot (\vec{k}_0 - \vec{k}_s)\}$ de todos os elementos de volume ponderados pelo seu potencial espalhador, que é proporcional à fração do campo elétrico incidente que é de fato espalhada. Denotando o potencial espalhador por unidade de volume por $f(\vec{r})$, teremos a seguinte expressão para o campo elétrico espalhado resultante:

$$\vec{E}_s = \int_{V_s} d\vec{r} f(\vec{r}) \exp\{i(\vec{k}_0 - \vec{k}_s) \cdot \vec{r}\} \vec{E}_0, \quad (5.4)$$

onde $\vec{E}_0$ é o campo elétrico incidente e V_s é o volume iluminado de onde a luz é detectada. É chamado de volume de espalhamento.

Na dedução assumimos implicitamente três hipóteses que devem ser explicitadas antes de prosseguirmos. Vejamos:

1. **A onda não muda de fase ao atravessar uma determinada partícula**

Assumimos que, quando um fóton atravessa uma partícula, ele não apresenta sua fase alterada em relação a outro que viaja somente pelo solvente. Para que o fenômeno de espalhamento ocorra, devemos ter diferentes índices de refração da partícula e do solvente, e logicamente essa mudança de fase ocorrerá. Entretanto se essa mudança de fase for pequena, podemos tomar a equação (5.4)

como uma boa aproximação. Teremos essa condição satisfeita se:

$$2\pi|n_p - n_f|\frac{a}{\lambda_0} < 0.1. \quad (5.5)$$

Essa aproximação leva em consideração todos os aspectos que poderiam aumentar essa mudança de fase: tamanho da partícula em relação ao comprimento de onda incidente (a/λ_0) e diferença entre os índices de refração da partícula e do solvente $|n_p - n_f|$.

2. O campo elétrico não é atenuado

Assumimos o valor do campo elétrico incidente, $\vec{E}_0$ como constante. Já foi dito que não há absorção de radiação no processo, nem por parte do solvente, nem por parte das partículas (ou pelo menos poderemos utilizar a técnica somente quando não ocorra). Outro meio de atenuação do campo é justamente por efeitos do próprio espalhamento. Aferir que não há atenuação de campo é o mesmo de dizer que a parcela da radiação que é espalhada é muito menor que a quantidade total de radiação. Atingimos essa condição quando tratamos de partículas pequenas, em baixa concentração ou com índices de refração de solvente e partículas muito próximos.

3. A direção do campo elétrico incidente é a mesma em todo volume de espalhamento

A refração de radiação na interface entre o fluido e as partículas coloidais são desprezadas. Isso pode ser alcançado quando $|n_p - n_s| < 0.1$.

Além disso ainda assumimos que não há espalhamento múltiplo, ou seja, um fóton uma vez espalhado não será espalhado novamente por outras partículas (ou pontos espalhadores dentro da mesma partícula). Entretanto essa condição é satisfeita se a segunda hipótese implícita da nossa dedução também o for.

Podemos reescrever a equação (5.4) para que luz espalhada de diferentes partículas coloidais e diferentes espalhadores dentro da mesma partícula sejam explicitamente distinguíveis. O fenômeno de espalhamento somente ocorre dentro dos volumes de cada partícula. Dessa forma podemos reescrever a integral na equação (5.4) como uma soma de integrais substituindo o volume total de espalhamento da região de integração pelo volume de cada partícula. Dessa forma teremos:

$$\vec{E}_s = \sum_{j=1}^N \int_{V_j} d\vec{r} f(\vec{r}) \exp\{i(\vec{k}_0 - \vec{k}_s) \cdot \vec{r}\} \vec{E}_0. \quad (5.6)$$

A região de integração V_j é o volume ocupado pela j -ésima partícula coloidal. Essa região de integração depende da orientação de cada partícula, se tratarmos

de partículas não-esféricas, e da localização das mesmas independentemente de sua forma. Chamemos de $\vec{r}_j$ um ponto fixo dentro da j -ésima partícula, que é denominado sua *coordenada posição*. A dependência de V_j com essa coordenada pode ser explicitada se trocarmos a variável de integração para $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_j$, para cada partícula. A nova região de integração V_j^0 é o volume ocupado por cada partícula com sua coordenada posição localizada na origem. Vale lembrar que, para partículas não-esféricas, V_j^0 depende da orientação dessas partículas. A equação para $\vec{E}_s$ torna-se:

$$\vec{E}_s = \sum_{j=1}^N \exp\{i(\vec{k}_0 - \vec{k}_s) \cdot \vec{r}_j\} \int_{V_j^0} d\vec{r}' f(\vec{r}') \exp\{i(\vec{k}_0 - \vec{k}_s) \cdot \vec{r}'\} \vec{E}_0. \quad (5.7)$$

As exponenciais contendo termos $\vec{r}_j$ (fora das integrais) representam a interferência devido a diferentes partículas coloidais, enquanto os termos dentro das integrais representam as interferências decorrentes de diferentes espalhadores situados dentro da mesma partícula.

A forma da função $f(\vec{r})$ para o potencial espalhador dos infinitésimos de volume dentro das integrais pode ser retirada de uma demonstração bem mais complexa da equação (5.7). Essa demonstração está fundamentada no tratamento do problema diretamente das equações de Maxwell para a radiação eletromagnética. Como é uma demonstração um tanto quanto desgastante não a apresentaremos aqui e ficaremos com a forma final dessa função, que será dada por:

$$f(\vec{r}) = \frac{\epsilon(\vec{r}) - \epsilon_f}{\epsilon_f}, \quad (5.8)$$

onde $\epsilon(\vec{r})$ representa a constante dielétrica do material no ponto $\vec{r}$ (seja partícula ou solvente) e ϵ_f representa a constante dielétrica do solvente. Notemos que a função depende somente da diferença de índices de refração do solvente e das partículas. Outro aspecto interessante é que essa função zera automaticamente fora dos volumes das partículas (onde $\epsilon(\vec{r}) = \epsilon_f$), mostrando que o espalhamento resultante somente do solvente é desprezível.

5.2 Espalhamento Dinâmico de Luz

No espalhamento de luz estático (SLS) consideramos intervalos de tempo muito grandes para o cálculo de médias de intensidade de radiação espalhada.² Se pensarmos em escalas de tempo muito curtas, podemos ver que, como nosso sistema está

²Não estudaremos essa técnica específica nesta dissertação por não a termos utilizado em nossos experimentos. O motivo é a falta de aplicabilidade no sistema estudado.

em movimento, flutuações de intensidade com o tempo podem nos dar informações sobre a dinâmica dessas partículas e através das grandezas dinâmicas podemos obter mais informações a respeito das estruturas estudadas.

Função Correlação

Ao analisarmos um dado que apresenta alguma flutuação, seja espacial ou temporal, temos uma tendência a confundir *flutuação* com *aleatoriedade*. Um sinal aleatório apresenta a propriedade de a cada intervalo dq que consideremos (seja q coordenada temporal ou espacial), por menor que seja, o valor de nosso observável medido não ter nenhuma ligação com o valor anterior. Dizemos que $M(q + dq)$ é completamente *descorrelacionado* de $M(q)$.

Outra coisa é considerarmos um sinal que varia no tempo (muito rapidamente ou não) e que depende de parâmetros que têm uma certa ligação entre si. Pensemos num modelo de spins num material ferromagnético. Como os spins tendem a se alinhar para minimizarem a energia do sistema, não podemos dizer que as posições de spins vizinhos num reticulado serão estatisticamente independentes para spins muito próximos. Entretanto existirá uma distância para a qual a interação entre os spins é tão fraca que pode se considerar que spins que estejam separados por distância maior que esta apresentam orientações aleatórias um em relação ao outro.³ Uma boa definição de uma função que descreva bem esse conceito de correlação seria:⁴

$$G(\tau) = \frac{\langle f(t)f(t+\tau) \rangle - \langle f(t) \rangle^2}{\langle f(t)^2 \rangle}, \quad (5.9)$$

onde a média é calculada sobre a variável t e a função correlação é uma função de τ . É importante notarmos os limites assintóticos dessa função. Para $\tau \rightarrow 0$ temos que $G(\tau) \rightarrow 1$. Já para $\tau \rightarrow \infty$ teremos $G(\tau) \rightarrow 0$. A função correlação (normalizada) é construída de forma a termos esses valores assintóticos e podermos analisar de forma mais interessante os tempos de correlação dos sistemas estudados.

Num experimento de espalhamento dinâmico de luz o objetivo é medirmos as flutuações da intensidade de luz em vez da própria intensidade de luz espalhada. Uma função muito útil para caracterização destas flutuações é a função de auto-correlação da intensidade, definida como:

$$g_I(\vec{k}, t) \equiv \langle i(\vec{k}, t_0) i(\vec{k}, t + t_0) \rangle. \quad (5.10)$$

Para um sistema em equilíbrio esta função independe de t_0 , que por simplicidade é igualado a zero. Em termos do campo elétrico espalhado a função de auto-correlação

³A relação entre essa distância e o comprimento de persistência estudado no capítulo II é direta.

⁴Outras definições também são possíveis. A apresentada é uma das mais utilizadas.

da intensidade é dada por:

$$g_I(\vec{k}, t) = \frac{\epsilon_f}{4\mu_0} \langle (\vec{E}_s(0) \cdot \hat{n}_s)(\vec{E}_s^*(0) \cdot \hat{n}_s)(\vec{E}_s(t) \cdot \hat{n}_s)(\vec{E}_s^*(t) \cdot \hat{n}_s) \rangle. \quad (5.11)$$

Se olharmos para a equação (5.7), vemos que o campo elétrico espalhado é a soma de um número muito grande de termos. Essa soma pode ser escrita como uma soma sobre muitos termos estatisticamente independentes, onde cada um seria a soma sobre “clusters” de partículas interagentes. O tamanho característico linear do cluster é a distância sobre a qual a função correlação de pares tende para a unidade. Estes clusters são estatisticamente independentes. Pelo teorema do limite central podemos ver que o campo elétrico (espalhado) resultante é uma variável aleatória de distribuição Gaussiana, sendo que dentro do volume de espalhamento existe um grande número desses clusters de partículas independentes.

Dessa forma, é possível se mostrar que a média acima pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} g_I(\vec{k}, t) = \frac{\epsilon_f}{4\mu_0} \times & \left[\langle (\vec{E}_s(0) \cdot \hat{n}_s)(\vec{E}_s^*(0) \cdot \hat{n}_s) \rangle \times \langle (\vec{E}_s(t) \cdot \hat{n}_s)(\vec{E}_s^*(t) \cdot \hat{n}_s) \rangle \right. \\ & + \langle (\vec{E}_s^*(0) \cdot \hat{n}_s)(\vec{E}_s(t) \cdot \hat{n}_s) \rangle \times \langle (\vec{E}_s^*(0) \cdot \hat{n}_s)(\vec{E}_s^*(t) \cdot \hat{n}_s) \rangle \\ & + \left. \langle (\vec{E}_s(0) \cdot \hat{n}_s)(\vec{E}_s^*(t) \cdot \hat{n}_s) \rangle \times \langle (\vec{E}_s^*(0) \cdot \hat{n}_s)(\vec{E}_s(t) \cdot \hat{n}_s) \rangle \right] \quad (5.12) \end{aligned}$$

O primeiro termo da equação é facilmente identificado como I^2 , onde I é a intensidade média espalhada (que, como já dissemos, independe do tempo para um sistema em equilíbrio). Se definirmos a função de auto-correlação do campo elétrico como sendo:

$$g_E(\vec{k}, t) \equiv \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_f}{\mu_0}} \langle (\vec{E}_s(0) \cdot \hat{n}_s)(\vec{E}_s^*(t) \cdot \hat{n}_s) \rangle, \quad (5.13)$$

o terceiro termo da equação das médias é igual a $|g_E|^2$. Esta quantidade é o observável interessante no espalhamento dinâmico de luz. Pode-se mostrar que o segundo termo de médias é zero para vetores de espalhamento diferentes de zero (considerações estatísticas como volume de espalhamento tendendo a infinito num experimento, se comparado a $2\pi/k$. Não explicitaremos as contas aqui).

Dessa maneira a função de auto-correlação de intensidade torna-se:

$$g_I(\vec{k}, t) = I^2 + |g_E(\vec{k}, t)|^2, \quad (5.14)$$

relação que é conhecida como *relação de Siegert*. É interessante que reescrevamos a relação de Siegert em termos das funções de correlação normalizadas:

$$\hat{g}_I(\vec{k}, t) \equiv g_I(\vec{k}, t)/I^2, \quad (5.15)$$

$$\hat{g}_E(\vec{k}, t) \equiv g_E(\vec{k}, t)/I. \quad (5.16)$$

Pela própria definição temos $\hat{g}_E(\vec{k}, t=0) = 1$ e $\hat{g}_I(\vec{k}, t=0) = 2$. Podemos então reescrevermos a relação de Siegert como:

$$\hat{g}_I(\vec{k}, t) = 1 + \left| \hat{g}_E(\vec{k}, t) \right|^2, \quad (5.17)$$

que apresenta essa forma tão simples pelo fato do campo elétrico espalhado ser uma variável aleatória de distribuição Gaussiana.

Uma forma explícita para a função auto-correlação do campo elétrico pode ser obtida pelo uso da equação (5.7) e das definições acima. Desta forma teremos:

$$\hat{g}_E(\vec{k}, t) = \frac{1}{S(k)N} \sum_{i,j=1}^N \langle \exp\{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(t))\} \rangle. \quad (5.18)$$

O termo $S(k)$ é o chamado *fator de estrutura* e é definido como:

$$S(k) \equiv \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N \langle \exp\{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t))\} \rangle. \quad (5.19)$$

Esta quantidade (estática, dado a simetria temporal do sistema em equilíbrio) leva em conta a interferência entre partículas brownianas diferentes, ou seja, não leva em conta interferências geradas por pontos espalhadores dentro da mesma partícula. Ela está relacionada com a transformada de Fourier da função correlação de pares. Muitas propriedades termodinâmicas do sistema coloidal podem ser extraídas dessa quantidade.

5.2.1 Espalhamento Dinâmico de Partículas Esféricas

Com a utilização da expressão calculada para a função de auto-correlação do campo elétrico espalhado (equação (5.18)) podemos explicitar ainda mais a forma dessa função. Desde que tenhamos um sistema de partículas não interagentes e estejamos em um limite diluído (partículas estatisticamente independentes), teremos (para $i \neq j$):

$$\langle \exp\{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(t))\} \rangle = \langle \exp\{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i(0)\} \rangle \langle \exp\{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t)\} \rangle. \quad (5.20)$$

Obviamente não podemos utilizar essa relação para $i = j$ pelo fato da posição de

uma partícula em um instante t estar relacionada com sua posição em um instante anterior. No equilíbrio aqui considerado podemos tomar a função distribuição de probabilidades para a posição de um única partícula browniana (num sistema não interagente) como sendo $1/V$, sendo V o volume do sistema, e essas médias se tornam funções delta de Dirac (quando tomamos o limite termodinâmico):

$$\langle \exp\{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i(0)\} \rangle = \langle \exp\{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t)\} \rangle = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int_V d\vec{r} \exp\{i\vec{k} \cdot \vec{r}\}. \quad (5.21)$$

Ou seja, para vetores de espalhamento não nulos essas médias são nulas. Somente os termos $i = j$ sobrevivem para partículas brownianas não interagentes além do fator de estrutura ser unitário para esse sistema.

Seja $P(\vec{r} - \vec{r}_0, t)$ a probabilidade condicional de uma partícula estar numa posição $\vec{r}$ em um tempo t sendo que a partícula estava em $\vec{r}_0$ em $t = 0$. Sabendo que a função distribuição para $\vec{r}_0$ é $1/V$, a função auto-correlação do campo elétrico será dada por:

$$\hat{g}_E(\vec{k}, t) = \int d\vec{r}' P(\vec{r}', t) \exp\{i\vec{k} \cdot \vec{r}'\}, \quad (5.22)$$

com $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_0$. É uma transformada de Fourier da probabilidade de se encontrar a partícula numa posição $\vec{r}'$ num instante t . Vimos que essa probabilidade é uma distribuição Gaussiana. Já dissemos em capítulos anteriores que a transformada de uma função Gaussiana nos dá outra Gaussiana. Obteremos desta forma:

$$\hat{g}_E(k, t) = \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N \langle \exp\{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(t))\} \rangle = \exp\{-D_0 k^2 t\}. \quad (5.23)$$

Já vimos que o coeficiente de difusão da partícula D_0 se relaciona com o raio das partículas esféricas de acordo com a relação de Einstein, fazendo com que essa expressão nos dê a possibilidade de medir o tamanho das partículas coloidais a partir de medidas de correlação de fótons.

Capítulo VI

Experimentos

6.1 Materiais e Métodos

Foram realizados experimentos de Espalhamento Estático e Dinâmico de Luz (SLS e DLS, respectivamente) e medidas de intensidade média espalhada utilizando-se um detector de fotodiodo de avalanche Brookhaven modelo BI-APD e um correlacionador TURBOCORR também da Brookhaven. A fonte de fótons foi um laser HeNe de 75 mW de potência e $\lambda = 638,2$ nm, linearmente polarizada, da CVI Melles Griot. Para controlarmos a intensidade do laser, utilizamos um sistema de polarizadores cruzados construído em laboratório. A figura 6.1 mostra a montagem experimental utilizada.

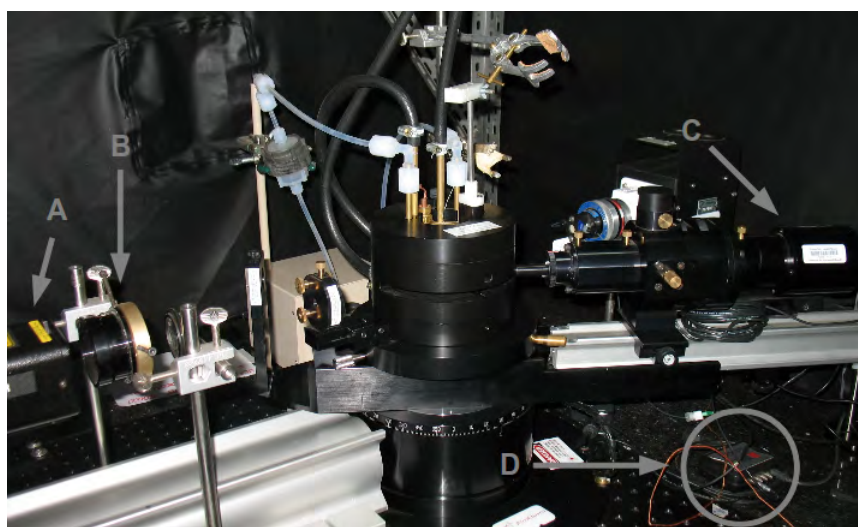


Figura 6.1: Equipamento de espalhamento utilizado nos experimentos. A) Parte do laser; B) sistema de polarizadores; C) detector e D) correlacionador.

Os experimentos foram realizados à temperatura de $(25 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ (exceto para o qual o efeito de variação de temperatura foi estudado), e um sistema de circulação de água proveniente de um banho térmico foi utilizado como meio de controle. Como

ocorre variação de temperatura da água no trajeto até o equipamento, um termopar foi utilizado como referência de temperatura, não a temperatura do banho térmico em si. Em geral era necessário que se regulasse o banho para uma temperatura um pouco abaixo de 25°C ($\approx 23,5^{\circ}\text{C}$) para que obtivéssemos a temperatura desejada no equipamento. Os experimentos de DLS foram realizados com uma abertura para radiação colimada ao detector de $400\text{ }\mu\text{m}$. Para as medidas de intensidade média espalhada, utilizamos uma abertura de 1 mm . Todas as medidas foram realizadas num ângulo de espalhamento $\theta = 30^{\circ}$.

As amostras foram preparadas com Pluronic L64 da Sigma-Aldrich de massa molar média de 2900 g mol^{-1} e viscosidade $\eta = 8,5 \times 10^5\text{ cP}$ (25°C). O p-xileno e m-xileno também foram fornecidos pela Sigma-Aldrich e têm pureza $\geq 99,0\%$. O tolueno e a acetonitrila foram fornecidos pela Vetec e têm pureza $\geq 99,8\%$. O tolueno foi obtido da Isofar e tem pureza $\geq 99,5\%$. Todos os produtos foram utilizados sem purificação ou filtragem posteriores. Foi utilizada água deionizada por um deionizador Simplicity da Milipore. Foram preparadas amostras de 15% m/m de L64 em solvente apolar (p-xileno, tolueno e misturas de p-xileno/m-xileno). A adição de cossolventes polares foi feita com uma microseringa Hamilton de $50\text{ }\mu\text{L}$ de volume máximo com precisão de $0,5\text{ }\mu\text{L}$.

Resultados Preliminares

Uma primeira necessidade antes de darmos início aos experimentos era verificar a funcionalidade do equipamento quanto a aspectos de alinhamento, principalmente. Neste intuito, realizamos medidas de DLS em uma amostra de água contendo esferas padrão de poliestireno de tamanho conhecido (diâmetro de 34 nm). Sabemos que a função auto-correlação do campo elétrico é dada por:

$$\hat{g}_E(k, t) = e^{-\Gamma t}, \quad (6.1)$$

sendo Γ chamado de *taxa de decaimento* da função correlação. $\Gamma = Dq^2$, sendo q o módulo do vetor de espalhamento e D o coeficiente de difusão. Utilizando-se a relação de Einstein e a expressão para o coeficiente de fricção de partículas esféricas, obtemos:

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}, \quad (6.2)$$

que nos dá o raio hidrodinâmico da partícula. A medida consiste em medirmos a taxa de decaimento das funções de correlação em vários ângulos de espalhamento (para vários vetores de espalhamento) diferentes. Fizemos um gráfico de $\Gamma \times q^2$ e extraímos, via ajuste linear, o coeficiente de difusão das partículas. Daí, pela relação

acima, obtemos o raio hidrodinâmico das mesmas (fig. 6.2).

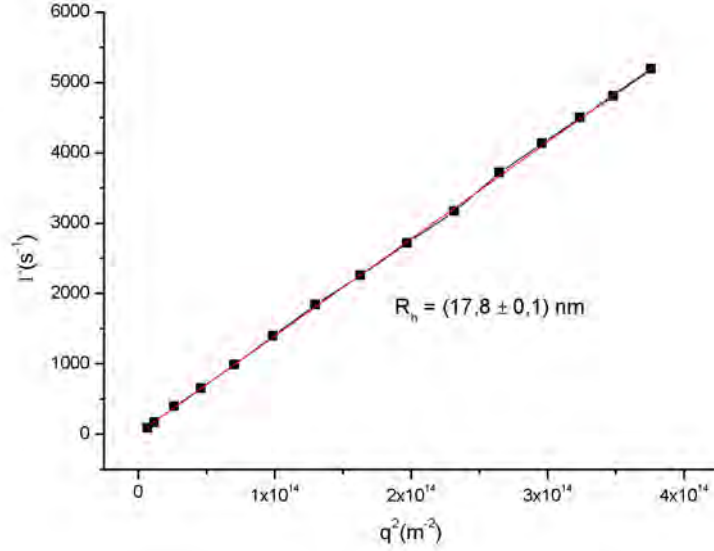


Figura 6.2: Gráfico de Γ por q^2 . Relação linear entre essas grandezas com o coeficiente de difusão como coeficiente angular.

O valor nominal do diâmetro das partículas é de 34 nm. Obtivemos o valor de $R_h = (17,8 \pm 0,1)$ nm para o raio hidrodinâmico das mesmas, mostrando que o equipamento estava em boas condições para a realização das medidas.

A fim de averiguarmos a qualidade do polímero, que muitas das vezes apresenta problemas de contaminação, envelhecimento, entre outros, fizemos uma medida característica do mesmo que é a sua CMC em água. Utilizando-se o equipamento de espalhamento de luz, fizemos uma medida de intensidade espalhada por concentração de L64. Com base na equação:

$$\frac{i_\theta}{I_0} \propto Mc, \quad (6.3)$$

onde M é a massa molar das partículas, c a sua concentração, i_θ a intensidade espalhada medida e I_0 a intensidade do laser [18], esperamos uma dependência linear da intensidade com a concentração de polímero/estruturas. Alterando-se a fase de polímeros livres para a fase micelar, espera-se uma mudança no coeficiente angular do gráfico por termos uma mudança na massa molar das mesmas (fig. 6.3).

Encontramos um valor próximo a 4 mM para a CMC do L64 em água, o que está de acordo com valores encontrados na literatura (1,6 - 4,0 mM)[14, 15]. Os valores encontrados não necessariamente necessitam estar em fiel acordo, sendo que muitas das empresas fornecedoras de tais tipos de copolímeros adicionam cadeias livres de PEO ao material para que o mesmo se enquadre nas especificações dadas para o

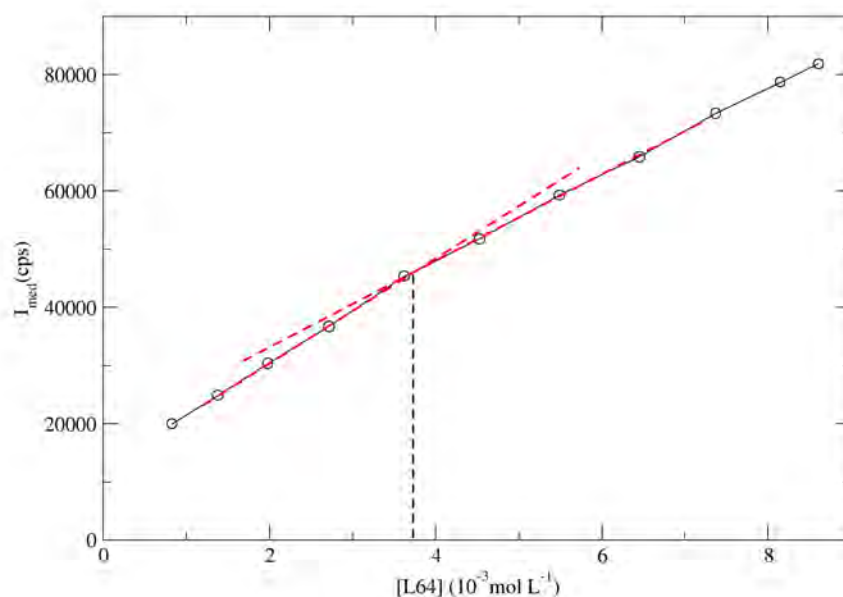


Figura 6.3: Intensidade de luz espalhada (não normalizada) com a variação da concentração de L64. Observamos uma mudança de regime próximo a 4 mM.

copolímero. Este tipo de “correção” pode modificar esses valores característicos dos copolímeros. Além disso é bem sabido que diferentes técnicas apresentam sensibilidade diferentes para a mudança de comportamento do parâmetro experimental para a determinação da CMC.

6.2 Resultados e Discussão

6.2.1 Adição de cossolventes

A primeira amostra feita e analisada foi uma amostra de 15% m/m de L64 em *p*-xileno puro com adições de pequenas alíquotas de água. A cada adição de água feita novas medidas de raio hidrodinâmico e intensidade média eram realizadas. A figura 6.4 mostra as funções de correlação normalizadas para três valores diferentes de volume de água.

Podemos ver pelo gráfico que os tempos de decaimento das funções correlação sofrem um aumento com o volume/concentração de água no sistema. Isso pode estar ligado ao fato da não correção do índice de refração e da viscosidade. As variações de viscosidade podem ser bem altas pelo fato de termos a incorporação das cadeias livres nas micelas, o que muda consideravelmente a viscosidade do meio em que as micelas estão inseridas. Observamos também uma mudança na forma da curva para

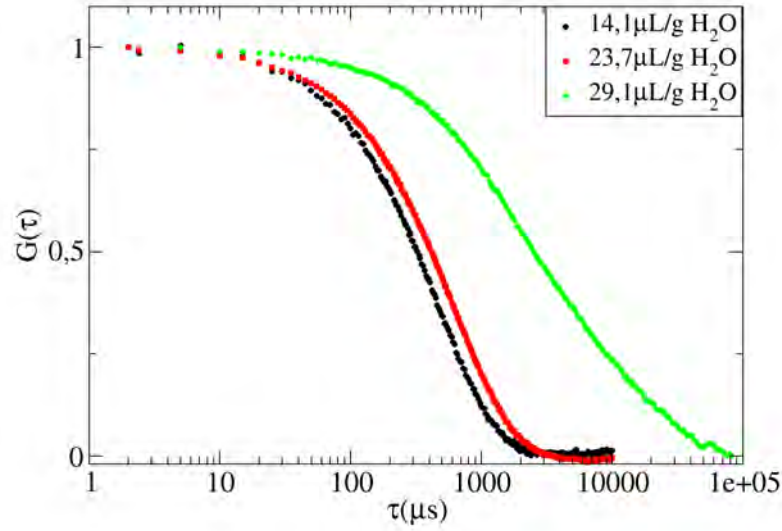


Figura 6.4: Funções de correlação normalizadas para 14,1, 23,7 e 29,1 μ L/g de água.

o valor de 29,1 μ L/g de concentração de água que desvia do comportamento exponencial, sugerindo o aparecimento de espalhadores com alto grau de polidispersão, característicos de agregados. De posse das funções de correlação acima, podemos fazer o ajuste exponencial e, segundo a dedução da forma da função de correlação do campo elétrico apresentada na seção 5.2, podemos extrair o raio hidrodinâmico das micelas. A figura 6.5 mostra a dependência de R_h com a concentração de água adicionada.

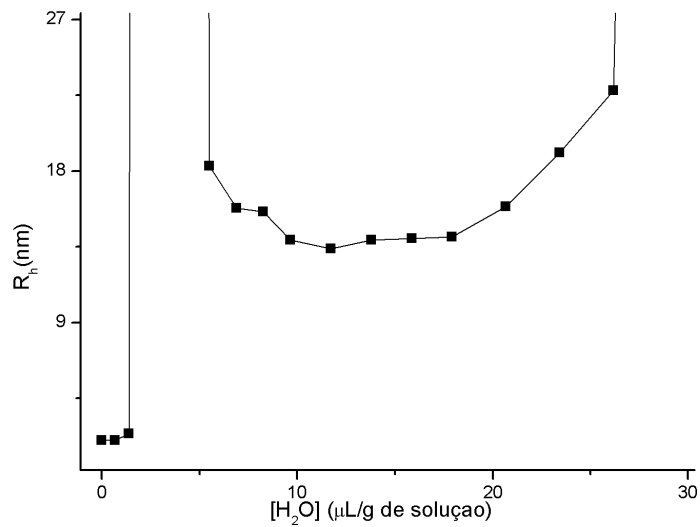


Figura 6.5: Dependência de R_h aparente com a concentração.

As regiões de 2-5 $\mu\text{L/g}$ e maior que 37 $\mu\text{L/g}$ de concentração de água apresentam raios hidrodinâmicos muito acima do esperado para as micelas (da ordem de micrômetros). Ambas as regiões apresentam turbidez quando observadas a olho nu. Isso acontece por diferentes fatores. A primeira região apresenta tal turbidez pelo fato de existirem impurezas (provavelmente homopolímeros) em solução [19]. Isso faz com que se favoreça a formação de agregados muito grandes nessa região de concentração de água, e isso acontece concomitantemente à formação de micelas. Deste modo a determinação mais precisa da CMC é prejudicada. A segunda região apresenta turbidez pelo fato das micelas não conseguirem mais adsorver moléculas de água em seu interior e ocorrer a separação de fase óleo/água. Essas regiões de turbidez aparecem pelo fato de termos flutuações de densidade (ou flutuações do índice de refração) da ordem do inverso do vetor de espalhamento. Isso pode estar ligado à formação de grandes agregados [20]. A região anterior à primeira turbidez mostra raios hidrodinâmicos muito pequenos ($\sim 1 \text{ nm}$) que seriam os raios das cadeias livres.

Podemos observar uma certa estabilidade do valor do raio hidrodinâmico das micelas por volta da concentração de 15 $\mu\text{L/g}$. Esse valor fica em torno de 14 nm. Tanto o valor do raio hidrodinâmico, quanto o fato dele se manter constante com a variação de concentração estão de acordo com dados da literatura para sistemas de micelas reversas semelhantes [16]. A forma abaulada da curva nessa região pode vir do fato do índice de refração e da viscosidade não terem sido corrigidos com a adição de água. Isso faz também o valor de raio hidrodinâmico encontrado ser um valor aparente. Mesmo que ele se aproxime do valor real, ele não deve ser considerado como uma medida absoluta. Entretanto ainda podemos estudar o comportamento micelar através dessa medida. Observamos que para valores grandes de concentração o raio aparente começa a mostrar valores bem grandes, até que ocorra a separação de fase. Esse fenômeno também pode ser encontrado na literatura e pode estar ligado ao fato das micelas começarem a formar agregados de micelas interligadas pela alta concentração de micelas no sistema [16].

Medidas de intensidade média com concentração de água também foram realizadas. Essa medida nos dá uma maior precisão para a definição dos pontos de turbidez das curvas (fig 6.6).

Ao observarmos o gráfico notamos o aumento significativo de intensidade após a região de primeira turbidez. Isso ocorre pelo fato já explicado das micelas terem uma massa maior do que as cadeias livres e segundo a expressão para intensidade espalhada, esta é proporcional à massa molar das estruturas espalhadoras. Podemos ver a primeira região de turbidez como o primeiro pico de intensidade (2 - 5 $\mu\text{L/g}$). Após 5 $\mu\text{L/g}$ observa-se um crescimento exponencial da mesma. Esse tipo de dependência da intensidade média com a concentração de água já havia sido observado

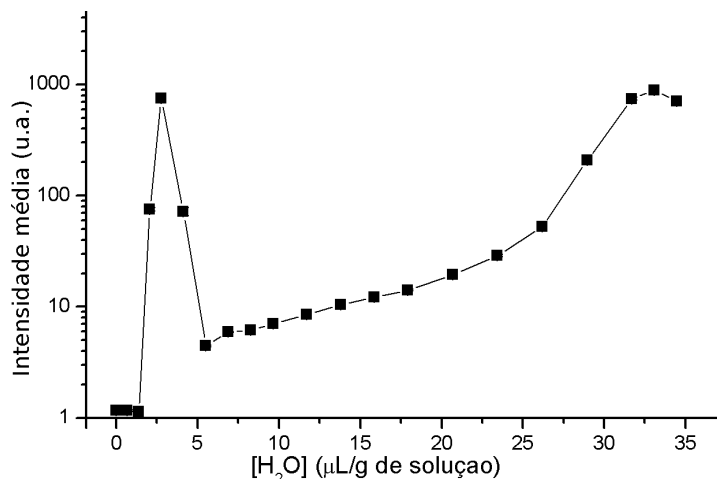


Figura 6.6: Medida de intensidade média espalhada por concentração de água adicionada.

por nosso grupo de pesquisa em experimentos anteriores. Pela análise deste gráfico e daquele onde temos os raios hidrodinâmicos, vemos que o que acontece na região intermediária é um aumento do número de micelas no sistema enquanto seu raio permanece o mesmo. A separação de fase pode ser observada quando a dependência da intensidade deixa de ser a mesma exponencial da fase micelar e observamos o segundo pico de intensidade. A diminuição da intensidade vem do fato de, além do sistema apresentar espalhamento múltiplo (que é observado como uma abertura do feixe de laser colimado no meio da solução), a amostra passa a espalhar tanto que há a atenuação do feixe do laser. Esses dois fenômenos quebram as hipóteses que fizemos ao deduzir a forma funcional do campo elétrico espalhado e faz com que não mais possamos analisar esse sistema por essas técnicas de espalhamento de luz.

Depois de feita essa análise do sistema *p*-xileno + L64 + água, uma ideia foi a de se estudar o sistema com a adição de *m*-xileno. A ideia foi que a diferença de ângulo entre os grupos metila no anel aromático do solvente apolar poderia influenciar na interação solvente apolar/grupo PPO e deste modo alterar a formação das estruturas. Fizemos experimentos variando a proporção de *m*-xileno e de *p*-xileno no sistema. Entretanto nenhuma alteração foi observada (fig. 6.7).

Notamos uma diferença nas intensidades espalhadas pelas amostras variando-se a proporção de *m*-xileno. Os valores de porcentagem mostrados no gráficos são as proporções de *p*-xileno e *m*-xileno adicionados no sistema. Em 0% de *m*-xileno só existe *p*-xileno do sistema, contrário acontecendo para 100% de *m*-xileno. Essa diferença pode ser devido à mudança de contraste originada por valores distintos de índice de refração do *p*-xileno ($n_{25} = 1,488$) e do *m*-xileno ($n_{25} = 1,490$). Além disso a dependência exponencial não foi de forma alguma alterada. Uma possível análise posterior seria o estudo do mecanismo de formação das micelas neste novo

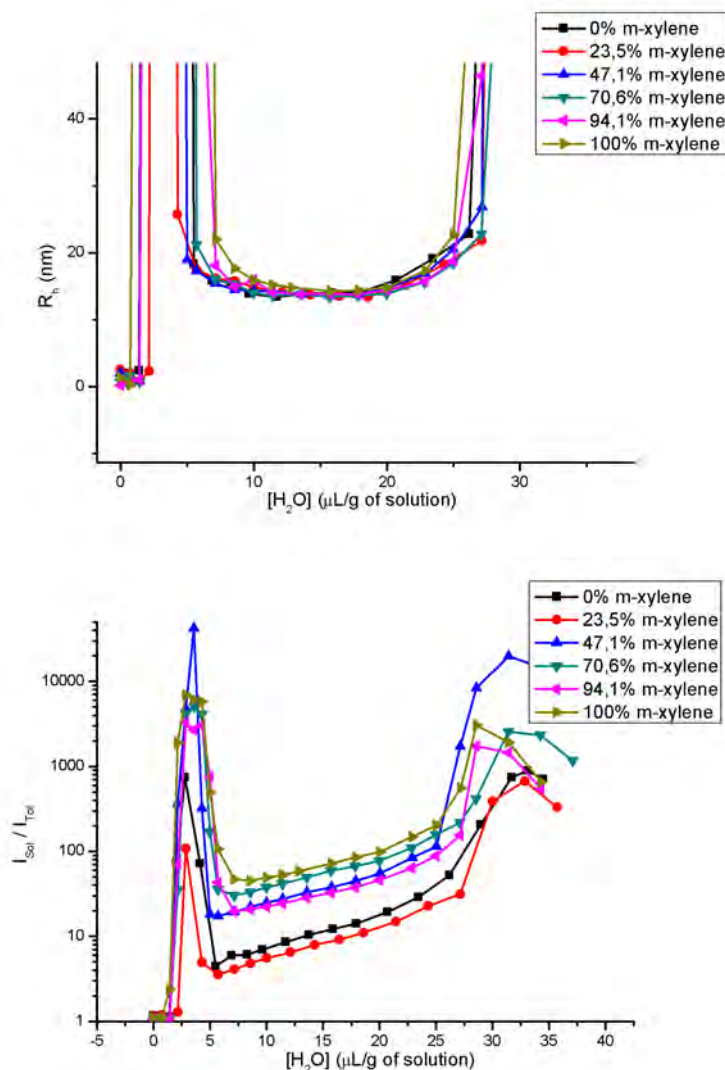


Figura 6.7: Medidas de R_h (cima) e intensidade média espalhada (normalizada) por concentração de água adicionada, com variação das proporções *p*-xileno e *m*-xileno. Nenhuma diferença relevante foi observada.

sistema. Isso pode ser feito via microcalorimetria (estudando-se as energias envolvidas no processo de micelização) ou via ressonância magnética nuclear estudando-se as ligações existentes entre os monômeros do copolímero e as moléculas dos solventes como feito na referência [21].

Depois disso variamos não o solvente apolar do sistema, mas sim o solvente polar, que deveria ser adsorvido dentro das micelas. Para isso fizemos experimentos utilizando-se acetonitrila (CH_3CN) e metanol (CH_3OH) em vez de água. Utilizamos esses solventes por haverem polarizabilidade alta e grande capacidade de formação de ligações de hidrogênio. Ao utilizarmos o metanol e a acetonitrila puros no sistema (*p*-xileno + L64 + CH_3CN e *p*-xileno + L64 + CH_3OH) não observamos nenhuma formação de agregado. Isso corrobora a hipótese de que o processo de formação de

micelas no sistema estudado seja entropicamente dirigido [2]. Isso porque, como os solventes não têm a mesma capacidade de organização que as moléculas de água (capacidade de formação de ligações de hidrogênio), o aumento de entropia na passagem da situação de separação de fase para a situação de moléculas adsorvidas dentro de estruturas auto-organizadas não é suficiente para tornar o processo de formação de micelas um processo espontâneo (não ocorre a minimização da energia livre de Gibbs, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). Isso não ocorre mesmo que pensemos que a adsorção dos solventes polares dentro das estruturas seja energeticamente favorável para o sistema.

Preparamos, então, soluções de água + metanol para adicionarmos ao sistema de L64 + *p*-xileno em vez de água ou metanol puros. Foram feitas concentrações de: 20%, 60% e 80% m/m de metanol em água. A figura 6.8 mostra os resultados de R_h variando-se a quantidade de solução e para várias proporções de metanol e água diferentes. A figura 6.9 mostra as medidas de intensidade para as mesmas soluções.

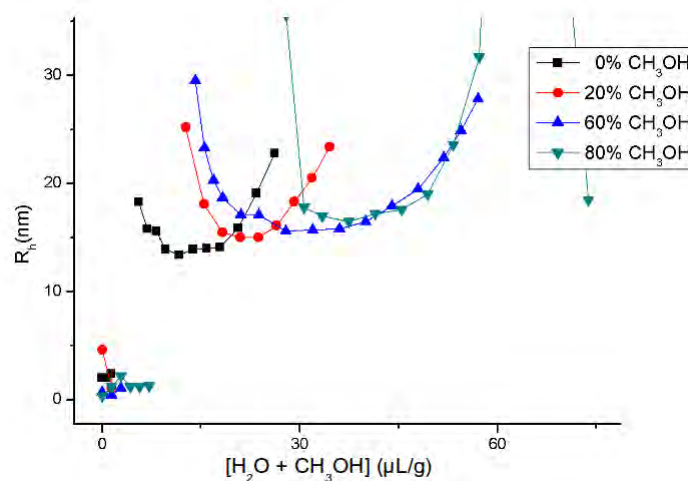


Figura 6.8: Medidas de raio hidrodinâmico variando com quantidade de solução para soluções com diferentes proporções de água e metanol.

Como podemos observar, há um deslocamento das curvas para valores maiores de quantidades de solução, tanto para as medidas de raio hidrodinâmico, quanto para as medidas de intensidade média. À medida que diminuimos a proporção de água nas soluções de cossolventes adicionados observamos que a amostra aceita maiores quantidades de solução antes de entrar na primeira turbidez. Esse fenômeno também acontece para a segunda turbidez. Isso nos dá uma ideia de que a quantidade mais importante nesse sistema é a quantidade de água e não a quantidade de solução. Ao fazermos os gráficos tanto de intensidade, quanto de raio hidrodinâmico em função somente da quantidade de água no sistema, vemos que todas as curvas coincidem no ponto de primeira turbidez por volta de $2,7 \mu\text{L/g}$ de concentração. Porém observamos nos gráficos diferenças na região de estabilidade micelar, raio aparente

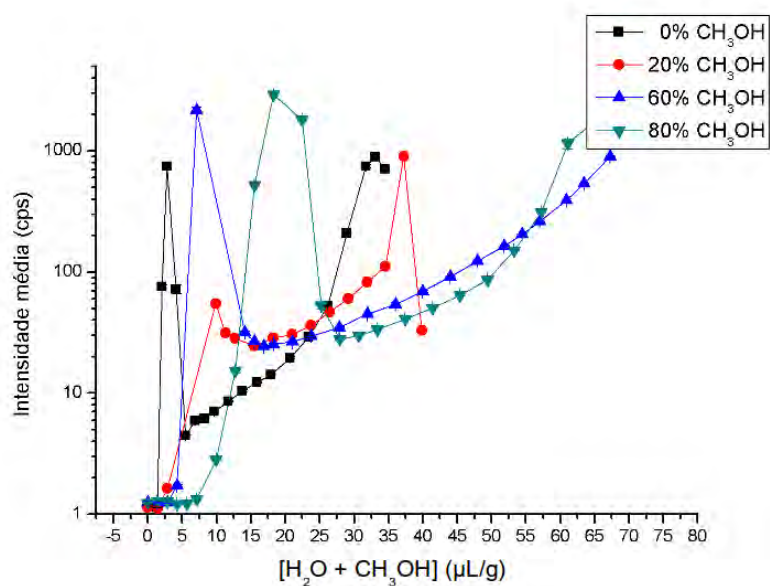


Figura 6.9: Medidas de intensidade média espalhada variando com quantidade de solução para soluções com diferentes proporções de água e metanol.

das partículas e nos crescimentos exponenciais para a intensidade média (figs. 6.10 e 6.11).

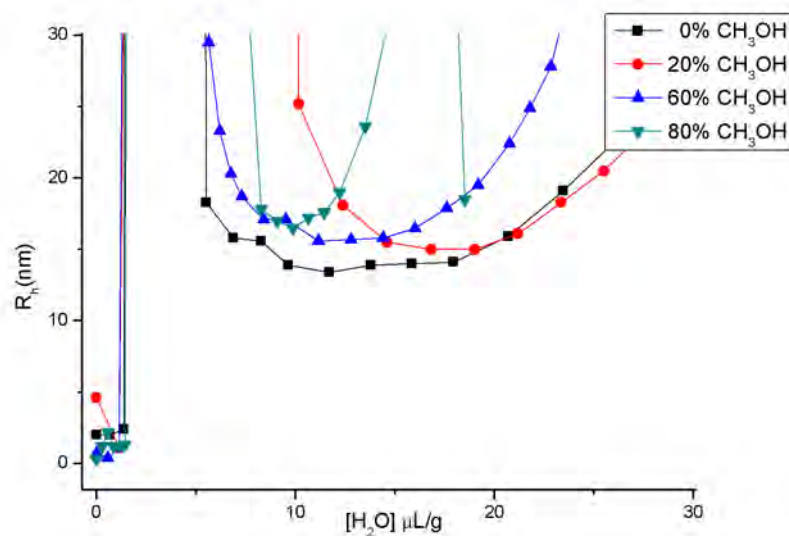


Figura 6.10: Medidas de raio hidrodinâmico variando com quantidade de solução para soluções com diferentes proporções de água e metanol. Gráficos relativos somente à quantidade de água.

O fato do ponto de turbidez se manter e do metanol ser solúvel em xilenos, mostram que o metanol não é transferido para dentro das micelas, ficando preferencialmente na fase orgânica. Sendo que o metanol aumenta a polaridade do meio, es-

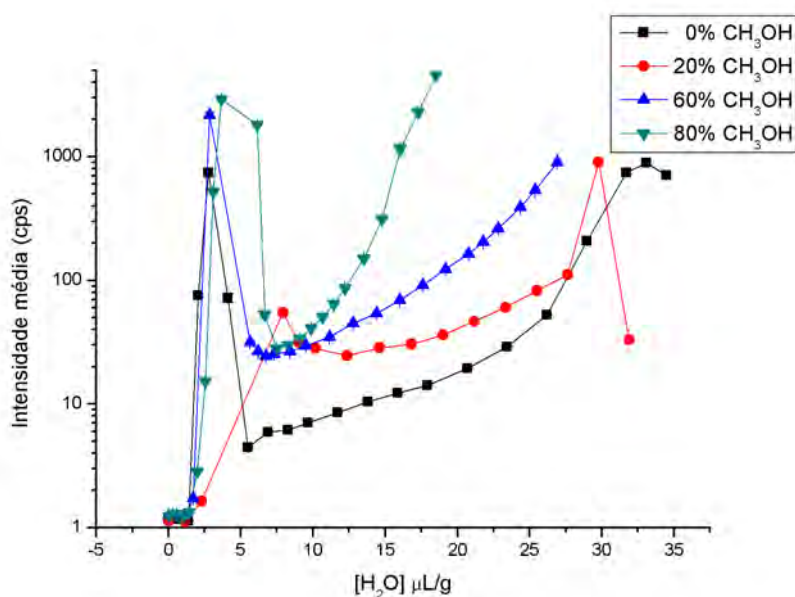


Figura 6.11: Medidas de intensidade média espalhada variando com quantidade de solução para soluções com diferentes proporções de água e metanol. Gráficos relativos somente à quantidade de água.

perávamos que o sistema admitisse maiores quantidades de água. No entanto vimos que o contrário ocorre: quanto maior a quantidade de metanol, menor a quantidade de água admitida pelo sistema. Uma possível explicação é que o metanol pode estar influenciando a organização das moléculas de água e como a formação dos agregados é entropicamente dirigida, pode estar influenciando também a formação de micelas.

Mais uma vez essas informações poderão ser exploradas mais a fundo via microcalorimetria e RMN, onde poderemos estudar as energias do processo de micelização e o ambiente molecular dentro das micelas. A figura 6.12 mostra as diferenças das curvas de correlação para três tipos de concentrações de solução de CH_3OH 80% m/m em água (lembrando que as soluções têm 15% m/m de L64 em *p*-xileno).

Podemos perceber que para a quantidade de 10 $\mu L/g$ de solução, a curva de correlação apresenta dois tempos de decaimento característicos. Isso indica a presença de duas populações de estruturas diferentes. O tempo de decaimento menor está ligado às estruturas micelares ($R_h \approx 14$ nm). Já o tempo de decaimento maior está ligado a estruturas maiores que provavelmente existem por haver cadeias de PEO livres junto ao L64. Esse comportamento é observado para todas as amostras próximas da região de turbidez inicial. Depois da região de primeira turbidez essas macroestruturas deixam de existir e aparecem novamente somente próximo à região de separação de fase água/óleo.

Tentativas de formação de estruturas utilizando-se tolueno em vez dos xilenos também foram feitas (em água). Entretanto não houve sucesso e não observamos

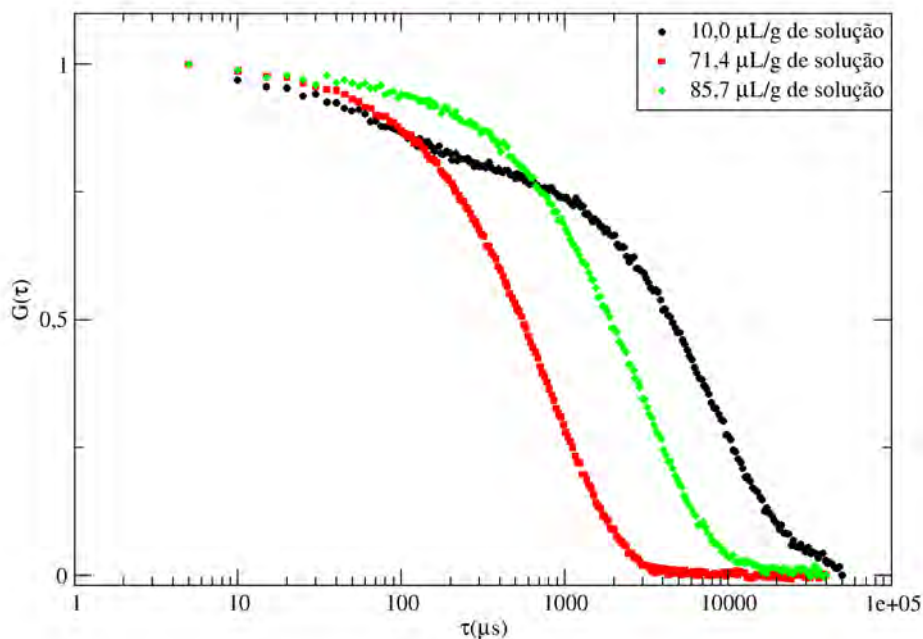


Figura 6.12: Função correlação de fótons para três diferentes quantidades de solução de 80% de CH_3OH .

formação de estruturas interessantes: a amostra adsorveu quantidades de água extremamente pequenas ($\sim 8 \mu L$) apresentando estruturas gigantescas ($\sim 1000 \text{ nm}$). Após a turbidez o sistema não voltou a ficar cristalino como os outros sistemas estudados, logo não existe mais de uma turbidez como em sistemas contendo *p*-xileno. Testes foram feitos para a utilização de acetonitrila (CH_3CN) em vez de água ou metanol. Aparentemente o comportamento do sistema é análogo com o sistema utilizando-se metanol, ou seja, o sistema absorve maiores quantidades de solução, mas menores quantidades de água, fazendo com que a região de estabilidade micelar seja modificada.

6.2.2 Variação de Temperatura

Um outro ponto que estudamos para os sistemas em questão foi como as estruturas micelares se comportam mediante variações de temperatura. Estudamos esse comportamento para amostras sob mesma concentração de água com a variação de temperatura. Para isso preparamos 30 amostras de L64 em *p*-xileno com diferentes concentrações de água, de 0 $\mu L/g$ a 37,14 $\mu L/g$. Os frascos foram vedados com cola epóxi e fita teflon para que se evitasse a evaporação das amostras. Foi verificado,

via pesagens periódicas dos frascos, que para todo o período em que os experimentos foram realizados não houve evaporação significativa dos solventes (fig. 6.13).

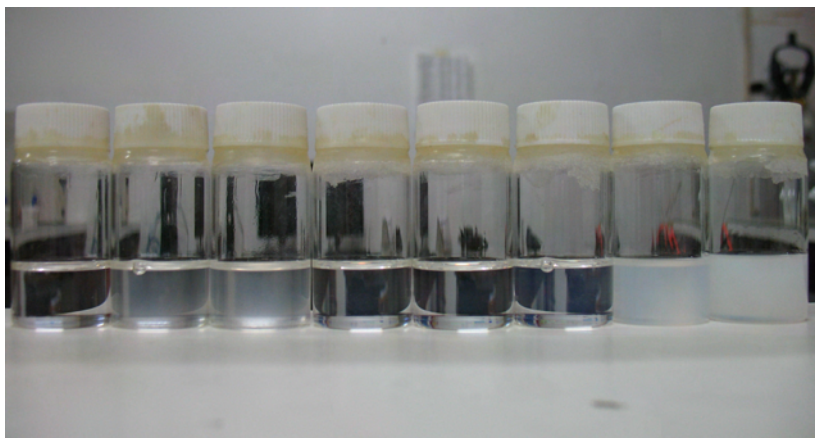


Figura 6.13: Algumas das amostras utilizadas nos experimentos de variação de temperatura. Da esquerda para direita as amostras apresentam concentrações de água: 2,14; 2,85; 3,56; 6,39; 11,30; 31,81 e 37,14 $\mu\text{L/g}$. As concentrações são dadas em μL de água por grama de solução. A foto foi tirada em temperatura ambiente de $\approx 28^\circ\text{C}$.

Pela imagem podemos observar as regiões de primeira turbidez (adição de 2,85 $\mu\text{L/g}$ e 3,56 $\mu\text{L/g}$ de água) e a separação de fase (adição de 31,81 $\mu\text{L/g}$ e 37,14 $\mu\text{L/g}$ de água). As amostras cristalinas entre as amostras turvas são aquelas em que se observam micelas da região de estabilidade micelar.

Um primeiro experimento realizado consistiu em experimentos de medidas de R_h e intensidade média espalhada para uma amostra contendo uma quantidade definida de água com intervalos pequenos de variação de temperatura. A amostra continha 11,30 $\mu\text{L/g}$ de água e estava situada no centro da região de estabilidade micelar para temperatura ambiente. Este experimento foi bastante demorado pelo fato da necessidade da espera para a estabilização do sistema em uma nova temperatura. Em algumas temperaturas esse tempo de espera chegou a horas, principalmente próximo à regiões crítica de separação de fase (figs. 6.14 e 6.15).

Novamente temos uma medida de raio hidrodinâmico *aparente*. Isso porque não fizemos as correções de variação de índices de refração com a temperatura. Podemos ver na figura 6.15 um leve aumento da intensidade espalhada pela solução com o aumento de temperatura. Esse aumento pode estar ligado à mudança do chamado *contraste ótico* ($C = |\epsilon_f - \epsilon|/\epsilon_f$), que está diretamente ligado aos índices de refração do líquido e das partículas e à intensidade média espalhada pela amostra.

Outro experimento feito foi a montagem das curvas de intensidade média espalhada e do raio hidrodinâmico aparente por concentração de água em diferentes temperaturas. Observamos que o tamanho das estruturas não se alterou significa-

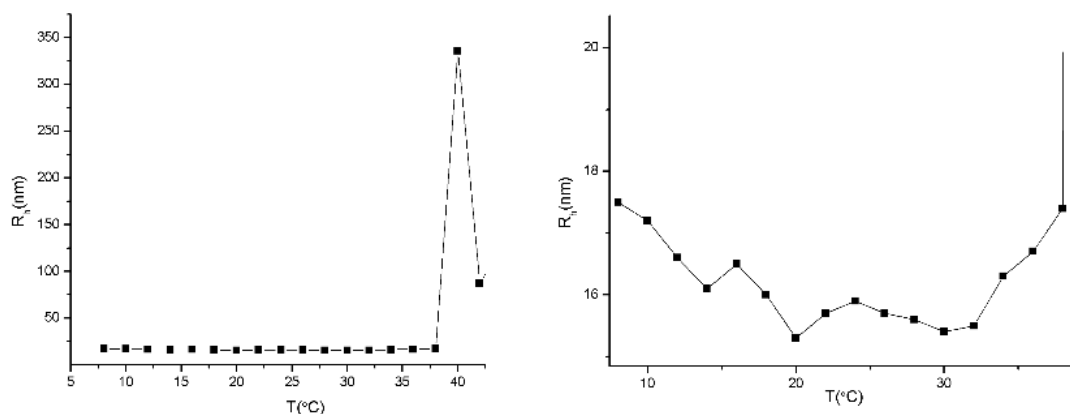


Figura 6.14: Raio hidrodinâmico aparente das estruturas em função da temperatura. Na direita uma ampliação do gráfico para a melhor visualização da mudança do raio. A separação de fases ocorre para uma temperatura próxima a 38°C.

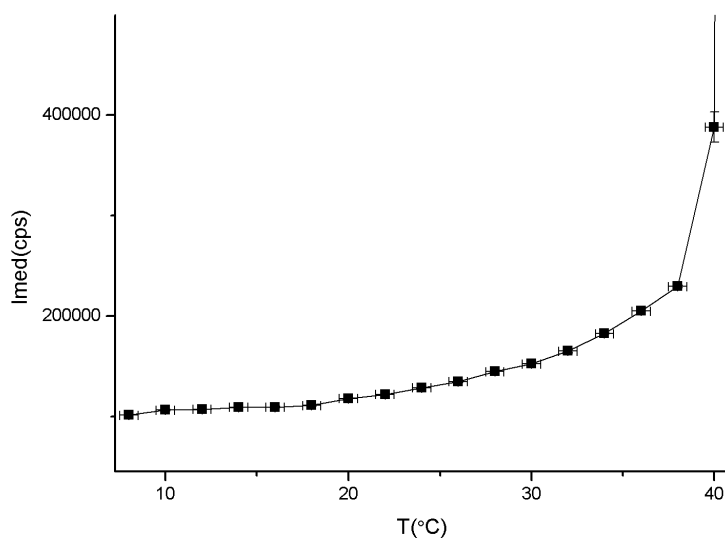


Figura 6.15: Intensidade média espalhada com variação de temperatura. Separação de fases observada também por volta de 38°C. A variação de intensidade antes do ponto de separação pode estar ligado à mudanças de índices de refração não consideradas.

mente com a variação da temperatura, tampouco foi observada alguma tendência nesse aspecto (figs. 6.16 e 6.17).

O comportamento da intensidade com a temperatura e o raio hidrodinâmico aparente permaneceram praticamente os mesmos para todas as temperaturas. Entretanto observou-se que a região de estabilidade das micelas diminuiu significativamente com o aumento de temperatura. Isso pode ser visto na figura 6.18. O gráfico mostra duas curvas diferentes: a superior é o volume de água adicionado

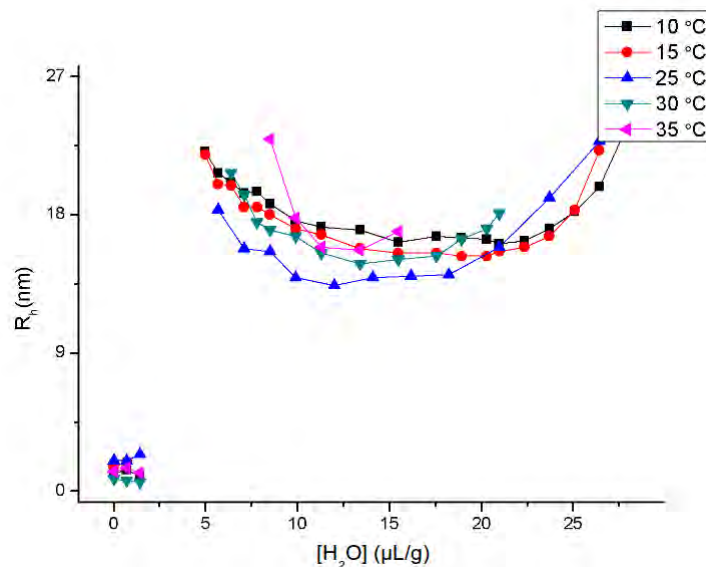


Figura 6.16: Raio hidrodinâmico aparente por volume de água adicionado em temperaturas diferentes. Não observou-se variações significativas dos tamanhos das estruturas.

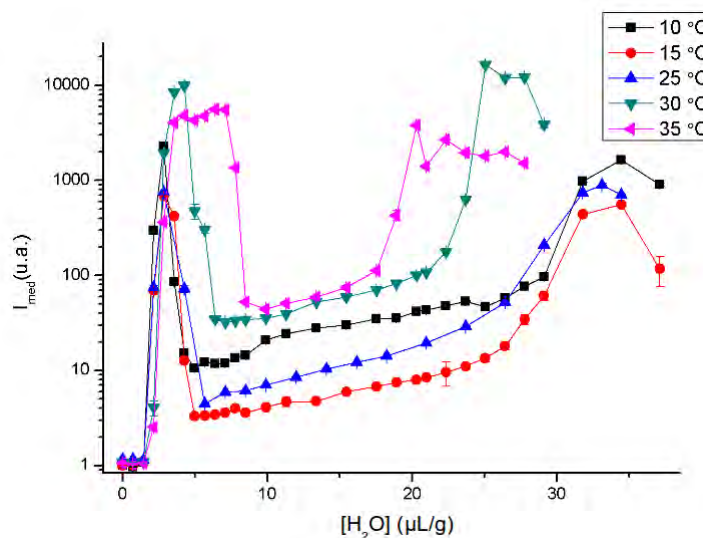


Figura 6.17: Intensidade média espalhada por volume de água adicionado em temperaturas diferentes. A dependência exponencial com a concentração foi observado para todas as amostras.

imediatamente anterior à região de separação de fases; a inferior mostra o volume de água imediatamente posterior ao fim da primeira turbidez. Os pontos entre essas curvas representam a região de estabilidade micelar para a temperatura observada. Fazendo uma extrapolação desse gráfico chegamos a uma temperatura crítica de $\approx 37^\circ\text{C}$ para a formação de micelas.

Vemos nesse gráfico que a região de primeira turbidez tem um deslocamento para maiores volumes de água a medida que aumentamos a temperatura. Já a região

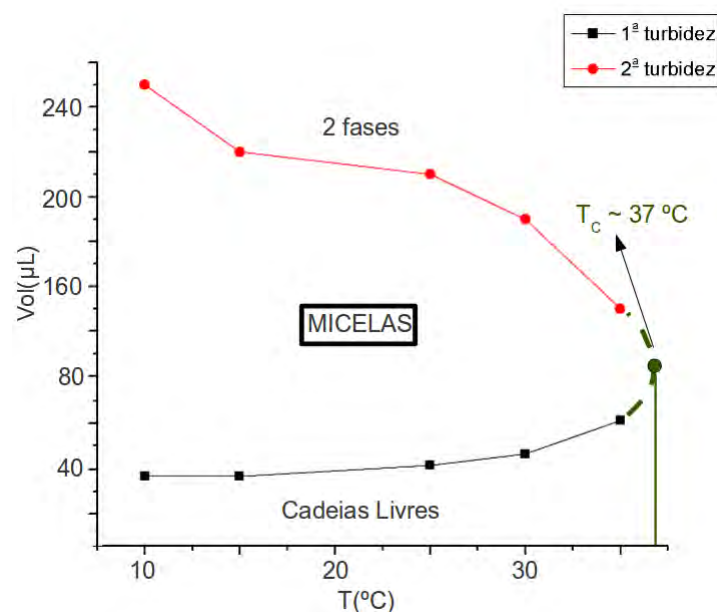


Figura 6.18: Curvas com volumes extremos de água para a formação das micelas. Abaixo da primeira curva e acima da segunda não há estruturas micelares. Temperatura crítica próximo a 37°C .

de segunda turbidez tem um deslocamento significativo para volumes inferiores de água. Isso faz com que o intervalo de volumes de água onde encontramos micelas seja significativamente diminuído. Pode-se pensar que a energia térmica faz com que o sistema micelar seja desestabilizado. No entanto a variação de energia térmica é praticamente irrelevante para que fosse responsável por tal fenômeno. Isso pode ser melhor explicado por mudanças das solubilidades da água pelos blocos PEO e PPO. Alterando-se suas solubilidades relativas para a água (PPO passar a ser um bom solvente ou PEO se tornar um mau solvente para água) podemos ter um resultado de desestabilização deste sistema.

Capítulo VII

Simulação

7.1 Metodologia

As simulações foram baseadas no modelo de Rouse para as cadeias poliméricas resolvendo-se a equação de Langevin discretizada segundo o método de Euler, sob o qual:

$$\frac{\partial \vec{r}_i(t)}{\partial t} \rightarrow \frac{\vec{r}_i(t + \delta t) - \vec{r}_i(t)}{\delta t}. \quad (7.1)$$

Utilizando-se as equações (3.13) e discretizando-as obteremos a seguinte equação (para unidades fora das extremidades das cadeias):

$$r_{i\alpha}(t + \delta t) = r_{i\alpha}(t) + \frac{3k_B T}{\zeta l^2} [r_{(i+1)\alpha}(t) - 2r_{i\alpha}(t) + r_{(i-1)\alpha}(t)] \delta t + \frac{1}{\zeta} f_{i\alpha}^r(t) + \frac{1}{\zeta} F_{i\alpha}^{LJ} \delta t, \quad (7.2)$$

lembrando-se que i refere-se à partícula e α à coordenada espacial ($\alpha = x$ ou y). A força $f_{i\alpha}^r$ tem seu módulo descrito por uma distribuição Gaussiana. Podemos relacioná-la com a função de ruído branco por:

$$f_{i\alpha}^r = (2\zeta k_B T)^{1/2} \Gamma(t), \quad (7.3)$$

onde $\Gamma(t)$ é definida como uma variável aleatória de média zero e variância $1/\delta t$. Ou seja, $\lim_{\delta t \rightarrow 0} \mathbf{N}(0, 1/\delta t)$, onde $\mathbf{N}(0, 1/\delta t)$ é uma distribuição normal de média nula e variância $1/\delta t$. Os momentos dessa distribuição são os mesmos daqueles encontrados para as forças aleatórias responsáveis por simular as interações do solvente com as partículas. Desta forma, utilizando-se algumas propriedades de distribuições Gaussianas podemos relacionar a função $\Gamma(t)$ com a variável aleatória de distribuição Gaussiana de média nula e variância unitária por:

$$\Gamma(t)\delta t = \mathbf{N}(0, 1)\delta t^{1/2}. \quad (7.4)$$

Já o termo $F_{i\alpha}^{LJ}$ é o termo de força de interação entre as unidades das cadeias, que é introduzido para simularmos as interações hidrofóbicas/hidrofílicas dos blocos do copolímero. O potencial dessa força é:

$$V_{LJ} = -4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} \right]. \quad (7.5)$$

Desta forma a força de interação, utilizando-se $\vec{F}_i^{LJ} = -\vec{\nabla} V_{LJ}$, é:

$$F_{i\alpha}^{LJ} = \sum_{j=1(\neq i)}^N \frac{24\epsilon_{ij}}{r_{ij}^8} \left[-\sigma^6 + \frac{2\sigma^{12}}{r_{ij}^6} \right] r_{ij\alpha} \quad (7.6)$$

sendo o somatório feito sobre todas as partículas. Esse potencial é chamado de potencial de Lennard-Jones e é utilizado para interações do tipo dipolo-dipolo instantâneo. O termo ϵ_{ij} é a magnitude da interação entre as partículas i e j , e σ é o raio das partículas estudadas. O termo r_{ij} é o módulo da distância entre as partículas. Neste potencial temos um termo atrativo que representa a interação em si e um termo repulsivo com o qual simulamos interações de volume. Existem muitas técnicas estáticas para a simulação de estruturas micelares como método do Monte Carlo [5, 6] e técnicas para se encontrar estados fundamentais de sistemas (baseado no algoritmo de Metrópolis) [22]. Já trabalhos que estudam a dinâmica desses sistemas utilizam esse potencial como interação entre as unidades/cadeias em grande maioria [7, 23, 24]. A figura 7.1 mostra a forma do gráfico para esse potencial.

A equação 7.2 pode ser reescrita em termos de variáveis adimensionais. Dessa maneira ela torna-se:

$$\Delta r_{i\alpha}^*(t + \delta t) = \frac{3\delta t}{\tau} [r_{(i+1)\alpha}^*(t) - 2r_{i\alpha}^*(t) + r_{(i-1)\alpha}^*(t)] + \sqrt{\frac{\delta t}{\tau}} \Gamma(t) + F_{i\alpha}^*, \quad (7.7)$$

com $r_i^* = r_i/l$ e $\tau = l^2\zeta/k_B T$. O termo de força de Lennard-Jones adimensional é:

$$F_{i\alpha}^* = \sum_{j=1(\neq i)}^N 24 \frac{\epsilon_{ij}^*}{r_{ij}^8} \left[-\sigma^6 + \frac{\sigma^{12}}{r_{ij}^6} \right] r_{ij\alpha}^*. \quad (7.8)$$

onde $\epsilon_{ij}^* = \epsilon/k_B T$. Entretanto, deste ponto prosseguiremos fazendo $k_B T = \zeta = l = 1$. Desta forma a equação se mantém da mesma forma. Para o estudo de cadeias livres (sem potencial de interação) esse método pode ser implementado utilizando-se o integrador de Euler sem qualquer modificação. Entretanto, pela forma do poten-

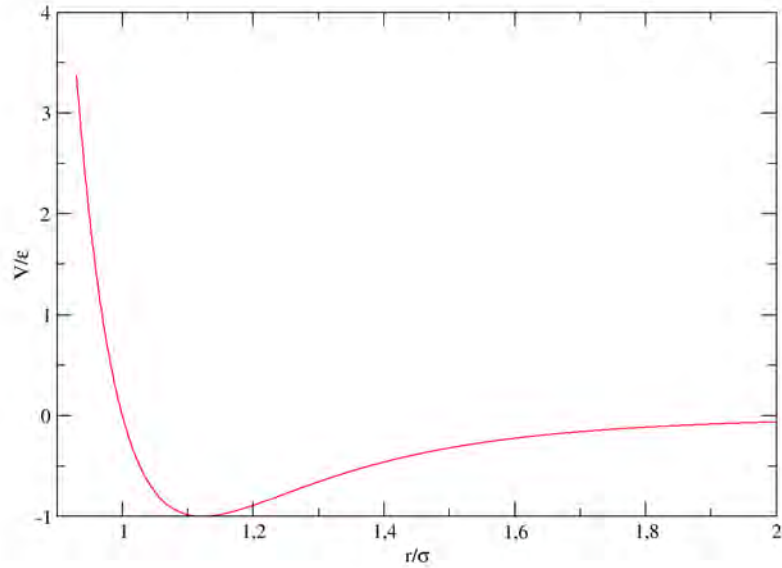


Figura 7.1: Potencial de Lennard-Jones (uma dimensão). Vemos que o gráfico apresenta um mínimo de potencial que é a distância de equilíbrio para as partículas.

cial Lennard-Jones podemos ver que temos uma singularidade em $r_{ij} = 0$. Quando as partículas se aproximam muito umas das outras a força repulsiva entre elas se torna extremamente alta. Devido à discretização da equação de Langevin, forças muito grandes podem aparecer desestabilizando as cadeias e provocando um efeito de distanciamento das unidades. Esse efeito se propaga para as outras unidades da cadeia e dizemos que a cadeia “estoura”. Tentamos reduzir o passo de tempo utilizado no programa para acabarmos com esse fenômeno, mas ele continuou acontecendo mesmo para $\delta t \approx 10^{-8}$. Propusemos, então, um corte para a interação Lennard-Jones. No novo potencial a máxima interação repulsiva entre as partículas aconteceria para $r_{ij} = \sigma$, ou seja, quando elas estivessem sobrepostas pelo comprimento de um raio. Mesmo que as partículas estejam mais próximas que σ o valor repulsivo da força será igual ao valor que teriam se estivesse separadas por uma distância de σ (fig. 7.2).

Dissemos que o somatório das forças de Lennard-Jones era feito, a princípio, sobre todas as partículas. Isso não é feito na prática pelo fato do potencial Lennard-Jones ser um potencial de curto alcance. Definiu-se uma distância de corte a partir da qual a interação de Lennard-Jones foi tomada como zero. Com isso pudemos economizar uma quantidade significativa de tempo de processamento. Essa distância foi tomada como $2,5 \times \sigma$ que é um valor tipicamente utilizado [25]. Outro ponto é que as forças não precisaram ser computadas para todas as partículas utilizando-se a antissimetria

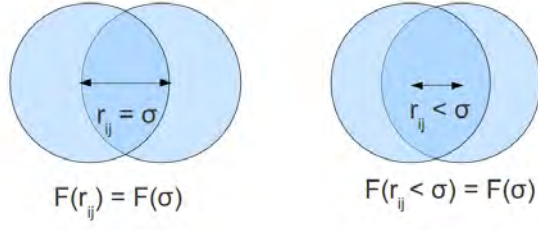


Figura 7.2: Esquema do corte para a interação de Lennard-Jones.

da mesma, $\vec{F}_{ij}^{LJ} = -\vec{F}_{ji}^{LJ}$.

Os valores de magnitude da interação de Lennard-Jones foram divididos entre os tipos de partículas interagentes. Interações entre os diferentes grupos de partículas (chamaremos os grupos hidrofóbicos de PO e os hidrofílicos de EO como um paralelo ao L64) foram definidas como:

$$\begin{aligned}\epsilon_{PO-PO} &= \epsilon_0 \equiv 1 \\ \epsilon_{PO-EO} &= \epsilon_0 \equiv 1 \\ \epsilon_{EO-EO} &= \epsilon,\end{aligned}\tag{7.9}$$

deixando-se livre o parâmetro ϵ como variável para a formação das estruturas. Além disso as interações com partículas hidrofóbicas não incluíram o termo atrativo do potencial de Lennard-Jones; somente consideramos as interações de volume para elas:

$$V_{rep} = 4\epsilon_{ij} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12}.\tag{7.10}$$

Essa interação é conhecida como interação de esfera macia. Deixamos o potencial Lennard-Jones completo (parte atrativa incluída) somente para as interações EO-EO (fig. 7.3).

Como escala de comprimento definimos $l = 1$ (a distância média entre as unidades da cadeia para o modelo de Rouse) e definimos $D_0 \equiv k_B T / \zeta = 1$, o coeficiente de difusão de uma unidade livre num fluido de coeficiente de fricção ζ . Como já temos uma escala de comprimento, essa definição automaticamente nos dá uma escala de tempo. A energia do sistema pode ser expressa em unidades de ϵ_0 , que também foi definido como unitário.

Para os experimentos computacionais foram tomadas 30 cadeias com 20 unidades cada, do tipo $EO_5PO_{10}EO_5$, aproximando-se da razão de unímeros EO por unímero PO no L64. O sistema foi retangular com dimensões de 170×170 . As cadeias e suas unidades tiveram posições iniciais aleatórias e o tempo de relaxação do sistema

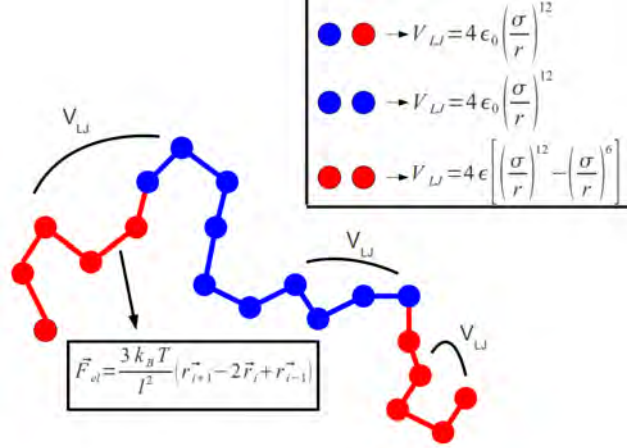


Figura 7.3: Interações Lennard-Jones para diferentes tipos de partículas. As interações também são as mesmas para cadeias diferentes.

(até atingirmos o equilíbrio com a formação das estruturas) foi de 5×10^7 iterações. O passo de cada iteração foi definido fixando $\delta t = 2 \times 10^{-3}$, para que em tempos relativamente curtos de simulação conseguíssemos atingir grandes escalas de tempo para os cálculos de coeficiente de difusão. O σ que representa o raio das partículas na interação de Lennard-Jones, inicialmente foi definido como unitário (ou seja, igual à distância de equilíbrio l). No entanto houve uma redefinição de seu valor para $\sigma/2^{1/6}$ para que a distância de equilíbrio entre as partículas fosse unitária. A atualização das posições das partículas no sistema foi feita de tal modo que as novas posições das partículas eram totalmente calculadas baseadas numa configuração anterior, para depois haver a atualização das posições de todas as partículas do sistema de uma só vez. Utilizamos condições de contorno periódicas, fazendo com que partículas que ultrapassassem os extremos do volume aparecessem na outra extremidade do mesmo.

Foi necessária a definição de um critério para considerarmos duas cadeias como fazendo parte de um mesmo agregado. Para isso consideramos que, quando duas unidades dos blocos das extremidades (PEO) de duas cadeias diferentes estivessem a uma distância menor que $2,5 \times \sigma$ (ou seja, quando a interação de Lennard-Jones é considerada), essas cadeias fazem parte de um mesmo agregado (fig. 7.4).

Resultados Preliminares

Para testar a validade do programa, fizemos uma simulação de uma cadeia ideal significativamente maior do que as cadeias utilizadas, para que pudéssemos comparar os resultados com os previstos pelo modelo de Rouse. Tomamos todas as interações de Lennard-Jones como nulas (definindo-se todos os ϵ 's como zero) e fizemos os cálculos de coeficiente de auto-difusão para as partículas, que pode ser definido

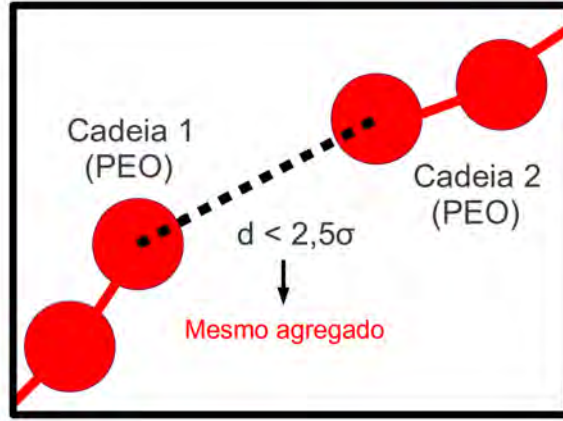


Figura 7.4: Critério adotado para considerarmos duas cadeias diferentes parte de um mesmo agregado.

como (para um sistema bidimensional):

$$D = \frac{1}{4} \frac{d\langle r^2 \rangle}{dt}. \quad (7.11)$$

A cadeia foi do tipo $\text{EO}_{40}\text{PO}_{20}\text{EO}_{40}$. Calculamos o coeficiente de difusão dos segmentos intermediários (PO) e das extremidades (EO) separadamente. A figura 7.5 mostra os resultados obtidos.

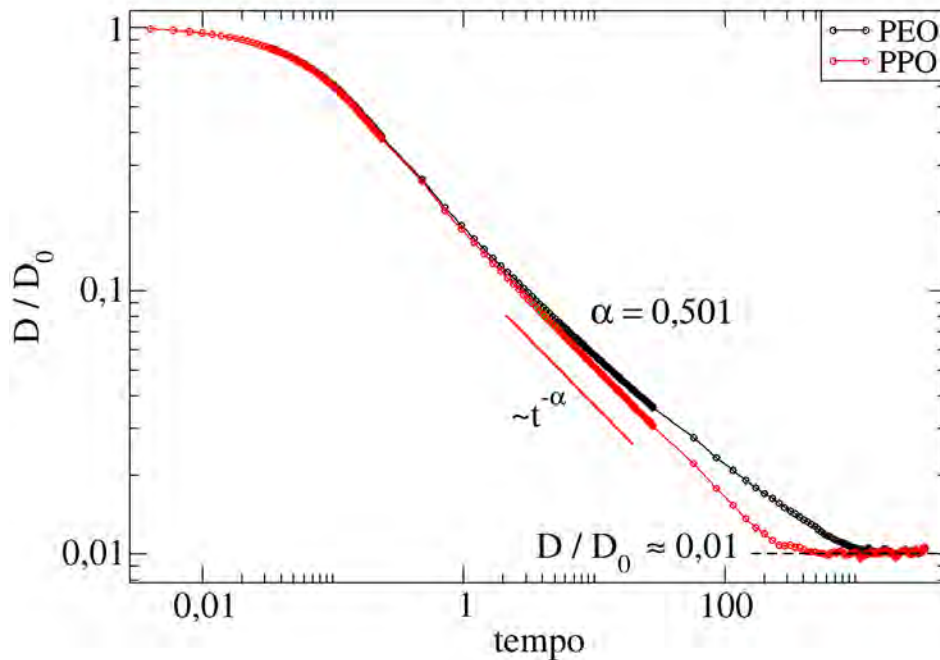


Figura 7.5: Coeficiente de difusão dos blocos EO e PO para uma cadeia livre de 100 unidades. Os resultados observados são esperados pelo modelo de Rouse para cadeias livres.

Podemos observar, para tempos muito curtos, que o coeficiente de difusão das

partículas aproxima-se ao da unidade livre ($D = 1$). Para tempos intermediários observamos o regime de difusão anômala, $D \sim t^{-1/2}$, esperado para o modelo [26, 27]. Para tempos muito grandes, observamos que o coeficiente de difusão volta a ser constante com $D = D_0/N$, em que N é o número de partículas que constituem a cadeia, sendo esse o regime de difusão do centro de massa da cadeia. Além disso observamos o efeito de maior difusividade das unidades das extremidades para tempos intermediários, que é também um efeito esperado para cadeias finitas [28]. Esses resultados, todos de acordo com o modelo de Rouse, mostram que o programa feito funciona corretamente.

7.2 Resultados e Discussão

7.2.1 Medidas diretas

A partir do programa feito segundo a seção anterior, conseguimos estudar o sistema de cadeias que interagem segundo o potencial Lennard-Jones. A variação de parâmetro ϵ se mostrou crucial para que se pudesse observar a formação de estruturas micelares. Como meio de caracterização do sistema, medimos o número de agregados do sistema, o número de agregação, que é o número de partículas por agregado, o raio de giração total dos agregados e o raio de giração somente das cadeias das extremidades (PEO). A figura 7.6 mostra um esquema das medidas.

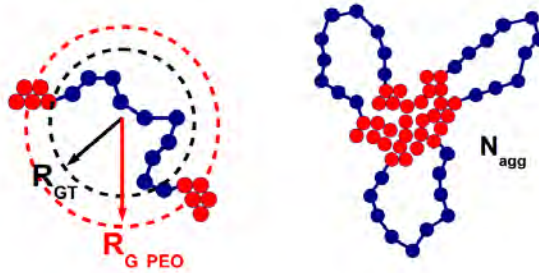


Figura 7.6: Esquema com as medidas de número de agregação e raios de giração total e somente das unidades das extremidades. Na figura o número de agregação da micela é 3.

Fizemos cálculos de funções de correlação de energia para esses sistemas. Pudemos encontrar um tempo de relaxação para a energia por volta de 10^4 iterações. Desta forma as medidas foram feitas a cada 3×10^4 iterações, para que configurações muito similares não fossem computadas sem utilidade nas médias. Essas medidas foram feitas segundo dois métodos diferentes: considerando-se cadeias livres agregados de número de agregação igual a 1 e desconsiderando-se as cadeias livres. Essas duas medidas dão resultados significativamente diferentes devido aos cálculos das

médias (fig. 7.7 e 7.8).

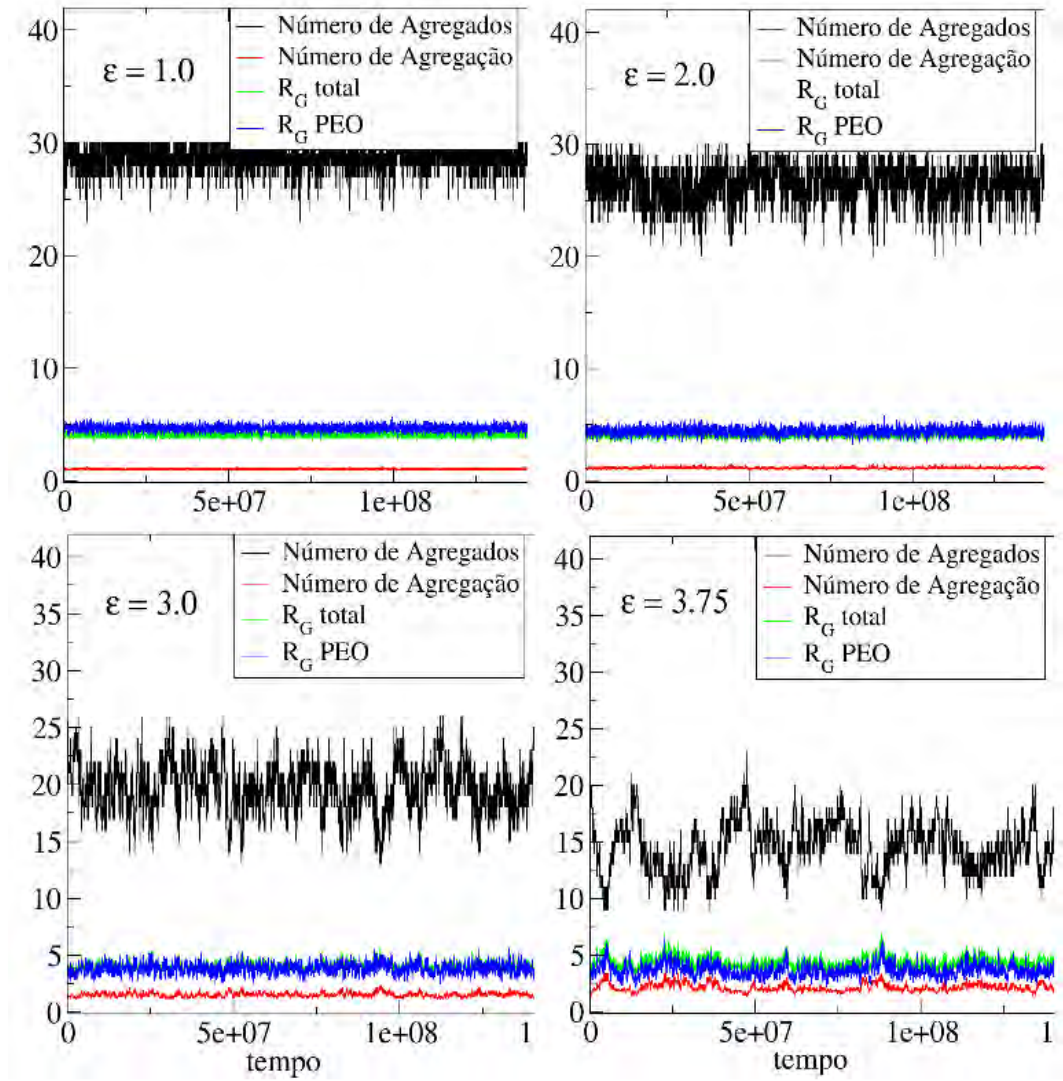


Figura 7.7: Cálculo dos valores de número de agregados, número de agregação, raio de giração total e raio de giração dos monômeros PEO considerando-se as cadeias livres nas médias.

Para o primeiro tipo de medida (considerando-se as cadeias livres), vemos que, para $\epsilon = 1,0$, o número de agregados permanece muito próximo a 30 (número total de cadeias do sistema). Além disso o número de agregação é muito próximo de 1 e o raio de giração do PEO é maior do que o raio de giração da cadeia total. Todos esses resultados mostram que não há formação de agregados estáveis. Devemos observar que as oscilações encontradas no sistema se dão pelo encontro meramente difusivo das cadeias. O critério de definição de um agregado utilizado foi a distância entre monômeros de PEO de cadeias diferentes. Se um monômero PEO estivesse a uma distância menor que $2,5 \times \sigma$ (a mesma distância de corte para o potencial Lennard-Jones) de um monômero PEO de uma cadeia diferente, essas cadeias eram

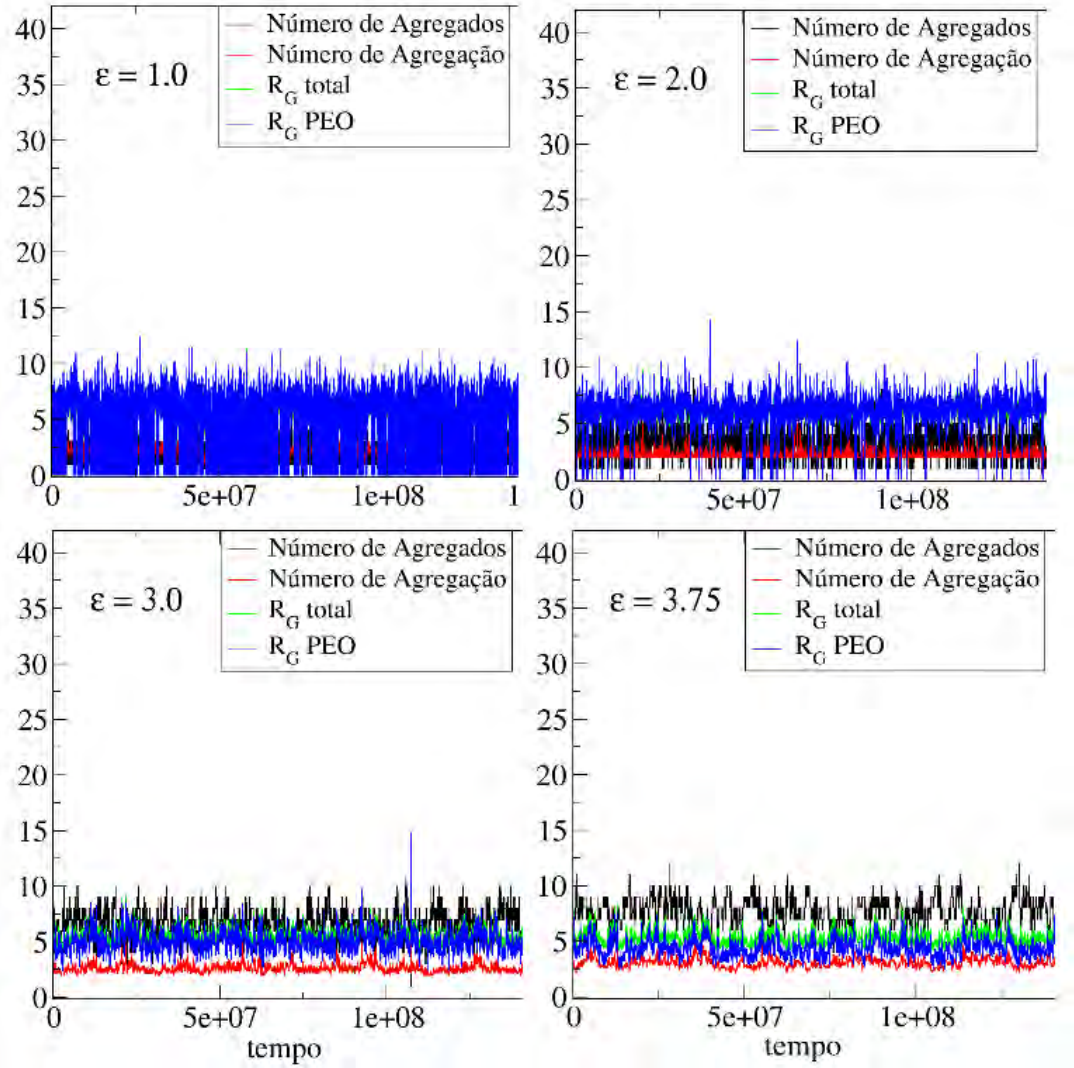


Figura 7.8: Mesmo gráfico do anterior desconsiderando-se as cadeias livres nas médias.

consideradas um mesmo agregado. Eventualmente por meros efeitos difusivos isso pode ocorrer. Isso dá origem às oscilações observadas. Para $\epsilon = 2,0$ oscilações de N (utilizaremos para número de agregados) tendem para valores menores, os raios de giração se aproximam (por um efeito de fechamento dos blocos PEO que será melhor posteriormente) e N_{agg} tem as oscilações tendendo para valores maiores. Em $\epsilon = 3,0$ já é totalmente visível a queda do valor médio de N , a diminuição de ambos os raios de giração e o aumento de N_{agg} . Além disso as oscilações passam a ficar mais lentas, sugerindo a existência de estruturas maiores mais estáveis. Em $\epsilon = 3,75$, N é ainda menor, o raio de giração do PEO passa a ser menor que o total, o que sugere que as cadeias PEO estejam envoltas pelas cadeias de PPO (o que realmente acontece em sistemas reais de micelas reversas) e N_{agg} apresenta valor médio maior. Isso tudo indica a formação de mais estruturas estáveis e cada vez maiores, sendo que se

tornaram mais significantes nas médias.

Para o segundo tipo de medida (desconsiderando-se as cadeias livres), os gráficos para pequenas variações nos valores de magnitude de interação ($\epsilon = 1,0$ e $\epsilon = 2,0$) são essencialmente iguais. As oscilações são bem maiores que na medida anterior, dado que os valores das grandezas são identicamente nulos quando não há contato entre estruturas. Quando do contato entre elas, todas as grandezas dão um “salto” de zero para o valor medido, sendo que há muito poucas estruturas para se fazer a média. Quando $\epsilon = 3,0$ e $\epsilon = 3,75$ os mesmos efeitos para a medida anterior são observados: aumento do número de agregação e o raio total da cadeia passa a ser maior do que o do PEO. O número de agregados, no entanto aumenta. Isso porque as definições das grandezas nos dois tipos de medidas são antagônicas: o primeiro começa do valor máximo e só pode cair (pela diminuição das cadeias livres), e o segundo começa do valor mínimo e tende a aumentar (pela inexistência de estruturas estáveis de $N_{agg} \neq 1$ para valores pequenos de ϵ). As figuras 7.9 e 7.10 mostram as imagens dos sistemas descritos acima. Elas são compatíveis com todos os comportamentos das curvas das grandezas características.

Ao observarmos as imagens dos sistemas, podemos verificar todas as informações extraídas dos gráficos. Vemos que para $\epsilon = 1,0$ as cadeias estão bem abertas e quase não observamos agregados de partículas. Além disso os blocos PEO também se mostram abertos. Para $\epsilon = 2,0$ começam a aparecer estruturas com formato de halteres (as cadeias PEO da beirada se agregam e as cadeias PPO continuam esticadas; estas só têm interação repulsiva, vale lembrar) e estruturas em formato de ferradura (as cadeias de PEO das extremidades se atraem fechando a cadeia). O aparecimento dessas estruturas é condizente com a diminuição do raio de giração das unidades PEO em relação ao raio de giração total da cadeia. Além disso, o aparecimento de algumas estruturas de mais de uma cadeia se torna mais comum. Em $\epsilon = 3,0$ quase todas as cadeias livres que aparecem se apresentam sob o formato de ferradura. Estruturas com $N_{agg} = 2$ são relativamente comuns e começam a aparecer estruturas ainda maiores com N_{agg} 's iguais a três e quatro. Porém essas estruturas não parecem ser muito estáveis ao observarmos mais atentamente as distâncias entre seus monômeros PEO. Finalmente para $\epsilon = 3,75$ é bem comum o aparecimento de estruturas com número de agregação maior que 1, reduzindo significativamente o número de cadeias livres no sistema. Aparecem alguns agregados de $N_{agg} = 3,0$. Entretanto as estruturas mais interessantes observadas são as estruturas destacadas na imagem. Podemos ver que para esse valor alto de ϵ começamos a ver o aparecimento de estruturas micelares isoladas e estruturas interligadas. Se lembrarmos da seção experimental, o experimento mais básico feito foi a adição de água a um sistema de L64 e *p*-xileno. À medida que adicionávamos água no sistema,

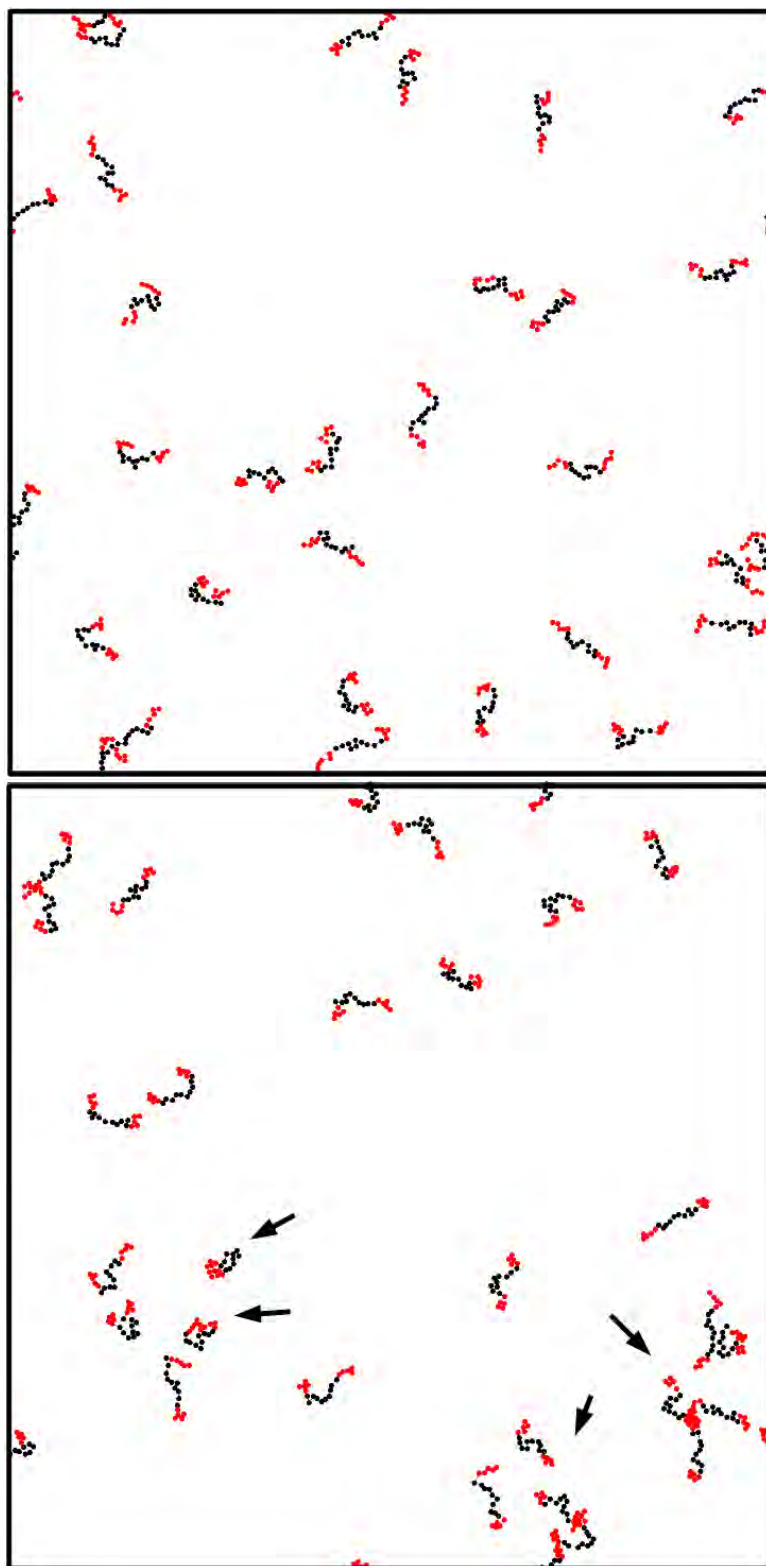


Figura 7.9: Imagem das estruturas formadas em $\epsilon = 1,0$ (acima) e $\epsilon = 2,0$ (abaixo). Os monômeros vermelhos são do tipo PEO e os pretos do tipo PPO. As setas mostram estruturas no formato de ferradura e algumas formando agregados abertos.

as cadeias de PEO adsorviam mais moléculas de água até que acontecia a formação

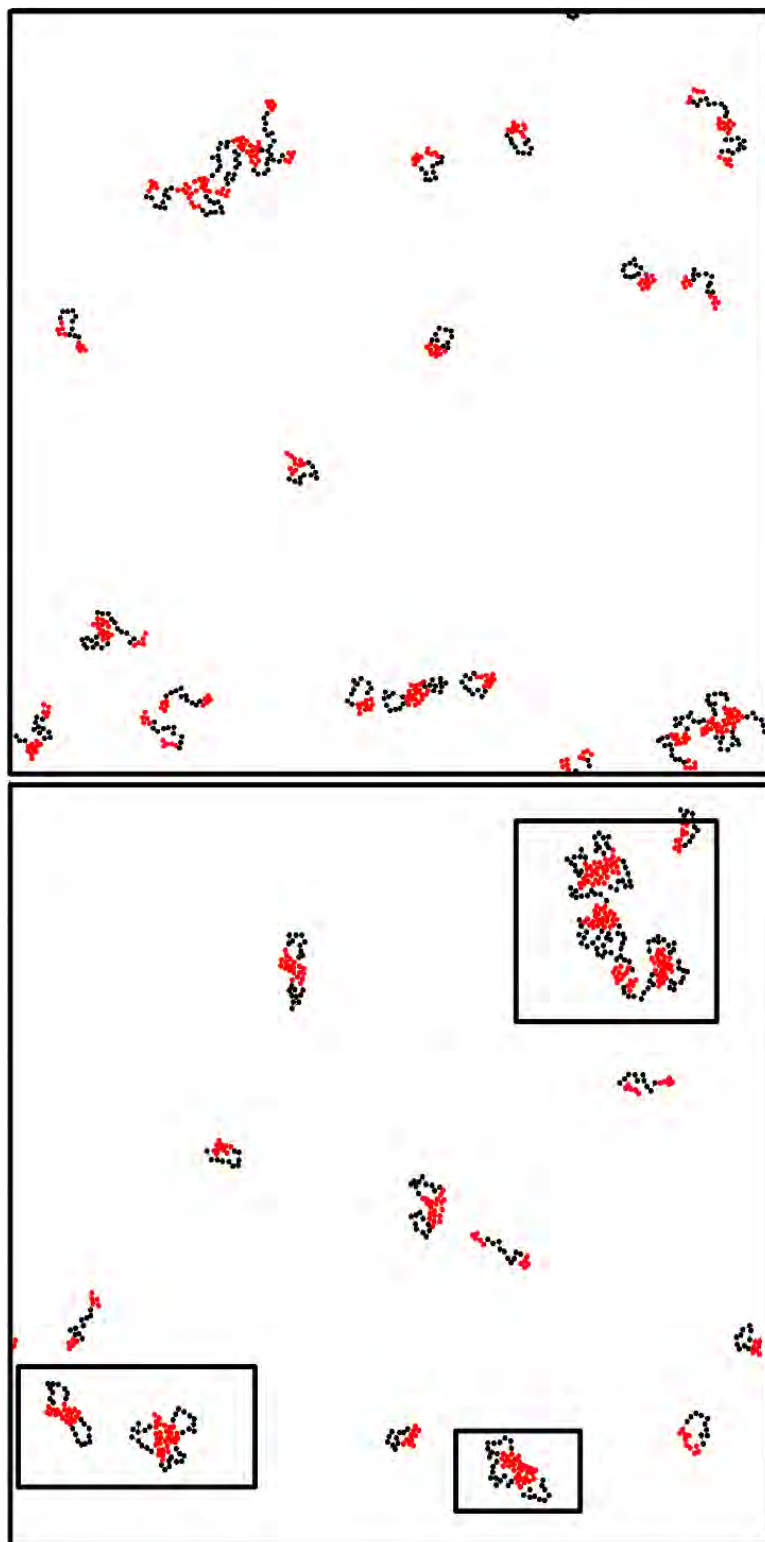


Figura 7.10: Imagem das estruturas formadas em $\epsilon = 3,0$ (acima) e $\epsilon = 3,75$ (abaixo). Em destaque estruturas micelares isoladas e agregadas.

de micelas, constatadas pelo espalhamento de luz. Se fizermos um paralelo da magnitude de interação Lennard-Jones com a hidrofobicidade das cadeias de PEO, vemos que os dois sistemas são compatíveis. Além disso, existe na literatura [16] o indício de que as grandes estruturas observadas em grandes concentrações de água (bem próximas à separação de fases) sejam realmente sistemas de micelas interligadas. Nosso resultado apresentado corrobora fortemente essa hipótese.

Para termos uma ideia melhor sobre o comportamento das grandezas abordadas nesta seção com a variação da magnitude da interação, fizemos um gráfico das médias dessas grandezas com a variação do parâmetro ϵ . Na figura 7.11 apresentamos a variação do número de agregação para os dois modos de medidas diferentes.¹

Notamos uma clara mudança de regime do número de agregação para a medida considerando-se as cadeias livres. Esta mudança se dá por volta de $\epsilon = 2,4$. A medida que considera somente os agregados mostra um comportamento linear em toda a faixa de ϵ 's estudados. Como o segundo tipo de medida, por definição, considera apenas agregados de N_{agg} maior que 1, o primeiro tipo de medida mostra-se mais eficiente para a verificação de onde ocorre a mudança de comportamento das cadeias: a passagem de um comportamento de cadeias efetivamente livres para cadeias agregadas.

A figura 7.12 mostra os gráficos para os raios de giração nas diferentes análises. Ambas trazem informações interessantes sobre o processo de formação das micelas. No gráfico superior vemos que o raio de giração médio total (toda a cadeia) permanece praticamente constante, na verdade com um leve decréscimo, para valores pequenos de ϵ , mesmo com o grande decréscimo de raio de giração das cadeias de PEO. Provavelmente isso ocorre pelo aumento das estruturas agregadas e o fechamento dos blocos PEO das cadeias livres ocorrendo paralelamente. Isso pode fazer com que o raio de giro médio total das estruturas permaneça constante mesmo com um grande decréscimo do raio de giro médio somente do PEO. Após o cruzamento das curvas o R_G das cadeias PEO continua a cair e o R_G de toda a cadeia começa a aumentar. Associamos isso ao “empacotamento” dos blocos PEO dentro das micelas e ao aumento das estruturas formadas (maiores números de agregação já mostrados acima).

O segundo gráfico aparentemente parece incoerente. Ao analisarmos esse gráfico notamos um aumento dos dois raios de giração na mesma proporção, evidenciando um aumento das estruturas como um todo. Esse aumento chega a um máximo e depois começa a decrescer. Aparentemente parece sem sentido o fato de estruturas maiores, de maior N_{agg} apresentarem uma queda no raio de giro. O que acontece

¹A medida de número de agregados não foi inserida por apresentar resultados demasiadamente óbvios.

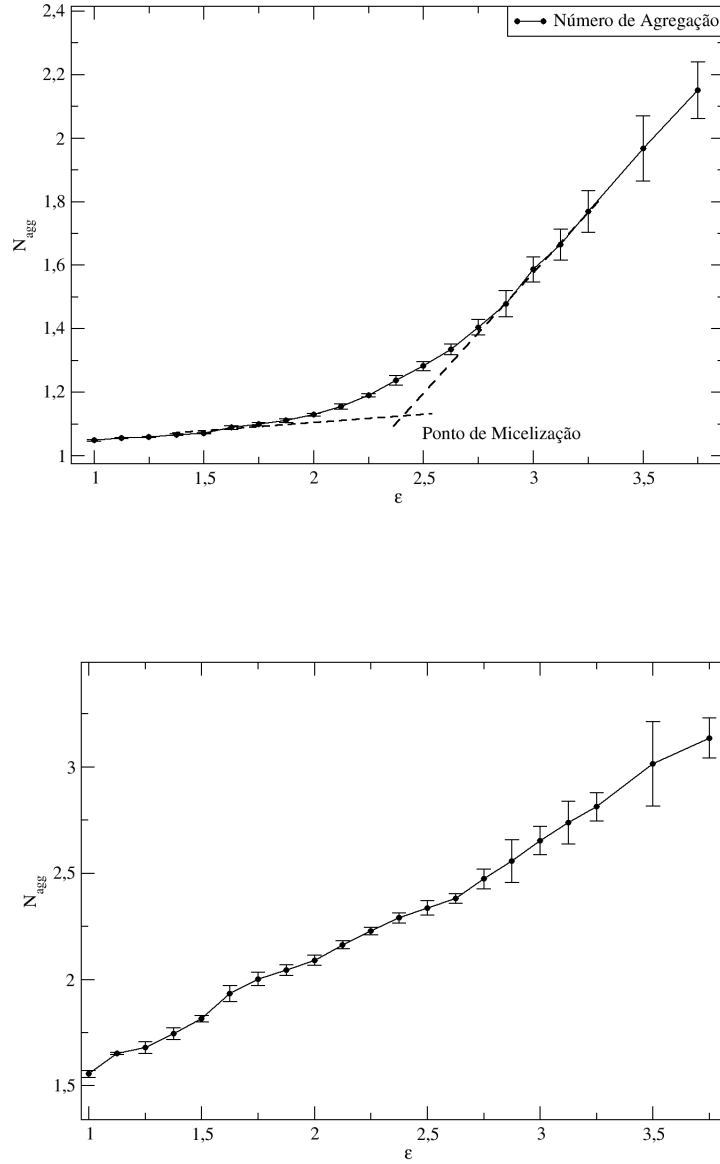


Figura 7.11: Número de agregação com a variação do parâmetro ϵ . Considerando cadeias livres (acima) e desconsiderando cadeias livres (abaixo). Os comportamentos das curvas mostram-se significativamente diferentes.

na verdade, é que estruturas não muito estáveis formadas somente com uma das extremidades das cadeias vão deixando cada vez mais de existir, dando espaço para as micelas, que são estruturas mais compactas (com as duas extremidades de todas as cadeias em seu interior) e, portanto, por terem grande quantidade de massa concentrada no centro, apresentam raio de giração menor. A figura 7.13 exemplifica esse efeito. É importante notarmos que o máximo de R_G ocorre para $\epsilon \approx 2,4$ que é o valor encontrado para a transição cadeias livres / agregadas analisando-se o número

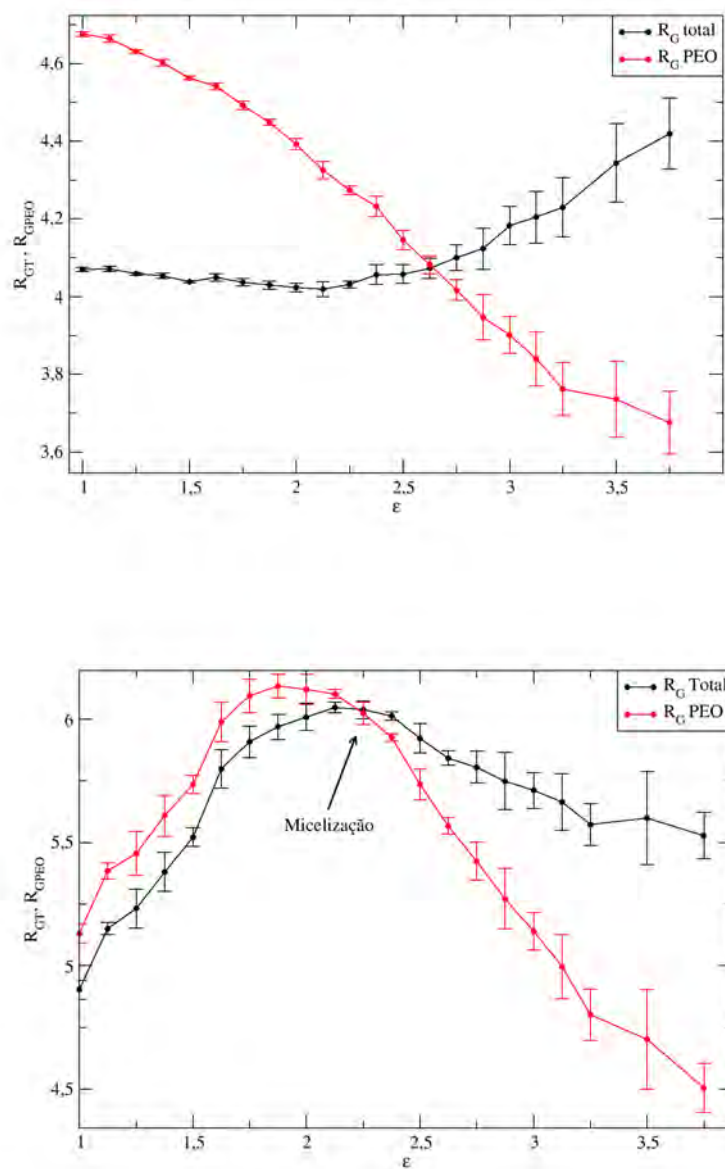


Figura 7.12: Raios de giração de toda a cadeia e somente dos monômeros do tipo PEO (extremidade). Considerando-se cadeias livres (acima) e desconsiderando-se as mesmas (abaixo).

de agregação.

Pelas medidas consideradas pudemos observar que o ponto de formação das micelas ocorre por volta de $\epsilon = 2,4$ e é evidenciado pela medida de N_{agg} médio considerando-se todas as cadeias e R_G médio considerando-se somente agregados de $N_{agg} > 1$.

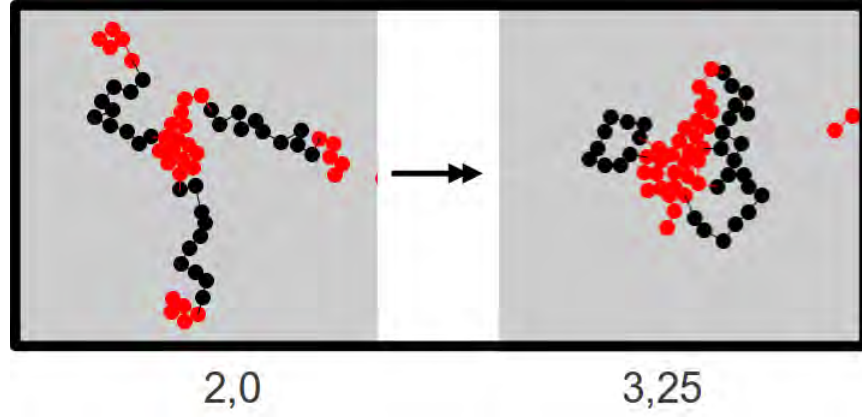


Figura 7.13: Processo de compactação das estruturas à medida que se aumenta a magnitude da interação.

7.2.2 Medidas dinâmicas

Várias outras técnicas de simulação podem nos dar resultados similares aos obtidos na seção anterior com um custo computacional consideravelmente inferior. A vantagem de se resolver as equações diferenciais para uma série de sistemas estudados é que podemos obter informações a respeito da *dinâmica* dos mesmos. Ao calcularmos o coeficiente de difusão médio das unidades das cadeias podemos ter uma boa ideia do que está acontecendo com a dinâmica dessas estruturas. Como vimos no capítulo III, podemos tomar o coeficiente de difusão como uma grandeza dependente do tempo para o sistema como um todo e averiguar a qual tipo de estrutura ele está relacionado em tempos diferentes de análise. Como nas cadeias de Rouse (livres) o coeficiente de difusão para $t \rightarrow \infty$ nos dá a indiretamente a massa, ou o número de unidades da cadeia (difusividade do centro de massa), também podem ser obtidas informações sobre o número de agregação das estruturas formadas por meio desta técnica. Como a única medida a ser feita é o deslocamento quadrático médio das unidades para o cálculo do coeficiente de difusão, essa técnica representa uma grande vantagem em relação à técnica de medida direta. Isso pelo fato de não ser necessária a definição de uma distância característica para se considerar duas cadeias parte de um mesmo agregado. Economizamos tempo de computação

ao não utilizarmos a subrotina de definição dos agregados, além de excluirmos um parâmetro na simulação. A figura 7.14 mostra o coeficiente de difusão das cadeias de PEO (extremidades) e de PPO (centrais) para diferentes ϵ 's.

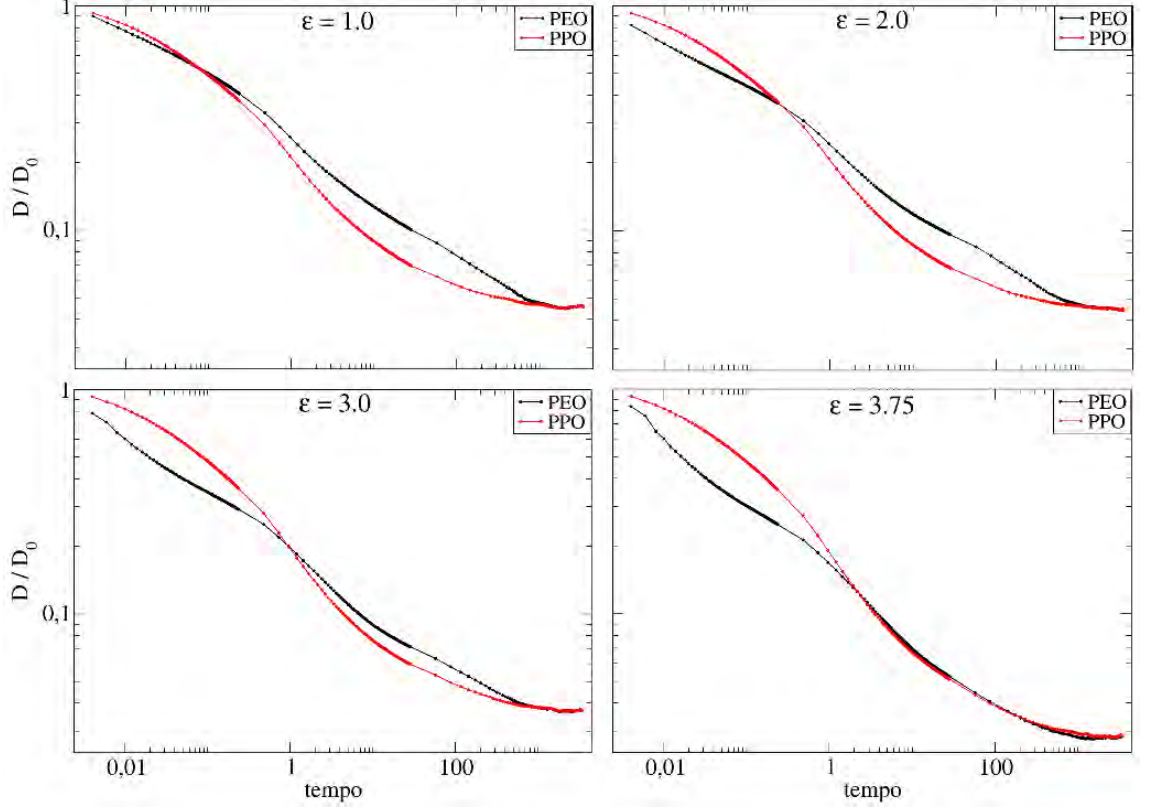


Figura 7.14: Coeficientes de difusão das cadeias tipo PEO e tipo PPO para diferentes ϵ 's.

Podemos notar que para tempos pequenos a difusividade das unidades tanto PEO quanto PPO aproximam-se da difusividade de unidades livres. Isso é esperado para qualquer cadeia, mesmo as interagentes. Isso acontece porque tempos pequenos estão relacionados com deslocamentos pequenos. Como para o potencial harmônico, por exemplo, podemos considerar o potencial praticamente constante para pequenos valores de distância, teremos uma força quase nula nesse regime, o que faz que as unidades se difundam como unidades livres. Obviamente as cadeias de PEO apresentam, nessa escala de tempo, coeficiente de difusão menor que as cadeias PPO por aquelas estarem sob interação atrativa. Quando passamos para uma escala de tempo maior ($1 \lesssim t \lesssim 500$) notamos que as cadeias de PEO apresentam difusividade maior que as cadeias de PPO. Para $t \approx 1$ isso pode ser explicado pelo fato das condições de contorno para o problema serem tais que unidades da extremidade da cadeia apresentam maior difusividade que as intermediárias. Agora, se olharmos para $t \approx 100$ nas curvas de $\epsilon = 1,0$ e $\epsilon = 2,0$, vemos uma “barriga” nas curvas de difusividade do PEO. Esse fenômeno não está mais ligado ao fato das unidades serem de extremida-

de. Ele está provavelmente ligado ao movimento realizado pelas cadeias nessas faixas de magnitudes de interação Lennard-Jones nessa escala de tempo. Já observamos nas medidas estáticas que as cadeias apresentam algumas vezes, nessas faixas de ϵ , o que chamados de conformação tipo ferradura. Bom, para interações mais fracas essa forma não é muito estável e as agitações térmicas conseguem, com certa facilidade, desfazer essa conformação. Acontece, então, um movimento de “abre-fecha” das cadeias. Como as unidades PEO estão na extremidade esse movimento reflete um aumento em seu coeficiente de difusão. A figura 7.15 mostra um esquema do que acontece.

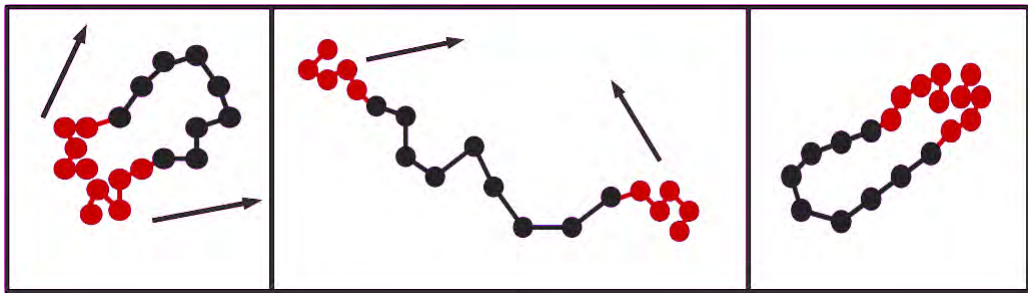


Figura 7.15: Esquema explicando o aumento do coeficiente de difusão do PEO para tempos da ordem de 10^2 .

Para grandes valores de ϵ esse efeito quase desaparece porque as configurações em forma de ferradura e as micelas formadas são estáveis de modo que a energia térmica não é suficiente para quebrar as estruturas.

Para intervalos de tempo muito grandes ($t > 1000$), vemos que as duas curvas coincidem. Isso acontece pelo fato da difusão nessa escala de tempo ser governada pela difusão do centro de massa de todo o agregado, sendo ele cadeia livre ou não e também não importando sobre quais tipos de unidades fazemos as médias.

Podemos analisar a dependência dos coeficientes de difusão mais detalhadamente nas figuras 7.16 e 7.17 onde fizemos os gráficos dos coeficientes de difusão diferentes para vários valores de ϵ .

Pelo gráfico do coeficiente de difusão das cadeias PEO, podemos ver que para os valores de ϵ menores ($\epsilon \lesssim 2$) as curvas praticamente coincidem. Isso acontece até a região de estabilidade (difusão do centro de massa), o que evidencia, mais uma vez, que não há formação de agregados para pequenas magnitudes de interação. À medida que aumentamos a interação, as curvas começam a cair como um todo. Isso acontece porque as unidades vão cada vez mais ficando mais próximas, o que resulta nas configurações do tipo halteres. As unidades das beiradas das cadeias apresentam cada vez menor difusividade. Quando nos aproximamos de valores grandes de ϵ grandes, acontecem dois fenômenos. O primeiro deles é esperado, que é a queda bem mais pronunciada dos coeficientes de difusão para tempos muito grandes. É

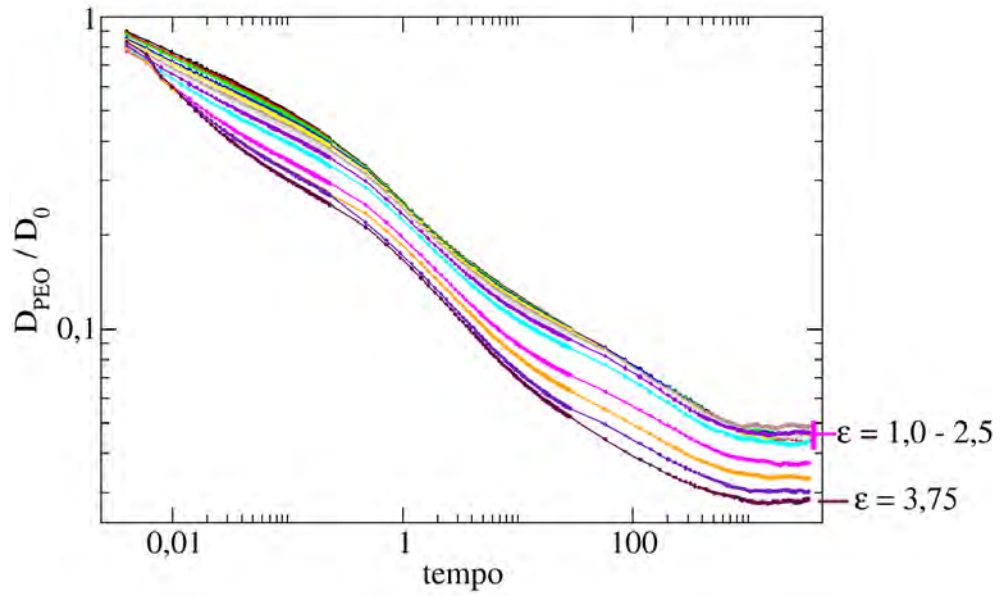


Figura 7.16: Coeficiente de difusão das unidades PEO dependendo do tempo para vários valores de ϵ . Variação de $\epsilon = 1,0$ a $\epsilon = 3,75$.

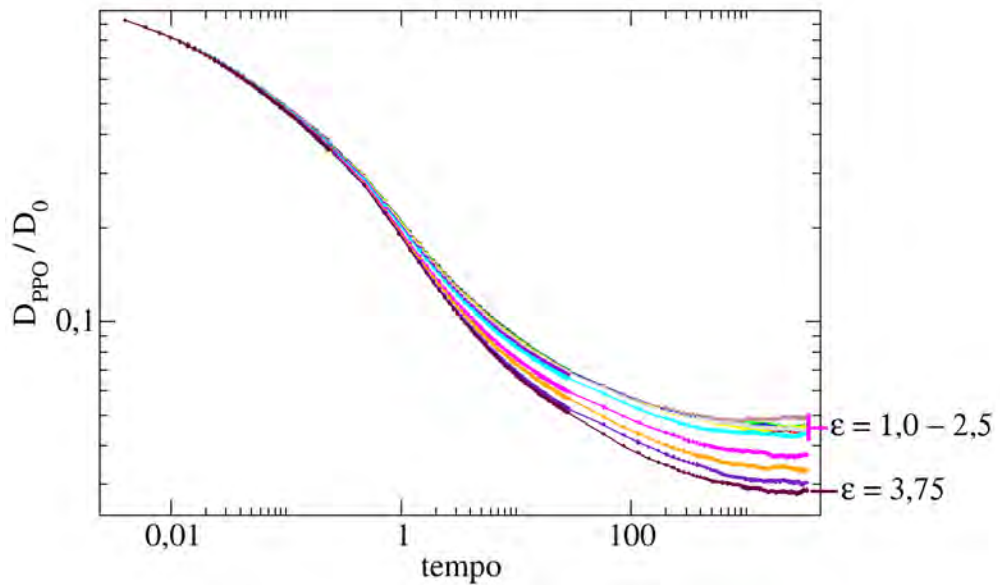


Figura 7.17: Coeficiente de difusão das unidades PPO dependendo do tempo para vários valores de ϵ . Variação de $\epsilon = 1,0$ a $\epsilon = 3,75$.

mais uma evidência de que grandes agregados começaram a ser formados com o aumento da interação. Outro fenômeno é um aumento na difusividade que aparece para pequenos valores de tempo ($t < 0,01$). Já foi dito que, como estamos utilizando um integrador de primeira ordem, eventualmente as unidades chegam excessivamente próximas umas das outras e a força da interação repulsiva de Lennard-Jones torna-se muito grande. Dessa forma o distanciamento entre as unidades torna-se grande, o que dá esse aumento de difusividade. Esse efeito é mais pronunciado para valores

grandes de ϵ que aumenta a proximidade das unidades. Espera-se que esse efeito seja diminuído ao aumentarmos a distância de corte da interação de Lennard-Jones, reduzindo o valor de δt , ou ainda usando-se um integrador mais eficiente.

Como as cadeias de PPO tem somente interação repulsiva, o aumento de ϵ praticamente não altera as curvas para tempos muito pequenos (fig. 7.17). As curvas começam a apresentar diferenças umas das outras quando efeitos de massa dos agregados passam a ter importância (para tempos maiores), e a difusividade de $t \rightarrow \infty$ é a mesma do que a das cadeias de PEO, como é esperado pelo fato de fazerem parte de um mesmo agregado.

Calculamos a média do coeficiente de difusão da região de centro de massa do agregado para cada valor de magnitude da interação a fim de estudarmos o comportamento dos agregados. Observa-se claramente uma mudança de regime (fig. 7.18).

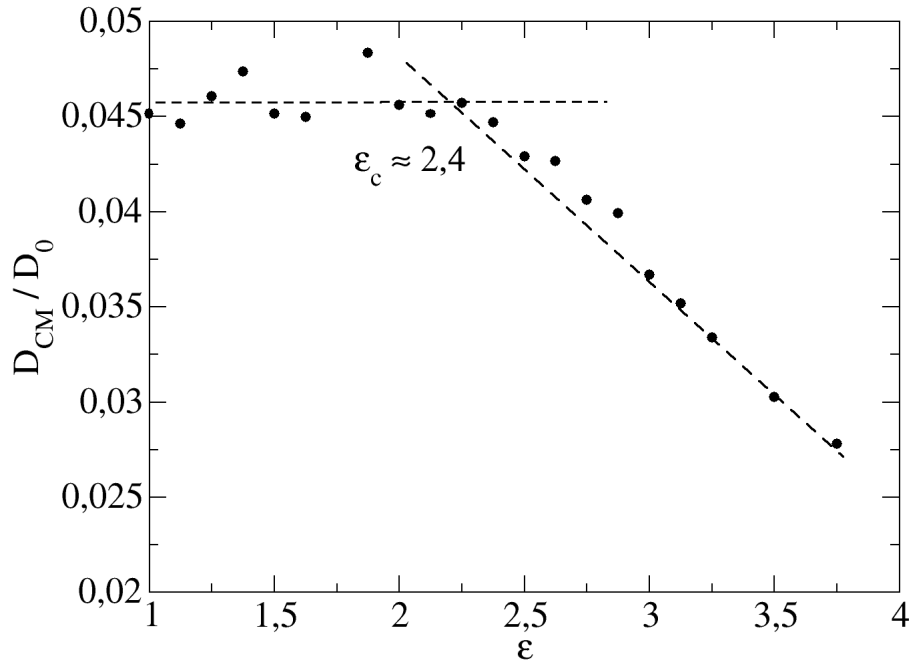


Figura 7.18: Coeficiente de difusão do centro de massa dos agregados variando com ϵ . Novamente temos o ϵ crítico próximo a 2,4.

Podemos notar que por volta de $\epsilon = 2,4$ o coeficiente de difusão começa a cair, indicando a formação de agregados cada vez maiores. Como só utilizamos uma simulação como amostragem para a montagem do gráfico, este se mostra bem ruidoso. O refinamento desses dados se dará ao considerarmos vários sistemas partindo de configurações iniciais diferentes e computando-se uma média sobre os valores de D_{CM} .

obtidos.

De posse da equação $D_{CM} = D_0/N$ em que N seria o número total de unidades no agregado e sabendo-se que $N = N_{agg}N_c$, em que N_c é o número de unidades de cada cadeia (no nosso caso $N_c = 20$), podemos calcular o valor do número de agregação dessas estruturas. Ao olharmos para o gráfico, notamos que os valores diferenciam-se um pouco daqueles da seção estática. Esse valor absoluto é, como já foi visto na seção de medidas estáticas, muito dependente da forma de análise: considerando-se as cadeias livres para os cálculos das médias e desconsiderando. Entretanto o comportamento mostrou-se muito similar ao comportamento da medida estática considerando-se as cadeias livres nos cálculos das médias, além do fato das curvas apresentarem ϵ 's críticos similares: $\epsilon \approx 2,4$ para ambas as formas de análise (fig. 7.19). Este é um resultado bem interessante, sendo que podemos extrair informações a respeito do tamanho dos agregados formados coerentes com àquelas obtidas na seção estática, sem nem mesmo definir o que seria um agregado. Apesar disso temos, para essa técnica, uma barra de erro maior, mas esse problema é facilmente contornado aumentando o número de amostras para cada ϵ e analisando-se os valores médios. O sucesso dessa medida é de grande valia sendo que não há na literatura registro de tal tipo de análise para sistemas micelares estudados via técnicas dinâmicas.

Podemos observar no gráfico inferior que a partir de um certo valor de ϵ a curva relativa à medida direta de N_{agg} apresenta sempre um valor superior comparada à curva da medida de N_{agg} pelo coeficiente de auto-difusão. A figura 7.20 mostra um tipo de estrutura que origina este fenômeno. Quando alguma das cadeias de uma micela está conectada à mesma somente por uma extremidade, a difusividade da estrutura não é muito afetada pela presença desta cadeia. Ou seja, retirando o N_{agg} pelo coeficiente de difusão, obtemos um valor aparente que é menor do que o real. Este efeito não ocorre para as medidas diretas, o que faz com que o valor de número de agregação por esse tipo de medida seja maior a partir do momento em que estruturas agregadas começam a aparecer.

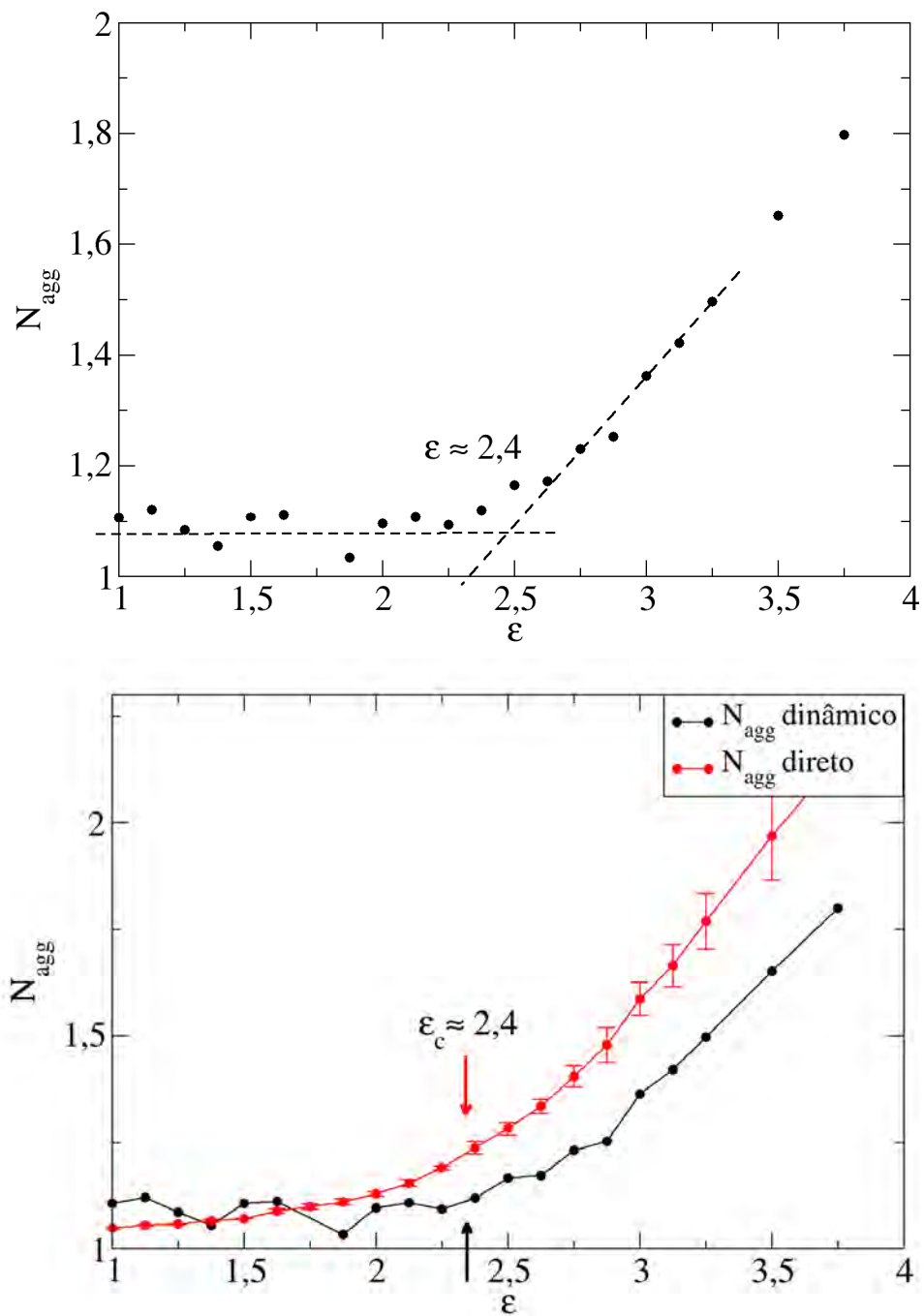


Figura 7.19: Número de agregação médio das estruturas variando com ϵ . Superior: medidas via coeficiente de difusão. Inferior: comparação entre a medida via coeficiente de difusão e a medida direta.



Figura 7.20: Estrutura responsável pelo fato do número de agregação médio medido via coeficiente de difusão ser menor do que aquele apresentado pela medida direta.

Capítulo VIII

Conclusões

A verificação da formação de estruturas auto-organizadas foi possível tanto experimentalmente, no sistema de L64 + *p*-xileno (*m*-xileno) e água (água + metanol), quanto nas simulações resolvendo-se numericamente a equação de Langevin com o potencial de Lennard-Jones como interação. Não observou-se diferenças significativas entre os sistemas L64 + *p*-xileno e água e L64 + *m*-xileno e água. Foi confirmado o crescimento exponencial da intensidade média com a concentração de água adicionada no sistema. As micelas reversas formadas apresentaram raio hidrodinâmico de 15-20 nm em todos os experimentos feitos, adicionando-se água ou soluções de água e metanol. Estes sistemas com soluções de água e metanol apresentam regiões de formação de micelas diferentes dos sistemas que levam somente água, bem como diferentes crescimentos de intensidade média com concentração de solução, sendo especulado que o motivo seja simplesmente a modificação da polaridade do solvente apolar. Os experimentos de variação de temperatura mostraram que as micelas reversas são mais estáveis em baixas temperaturas que em altas, sendo esperado que cheguemos a um ponto onde não mais existe a formação de micelas.

Nas simulações, medidas estáticas e dinâmicas, bem como as próprias imagens do sistema, comprovaram a formação de agregados. Pudemos observar a formação de estruturas de micelas interligadas para valores altos de magnitude da interação Lennard-Jones ($\epsilon \geq 3,5$). Esse é um resultado bem importante e está de acordo com as medidas de espalhamento de luz, que mostram estruturas significativamente maiores que as micelas em regiões próximas às zonas de turbidez. O método de análise via coeficiente de difusão mostrou-se muito útil na análise da dinâmica dos sistemas. Com ele pudemos, além de averiguar a formação dos agregados (via o coeficiente de difusão dos mesmos), ter informações sobre movimentos das cadeias, os movimentos de “abre-fecha” que em técnicas estáticas de simulação não poderiam ser averiguados. Os valores de ϵ crítico foram bem similares nas medidas estáticas do sistema quanto nas medidas dinâmicas, ambos mostrando uma transição de fases

para $\epsilon_c \approx 2,4$. É importante ressaltarmos que não existem na literatura medidas dinâmicas de tal natureza para esse sistema.

Como perspectivas futuras para o trabalho, pretendemos estudar o sistema em três dimensões, o que abriria margem para o estudo de estruturas auto-organizadas mais complexas, como micelas cilíndricas, vesículas e até mesmo a formação de lamelas. Outro aspecto interessante é o estudo da dinâmica de troca de cadeias entre as estruturas formadas, ponto interessante para o estudo de formação de pontos quânticos em sistemas micelares, por exemplo.

Referências Bibliográficas

- [1] Seydel, C., Quantum Dots Get Wet, *Science*, **300** 80 (2003);
- [2] Gomes, D. S. B., *Formação e Caracterização de Micelas Reversas de $(EO)_{13}(PO)_{30}(EO)_{13}$ em p-xileno* - Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa (2009);
- [3] Schillén, K., Brown, W., Johnsen, R., Micellar Sphere-to-Rod Transition in an Aqueous Triblock Copolymer System. A Dynamic Light Scattering Study of Translational and Rotational Diffusion, *Macromolecules*, **27** 4825 (1994);
- [4] Brown, W., Fundin, J., Miguel, M. G., Poly(ethylene oxide)-Sodium Dodecyl Sulfate Interactions Studied Using Static and Dynamic Light Scattering, *Macromolecules*, **25** 7192 (1992);
- [5] Kreer, T., Baschnagel, J., Müller, M., Binder, K., Monte Carlo Simulation of Long Chain Polymer Melts: Crossover from Rouse to Reptation Dynamics, *Macromolecules*, **34**, 1105 (2001)
- [6] Seaton, D., Mitchell S., Landau D., Monte Carlo Simulations of a Semi-Flexible Polymer Chain: A First Glance, *Brazilian Journal of Physics*, **36**, 623 (2006)
- [7] Cieřła, M., Pawłowicz, J., Longa, L., Molecular Dynamics Simulation of the Lennard-Jones Polymers in a Good Solvent, *Acta Physica Polonica B*, **38**, 1727 (2007)
- [8] Mark, J. E., *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, Oxford (1999);
- [9] Reif, F., *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill, New York (1965);
- [10] Huang, K., *Statistical Mechanics*, John Wiley & Sons, 2a ed., New York (1987);
- [11] Tomé, T., Oliveira, M. J., *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo (2001);

- [12] Alexandridis, P., Holzwarth, J. F., Hatton, T. A., Micellization of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions: Thermodynamics of Copolymer Association, *Macromolecules*, **27**, 2414 (1994)
- [13] Mays, H., Almgren, M., Temperature-Dependent Properties of Water-in-Oil Microemulsions with Amphiphilic Triblock-Copolymer. Part I: Dynamics, Particle Interactions, and Network Formation, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9432 (1999)
- [14] Mata, J.P., Majhi, P.R., Guo, C., Liuc, H.Z., Bahadur, P., Concentration, temperature, and salt-induced micellization of a triblock copolymer Pluronic L64 in aqueous media, *Journal of Colloid and Interface Science*, **292**, 548 (2005)
- [15] Bakshi, M. S., Sachar, S., Singh, K., Shaheen, A., Mixed micelle behavior of Pluronic L64 and Triton X-100 with conventional and dimeric cationic surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science*, **286**, 369 (2005)
- [16] Chu, B., Wu, G., Light-Scattering Studies of a Block Poly(oxyethylene-oxypropylene-oxyethylene) Copolymer in Water/o-Xylene Mixtures, *Macromolecules*, **27**, 1766 (1994)
- [17] Borsali R. *et al*, From “Sunflower-like” Assemblies toward Giant Wormlike Micelles, *Langmuir*, **19**, 6 (2003)
- [18] Tanford, C., *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley & Sons, New York (1961);
- [19] Kositzka, M. J.; Bohne, C.; Alexandridis, P.; Hatton, T. A.; Holzwarth, J. F., Micellization Dynamics and Impurity Solubilization of the Block-Copolymer L64 in Aqueous Solution, *Langmuir*, **15**, 322 (1999)
- [20] Dhont, G. K. J., *An Introduction to Dynamics of Colloids*, Elsevier, Amsterdam (1996);
- [21] Ma, J., Wang, Y., Guo, C., Liu, H., Oil-Induced Aggregation of Block Copolymer in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 11140 (2007)
- [22] Complex Micelles from Self-Assembly of ABA Triblock Copolymers in B-Selective Solvents, *Langmuir*, **26**, 4226 (2010)
- [23] Kimura, Y., Tokuyama, M., Brownian-Dynamics Simulation of Colloidal Suspensions with Kob-Andersen Type Lennard-Jones Potential, *Rep. Inst. Fluid Science*, **19**, 85 (2007)

- [24] Lin, S., Numasawa, N., Nose, T., Lin†, J., Brownian Molecular Dynamics Simulation on Self-Assembly Behavior of Rod-Coil Diblock Copolymers, *Macromolecules*, **40**, 1684 (2007)
- [25] Allen, M. P., Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon, Oxford (1987);
- [26] Doi, M.; Edwards, S. F., *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon, Oxford (1986);
- [27] Grosberg, A. Y.; Khokhlov, A. R., *Statistical Physics of Macromolecules*, AIP, New York (1994);
- [28] Teixeira, A. V. N. C. *Estudo da Dinâmica de Cadeias e Redes Poliméricas por Simulação e Espalhamento de Luz* - Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (1998);