

LEONAM KAVYN ROCHA DUARTE

**ESTUDO TEÓRICO E COMPUTACIONAL
SOBRE A MICRORREOLOGIA DE HIDROGÉIS
E SOLUÇÕES DILUÍDAS DE BIOPOLÍMEROS**

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

Orientador: Leandro Gutierrez Rizzi

**VIÇOSA – MINAS GERAIS
2024**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

D812e Duarte, Leonam Kavyn Rocha, 1991-
2024 Estudo teórico e computacional sobre a microrreologia de hidrogéis e soluções diluídas de biopolímeros / Leonam Kavyn Rocha Duarte. – Viçosa, MG, 2024.
1 tese eletrônica (115 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndices.

Orientador: Leandro Gutierrez Rizzi.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Física, 2024.

Referências bibliográficas: f. 107-115.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2024.234>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Viscoelasticidade. 2. Solução (Química). 3. Hidrogéis .
4. Simulação (Computadores). I. Rizzi, Leandro Gutierrez,
1984-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 22. ed. 532.0535


LEONAM KAVYN ROCHA DUARTE

**ESTUDO TEÓRICO E COMPUTACIONAL
SOBRE A MICRORREOLOGIA DE HIDROGÉIS
E SOLUÇÕES DILUÍDAS DE BIOPOLÍMEROS**


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

APROVADA: 28 de fevereiro de 2024.

Assentimento:

Documento assinado digitalmente
 **LEONAM KAVYN ROCHA DUARTE**
Data: 19/07/2024 08:23:50-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Leonam Kavyn Rocha Duarte
Autor

Documento assinado digitalmente
 **LEANDRO GUTIERREZ RIZZI**
Data: 19/07/2024 06:28:28-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Leandro Gutierrez Rizzi
Orientador

À minha esposa e aos meus pais
pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Obrigado, Deus, por ter guiado os meus passos e os meus pensamentos em direção a onde me encontro hoje. Espero, sinceramente, estar cumprindo os Seus planos.

Agradeço à minha esposa, Natália, por todo o apoio dado nos diversos momentos de nossas vidas juntos, principalmente nesta etapa do doutorado, que foi quando mais precisei. Toda conquista minha tem um toque seu, e estou certo de que sem a sua força e a sua sabedoria, eu não teria chegado aqui.

Meus sinceros agradecimentos à minha mãe, Simone, pela felicidade expressa nas diversas festas, nos enormes cartazes e nos sorrisos abertos a cada conquista minha; e também ao meu pai, Manoel, por todas as noites mal dormidas, e todos os turnos dobrados assumidos unicamente para que eu pudesse estudar e seguir os meus sonhos.

Eu não poderia deixar de agradecer ao meu orientador, Leandro, por toda a empolgação e energia transmitida nas diversas conversas que tivemos, sejam elas sobre os rumos do projeto, sobre as nossas descobertas, sobre a vida e, principalmente, pelo apoio que me deu todos esses anos. Você é um orientador ímpar, um exemplo de boa pessoa e, para mim, uma inspiração como profissional.

Agradeço, também, aos demais professores do Departamento de Física pela dedicação à Ciência e pelo ensino de qualidade oferecido. Incluo também meus agradecimentos à equipe técnica da Secretaria da Pós-Graduação, especialmente ao Marcos, pela paciência nos inúmeros e-mails trocados comigo nesta reta final.

Por fim, agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001, ao qual sou imensamente grato por todas as portas abertas desde a graduação até a conclusão deste trabalho.

Resumo

DUARTE, Leonam Kavyn Rocha, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2024. **Estudo teórico e computacional sobre a microrreologia de hidrogéis e soluções diluídas de biopolímeros.** Orientador: Leandro Gutierrez Rizzi.

A busca por abordagens teóricas que consigam descrever as propriedades reológicas de soluções diluídas e hidrogéis tem sido o foco de investigações intensivas nos últimos anos, principalmente devido à sua importância na compreensão de vários processos biológicos e às possíveis aplicações industriais. Nesta tese, apresenta-se uma metodologia computacional eficiente para obter a resposta viscoelástica de soluções diluídas contendo filamentos semiflexíveis utilizando o teorema de flutuação-dissipação. Por meio de simulações de relaxação, foi possível obter as propriedades dinâmicas de partículas de prova imersas em soluções de filamentos semiflexíveis a um custo computacional relativamente baixo e com uma precisão aprimorada em comparação com abordagens baseadas em dinâmica estocástica. Tal abordagem microrreológica permitiu a determinação do módulo de cisalhamento complexo e da viscosidade complexa das soluções estudadas. A validação dessa metodologia envolveu a comparação de resultados numéricos com dados experimentais de soluções de DNA e colágeno. Além disso, utilizou-se um modelo simplificado de cadeia polimérica para investigar a origem da contribuição negativa recentemente descoberta ao módulo elástico e relacionada à interação polímero-solvente em hidrogéis. Os resultados teóricos permitiram obter expressões da curva de tensão-deformação e do módulo diferencial, que exibiram dependências térmicas e mecânicas não triviais. A validação desses resultados foi realizada por meio de comparações com dados experimentais obtidos para hidrogéis de tetra-PEG e biopolímeros como queratina, fibroína de seda, redes de neurofilamentos e colágeno. Além disso, mostra-se como tal modelo contribui para a compreensão dos efeitos de amolecimento e enrijecimento observados em hidrogéis.

Palavras-chave: Viscoelasticidade. Soluções diluídas. Hidrogéis. Simulações computacionais.

Abstract

DUARTE, Leonam Kavyn Rocha, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2024. **Theoretical and computational study on the microrheology of hydrogels and dilute solutions of biopolymers.** Adviser: Leandro Gutierrez Rizzi.

The exploration of rheological properties in diluted solutions and hydrogels has been the focal point of intensive investigations in recent years due to its significance in comprehending various biological processes and potential industrial applications. This thesis introduces an efficient computational methodology for acquiring the viscoelastic response of dilute solutions containing semiflexible filaments, utilizing the fluctuation-dissipation theorem. Through relaxation simulations, we successfully assessed the dynamical properties of probe particles immersed in semiflexible filament solutions, achieving a relatively low computational cost and enhanced precision compared to stochastic dynamics-based approaches. Our microrheological approach, based on compliance, enabled the determination of the complex shear modulus and complex viscosity of the solution. Validation of our methodology involved comparing numerical results to experimental data from DNA and collagen solutions. Additionally, we employed a coarse-grained polymer model to investigate the origin of a recently discovered negative energy-related contribution to the elastic modulus in rubber-like gels. Our computations revealed stress-strain and differential modulus relationships exhibiting non-trivial dependencies on temperature and strain. Validation was performed through comparisons with experimental data obtained from tetra-PEG hydrogels and biopolymers, including keratin, silk fibroin, neurofilaments networks, and collagen. Furthermore, our model contributes to understanding the observed softening and hardening effects commonly found in generic hydrogels.

Keywords: Viscoelasticity. Dilute solutions. Hydrogels. Computational simulations.

Lista de Figuras

- 2.1 Módulo de cisalhamento complexo $G_f^*(\omega) = G^*(\omega) - i\omega\eta_s$ e viscosidade complexa $\eta_f^*(\omega) = \eta^*(\omega) - \eta_s$, devido aos filamentos, obtidos da Eq. (2.11) e Eq. (2.13) para (a) uma solução diluída de cadeias flexíveis ($\alpha = 1/2$) e (b) uma solução diluída cadeias semiflexíveis ($\alpha = 3/4$). 29
- 2.2 (a) A dinâmica de uma partícula de prova (círculo azul) imersa em uma região mesoscópica de uma solução diluída de filamentos (painel à esquerda) é efetivamente descrita pela dinâmica de monômeros (círculos cinzas) obtida de um modelo polimérico simplificado. A conexão entre o modelo de filamento efetivo (MFE) (painel à direita) e as propriedades viscoelásticas da solução correspondente (painel à esquerda) se dá através do coeficiente de difusão da partícula de prova. (b) Configuração típica do MFE quando se utiliza a abordagem estocástica através da equação de Langevin superamortecida para obtenção da dinâmica dos filamentos. (c) Configuração típica quando se utiliza a abordagem de relaxação, na qual uma força externa \vec{F}_{ext} é aplicada ao m -ésimo monômero localizado no meio da cadeia polimérica. Figura também publicada no artigo relacionado a esta tese [43]. 30
- 2.3 (a) Desvio quadrático médio (DQM) e (b) coeficiente de difusão dependente do tempo (DDT) em função do tempo para o modelo de filamento efetivo (MFE) flexível (*i.e.*, $\kappa_b = 0 \text{ pN.nm}^{-1}$). As linhas tracejadas em verde correspondem a simulações estocásticas, ao passo que as linhas contínuas em azul correspondem a simulações de relaxação. Linhas tracejadas em preto indicam dois regimes difusivos normais, para os quais o DQM é uma função linear do tempo, e o DDT do tempo é constante. Além disso, é mostrado também um terceiro regime de difusão, denominado anômalo, em que $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle \propto \tau^{1/2}$ e $D(\tau) \propto \tau^{-1/2}$, como esperado para cadeias flexíveis [51]. Figura também publicada no artigo relacionado a esta tese [43]. 33

- 2.4 Dados experimentais (círculos) de uma solução de poliacrilamida (PAM) a uma concentração de 0,07 wt% [11] e resultados numéricos obtidos de simulações de relaxação (linhas contínuas). (a) Compliância, (b) módulos de armazenamento (círculos fechados) e de perda (círculos abertos), e (c) viscosidade dependente da frequência, em função da frequência angular. As simulações foram implementadas para $N = 10$, $F_0 = 1$ pN, $D_0 = 1,69$ nm².ms⁻¹, $\kappa = 7,28 \times 10^{-3}$ pN.nm⁻¹, $T = 25^\circ\text{C}$ e $\Delta t = 0,1$ ms. Além disso, as grandezas $G^*(\omega)$ e $\eta'(\omega)$ foram obtidas da Eq. (2.8) mediante a utilização o método numérico descrito na Ref. [66]. Figura também publicada no artigo relacionado a esta tese [43]. 36
- 2.5 (a) Desvio quadrático médio, (b) coeficiente de difusão dependente do tempo, (c) módulos de armazenamento (círculos fechados) e de perda (círculos abertos), respectivamente, e (d) viscosidade dependente da frequência obtidos para $N = 1000$, $F_0 = 1$ pN, $D_0 = 1$ nm².ms⁻¹, $T = 27^\circ\text{C}$ e $\Delta t = 10^{-6}$ ms e $\kappa = 12,426$ pN.nm⁻¹. No gráfico interno em (b), são mostrados os tempos característicos τ_s e τ_b em função de A_p , enquanto em (c) e (d) é mostrado como as propriedades viscoelásticas se comportam para baixas frequências. Figura também publicada no artigo relacionado a esta tese [43]. 40
- 2.6 Comparação entre os módulos de armazenamento e de perda obtidos de simulações de relaxação (linhas contínuas), e dados experimentais (círculos) obtidos para uma solução de DNA 5,8 kilobase de concentração igual a 1 mg.mL⁻¹ [62]. O gráfico interior mostra a viscosidade dependente da frequência calculada a partir do módulo de perda, ou seja, da relação $\eta'(\omega) = G''(\omega)/\omega$. As simulações de relaxação foram realizadas com $N = 1000$, $F_0 = 1$ pN, $D_0 = 14,45$ nm². μs^{-1} , $T = 23^\circ\text{C}$, $\kappa = 2,2$ pN.nm⁻¹, $A_p = 1179$ nm e $\Delta t = 10^{-6}$ μs . Figura também publicada no artigo relacionado a esta tese [43]. 41
- 2.7 Comparação entre as propriedades viscoelásticas obtidas de simulações de relaxação (linhas), conforme descrito na Subseção 2.3.2, e dados experimentais (círculos) extraídos da Ref. [67], que correspondem a soluções de macromoléculas de colágeno a uma concentração de 2 mg.mL⁻¹. O gráfico principal mostra os módulos de armazenamento (círculos fechados) e de perda (círculos abertos), ao passo que a viscosidade dependente da frequência é mostrada no gráfico interno. Simulações de relaxação foram realizadas com $N = 15$, $F_0 = 1$ pN, $D_0 = 68,67$ nm².ms⁻¹, $T = 21^\circ\text{C}$, $\kappa = 1,371 \times 10^{-3}$ pN.nm⁻¹, $A_p = 1,62 \times 10^4$ nm e $\Delta t = 10^{-6}$ ms. Figura também publicada no artigo relacionado a esta tese [43]. 42

- 3.1 Caracterização reológica de uma solução de celulose em cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio a $T = 288\text{ K}$ para diversas concentrações w_{cel} . Em (a) mostra-se como o aumento da concentração afeta as curvas dos módulos de armazenamento (símbolos fechados) e de perda (símbolos abertos) da solução, enquanto que em (b) mostra-se o mesmo efeito para a viscosidade dependente da frequência. Em (c), (d) e (e) são mostradas comparações entre os resultados experimentais e curvas obtidas de simulações de relaxação (linhas) para as concentrações mais baixas. Os dados experimentais (símbolos) foram extraídos da Ref. [69]. 45
- 3.2 No gráfico, estão mostrados o potencial harmônico, dado pela expressão $U_h(r) = \kappa r^2/2$ (em azul), o potencial de volume excluído (WCA), dado por $U_w(r) = \varepsilon[(r_c/r)^{12} - (r_c/r)^6 + 1][\Theta(r) - \Theta(r - r_c)]$ (em verde) e o potencial efetivo $U_{ef}(r) = U_h(r) + U_w(r)$ (em vermelho). Os dados do gráfico foram obtidos para os parâmetros arbitrários $\kappa = 200\text{ pN.nm}^{-1}$, $r_c = 2^{1/6}\text{ nm}$ e $\varepsilon = 1\text{ pN.nm}$. Os valores da distância de equilíbrio, r_{eq} , que minimiza o potencial efetivo $U_{ef}(r)$, e do raio de corte do potencial WCA, r_c , são mostrados no gráfico. 47
- 3.3 Em (a) e (b) estão mostrados os efeitos do volume excluído na dinâmica dos filamentos, isto é, no desvio quadrático médio e no coeficiente de difusão dependente do tempo, respectivamente. Em (c) e (d), estão mostradas as respostas viscoelásticas correspondentes, os módulos de armazenamento e de perda e a viscosidade dependente da frequência. As simulações de relaxação foram realizadas para $N = 100$, $F_0 = 1\text{ pN}$, $D_0 = 1\text{ nm.ms}^{-1}$, $T = 27^\circ\text{C}$, $\kappa = 12,425\text{ pN.nm}^{-1}$ e $\Delta t = 5 \times 10^{-6}\text{ ms}$ 49
- 3.4 Comparação entre dados experimentais obtidos para uma solução coloidal de vírus fd (círculos vermelhos), a uma concentração de $20,1\text{ mg.mL}^{-1}$, obtidos da ref. [61], com resultados numéricos obtidos de simulações de relaxação com $N = 50$, $A_p = 2,43\text{ nm}$ ($\kappa_b = 10\text{ pN.nm}^{-1}$), $\kappa D_0 = 9,464\text{ pN.nm.ms}^{-1}$ e $T = 25^\circ\text{C}$. Além disso, $F_0 = 1\text{ pN}$ e $\Delta t = 5 \times 10^{-6}\text{ ms}$, com os parâmetros do WCA iguais a $\varepsilon = 1\text{ pN.nm}$ e $r_c = 1,089\text{ nm}$ 50
- 5.1 As cadeias na estrutura do gel são descritas por um modelo de cadeia polimérica simplificado com N segmentos que podem se encontrar no estados conformacionais estendidos (s) ou enovelados (b), cujas energias são E_s para a distância ponta-a-ponta ℓ_s , e E_b quando se tem ℓ_b . Os comprimentos ℓ_s e ℓ_b são interpretados como passos de uma caminhada aleatória unidimensional, na qual os passos são positivos quando dados para a direita e negativos, para a esquerda. A distância ponta-a-ponta natural (*i.e.*, relaxada) e estirada ($f \neq 0$) da cadeia é denotada por ℓ_0 e ℓ , respectivamente. Figura também publicada no artigo relacionado a esta tese [73]. 56

- 5.2 Estresse $\sigma(T, \gamma)$ em função da temperatura T para o hidrogel de tetra-PEG submetido a diferentes deformações γ . Os círculos fechados correspondem a dados experimentais extraídos da Ref. [29]. As linhas contínuas correspondem à curva de estresse-deformação dada pela Eq.(5.11) calculada para diferentes valores de γ , enquanto as linhas tracejadas denotam a relação fenomenológica [29] $\sigma(T, \gamma) = a(T - T_0)\gamma$ para valores de $a = (5,0 \pm 0,2) \times 10^{-2}$ kPa/K e $T_0 = (131 \pm 8)$ K. No gráfico interno, é mostrado o comportamento da distância ponta-a-ponta reduzida, Eq. (5.8), em função da temperatura T . Todos os resultados teóricos desse gráfico foram obtidos com $\Delta E = 3,4$ pN.nm, $\ell_s = 29$ nm, $\ell_b = -4$ nm (*i.e.*, $\Delta\ell = 33$ nm) e $A = 11,575$ nm², resultando no valor $T_0^* = 124,3$ K, onde $\ell(T_0^*, 0) = 0$ e $\sigma(T_0^*, \gamma) = 0$. Figura também publicada na referência relacionada a esta tese [73]. 61
- 5.3 Os símbolos cheios indicam os dados experimentais extraídos da Ref. [29], e correspondem ao estresse mecânico como função da deformação, medidos à temperatura de $T = 288$ K. A linha preta denota o estresse $\sigma(T, \gamma)$, enquanto as linhas verde-azulado e azul são as contribuições $\sigma_S(T, \gamma)$ e $\sigma_E(T, \gamma)$, respectivamente. Linhas contínuas denotam as expressões não-lineares dadas pelas Eqs. (5.11), (5.29) e (5.32), e as linhas ponto-tracejadas denotam as relações linearizadas, dadas pelas Eqs. (5.15), (5.26) e (5.27). Os parâmetros utilizados aqui foram: $\Delta E = 3,4$ pN.nm, $\ell_s = 29$ nm, $\ell_b = -4$ nm (*i.e.*, $\Delta\ell = 33$ nm) e $A = 11,575$ nm². Figura também publicada no artigo relacionado a esta tese [73]. 66
- 5.4 Os símbolos cheios indicam os dados experimentais extraídos da Ref. [29], e correspondem ao estresse mecânico como função da temperatura T , medidos à deformação $\gamma = 0,6$. Os círculos pretos correspondem ao estresse total $\sigma(T, \gamma)$, enquanto os diamantes verde-azulados e os quadrados azuis indicam as contribuições $\sigma_S(T, \gamma)$ e $\sigma_E(T, \gamma)$, respectivamente. Linhas contínuas denotam as expressões não-lineares dadas pelas Eqs. (5.11), (5.29) e (5.32), e as linhas ponto-tracejadas denotam as relações linearizadas, dadas pelas Eqs. (5.15), (5.26) e (5.27). As linhas tracejadas correspondem ao comportamento descrito pela relação fenomenológica $\sigma(T, \gamma) = a(T - T_0)\gamma$ proposta na Ref. [29], de onde obtêm-se $\sigma_S(T, \gamma) = aT\gamma$ e $\sigma_E(T, \gamma) = -aT_0\gamma$ com $a = 4,75 \times 10^{-2}$ kPa/K e $T_0 = 124,6$ K. Os parâmetros utilizados aqui: $\Delta E = 3,4$ pN.nm, $\ell_s = 29$ nm, $\ell_b = -4$ nm (ou seja, $\Delta\ell = 33$ nm) e $A = 11,575$ nm², resultando no valor da temperatura $T_0^* = 124,3$ K (Eq. (5.20)). Figura também publicada no artigo relacionado a esta tese [73]. 66

- 5.5 Análise dos dados experimentais extraídos das Refs. [29, 31] para o hidrogel tetra-PEG ($z = 4$). (a) Temperatura $T_0 = \Delta E \Delta \ell / 2k_B \delta \ell$ (Eq. (5.35)) como função da concentração c da moléculas precursoras com diferentes massas molares M_w . (b) Curva mestre para os dados apresentados em (a), mostrando que $T_0 = \Delta E \Delta \ell / 2k_B \delta \ell \propto M_w^{-1/2} n^{-1/3}$. (c) Parâmetro $a = 2k_B \delta \ell / A \Delta \ell^2$ (Eq. (5.34)) como função da densidade de número das moléculas precursoras $n = cN_A / M_w$ (Eq. (5.36)) para diferentes valores da conectividade p das redes. As linhas tracejadas correspondem a funções lineares provenientes de um ajuste da expressão $a = w^* g_z(p) k_B n$ (Eq. (5.40)), para cada valor de p , aos dados experimentais. (d) Os símbolos cheios correspondem aos valores da função $g_z(p)$ encontrados do ajuste linear da Eq. (5.40) provenientes de (c), assumindo $w^* = 2,17$. A linha tracejada corresponde ao ajuste linear da função $g_z(p)$ (Eq. (5.38)) impondo que $g_z(1) = 1$, o que leva a $p_z^* = 0,47$. (e) Resultados para o coeficiente de correção dependente da temperatura $w(T) = G(T) / g_z(p) n k_B T$. Símbolos cheios correspondem aos dados experimentais da Fig. 5.2 para valores do módulo elástico estimados pela expressão $G(T) \approx \sigma(T, \gamma) / \gamma$ para as deformações $\gamma = 0,2$ e $\gamma = 0,4$, em que $g_z(p)$ foi calculado utilizando $p = 0,915$, $p_z^* = 0,47$, $M = 20 \text{ kg/mol}$, $c = 60 \text{ kg/m}^3$. A linha contínua indica a estimativa teórica dada pela Eq. (5.44). Figura também publicada no artigo relacionado a esta tese [73]. 69
- 6.1 Módulo diferencial como função da deformação para amostras de hidrogéis baseadas em colágeno. Os gráficos ilustram o efeito de amolecimento (*softening*) ocorrendo para a amostra tratada com TG2. As linhas em vermelho (ponto-tracejada e sólida) são as previsões do modelo do capítulo anterior, em que $\Delta E = 0$ para a amostra sem TG2 (círculos laranjados), e $\Delta E > 0$ para a amostra com TG2 (quadrados cianos). Dados experimentais extraídos da Ref. [86]. . . . 75
- 6.2 (a) Estresse mecânico $\sigma(T, \gamma)$ como função da deformação γ em escala linear. (b) Estresse reduzido $\sigma(T, \gamma) / G(T)$ como função da deformação reduzida $\gamma / \gamma_s(T)$, agora em escala log-log. O módulo diferencial está graficado em (c) com $K(T, \gamma)$ como função de γ em escala linear, e (d) $K(T, \gamma) / G(T)$ como função de $\gamma / \gamma_s(T)$ em escala log-log. Os dados experimentais foram extraídos da Ref. [95], em que hidrogéis de tetra-PEG com diferentes frações estequiométricas de cadeias hidrofóbicos r foram estudados. As linhas tracejadas correspondem às curvas teóricas obtidas das Eqs. (6.2) e (6.13), com parâmetros utilizados que estão na Tab. (6.1). 81
- 6.3 Módulo diferencial $K(T, \sigma)$ como função do estresse σ . Comparação entre a expressão teórica dada pela Eq. (6.16) e valores experimentais (símbolos cheios) calculados a partir dos dados extraídos da Ref. [95]. 82

6.4 Módulo diferencial $K(T, \gamma)$ para amostras de (a) hidrogel de queratina ($T = 25^\circ\text{C}$), onde $n_e = 1,05 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-3}$, $q_\ell = -1.55$ and $\Delta E = 10.9 \text{ pN.nm}$; (b) gel de fibroína da seda ($T = 25^\circ\text{C}$), onde $n_e = 4,3 \times 10^{-6} \text{ nm}^{-3}$, $q_\ell = -2.1$ e $\Delta E = 3.9 \text{ pN.nm}$; (c) redes de neurofilamentos ($T = 37^\circ\text{C}$), onde $n_e = 1,67 \times 10^{-6} \text{ nm}^{-3}$, $q_\ell = -18$ e $\Delta E = 7 \text{ pN.nm}$; e (d) hidrogel à base de colágeno ($T = 37^\circ\text{C}$), com $n_e = 6,0 \times 10^{-6} \text{ nm}^{-3}$, $q_\ell = -3$ e $\Delta E = 2.2 \text{ pN.nm}$. Os dados experimentais, representados pelos símbolos cheios, foram extraídos das Refs. [86, 106–108]. 84

A.1 (a) Desvio quadrático médio (DQM) e (b) coeficiente de difusão dependente do tempo (DDT) em função do tempo para o modelo de filamento efetivo (MFE) flexível (*i.e.*, $\kappa_b = 0 \text{ pN.nm}^{-1}$). As linhas tracejadas em verde correspondem a simulações estocásticas, ao passo que as linhas contínuas em azul correspondem a simulações de relaxação (ver detalhes do Cap. 2). Linhas tracejadas em preto indicam dois regimes difusivos normais, para os quais o DQM é uma função linear do tempo, e o DDT do tempo é constante. Além disso, é mostrado também um terceiro regime de difusão, denominado anômalo, em que $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle \propto \tau^{1/2}$ e $D(\tau) \propto \tau^{-1/2}$, como esperado para cadeias flexíveis [51]. Os parâmetros de simulação utilizados para construção destes gráficos são os mesmos expostos na Subseção 2.2.3. 90

B.1 Dados obtidos da integração da Eq. (B.1) utilizando o método de Euler (com $\Delta t = 10^{-3} \text{ ms}$) com $k_B T = 4.142 \text{ pN.nm}$ ($T = 300 \text{ K}$), $N = 100$, $b = 1.0 \text{ nm}$, $D_0 = 1 \text{ nm}^2/\text{ms}$, $F_0 = 1.0 \text{ pN}$ e $A_p = 1.2072 \text{ nm}$. As linhas azuis representam as curvas $D(b, D_0, F_0, A_p; t)$ e $\langle \Delta r^2(b, D_0, F_0, A_p; t) \rangle$ como função do tempo t , enquanto as linhas pretas representam o coeficiente de difusão dependente do tempo $D(\alpha b, \beta D_0, F_0/\alpha^2, \alpha A_p; \alpha^2 t/\beta)$ e $\langle \Delta r^2(\alpha b, \beta D_0, F_0/\alpha^2, \alpha A_p; \alpha^2 t/\beta) \rangle$ o desvio quadrático médio, também em função do tempo t . Os parâmetros que relacionam às duas simulações são obtidos para $\alpha = \beta = 10$. Em vermelho estão representados os pontos provenientes da aplicação das Eqs. (B.4) e (B.6), comprovando sua aplicabilidade. 93

B.2 Dados obtidos da integração da Eq. (B.1) utilizando o método de Euler (com $\Delta t = 10^{-3} \text{ ms}$) com $k_B T = 4.142 \text{ pN.nm}$ ($T = 300 \text{ K}$), $N = 100$, $b = 1.0 \text{ nm}$, $D_0 = 1 \text{ nm}^2/\text{ms}$, $F_0 = 1.0 \text{ pN}$ e $A_p = 1.2072 \text{ nm}$. As linhas azuis representam as curvas $G^*(b, D_0, F_0, A_p; \omega)$ e $\eta^*(b, D_0, F_0, A; \omega)$ como função da frequência ω , enquanto as linhas pretas representam $G^*(\alpha b, \beta D_0, F_0/\alpha^2, \alpha A_p; \beta \omega/\alpha^2)$ e $\eta^*(\alpha b, \beta D_0, F_0/\alpha^2, \alpha A_p; \beta \omega/\alpha^2)$, também em função da frequência ω . Os parâmetros que relacionam as duas simulações são obtidos para $\alpha = \beta = 10$. Em vermelho, estão representados os pontos provenientes da aplicação das Eq. (B.9) e (B.10), comprovando sua aplicabilidade. 95

E.1 Comprimento de persistência como função da temperatura absoluta para (a) dsDNA [109], (b) poli(3-hexiltiofeno) [110, 111] e (c) ssDNA [109]. Conforme se observa nos gráficos, o modelo proposto nesta tese prevê que o comprimento de persistência seja decrescente para $q_\ell > 1$, e pode ser crescente para $q_\ell < -1$. A equação que descreve tal comportamento, em qualquer caso, é aquela dada pela Eq. (E.3). 105

Lista de Tabelas

- 6.1 Aqui, n_e , q_ℓ e ΔE são parâmetros obtidos do ajuste da Eq. (6.2) aos dados experimentais da Ref. [95], em que as curvas de tensão-deformação das amostras do hidrogel de tetra-PEG com diferentes frações molares de cadeias hidrofóbicas r são apresentadas (ver também Fig. 6.2). A partir desses três parâmetros, obteve-se $\gamma_s(T)$ e $G(T)$ utilizando as Eqs. (6.4) e (6.7), respectivamente. Das Eqs. (6.14) e (6.15) foram usadas para determinar $\gamma_{\min}(T)$ a deformação que minimiza o módulo diferencial, que, por sua vez, atinge o valor mínimo $K_{\min}(T)$. Por fim, utilizaram-se as expressões dadas nas Eqs. (6.9) e (6.10) para estimar a temperatura característica T_0^* e a razão $G_E(T)/G(T)$ 83

Lista de Abreviações

| | |
|-----|--|
| DTT | Coeficiente de difusão dependente do tempo |
| DQM | Desvio quadrático médio |
| ELG | Equação de Langevin generalizada |
| MFE | Modelo de filamento efetivo |
| TFD | Teorema da flutuação-dissipação |

Sumário

| | | |
|-----------|---|-----------|
| I | Introdução | 19 |
| 1 | Hidrogéis e soluções de polímeros diluídas | 20 |
| 1.1 | Motivações gerais | 20 |
| 1.2 | Organização da tese | 22 |
| II | Microrreologia de soluções diluídas | 23 |
| 2 | Microrreologia de soluções de filamentos | 24 |
| 2.1 | Viscoelasticidade de soluções diluídas | 24 |
| 2.1.1 | Funções respostas viscoelásticas | 24 |
| 2.1.2 | Microrreologia de fluidos complexos | 26 |
| 2.1.3 | Dinâmica estocástica e relaxação de polímeros | 27 |
| 2.2 | Métodos numéricos | 29 |
| 2.2.1 | Modelo de filamento efetivo (MFE) | 29 |
| 2.2.2 | Simulações estocásticas | 31 |
| 2.2.3 | MFE: filamentos flexíveis | 32 |
| 2.3 | Método de relaxação | 33 |
| 2.3.1 | Simulações de relaxação baseadas no TFD | 33 |
| 2.3.2 | Propriedades viscoelásticas | 35 |
| 2.4 | MFE: filamentos semiflexíveis | 39 |
| 2.4.1 | Aplicação a soluções de biopolímeros | 40 |
| 3 | Modelo de filamento efetivo estendido | 44 |
| 3.1 | Motivação | 44 |
| 3.2 | MFE com volume excluído | 45 |
| 3.2.1 | Potencial de Weeks-Chandler-Andersen | 45 |
| 3.2.2 | Simulações de relaxação com volume excluído | 46 |
| 3.3 | Comparação com dados experimentais | 48 |
| 3.3.1 | Soluções de vírus | 48 |
| 3.3.2 | Soluções de celulose | 50 |
| 4 | Considerações finais sobre a Parte II | 52 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| III | Resposta elástica de hidrogéis | 54 |
| 5 | Origem da contribuição negativa ao módulo elástico | 55 |
| 5.1 | Motivação | 55 |
| 5.2 | Modelo de dois estados e sua termostática | 55 |
| 5.3 | Estresse, temperatura e deformação | 58 |
| 5.4 | Módulo elástico e temperatura | 60 |
| 5.5 | Estresse e temperatura | 61 |
| 5.6 | Temperatura característica T_0^* | 62 |
| 5.7 | Contribuições S e E | 62 |
| 5.7.1 | Módulo elástico | 63 |
| 5.7.2 | Contribuição positiva (S) para o estresse | 64 |
| 5.7.3 | Contribuição negativa (E) para o estresse | 65 |
| 5.8 | Contribuições para o estresse vs. deformação | 65 |
| 5.9 | Contribuições para o estresse vs. temperatura | 65 |
| 5.10 | Significado físico dos parâmetros do modelo | 67 |
| 5.10.1 | Diferença de energia e temperatura característica | 68 |
| 5.10.2 | Pré-fator do módulo elástico para diferentes conectividades | 70 |
| 5.11 | Fator de correção dependente da temperatura | 71 |
| 6 | Efeito de amolecimento induzido pela interação cadeia-solvente | 74 |
| 6.1 | Motivação | 74 |
| 6.2 | Modelo e suas previsões | 75 |
| 6.3 | Módulo diferencial | 77 |
| 6.3.1 | Efeito de amolecimento | 78 |
| 6.3.2 | Aplicação a hidrogéis de tetra-PEG | 80 |
| 6.4 | Hidrogéis biopoliméricos | 83 |
| 7 | Considerações finais sobre a Parte III | 86 |
| A | Validação do método de relaxação para cadeias semiflexíveis | 89 |
| B | Simulações correspondentes | 91 |
| B.1 | Velocidade dos monômeros | 91 |
| B.2 | Medidas dinâmicas | 92 |
| B.3 | Propriedades microrreológicas | 94 |
| C | Modelo generalizado para um número arbitrário de estados | 96 |
| C.1 | Descrição | 96 |
| C.2 | Densidade de estados | 97 |
| C.3 | Relações termodinâmicas | 97 |
| C.4 | Módulo diferencial | 99 |

| | | |
|----------|--|------------|
| C.5 | Coefficiente de expansividade | 99 |
| D | Definições de f_S e f_E | 101 |
| D.1 | Aproximações para f_S e f_E | 101 |
| D.2 | Relações exatas para f_S e f_E | 102 |
| D.3 | Conexão com as contribuições σ_S e σ_E | 103 |
| E | Comprimento de persistência dos filamentos de um hidrogel | 104 |

Parte I

Introdução

Capítulo 1

Hidrogéis e soluções de polímeros diluídas

1.1 Motivações gerais

Apesar da importância para praticamente todas as espécies vivas [1], o entendimento das propriedades viscoelásticas de soluções complexas de filamentos semiflexíveis, como colágeno, actina, vírus bastonetes, fibrilas amiloides, microtubos e DNA, continua sendo limitado do ponto de vista teórico e computacional [2]. Ao contrário do que ocorre com soluções de filamentos entrelaçados, em que protocolos de cisalhamento podem ser utilizados para extrair as propriedades mecânicas das redes [3], o estudo da resposta viscoelásticas de soluções diluídas de polímeros depende principalmente do monitoramento indireto da dinâmica estocástica das estruturas do sistema [4–7]. Alternativamente, pode-se considerar abordagens de relaxação baseadas no teorema da flutuação-dissipação (TFD), como é feito, experimentalmente, na caracterização microrreológica de fluidos complexos [8, 9]. Entretanto, embora simulações computacionais baseadas na TFD sejam utilizadas na obtenção da dinâmica de sistemas como redes ideais [10–12], tais abordagens ainda não foram utilizadas com o intuito de determinar as propriedades viscoelásticas de soluções, sendo este um dos focos do presente trabalho.

Esforços computacionais anteriores indicam que a caracterização da resposta viscoelástica de soluções diluídas utilizando abordagens de primeiros-princípios, *i.e.*, baseadas nas propriedades moleculares, podem ser um grande desafio [13–15]. Muito embora simulações de modelos atomísticos possam trazer detalhes relevantes sobre as interações moleculares do sistema, a simples inclusão da interação polímero-solvente e dos efeitos hidrodinâmicos impossibilita tais abordagens de descrever o sistema em escalas de tempo e comprimento experimentalmente relevantes (*i.e.*, escala mesoscópica) [16]. Ainda assim, simulações com esse nível de detalhamento podem prover informações relevantes para realizar uma modelagem efetiva e sistemática do sistema real [17]. Nesta tese, utilizou-se uma abordagem complementar, baseada na caracterização microrreológica de soluções em que o comportamento viscoelástico do sistema é extraído da dinâmica de partículas de prova imersas na amostra [18].

Por simplicidade, considera-se que os efeitos de acoplamento entre a micro-partícula de prova e a solução diluída de filamentos possa ser descrita pela dinâmica dos monômeros centrais dos filamentos do modelo mesoscópico efetivo. A ideia é assumir a abordagem constitutiva mais

simples capaz de levar o sistema a um comportamento de relaxação próximo ao observado para soluções poliméricas reais. Com isso, demonstrou-se como simulações de relaxação podem ser utilizadas para extrair, de maneira eficiente, a dinâmica não-markoviana das partículas de prova que, finalmente, permitiu determinar o módulo de cisalhamento e a viscosidade complexa, dependentes da frequência, que caracterizam a viscoelasticidade das soluções.

Outros sistemas biológicos de grande interesse incluem os géis e hidrogéis poliméricos. Diferentemente de materiais sólidos, géis e hidrogéis são semissólidos viscoelásticos formados por redes de filamentos poliméricos entrelaçados de maneira desordenada, imersas em um líquido solvente, que exibem propriedades mecânicas isotrópicas típicas de materiais moles [19]. Os exemplos [20–26] incluem diversos géis biologicamente relevantes como aqueles formados de queratina e actina, além de outros sinteticamente desenvolvidos para fins médicos, *i.e.*, ácido hialurônico modificado, polietilenoglicol (PEG) e poliácridamida (PAM). Devido às diversas possibilidades de aplicação industrial, uma vez que tais materiais costumam possuir grande elasticidade, resistência mecânica, porosidade e capacidade de inchar (*swellability*), hidrogéis são materiais utilizados em diversas áreas da medicina como liberação planejada de medicamentos (*drug delivery system*) e engenharia de tecidos vivos (*tissue engineering scaffolds*) [23, 27, 28].

Curiosamente, devido à alta incompressibilidade geralmente observada em experimentos [29], a resposta mecânica de hidrogéis pode ser caracterizada por uma única constante elástica: seu módulo elástico [30]. A maioria das abordagens teóricas clássicas tem concordado que o módulo elástico deve ser proporcional à temperatura absoluta do sistema, o que se dá porque a maioria das interações que ocorrem no seu interior são desconsideradas na modelagem de tais materiais [30–32]. É o que se vê, *e.g.*, no modelo de deformações afins [33], no modelo de redes fantasmas [34] e no modelo junções afins [35]. Esses modelos consideram apenas os efeitos entrópicos das cadeias do sistema como responsáveis pela dependência térmica do módulo elástico. Ao que parece, tal aproximação funciona bem para borrachas naturais e sintéticas [30, 36], entretanto, quando uma abordagem puramente entrópica é utilizada na tentativa de descrever hidrogéis, inevitavelmente, tornam-se visíveis algumas inconsistências entre previsões teóricas e resultados experimentais.

De fato, experimentos recentes mostram que a elasticidade de alguns géis pode ser completamente descrita quando uma contribuição negativa para o módulo elástico significativa é considerada [29, 37]. Essa questão foi analisada experimentalmente para hidrogéis de polietilenoglicol (tetra-PEG ou simplesmente PEG), que formam redes com topologia estrutural muito bem controlada experimentalmente [29, 31]. Embora os autores da Ref. [29] tenham sido capazes de descrever os dados experimentais para o hidrogel de PEG utilizando uma expressão heurística para o módulo elástico, sua origem é uma questão aberta na literatura. O modelo microscópico discutido na Ref. [29] assume corretamente que a interação entre o solvente e as cadeias da rede desempenha um papel importante no comportamento viscoelástico do material. Entretanto, algumas das considerações propostas na Ref. [29] foram reanalisadas no presente trabalho, sendo a principal delas qual conformação polimérica deve possuir maior energia de interação com o solvente. Para os autores da Ref. [29], a maior energia de interação deve ocor-

rer para a conformação enovelada (*i.e.*, de menor distância ponta-a-ponta) [29, 38], entretanto, conforme será mostrado, o modelo proposto nesta tese refuta essa hipótese e confirma alguns resultados da literatura [39–42] demonstrando que, na verdade, os filamentos de conformação estirada são os que devem possuir maior energia de interação com o solvente.

Nesse sentido, será mostrado que o modelo aqui proposto mostra-se capaz de elucidar a origem da contribuição negativa para o módulo elástico de hidrogéis genéricos, permitindo a interpretação física de alguns parâmetros mesoscópicos que estão diretamente relacionados a fenômenos experimentais como os efeitos de amolecimento (*softening*) e enrijecimento (*hardening*). Além de estar relacionada à contribuição energética do módulo elástico, a energia de interação polímero-solvente se mostrará importante, também, para o entendimento do que provoca o amolecimento de diversos hidrogéis à base de polímeros não só sintéticos como também biopolímeros relevantes.

1.2 Organização da tese

No Capítulo 2, é feita uma revisão de alguns aspectos teóricos e computacionais relevantes relacionados à reologia e à microrreologia de soluções diluídas de filamentos flexíveis. Ali, discute-se o modelo de filamento efetivo (MFE) utilizado na obtenção das propriedades viscoelásticas das soluções diluídas, bem como os fundamentos teóricos que sustentam sua construção. A discussão é seguida de detalhes sobre como as simulações de relaxação são realizadas para soluções de filamentos flexíveis e semiflexíveis e sobre como a partícula de prova é inserida em ambos os casos. Alguns dados comparativos são apresentados, mostrando a equivalência entre as abordagens estocástica e de relaxação. São apresentadas também, para efeito de validação do MFE, resultados computacionais aplicados a dados experimentais de soluções diluídas de poliacrilamida (PAM), DNA e colágeno, que puderam ser descritos com o método de relaxação proposto.

No Capítulo 3, a generalização do MFE a sistemas semidiluídos é feita inserindo o potencial de volume excluído para descrever a interação entre as cadeias do sistema.

No Capítulo 5, discute-se detalhadamente o modelo simplificado de dois estados utilizados para descrever o tetra-PEG e como foi possível explicar a origem da contribuição negativa para o módulo elástico. Nesse capítulo, todas as deduções decorrentes desse modelo são feitas em detalhe, e as expressões obtidas são comparadas a resultados experimentais para fins de validação.

Por fim, no Capítulo 6, o escopo do modelo de dois estados é estendido no sentido de que ele possa ser aplicado também a géis e hidrogéis de origens variadas, *e.g.*, aqueles feitos de cadeias biopoliméricas como queratina, fibroína, neurofilamentos e colágeno. Mostra-se que o modelo de dois estados também é capaz de descrever outros fenômenos físicos relevantes, *e.g.*, o efeito de amolecimento, enrijecimento, e também questões sobre o aumento de volume (*swellability*) de alguns hidrogéis.

Parte II

Microrreologia de soluções diluídas

Capítulo 2

Microrreologia de soluções de filamentos

Publicação relacionada:

Microrheology of semiflexible filament solutions based on relaxation simulations [43]

Leonam K. R. Duarte, A. N. C. Teixeira, Leandro G. Rizzi

Soft Matter **17**, 2920 (2020)

Neste capítulo, são apresentadas as motivações, as discussões e a metodologia utilizada no desenvolvimento do trabalho publicado na Ref. [43], que trata da obtenção das propriedades viscoelásticas de soluções de filamentos semiflexíveis através do uso do teorema de flutuação-dissipação [44]. Apesar desse teorema ser amplamente utilizado na prática experimental, a proposta aqui apresentada, na qual simulações numéricas são realizadas com o objetivo de se obter as propriedades mecânicas de soluções, é pioneira na literatura.

2.1 Viscoelasticidade de soluções diluídas

2.1.1 Funções respostas viscoelásticas

A princípio, é possível caracterizar alguns materiais por meio de experimentos de cisalhamento, separando-os em dois grupos idealizados: sólidos elásticos simples (material hookeano), e fluidos viscosos simples (material newtoniano). Sólidos elásticos, quando submetidos a uma deformação infinitesimal, resistem produzindo um estresse que obedece a uma relação análoga à lei de Hooke, isto é, o estresse produzido é sempre proporcional à deformação imprimida, e independe da taxa de variação com que ela é aplicada. De maneira similar, fluidos viscosos, submetidos ao mesmo experimento, devem obedecer à relação de Newton, que afirma que o estresse produzido é sempre proporcional à taxa de variação da deformação, mas independe da deformação em si.

Encontrar relações constitutivas (como as de Hooke e de Newton) para materiais viscoelásticos nem sempre é uma tarefa fácil, uma vez que eles podem se comportar, em algum grau, simultaneamente como sólidos elásticos e fluidos viscosos. Entretanto, sempre que a deformação submetida for pequena o suficiente para evitar a alteração permanente de estruturas internas do material, é possível caracterizar completamente suas propriedades reológicas por meio da

teoria linear de viscoelasticidade, que generaliza a relação entre estresse e deformação de cisalhamento utilizando o princípio de superposição de Boltzmann, dada pela integral [45, 46]

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t dt' G(t-t') \dot{\gamma}(t'). \quad (2.1)$$

Aqui, $G(t)$ é a função resposta viscoelástica característica do material, também chamada de módulo de relaxação, e $\dot{\gamma}(t) = d\gamma(t)/dt$ é a taxa de variação da deformação de cisalhamento. É interessante notar que a medida do estresse no tempo atual (tempo t) depende de todo o passado da amostra durante o experimento, pois, com o princípio de superposição de Boltzmann, somam-se todos os efeitos anteriores a uma distância temporal de $t-t'$, para todo instante passado t' . Geralmente, a Eq. (2.1) é aplicada considerando $G(t-t') = 0$ para $t-t' < 0$, o que equivale a iniciar o experimento e as medidas em $t = 0$.

A Eq. (2.1) pode ser utilizada em situações gerais e, para ilustrar seu uso, considere um sólido elástico simples. Nesse caso, o módulo de relaxação deve ser constante e igual ao módulo de cisalhamento, *i.e.*, $G(t) = G_e$. Logo, a relação constitutiva obtida, mediante o uso da Eq. (2.1), é $\sigma(t) = G_e \gamma(t)$, que é precisamente a relação análoga à lei de Hooke. Agora, um fluido simples possui módulo de relaxação igual a $G(t) = \eta_s \delta(t)$, em que η_s é a sua viscosidade e $\delta(t)$ é a delta de Dirac. A relação constitutiva proveniente do uso desse módulo de relaxação na Eq. (2.1) é $\sigma(t) = \eta_s \dot{\gamma}(t)$, que é a relação de Newton.

Particularmente, para uma deformação cisalhamento oscilatória com $\gamma(t) \propto \cos(\omega t)$, pode-se deduzir uma forma alternativa da Eq. (2.1) mediante a definição do módulo de cisalhamento complexo $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$, em que $i^2 = -1$. Fazendo as manipulações adequadas [44, 45], é possível mostrar que a Eq. (2.1) passa a ter a forma

$$\sigma(t, \omega) = G'(\omega) \gamma(t) + \eta'(\omega) \dot{\gamma}(t), \quad (2.2)$$

em que $\eta'(\omega) = G''(\omega)/\omega$ é a viscosidade dependente da frequência de oscilação ω . Assim, para sólidos simples vemos que $G'(\omega) = G_e$ e $\eta'(\omega) = 0$, de modo que a relação de Hooke é recuperada. Por outro lado, temos que $G'(\omega) = 0$ e $\eta'(\omega) = \eta_s$ para um fluido simples, pois assim se recupera a relação de Newton. Desse modo, os módulos de armazenamento (de energia elástica) e de perda (dissipação de energia), $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$, respectivamente, trazem informações distintas sobre o tipo de comportamento do material: o primeiro caracteriza uma resposta elástica bem como a capacidade do material retornar ao seu estado inicial em virtude da energia elástica armazenada nele; o segundo caracteriza uma resposta viscosa bem como a capacidade do material escoar enquanto dissipa a energia fornecida a ele.

Tanto $G(t)$ quanto $G^*(\omega)$ fornecem as mesmas informações físicas quando medidas no regime linear de viscoelasticidade, de modo que a obtenção de um ou outro é suficiente para compreender as propriedades reológicas de um material. De fato, os dois estão relacionados por uma transformada de Fourier segundo a equação [9, 44, 45]

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^{\infty} dt' G(t') e^{-i\omega t'}. \quad (2.3)$$

Como tem-se na Eq. (2.2), para soluções viscoelásticas diluídas é conveniente calcular, também, a viscosidade complexa $\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) = G^*(\omega)/i\omega$, de onde identificam-se as componentes real e imaginária como sendo $\eta'(\omega) = G''(\omega)/\omega$ e $\eta''(\omega) = G'(\omega)/\omega$. Para baixas frequências de oscilação, fluidos complexos se comportam-se majoritariamente como um fluido simples de viscosidade $\eta_0 > \eta_s$, onde η_0 é a viscosidade da solução como um todo e η_s é a viscosidade do solvente. No mesmo regime de frequências, o módulo de perda $G''(\omega)$ é aproximadamente proporcional à frequência de oscilação, de modo que valem as relações

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta^*(\omega) = \int_0^{\infty} dt' G(t'). \quad (2.4)$$

Nessa equação, a viscosidade η_0 (obtida de um experimento de cisalhamento oscilatório) coincide com a viscosidade de um escoamento estacionário calculada por $\eta(\dot{\gamma}) = \sigma(\dot{\gamma})/\dot{\gamma}$ (obtida de um experimento de *step-strain* [44, 45]) para baixas taxas da deformação de cisalhamento $\dot{\gamma}$. Esse resultado, obtido no regime de viscoelasticidade linear, é conhecido por regra de Cox-Merz [47].

2.1.2 Microrreologia de fluidos complexos

Técnicas microrreológicas possuem grandes vantagens em relação aos métodos tradicionais quanto à caracterização de soluções complexas. A primeira delas, de cunho prático, é que a quantidade de amostra requerida para realização dos experimentos (alguns μL) é bem menor que no método tradicionais (alguns mL). Além disso, com técnicas tradicionais tem-se um limite superior de frequências que se consegue atingir, cerca de $\omega \leq 10^2 \text{ rad.s}^{-1}$. Com técnicas de microrreologia [18], consegue-se medidas com resolução muito maior, da ordem de $\omega \leq 10^6 \text{ rad.s}^{-1}$.

Existem diversas abordagens microrreológicas [1] como a videomicroscopia de partículas e o espalhamento de luz, todas elas fornecendo as propriedades viscoelásticas do material através de medidas da dinâmica de partículas de provas imersas no meio, ou seja, por meio de medidas do desvio quadrático médio $\langle \Delta r^2(t) \rangle_a$, em que a é o raio das partículas e t é o tempo. O desvio quadrático médio (DQM) se relaciona à compliância $J(t)$ da solução por meio de relações generalizadas de Stokes-Einstein [11, 48, 49], que, nesse caso, se escreve como

$$J(t) = \frac{3\pi a}{dk_B T} \langle \Delta r^2(t) \rangle_a, \quad (2.5)$$

onde d é a dimensão euclidiana da trajetória das partículas, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta do meio. Pode-se compreender a Eq. (2.5) de uma maneira simples: para tempos longos, $t \gg \tau_f$, onde τ_f é o maior tempo de relaxação da solução, espera-se que o DQM de uma partícula de prova, imersa na solução, seja dado por $\langle \Delta r^2(t) \rangle_a = 2dD_a t$, em que o coeficiente

$$D_a = \frac{k_B T}{6\pi a \eta_0}, \quad (2.6)$$

é chamado de coeficiente de difusão livre da partícula. Isso implica que $J(t) = t/\eta_0$, conforme

prevê a Eq. (2.5). Essa relação linear entre a compliância e o tempo é precisamente o que se obtém em experimentos (*creep-compliance* [44, 45]), sendo o coeficiente de proporcionalidade o inverso da viscosidade da solução.

No regime linear de viscoelasticidade, tanto a reologia tradicional quanto a microrreologia devem fornecer os mesmos resultados para as propriedades viscoelásticas de uma amostra. Uma forma de conectar a microrreologia (obtida diretamente da compliância) com a microrreologia tradicional (geralmente relacionada ao módulo de relaxação), é considerar a Eq. (2.1) para experimentos do tipo *creep-compliance*. De maneira similar à Eq. (2.1), em que o estresse é obtido por uma sucessão de deformações infinitesimais (experimentos *stress relaxation* [44, 45]), é possível realizar o experimento inverso, em que a deformação do material é obtida por uma sucessão de estresses infinitesimais aplicados, isto é

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t dt' J(t-t') \dot{\sigma}(t'). \quad (2.7)$$

Ao calcular a transformada de Fourier da Eq. (2.1) e da Eq. (2.7) e comparar as equações resultantes, conclui-se que

$$G^*(\omega) \hat{J}(\omega) = \frac{1}{i\omega}, \quad (2.8)$$

onde $G^*(\omega) = i\omega \hat{G}(\omega)$, com $\hat{G}(\omega)$ e $\hat{J}(\omega)$, sendo as transformadas de Fourier das funções resposta $G(t)$ e $J(t)$, respectivamente. O teorema da convolução [50] permite inverter a Eq. (2.8) do espaço das frequências para o espaço dos tempos, de modo que a relação direta entre o módulo de relaxação e a compliância se dá pela integral de convolução [45]

$$\int_0^t dt' G(t-t') J(t') = t. \quad (2.9)$$

As Eq. (2.8) e a Eq. (2.9) são fundamentais, e neste trabalho elas serão utilizadas para conectar o movimento de partículas de prova imersas na solução estudada com as suas propriedades reológicas, conforme as ideias discutidas a seguir.

2.1.3 Dinâmica estocástica e relaxação de polímeros

Teoricamente, a viscoelasticidade de soluções poliméricas diluídas é estudada através de estimativas do módulo de relaxação da solução, isto é, $G(t) = \eta_s \delta(t) + G_f(t)$ [51]. O primeiro termo dessa equação considera apenas as propriedades mecânicas do solvente (fluido newtoniano), enquanto $G_f(t)$ contabiliza a alteração nas propriedades mecânicas da solução devido aos filamentos nela inseridos. Por meio de argumentos eurísticos de que o módulo de relaxação da solução está relacionado à relaxação temporal de segmentos parciais dos filamentos, é possível estimar que [46, 52, 53]

$$G(t) = \eta_s \delta(t) + n_f k_B T \left(\frac{t}{\tau_f} \right)^{-\alpha} e^{-t/\tau_f}, \quad (2.10)$$

em que $G_f(t)$ é igual ao segundo termo do lado direito dessa equação. Ademais, n_f é a densidade de número dos filamentos em solução, τ_f é o maior tempo de relaxação dos filamentos e α é um expoente positivo que está relacionado à flexibilidade deles [44, 46]. Ao inserir o resultado da Eq. (2.10) na Eq. (2.3), deduz-se que o módulo de cisalhamento complexo da solução é igual a

$$G^*(\omega) = i\omega \left[\eta_s + \frac{\eta_0 - \eta_s}{(1 + i\omega\tau_f)^{1-\alpha}} \right], \quad (2.11)$$

onde¹

$$\eta_0 - \eta_s = \int_0^\infty dt' G_f(t') = \Gamma(1 - \alpha) \tau_f n_f k_B T. \quad (2.12)$$

Como a Eq. (2.12) só está bem definida para $\alpha \in (0, 1)$, pode-se deduzir da Eq. (2.11) que se $\omega\tau_f \ll 1$, então, $G^*(\omega) \sim \omega^2 + i\omega$; por outro lado, se $\omega\tau_f \gg 1$, tem-se $G^*(\omega) \sim (i\omega)^\alpha$, que é o comportamento típico que se espera para o módulo de cisalhamento complexo de soluções diluídas. Além disso, a viscosidade complexa é dada por

$$\eta^*(\omega) = \eta_s + \frac{\eta_0 - \eta_s}{(1 + i\omega\tau_f)^{1-\alpha}}, \quad (2.13)$$

pois $G^*(\omega) = i\omega\eta^*(\omega)$, de modo que se obtém $\eta^*(\omega) \sim \eta_0$ se $\omega\tau_f \ll 1$, e $\eta^*(\omega) \sim \eta_s$ se $\omega\tau_f \gg 1$. Quando o sistema é, de fato, uma solução (isto é, $n_f \neq 0$), a curva da viscosidade dependente da frequência $\eta'(\omega)$ exibe uma transição entre um comportamento newtoniano a altas frequências, com viscosidade η_s , e um comportamento diferente a baixas frequências, onde sua viscosidade passa a ser $\eta_0 > \eta_s$ (Eq. (2.12)). Por outro lado, para $n_f = 0$ não existe uma solução, apenas um solvente simples que obedece à relação de Newton.

Na Fig. 2.1, são mostrados os gráficos do módulo de cisalhamento complexo $G_f^*(\omega) = G^*(\omega) - i\omega\eta_s$ e da viscosidade complexa $\eta_f^*(\omega) = \eta^*(\omega) - \eta_s$, devidos aos efeitos dos filamentos em solução, em função da frequência. Como se pode observar, as leis de potência a baixas e altas frequências estão evidenciadas na Fig. 2.1(a) para filamentos flexíveis ($\alpha = 1/2$) e semiflexíveis ($\alpha = 3/4$) na Fig. 2.1(b).

Diversos resultados provenientes das estimativas da Eq. (2.10) e Eq. (2.11) têm sido verificados através de simulações de cadeias únicas [54, 55], confirmando que o comportamento de relaxação de soluções diluídas está, de algum modo, relacionado à dinâmica estocástica dos monômeros centrais dos filamentos imersos na solução em tempos intermediários ($t < \tau_f$). Os resultados indicam que a lei de potência obedecida pelos módulos de armazenamento e de perda, $G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^\alpha$, obtida para $\omega\tau_f \gg 1$, coincide com a região temporal em que o desvio quadrático médio das unidades monoméricas centrais dos filamentos em solução é descrito por uma de difusão anômala, isto é, $\langle \Delta r^2(t) \rangle_m \propto t^\alpha$. Particularmente, para cadeias semiflexíveis, foi reportado [55–58] que o desvio quadrático médio das unidades centrais do polímero é caracterizado por um expoente $\alpha = 3/4$, concordando com diversos resultados teóricos [46, 59] e experimentais [3, 60–62].

¹A integral $\Gamma(x) = \int_0^\infty s^{x-1} e^{-s} ds$ é a função gama [50].

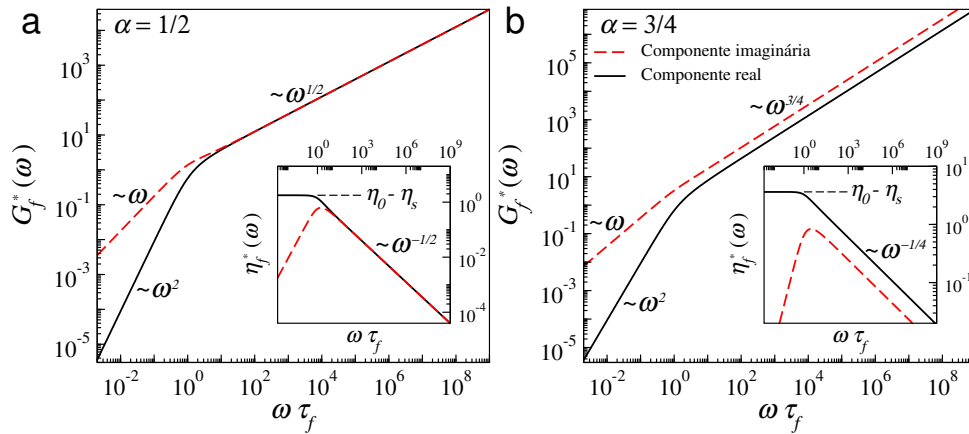


Figura 2.1: Módulo de cisalhamento complexo $G_f^*(\omega) = G^*(\omega) - i\omega\eta_s$ e viscosidade complexa $\eta_f^*(\omega) = \eta^*(\omega) - \eta_s$, devido aos filamentos, obtidos da Eq. (2.11) e Eq. (2.13) para (a) uma solução diluída de cadeias flexíveis ($\alpha = 1/2$) e (b) uma solução diluída cadeias semiflexíveis ($\alpha = 3/4$).

Os mesmos resultados são obtidos quando se utiliza uma abordagem teórica baseada na equação de Langevin generalizada (ELG) para descrever a dinâmica dos filamentos em solução [52, 53]. Nesse caso, verifica-se, para cadeias flexíveis, que o módulo de relaxação da solução é dado pela Eq. (2.10) com $\alpha = 1/2$, isso considerando o regime superamortecido da ELG para obter a dinâmica de monômeros centrais da cadeia polimérica, ou seja, o desvio quadrático médio $\langle \Delta r^2(t) \rangle_m \propto t^\alpha$. Com uma abordagem teórica similar, é possível conectar o expoente do desvio quadrático médio de uma partícula de prova, $\langle \Delta r^2(t) \rangle_a \propto t^\beta$, ao expoente módulo de cisalhamento complexo da solução, $G^*(\omega) \propto (i\omega)^\alpha$, e mostrar, por meio de uma abordagem microrreológica (Eq. (2.5)), que $\alpha = \beta$ [63] para $\omega\tau_f \gg 1$.

Assim, para mostrar a eficiência do método de relaxação proposto nesta tese, considerou-se um modelo simplificado que descreve efetivamente a dinâmica não-markoviana de uma partícula de prova imersa em uma região mesoscópica de uma solução diluída de filamentos, conforme apresentado na Fig. 2.2.

2.2 Métodos numéricos

2.2.1 Modelo de filamento efetivo (MFE)

Como discutido na Subseção 2.1.3, tem-se que o expoente que caracteriza o regime de difusão anômalo de uma unidade monomérica central de um filamento é precisamente o mesmo que emerge da dinâmica de uma partícula de prova colocada no interior da solução. E tal expoente também corresponde àquele que aparece no módulo de relaxação e no módulo de cisalhamento complexo da solução estudada.

Com base nesses resultados, estabeleceu-se o MFE em que uma cadeia polimérica com N monômeros é descrita por interações efetivas e encontra-se imersa em um solvente de viscosidade η_s e temperatura absoluta T (vide a Fig. 2.2). Os monômeros vizinhos interagem entre si por meio de dois potenciais efetivos, sendo um deles de estiramento (ou *stretching*) e o outro

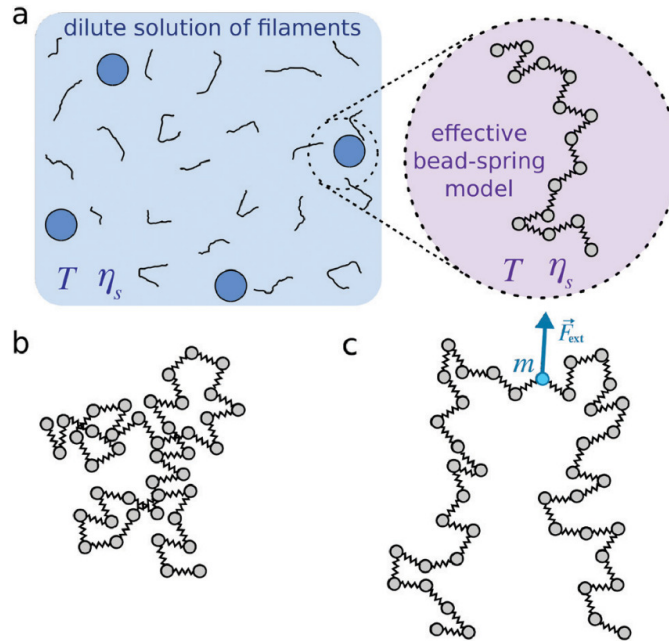


Figura 2.2: (a) A dinâmica de uma partícula de prova (círculo azul) imersa em uma região mesoscópica de uma solução diluída de filamentos (painel à esquerda) é efetivamente descrita pela dinâmica de monômeros (círculos cinzas) obtida de um modelo polimérico simplificado. A conexão entre o modelo de filamento efetivo (MFE) (painel à direita) e as propriedades viscoelásticas da solução correspondente (painel à esquerda) se dá através do coeficiente de difusão da partícula de prova. (b) Configuração típica do MFE quando se utiliza a abordagem estocástica através da equação de Langevin superamortecida para obtenção da dinâmica dos filamentos. (c) Configuração típica quando se utiliza a abordagem de relaxação, na qual uma força externa \vec{F}_{ext} é aplicada ao m -ésimo monômero localizado no meio da cadeia polimérica. Figura também publicada no artigo relacionado a esta tese [43].

de torção (ou *bending*). O potencial de estiramento do filamento é dado, no tempo t , por

$$U_h(t) = \frac{\kappa}{2} \sum_{j=1}^{N-1} [\vec{r}_{j+1}(t) - \vec{r}_j(t)]^2, \quad (2.14)$$

onde $\vec{r}_j(t)$ é o vetor posição do j -ésimo monômero, $\kappa = 3k_B T / b^2$ é a constante elástica efetiva do filamento e b é um parâmetro utilizado para definir a escala de comprimento efetiva do sistema (tipicamente de alguns nanômetros), conforme obtido para o modelo de uma cadeia gaussiana [51].

Já o potencial efetivo de torção, no tempo t , se escreve como [64]

$$U_b(t) = \frac{\kappa_b}{2} \sum_{j=2}^{N-1} [\vec{r}_{j-1}(t) - 2\vec{r}_j(t) + \vec{r}_{j+1}(t)]^2, \quad (2.15)$$

onde $\kappa_b = E/b^4$ é a constante efetiva de torção e E um parâmetro que determina o grau de rigidez do filamento. O valor de κ_b pode ser relacionado ao comprimento de persistência ℓ_p do filamento, visto que essa grandeza deve ser proporcional a $A_p = E'/b$, sendo $E' = E/k_B T$. Convém mencionar que tanto κ como κ_b são medidos em unidades de força por unidades de comprimento, *e.g.*, pN.nm⁻¹. Consequentemente, $[E] = \text{pN.nm}^3$, $[E'] = \text{nm}^2$ e $[A_p] = \text{nm}$.

2.2.2 Simulações estocásticas

Para validar a abordagem de relaxação proposta, primeiramente comparou-se os resultados desse método com aqueles provenientes de simulações estocásticas, em que a dinâmica browniana do sistema é obtida resolvendo a equação de Langevin no regime superamortecido para todas as posições dos monômeros do filamento, de modo que a evolução temporal do vetor posição do i -ésimo monômero é dada, explicitamente, por

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \sqrt{2D_0\Delta t}\vec{\xi}_i(t) + \frac{3D_0}{b^2} \left[\vec{X}_i(t) - \frac{A}{3b}\vec{Y}_i(t) \right] \Delta t. \quad (2.16)$$

Essa equação pode ser resolvida numericamente utilizando o método de integração de Euler, onde Δt é o passo de tempo de integração e $D_0 = k_B T / \zeta$ é a difusão livre da partícula de prova mapeada na dinâmica dos monômeros do MFE (vide a Subseção 2.2.1). Sendo a partícula de prova esférica, o coeficiente de fricção independente do tempo é escrito como $\zeta = 6\pi a \eta_s$, de modo que relação de Stokes-Einstein é $D_0 = k_B T / 6\pi a \eta_s$. A força aleatória $\vec{f}_a(t) = \sqrt{2D_0/\Delta t}\vec{\xi}_i(t)$ é definida para $\vec{\xi}_i(t)$ um vetor aleatório cujas componentes advêm de uma distribuição gaussiana de média nula e variância unitária, sendo elas estatisticamente independentes entre si para qualquer valor de i , conforme descrito na Ref. [65]. Além disso, $\vec{F}_i(t) = \kappa\vec{X}_i(t) - \kappa_b\vec{Y}_i(t)$ é a força interna² que atua no i -ésimo monômero, determinada para $\kappa\vec{X}_i(t) = -\nabla_i U_h(t)$ e $\kappa_b\vec{Y}_i(t) = \nabla_i U_b(t)$, obtidas da Eq. (2.14) e Eq. (2.15), respectivamente, para $\nabla_i = \hat{x}\partial_{x_i} + \hat{y}\partial_{y_i} + \hat{z}\partial_{z_i}$.

Em conformidade à discussão feita na Subseção 2.1.3, impõem-se que a dinâmica das partículas de prova numa solução de filamentos, mensurada pelo seu desvio quadrático médio (DQM), pode ser efetivamente descrita pelas flutuações das posições dos monômeros no MFE, que, por sua vez, é caracterizado pela equação

$$\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = \langle [\vec{r}(\tau + t_0) - \vec{r}(t_0)]^2 \rangle, \quad (2.17)$$

em que $\langle \dots \rangle$ representa médias sobre N_T monômeros e M amostragens do experimento numérico e $\tau = t - t_0 > 0$. Em todas as simulações, a configuração inicial corresponde à cadeia completamente estirada na direção x do sistema de coordenadas, com a separação entre monômeros vizinhos satisfazendo a $\hat{x} \cdot [\vec{r}_{i+1}(0) - \vec{r}_i(0)] = b$. As médias calculadas na Eq. (2.17) são realizadas apenas após a termalização do sistema, ocorrida depois de um tempo de termalização t_0 . O coeficiente de difusão dependente do tempo (DDT) dos monômeros no MFE é obtido pela taxa de variação do DQM, como mostrado abaixo:

$$D(\tau) = \frac{1}{2d} \frac{\partial \langle \Delta r^2(\tau) \rangle}{\partial \tau}. \quad (2.18)$$

Todos os resultados aqui apresentados foram obtidos para três dimensões espaciais ($d = 3$). E para evitar efeitos de bordas nas estimativas tanto do DQM quanto no DDT, fo-

²Note que o deslocamento $\vec{X}_i(t) = \vec{r}_{i-1}(t) - 2\vec{r}_i(t) + \vec{r}_{i+1}(t)$, enquanto $\vec{Y}_i(t) = \vec{X}_{i-1}(t) - 2\vec{X}_i(t) + \vec{X}_{i+1}(t)$.

ram consideradas médias sobre $N_T = N - 2N_E$ monômeros, nas quais N_E são excluídos de cada uma das extremidades do filamento do MFE.

2.2.3 MFE: filamentos flexíveis

Na Fig. 2.3, é mostrada uma comparação entre os resultados de simulação em que foram utilizados os métodos estocástico e de relaxação na obtenção do desvio quadrático médio (DQM) e do coeficiente de difusão dependente (DDT) do tempo para o modelo de filamento efetivo (MFE) flexível ($\kappa_b = 0 \text{ pN.nm}^{-1}$). A dinâmica dos monômeros no MFE pode ser obtida de forma analítica através do modelo de Rouse [46, 51] e o DQM apresenta dois regimes difusivos normais: para $\tau < \tau_0 = k_B T / \pi^2 \kappa D_0$, temos que $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = 6D_0\tau$; agora, para $\tau > \tau_f = \tau_0 N^2$, tem-se que $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = 6D_f\tau$, em que $D_f = D_0/N$ é o coeficiente de difusão do centro de massa do filamento. Ademais, o modelo de Rouse prevê um regime subdifusivo [51] que ocorre para tempos intermediários, isto é, $\tau_0 < \tau < \tau_f$, no qual tem-se que $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = \sqrt{36k_B T D_0 / \pi \kappa} \tau^{1/2}$. Como se pode observar na Fig. 2.3(b), esses regimes são mais bem visualizados no gráfico do DDT, que apresenta para $\tau_0 < \tau < \tau_f$ uma transição entre os regimes difusivos segundo a lei de potência $D(\tau) = \sqrt{k_B T D_0 / 4\pi \kappa} \tau^{-1/2}$, saindo do regime de difusão livre onde $D_0 = \lim_{\tau \rightarrow 0} D(\tau)$, até o regime de difusão do centro de massa do filamento, em que $D_f = \lim_{\tau \rightarrow \infty} D(\tau)$.

De fato, para os parâmetros arbitrários $N = 100$, $D_0 = 90 \text{ nm}^2.\text{ms}^{-1}$, $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ ($k_B T = 4,14 \text{ pN.nm}$), $\kappa = 1,38 \text{ pN.nm}^{-1}$ ($b = 3 \text{ nm}$) e $\kappa_b = 0 \text{ pN.nm}^{-1}$ ($A = 0 \text{ nm}$), o menor tempo de relaxação vale $\tau_0 = 3,4 \times 10^{-3} \text{ ms}$. Conforme se observa na Fig. 2.3(a e b), a dinâmica dos monômeros do filamento não é afetada pelas interações com seus vizinhos, e, até que se atinja o tempo τ_0 , eles difundem-se como se estivessem livres ($D_0 = 90 \text{ nm}^2.\text{ms}^{-1}$). O mesmo acontece após se passar um intervalo de tempo de $\tau_f = 34 \text{ ms}$; a diferença é que agora a dinâmica dos monômeros é coletiva, isto é, todos difundem-se com mesmo coeficiente de difusão do centro de massa do filamento ($D_f = 0,9 \text{ nm}^2.\text{ms}^{-1}$). Em tempos intermediários, que para os parâmetros mencionados corresponde a $3,4 \times 10^{-3} < \tau < 34 \text{ ms}$, o regime anômalo se apresenta sob uma lei de potência em que o coeficiente de difusão diminui à medida que o tempo passa, sendo $D(\tau) \propto \tau^{-1/2}$. Para ambas as abordagens numéricas, utilizou-se $\Delta t = 10^{-4} \text{ ms}$ como passo de integração. Particularmente, para simulações estocásticas (Eq. (2.16)), os dados da Fig. 2.3 foram obtidos para $M = 100$ realizações independentes com $N_E = 7$, tendo o sistema passado por um intervalo de termalização de $t_0 = 500 \text{ ms}$ (o que corresponde a 5×10^6 passos de integração por monômero). Para as simulações de relaxação, a força externa aplicada ao m -ésimo monômero teve módulo igual a $F_0 = 1 \text{ pN}$ e nenhuma termalização anterior foi necessária (ou seja, $t_0 = 0$). Os detalhes técnicos de simulações de relaxação estão descritos na seção seguinte.

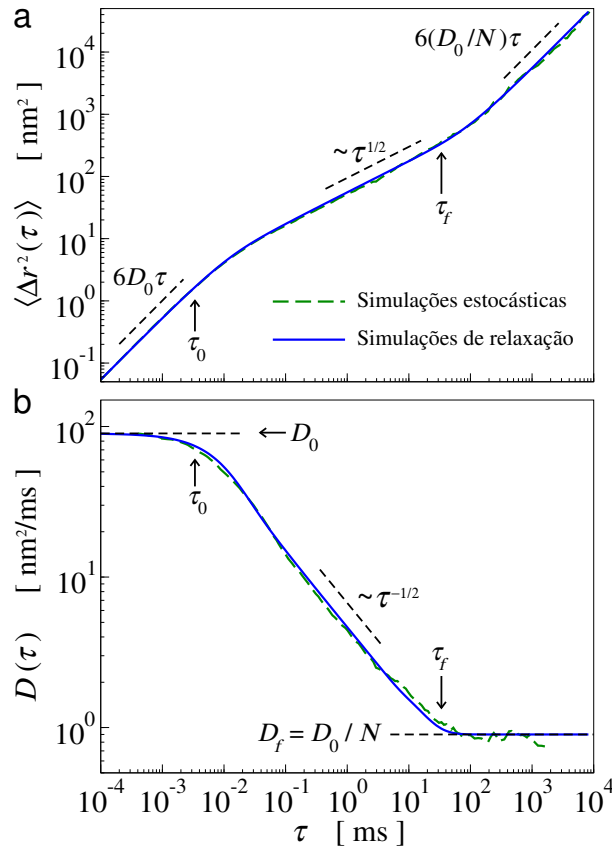


Figura 2.3: (a) Desvio quadrático médio (DQM) e (b) coeficiente de difusão dependente do tempo (DDT) em função do tempo para o modelo de filamento efetivo (MFE) flexível (*i.e.*, $\kappa_b = 0 \text{ pN.nm}^{-1}$). As linhas tracejadas em verde correspondem a simulações estocásticas, ao passo que as linhas contínuas em azul correspondem a simulações de relaxação. Linhas tracejadas em preto indicam dois regimes difusivos normais, para os quais o DQM é uma função linear do tempo, e o DDT do tempo é constante. Além disso, é mostrado também um terceiro regime de difusão, denominado anômalo, em que $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle \propto \tau^{1/2}$ e $D(\tau) \propto \tau^{-1/2}$, como esperado para cadeias flexíveis [51]. Figura também publicada no artigo relacionado a esta tese [43].

2.3 Método de relaxação

2.3.1 Simulações de relaxação baseadas no TFD

No método de relaxação, tanto o DQM quanto o DDT são determinados por relações matemáticas resultantes do teorema de flutuação-dissipação (TFD) [44, 51]. No caso de uma força externa puxando um monômero central no MFE, é possível fazer uma simplificação importante na ELG, que descreve a dinâmica do filamento. Se a força externa é fraca o suficiente para permitir a aplicação do TFD, ao mesmo tempo em que é intensa o suficiente para que se possa desprezar as forças aleatórias que atuam no filamento (segundo termo do lado direito da Eq. (2.16)), então, a dinâmica do i -ésimo monômero será dada por

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \left[\delta_{im} \frac{D_0}{k_B T} \vec{F}_{\text{ext}}(t) \right] \Delta t + \frac{3D_0}{b^2} \left[\vec{X}_i(t) - \frac{A}{3b} \vec{Y}_i(t) \right] \Delta t. \quad (2.19)$$

Nessa equação, δ_{im} é a delta de Kronecker, garantindo assim que a força externa seja aplicada apenas ao m -ésimo monômero do filamento, conforme ilustrado na Fig. 2.2(c).

Como descrito na Ref. [44], se a partir do instante t_0 for aplicada uma força externa (de componentes são $F_j(t)$ ($j = x, y$ ou z)) no m -ésimo monômero do MFE, o seu deslocamento $\vec{r}_m(t) - \vec{r}_m(t_0)$ deve depender linearmente das componentes dessa força de acordo com a equação

$$[\vec{r}_m(t) - \vec{r}_m(t_0)]_k = \sum_j \chi_{kj}(t) F_j(t), \quad (2.20)$$

onde $[\vec{r}_m(t) - \vec{r}_m(t_0)]_k$ indica a k -ésima componente do vetor deslocamento ($k = x, y$ ou z) para $\tau = t - t_0 > 0$. Além disso, a função resposta $\chi_{kj}(t)$ é um tensor cujas componentes (que podem variar com no tempo) são determinadas pelo TFD [44] e valem

$$\chi_{kj}(t) = \frac{1}{2k_B T} \langle [\vec{r}_m(t) - \vec{r}_m(t_0)]_k [\vec{r}_m(t) - \vec{r}_m(t_0)]_j \rangle. \quad (2.21)$$

É importante ressaltar que, do lado esquerdo da Eq. (2.20), o deslocamento $[\vec{r}_m(t) - \vec{r}_m(t_0)]_k$ é uma medida realizada na presença da força externa (determinada pela Eq. (2.19)), ao passo que as médias do lado direito da Eq. (2.21) são tomadas para o sistema em equilíbrio (isto é, médias correspondentes a resultados obtidos da Eq. (2.16)). Assim, o TFD faz uma conexão entre medidas do sistema perturbado ($\vec{F}_{\text{ext}}(t) \neq \vec{0}$) com aquelas obtidas do sistema não perturbado ($\vec{F}_{\text{ext}}(t) = \vec{0}$), o que possibilita a determinação de grandezas físicas complicadas de se medir no sistema em equilíbrio mediante a aplicação de uma perturbação controlada.

Se, para $\tau < 0$, o MFE é descrito pela Eq. (2.16) (sistema não perturbado), mas para $\tau > 0$ passa a atuar uma força constante $\vec{F}_{\text{ext}}(t) = \hat{z}F_0$ no m -ésimo monômero do filamento, de modo que o MFE passe a ser descrito pela Eq. (2.19) (sistema perturbado), então, o TFD permite escrever a relação

$$z_m(\tau + t_0) - z_m(t_0) = \chi_{zz}(\tau + t_0) F_0, \quad (2.22)$$

em que $\chi_{zz}(\tau + t_0) = \langle \Delta z^2(\tau) \rangle / 2k_B T$, de acordo com a Eq. (2.21). Assumindo que a difusão do filamento é isotrópica, então, o DQM pode ser escrito como $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = d \langle \Delta z^2(\tau) \rangle$, com d sendo a dimensão euclidiana do sistema. Assim, a relação entre o DQM e o deslocamento do m -ésimo monômero do filamento é

$$\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = 2d \frac{k_B T}{F_0} [z_m(\tau + t_0) - z_m(t_0)]. \quad (2.23)$$

Agora, como o DDT é obtido através de uma derivada temporal, conforme descrito na Eq. (2.18), obtém-se

$$D(\tau) = \frac{k_B T}{F_0} v_{m,z}(\tau + t_0), \quad (2.24)$$

onde $v_{m,z}(\tau + t_0)$ é a componente da velocidade do m -ésimo monômero na direção z após a força externa começa a puxar o filamento, ou seja, para $t > t_0$, sendo t_0 é um tempo de termalização.

Vale a pena mencionar as diversas vantagens do método de relaxação em relação ao método estocástico. A primeira delas é que, no método de relaxação, nenhuma termalização

é necessária para descrever a dinâmica do sistema (vide os resultados da Fig. 2.3) e, portanto, pode-se tomar $t_0 = 0$ em todas as simulações em que o método foi utilizado, poupando, assim, tempo de simulação. Além disso, os resultados apresentados na Fig. 2.3 mostram que a hipótese de que o filamento difunde-se isotropicamente é bastante razoável, uma vez que as curvas obtidas com os dois métodos de simulação são praticamente iguais.

O segundo ponto é que não é preciso realizar médias para se conseguir o DQM e o DDT (obtidos da Eq. (2.23) e Eq. (2.24), respectivamente, no método estocástico). Uma vez desprezadas as forças aleatórias $\vec{f}_i(t)$ no método de relaxação, aumenta-se a eficácia das simulações, pois deixa de ser necessário o cálculo de $3N$ números aleatórios a cada passo de integração das equações de Langevin (vide a Eq. (2.16)), uma tarefa bastante custosa do ponto de vista computacional. A título de exemplo, os dados mostrados na Fig. 2.3 foram obtidos em 144 min pelo o método de relaxação, enquanto que, com o método estocástico, as simulações duraram 3509 min, com as simulações realizadas sob as mesmas condições computacionais (Intel® Core™ i7-4700HQ; 16 Gb RAM).

O terceiro ponto é que a natureza ruidosa do DQM, obtido com o método estocástico, produz grandes dificuldades no tratamento dos dados. No cálculo do DDT, definido como a derivada do DQM, segundo a Eq. (2.18), deve-se necessariamente utilizar algum método de ajuste local dos dados para determinar sua dependência temporal – neste trabalho, utilizou-se o coeficiente angular de uma regressão linear simples como aproximação. Além disso, para determinar as propriedades viscoelásticas do MFE, é necessário calcular numericamente a transformada de Fourier do DQM (Eq. (2.5)) a fim de se obter a compliância complexa $\hat{J}(\omega)$ e, posteriormente, o módulo de cisalhamento complexo $G^*(\omega)$ (conforme a Eq. (2.5) e a Eq. (2.8)). Problemas de instabilidade numérica surgem quando tenta-se determinar as propriedades viscoelásticas do MFE com os dados provenientes das simulações estocásticas. Entretanto, esses empecilhos são eliminados com a utilização do método de relaxação, uma vez que, com ele, os dados de saída são funções suaves tanto para o DQM quanto para o DDT, ou seja, livres de ruídos aleatórios.

2.3.2 Propriedades viscoelásticas

Como discutido nas Seções 2.1.1 e 2.1.2, a viscoelasticidade de uma solução de filamentos é caracterizada pelo módulo de cisalhamento complexo $G^*(\omega)$, que pode ser obtido a partir da transformada de Fourier da compliância (Eq. (2.8)). A ideia central de usar uma abordagem microrreológica é que se pode obter $J(\tau)$ diretamente do DQM das partículas de prova do MFE usando a Eq. (2.5).

Quanto ao MFE, a primeira coisa que devemos obter são os parâmetros efetivos ou κ , A_p , N e D_0 com o intuito de obter as funções viscoelásticas $J(\tau)$, $G^*(\omega)$ e $\eta^*(\omega)$ do sistema juntamente com as informações experimentais que temos acesso, isto é, τ_f , η_s , η_0 e T . Para ilustrar como fazer isso, considere a solução diluída de cadeias de polieletrólitos a seguir. Na Fig. 2.4, é mostrada a comparação entre resultados obtidos de simulações de relaxação e dados experimentais da Ref. [11], obtidos para uma solução de filamentos de poliacrilamida (PAM).

Conforme mencionado na Seção 2.2.3 e ilustrado pelos resultados numéricos apresen-

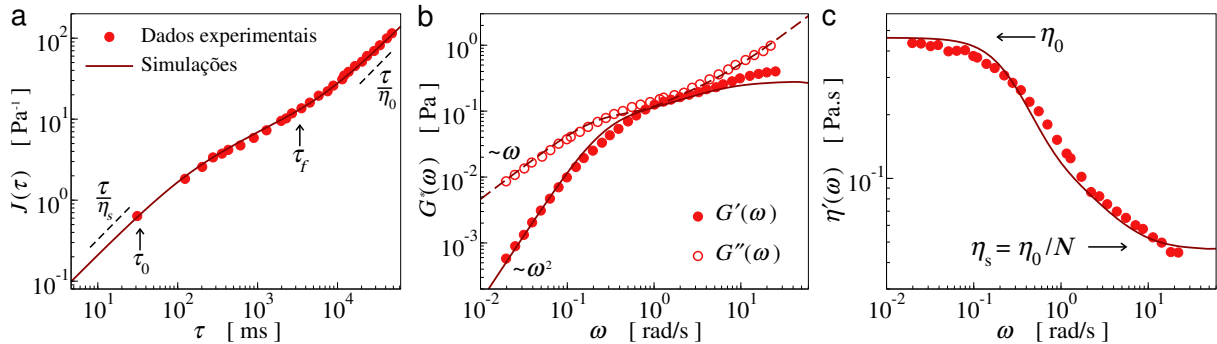


Figura 2.4: Dados experimentais (círculos) de uma solução de poliacrilamida (PAM) a uma concentração de 0,07 wt% [11] e resultados numéricos obtidos de simulações de relaxação (linhas contínuas). (a) Compliância, (b) módulos de armazenamento (círculos fechados) e de perda (círculos abertos), e (c) viscosidade dependente da frequência, em função da frequência angular. As simulações foram implementadas para $N = 10$, $F_0 = 1$ pN, $D_0 = 1,69$ nm².ms⁻¹, $\kappa = 7,28 \times 10^{-3}$ pN.nm⁻¹, $T = 25^\circ\text{C}$ e $\Delta t = 0,1$ ms. Além disso, as grandezas $G^*(\omega)$ e $\eta'(\omega)$ foram obtidas da Eq. (2.8) mediante a utilização do método numérico descrito na Ref. [66]. Figura também publicada no artigo relacionado a esta tese [43].

tados na Fig. 2.3, a dinâmica dos monômeros no MFE flexível são muito bem descritas pelo modelo de Rouse, em que o DDT vale aproximadamente D_0 para tempos inferiores a τ_0 , enquanto que para $\tau \gg \tau_f$ vale

$$D_f = \frac{D_0}{N} = \frac{k_B T}{6\pi a \eta_s N} \quad (2.25)$$

onde o maior tempo de relaxação do MFE é dado pelo tempo de relaxação do modelo de Rouse [51], ou seja,

$$\tau_f = \frac{k_B T}{\pi^2 \kappa D_0} N^2. \quad (2.26)$$

Assumindo que o coeficiente de difusão D_a de uma partícula de prova, de raio a (Eq. (2.6)) seja igual ao coeficiente de difusão D_f (Eq. (2.25)), é possível estabelecer uma conexão entre a viscosidade relativa da solução η_r com o número efetivo de monômeros N do MFE segundo a equação

$$\eta_r = \frac{\eta_0}{\eta_s} = N. \quad (2.27)$$

Essa equação é útil, pois permite uma estimativa do número de monômeros necessários no MFE para que seja possível descrever corretamente o comportamento dos dados experimentais estudados. Por exemplo, da Fig. 2.4(c) vê-se que o valor $N = 10$ pode ser inferido da viscosidade complexa $\eta'(\omega)$ ao perceber que, para altas frequências, tem-se $\eta_s = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \eta'(\omega) = \eta_0/N$, enquanto que, para baixas frequências, encontra-se $\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega)$. Outra maneira de se determinar N é através de medidas dos coeficientes de difusão D_0 e D_f , obtidos do DQM da partícula de prova mediante a aplicação da Eq. (2.25) (vide a Fig. 2.3). Mesmo assim, essa última abordagem não fornece informações adicionais, pois o DQM e a compliância estão relacionados pela Eq. (2.5) e, como mostrado na Fig. 2.4(a), $J(\tau) = \tau/\eta_s$ para $\tau \ll \tau_0$ e $J(\tau) = \tau/\eta_0$ para $\tau \gg \tau_f$, de modo que a viscosidade relativa também pode ser escrita como $\eta_r = D_0/D_f$.

Como η_r depende da densidade de número n_f e do peso molecular M_f dos filamen-

tos [46], a Eq. (2.27) mostra que o número de monômeros N do MFE também deve possuir uma dependência similar nessas quantidades. A concentração de filamentos w_f (dada em wt%) se relaciona à densidade de número por $w_f = n_f M_f / (n_s M_s + n_f M_f)$, em que n_s e M_s são a densidade de número e o peso molecular das moléculas do solvente, respectivamente. Se o peso molecular das cadeias de poliácridamida for considerado como sendo $M_{\text{PAM}} = 18 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ (vide a Ref. [11]), a densidade de número e o peso molecular das moléculas de água como sendo $n_{\text{água}} = 3,34 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ e $M_{\text{água}} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$, e a concentração usada nos experimentos, isto é, $w_{\text{PAM}} = 0,07 \text{ wt\%}$, encontra-se $n_{\text{PAM}} = 2,33 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Assumindo um módulo de relaxação similar à definida na Eq. (2.10), pode-se de calcular a diferença $\eta_0 - \eta_s$ da solução diluída pela Eq. (2.4), de modo que se obtém

$$\eta_0 - \eta_s = \frac{4}{3} \tau_f n_f k_B T. \quad (2.28)$$

Apesar de ser possível obter uma expressão específica para filamentos flexíveis, partindo da Eq. (2.10) com $\alpha = 1/2$ (vide Eq. (2.12)), a Eq. (2.28) é uma expressão geral válida para fluidos complexos [63]. De fato, assumindo $\eta_0 = 460 \text{ Pa.ms}$ ($\eta_s = 46 \text{ Pa.ms}$), $\tau_f = 3380 \text{ ms}$, $T = 25^\circ\text{C}$ (temperatura em que os experimentos da Ref. [11] foram executados), a Eq. (2.28) fornece $n_f = 2,23 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, em excelente acordo com n_{PAM} calculado anteriormente.

Com os valores de η_s , η_0 e τ_f estimados dos experimentos, pode-se determinar a constante elástica κ , utilizando a Eq. (2.25), Eq. (2.26) e a Eq. (2.27) conjuntamente, o que fornece

$$\kappa = \frac{6\eta_0^2}{\pi\eta_s\tau_f} a. \quad (2.29)$$

Essa expressão evidencia a dependência da constante elástica com o raio a da partícula de prova utilizada nos experimentos, sendo ele o único parâmetro livre do MFE. Entretanto, uma vez que D_0 também depende de a , como mostrado na Eq. (2.6) e na Eq. (2.25), é possível verificar que, para ambos os métodos numéricos, estocástico ou de relaxação, o DQM é proporcional a $1/a$, e, portanto, a compliância $J(\tau)$ calculada pela Eq. (2.5) não dependerá do raio da partícula de prova (consequentemente, nem $G^*(\omega)$ nem $\eta^*(\omega)$ dependerão desse parâmetro). A eliminação de a na Eq. (2.5) por meio da Eq. (2.25) e da Eq. (2.27) pode elucidar a relação entre compliância e DQM, pois pode-se escrever

$$J(\tau) = \frac{1}{2dD_f\eta_0} \langle \Delta r^2(\tau) \rangle. \quad (2.30)$$

Ainda assim, esta equação continua a possuir uma dependência implícita em a devido a D_f . Entretanto, tal dependência é cancelada com o DQM que também depende de a de maneira inversa. Apesar do valor de a ser arbitrário no modelo, os valores da constante elástica κ e do coeficiente de difusão livre D_0 podem ser determinados livremente contanto que o produto desses parâmetros tenha um valor bem definido, isto é, $\kappa D_0 = k_B T \eta_0^2 / \pi^2 \tau_f \eta_s^2$, conforme requerido pela Eq. (2.26) e Eq. (2.27). Por exemplo, para obter a compliância $J(\tau)$ mostrada na Fig. 2.4(a), foi escolhido $\kappa D_0 = 12,342 \text{ pN.nm.ms}^{-1}$, que é consistente com os valores de τ_f ,

η_s , η_0 e T obtidos dos experimentos. A liberdade na escolha de D_0 e κ só desaparece quando o valor do raio da partícula de prova é especificado, que para os experimentos da Ref. [11] foi de $a = 2,8 \mu\text{m}$, e portanto, $D_0 = 1,69 \text{ nm}^2 \cdot \text{ms}^{-1}$ e $\kappa = 7,28 \text{ pN} \cdot \text{nm}^{-1}$, de acordo com as Eqs. (2.25) e (2.29).

Quanto às simulações, independente da abordagem utilizada, deve-se escolher muito bem o incremento Δt utilizado na integração da equação de Langevin para o MFE. Isso porque é desejável que se observe o regime de difusão livre da partícula de prova, em que $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = 2dD_0\tau$ que ocorre para $\tau \ll \tau_0$. Da mesma forma, o regime de difusão do centro de massa do filamento, em que $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = 2dD_f\tau$, que ocorre para $\tau \gg \tau_f$, também deve ser observado, e por isso o maior tempo de simulação $t_{\text{máx}}$ também deve ser escolhido com cuidado. Além disso, o menor e o maior tempo de simulação podem ser mapeados na frequência angular para as medidas experimentais do módulo de cisalhamento complexo e da viscosidade complexa. Desse modo, para escolha desses dois parâmetros de tempo, deve-se considerar, também, a maior e a menor frequências em que há pontos experimentais, pois elas estão relacionadas aos parâmetros de simulação via $\omega_{\text{mín}} > t_{\text{máx}}^{-1}$ e $\omega_{\text{máx}} < \Delta t^{-1}$. Por via de regra, deve-se sempre tomar o passo de tempo satisfazendo a $\Delta t < \tau_f N^{-2}$, enquanto o tempo máximo da simulação deve ser $t_{\text{máx}} > \tau_f$, pois, assim, todos os dados experimentais serão representados por dados de simulação. Por exemplo, na obtenção dos dados mostrados na Fig. 2.4(a), foi tomado $\Delta t = 0,1 \text{ ms}$, muito menor do que $\tau_0 = 33,8 \text{ ms}$, enquanto que o maior tempo de simulação foi $\tau_{\text{máx}} = 10^7 \text{ ms}$, muito maior que $\tau_f = 3380 \text{ ms}$. Por outro lado, a menor frequência correspondente a um ponto experimental nas figs. 2.4(b e c) é $\omega_{\text{mín}} = 2 \times 10^{-2} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$, muito superior a $\tau_{\text{máx}}^{-1} = 10^{-4} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$; a maior frequência com um ponto experimental é $\omega_{\text{máx}} = 25,1 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$, muito inferior a $\Delta t^{-1} = 10^4 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

Conforme discutido, o módulo de cisalhamento complexo é obtido da transformada de Fourier compliância mediante a relação $G^*(\omega) = [i\omega\hat{J}(\omega)]^{-1}$, em que $\hat{J}(\omega)$ é obtido numericamente pelo método proposto na Ref. [66] (para mais detalhes, veja a Ref. [60]). A viscosidade complexa, por sua vez, é obtida fazendo

$$\eta^*(\omega) = \frac{G^*(\omega)}{i\omega}. \quad (2.31)$$

As Figs. 2.4(b, c) indicam que o módulo de armazenamento $G'(\omega)$, o módulo de perda $G''(\omega)$ e a viscosidade $\eta'(\omega) = G''(\omega)/\omega$ descrevem os dados experimentais de soluções de PAM [11] de maneira satisfatória. Em particular, para $\omega \ll \tau_f^{-1} \approx 0,3 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$, $G^*(\omega) \sim \omega^2 + i\omega$, o que implica que a viscosidade $\eta'(\omega) = G''(\omega)/\omega$ se aproxima do valor constante $\eta_0 = 460 \text{ Pa} \cdot \text{ms}$. Como mostrado na Fig. 2.4(c), $\eta'(\omega)$ tende a $\eta_s = \eta_0/N$ para altas frequências, conforme já mencionado nesta e na Seção 2.1.3 (vide a Eq. (2.11)).

É importante destacar que, como será mostrado, as relações obtidas nesta seção (da Eq. (2.25) até a Eq. (2.30)) continuam válidas para $\kappa_b \neq 0$, de modo que a mesma abordagem aqui apresentada pode ser aplicada ao estudo de soluções diluídas de filamentos semiflexíveis. Além disso, incluem-se, no Apêndice A, as simulações comparativas que validam o método de relaxação para cadeias semiflexíveis.

2.4 MFE: filamentos semiflexíveis

Nesta seção, são apresentados resultados obtidos para soluções de filamentos semiflexíveis, nos quais os efeitos de torção são analisados em filamentos curtos e longos (relativamente ao comprimento de persistência das cadeias), demonstrando, assim, a eficácia das simulações de relaxação apresentadas na Seção 2.3.

A Fig. 2.5 mostra resultados obtidos para soluções de filamentos semiflexíveis descritas pelo modelo de filamento efetivo (MFE) composto por $N = 1000$ monômeros, definidos para diferentes valores da constante de torção κ_b , mas com constante elástica κ fixa. Os parâmetros utilizados na obtenção dos resultados apresentados na Fig. 2.5 foram escolhidos arbitrariamente não apenas para demonstrar o poder das simulações de relaxação, mas também para mostrar os efeitos de torção em escalas de tempo que são nitidamente distinguidas nas curvas do desvio quadrático médio (DQM) e do coeficiente de difusão dependente do tempo (DDT) e nas curvas das funções viscoelásticas, isto é, o módulo de cisalhamento complexo e a viscosidade complexa. As diferentes semiflexibilidades das cadeias do MFE estão caracterizadas em termos de $A_p = E'/b$ que, conforme discutido (veja a Subseção 2.2.1), se relaciona à constante de torção por $\kappa_b = E/b^4$ e $E' = E/k_B T$, e ao comprimento de persistência do MFE, uma vez que $A_p \propto \ell_p$. Ou seja, maiores valores de κ_b correspondem a valores mais altos de A_p , e, conseqüentemente, o MFE descreve uma solução de filamentos com comprimento de persistência ℓ_p mais elevados. É claro que, como a constante de torção é efetiva, pois acopla o movimento da partícula de prova aos filamentos em solução, o valor de ℓ_p representa também uma quantidade efetiva, e não o valor do comprimento de persistência dos filamentos na solução individualmente. Na Fig. 2.5, para ilustrar como são as curvas obtidas da dinâmica e as propriedades viscoelásticas correspondentes, utilizou-se $T = 27^\circ\text{C}$, $D_0 = 1 \text{ nm}^2.\text{ms}^{-1}$ e $b = 1 \text{ nm}$. Tais valores levam a $\kappa = 12,426 \text{ pN.nm}^{-1}$ e $\tau_f = 3,4 \times 10^4 \text{ ms}$. Ademais, os gráficos da Fig. 2.5(c e d) são apresentados relativamente à viscosidade da solução η_0 , isto é, $G^*(\omega)/\eta_0$ e $\eta^*(\omega)/\eta_0$.

Das Figs. 2.5(a,b), tem-se que a inclusão do termo de torção no sistema leva a modificações significativas na dinâmica dos filamentos no MFE. Particularmente, para tempos curtos, a dinâmica do MFE flexível ($A_p = 0 \text{ nm}$) é alterada em um novo regime subdifusivo em que $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle \propto \tau^\alpha$ para um expoente cada vez mais próximo de $\alpha = 3/4$ à medida que A_p aumenta. Esse resultado é mais bem visualizado na Fig. 2.5(b) com DDT, de onde se verifica que o menor tempo de relaxação diminui à medida que A_p aumenta, enquanto que as variações de κ_b aparentemente não alteram o maior tempo de relaxação τ_f (pelo menos para $A_p < 5000 \text{ nm}$). Além disso, o regime subdifusivo em que $D(\tau) \propto \tau^{-1/4}$ torna-se cada vez maior à medida que A_p aumenta. Considerando uma aproximação em lei de potência local para o DDT, *i.e.*, $D(\tau) \propto \tau^\nu$, calcularam-se derivadas numéricas de ν e, do seu ponto de inflexão, foram determinados dois tempos característicos, τ_s e τ_b , que compreende os limites de tempo em que o efeito de torção é dominante, como ilustrado para $A_p = 500 \text{ nm}$ na Fig. 2.5(b). Os resultados indicam que ambos os tempos característicos dependem de uma forma muito simples de A_p , como mostrado no gráfico interno à Fig. 2.5(b), isto é, $\tau_s \approx 0,3A_p^{-1}$ e $\tau_b \approx 0,3A_p$. Além disso, observamos que, pelo menos para os valores de A considerados, o coeficiente de difusão do centro de massa dos

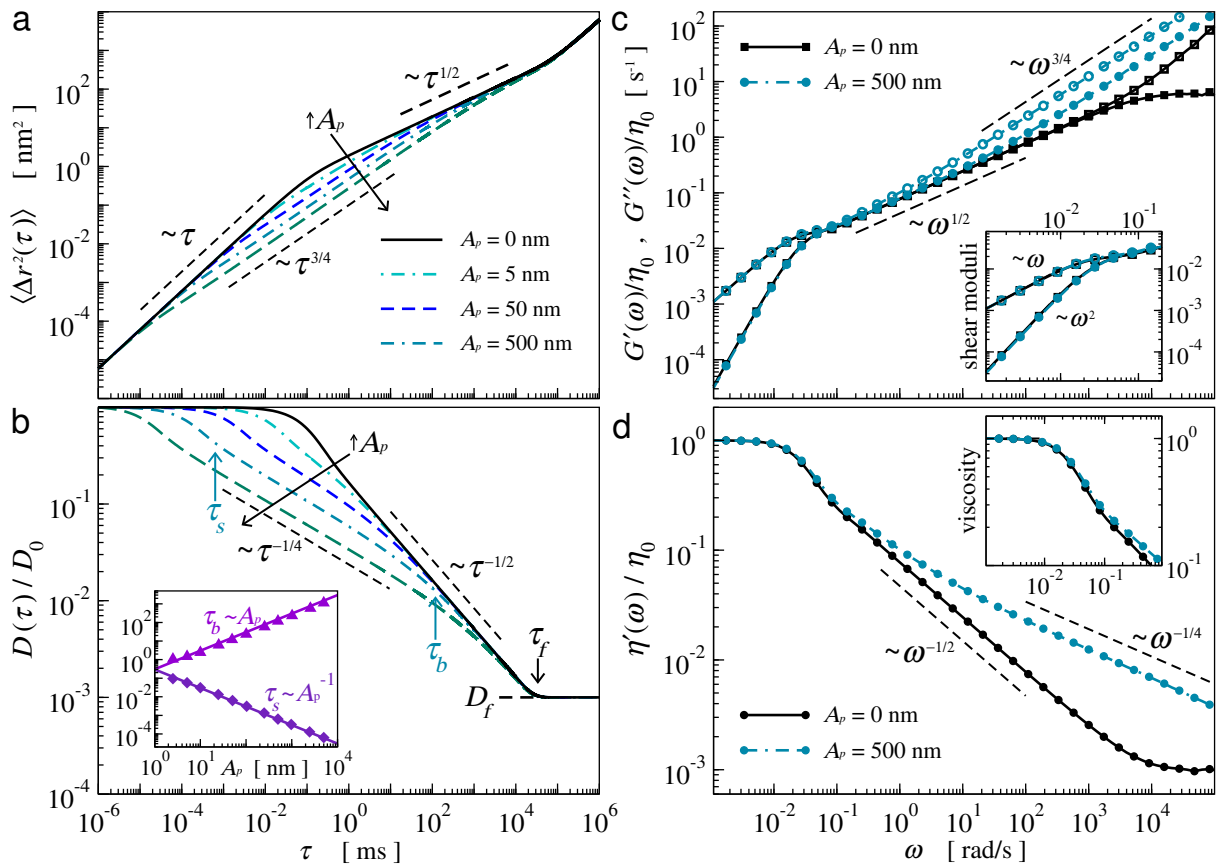


Figura 2.5: (a) Desvio quadrático médio, (b) coeficiente de difusão dependente do tempo, (c) módulos de armazenamento (círculos fechados) e de perda (círculos abertos), respectivamente, e (d) viscosidade dependente da frequência obtidos para $N = 1000$, $F_0 = 1$ pN, $D_0 = 1$ nm².ms⁻¹, $T = 27^\circ\text{C}$ e $\Delta t = 10^{-6}$ ms e $\kappa = 12,426$ pN.nm⁻¹. No gráfico interno em (b), são mostrados os tempos característicos τ_s e τ_b em função de A_p , enquanto em (c) e (d) é mostrado como as propriedades viscoelásticas se comportam para baixas frequências. Figura também publicada no artigo relacionado a esta tese [43].

filamentos continua sendo dado por $D_f = D_0/N$ para o tempo de relaxação τ_f inalterado. Com isso, foi possível continuar utilizando a Eq. (2.25) e Eq. (2.26), obtidas para o modelo de Rouse.

As Figs. 2.5(c,d) mostram que a dinâmica do MFE semiflexível modifica a resposta viscoelástica da solução para altas frequências. Ao contrário do que acontece para o MFE flexível, em que o expoente característico é $\alpha = 1/2$ a altas frequências [51], o aumento de A_p produz um regime subdifusivo diferente em que os módulos de armazenamento e de perda são dados por $G'(\omega) \propto \omega^\alpha$ e $G''(\omega) \propto \omega^\alpha$, enquanto que a viscosidade complexa é dada por $\eta'(\omega) \propto \omega^{\alpha-1}$ para um expoente característico $\alpha \approx 3/4$ (veja a Fig. 2.1), o que vai ao encontro de diversas previsões teóricas e computacionais da literatura [46, 55–59]. Ademais, como esperado dos resultados da dinâmica dos filamentos, pode-se verificar nas Figs. 2.5(c,d) que o regime de baixa frequência não é alterado com a adição do termo de torção.

2.4.1 Aplicação a soluções de biopolímeros

Observando com cuidado a Fig. 2.5(c), percebe-se que, mesmo para filamentos semiflexíveis, cujo expoente característico é $\alpha = 3/4$, os módulos de armazenamento e de perda

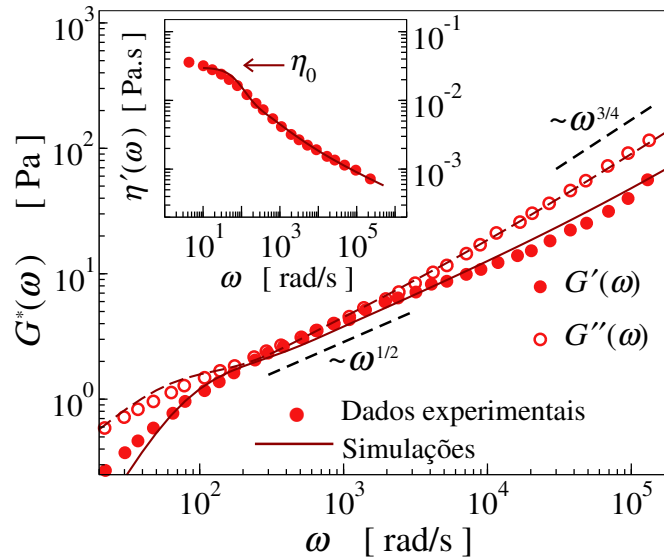


Figura 2.6: Comparação entre os módulos de armazenamento e de perda obtidos de simulações de relaxação (linhas contínuas), e dados experimentais (círculos) obtidos para uma solução de DNA 5,8 kilobase de concentração igual a 1 mg.mL^{-1} [62]. O gráfico interior mostra a viscosidade dependente da frequência calculada a partir do módulo de perda, ou seja, da relação $\eta'(\omega) = G''(\omega)/\omega$. As simulações de relaxação foram realizadas com $N = 1000$, $F_0 = 1 \text{ pN}$, $D_0 = 14,45 \text{ nm}^2.\mu\text{s}^{-1}$, $T = 23^\circ\text{C}$, $\kappa = 2,2 \text{ pN.nm}^{-1}$, $A_p = 1179 \text{ nm}$ e $\Delta t = 10^{-6} \mu\text{s}$. Figura também publicada no artigo relacionado a esta tese [43].

continuam a possuir uma faixa de frequências em que $\alpha = 1/2$ para um certo intervalo de frequências. Com isso, torna-se evidente que o expoente α não é constante, mas apresenta uma variação com o tempo, e o MFE aqui proposto é capaz de descrever resultados experimentais em que esse comportamento, de fato, acontece.

Na Fig. 2.6, por exemplo, encontram-se os gráficos das respostas viscoelásticas para uma solução diluída (1 mg.mL^{-1}) de DNA [62], que é muito similar ao comportamento observado na Fig. 2.5(c) para valores intermediários de A_p , em que acontece uma transição entre os regimes subdifusivos de $\alpha \approx 1/2$, em que $\tau_f^{-1} < \omega < \tau_b^{-1}$, para $\alpha \approx 3/4$, em que $\tau_b^{-1} < \omega < \tau_s^{-1}$. Infelizmente, como mostrado no gráfico interno da Fig. 2.6, a viscosidade dependente da frequência $\eta'(\omega)$, obtida dos experimentos, não possui dados suficientes para determinar o valor de η_s (calculada para $\omega \rightarrow \infty$), impossibilitando o uso da Eq. (2.27). Ainda assim, foi possível estimar o valor do número de monômeros para o MFE observando a ordem de grandeza de η_r para os dados experimentais que se tem, que, nesse caso, vale aproximadamente $N = 1000$. Considerando $\kappa D_0 = 31,846 \text{ pN.nm}.\mu\text{s}^{-1}$, valor obtido para $\eta_0 = 30 \text{ Pa.ms}$, $T = 23^\circ\text{C}$ (temperatura em que os experimentos foram realizados na Ref. [62]) e o maior tempo de relaxação $\tau_f = 13 \text{ ms}$, obtém-se uma boa concordância quantitativa entre simulação e experimento. Como se pode observar no gráfico interior à Fig. 2.6, a viscosidade complexa $\eta'(\omega)$, obtida da simulação, descreve satisfatoriamente os dados experimentais para diversas ordens de grandeza, de modo que apenas valores elevados de N seriam adequados para descrever esse experimento.

Na Fig. 2.7, foi feita uma comparação entre resultados numéricos de simulações de relaxação e dados experimentais para uma solução de colágeno, a 2 mg.mL^{-1} , extraídos da Ref. [67]. Infelizmente, nesse caso, encontrou-se uma limitação similar ao ocorrido com os dados experimentais de filamentos de DNA, mas agora para baixas frequências (*i.e.*, o valor

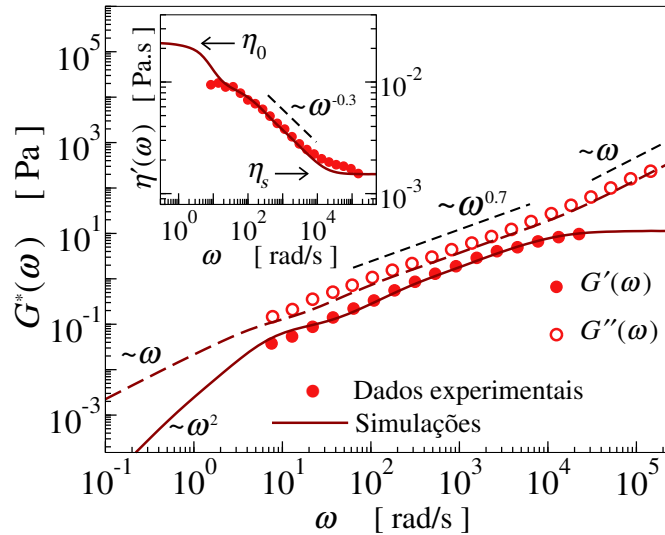


Figura 2.7: Comparação entre as propriedades viscoelásticas obtidas de simulações de relaxação (linhas), conforme descrito na Subseção 2.3.2, e dados experimentais (círculos) extraídos da Ref. [67], que correspondem a soluções de macromoléculas de colágeno a uma concentração de 2 mg.mL^{-1} . O gráfico principal mostra os módulos de armazenamento (círculos fechados) e de perda (círculos abertos), ao passo que a viscosidade dependente da frequência é mostrada no gráfico interno. Simulações de relaxação foram realizadas com $N = 15$, $F_0 = 1 \text{ pN}$, $D_0 = 68,67 \text{ nm}^2.\text{ms}^{-1}$, $T = 21^\circ\text{C}$, $\kappa = 1,371 \times 10^{-3} \text{ pN.nm}^{-1}$, $A_p = 1,62 \times 10^4 \text{ nm}$ e $\Delta t = 10^{-6} \text{ ms}$. Figura também publicada no artigo relacionado a esta tese [43].

de η_0 é desconhecido). Isso, mais uma vez, impede a utilização da Eq. (2.27), entretanto, é possível estimar o número de monômeros observando o comportamento da função $\eta'(\omega)$, que leva ao valor de $N = 15$. Dos dados experimentais, estima-se $\tau_f = 1023 \text{ ms}$, e da Eq. (2.26) obtém-se $\kappa D_0 = 9,045 \times 10^{-2} \text{ pN.nm.ms}^{-1}$. Embora N seja pequeno, como também foi no caso da solução de PAM, convém mencionar que diversas simulações foram realizadas para determinar o melhor valor de κ_b , uma vez que não há uma equação (como a Eq. (2.25), Eq. (2.26), Eq. (2.27) e a Eq. (2.28)) que permita determinar esse parâmetro em termos de outros. Os resultados mostrados na Fig. 2.7 indicam que o expoente α observado para a lei de potência nos módulos de armazenamento e de perda encontra-se entre $1/2$ e $3/4$ para frequências intermediárias. O valor $\alpha \approx 0,7$ é confirmado pelo comportamento da função $\eta'(\omega) \propto \omega^{\alpha-1}$, mostrado no gráfico interno. Como sugerido na Ref. [67], esse comportamento pode ser explicado com base no baixo valor da razão ℓ/ℓ_p entre o comprimento de contorno ($\ell \approx 300 \text{ nm}$) e o comprimento de persistência ($\ell_p \approx 15 - 160 \text{ nm}$) das moléculas de colágeno, o que coloca a resposta viscoelástica da solução em uma região de transição do expoente. Entretanto, a densidade de número da solução, estimada da Eq. (2.28), vale $n_f = 0,03 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, o que é um valor baixo para a concentração nominal de 2 mg.mL^{-1} . Esse valor de n_f leva a um peso molecular de $2,2 \times 10^9 \text{ g.mol}^{-1}$, indicando que as estruturas dos filamentos em solução devem ser fibras muito maiores que as moléculas de colágeno de 300 kDa assumidas na Ref. [67].

É possível escolher um valor arbitrário para o raio a da partícula de prova. Embora as funções viscoelásticas $J(\tau)$ e $G^*(\omega)$ não dependam do valor de a , é aconselhável que seus valores sejam restringidos à escala de alguns μm , como feito na maioria de experimentos de microrreologia [1]. Além disso, a aplicação do MFE e do TFD se limitam aos casos onde

abordagens e microrreologia são válidas, o que acontece particularmente quando as relações generalizadas de Stokes-Einstein [68] são válidas.

A equação de Langevin, dada pela Eq. (2.16) ou (2.19), possui algumas características úteis ao ajustar os dados numéricos aos experimentais. Em virtude de sua linearidade, os resultados numéricos para a dinâmicas e viscoelasticidade do MFE, isto é, $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$, $D(\tau)$, $G^*(\omega)$ e $\eta^*(\omega)$, podem ser simplesmente reescalados de modo a representarem melhor os dados experimentais. No caso do resultado reescalado ser um bom ajuste, é possível, a partir dos parâmetros iniciais da simulação, ou seja, κ , κ_b , τ_f , D_0 , encontrar novos parâmetros que irão corresponder aos dados finais reescalados. Isso diminui em muito o número de simulações necessárias para que sejam encontrados bons parâmetros que representem os dados experimentais que se deseja descrever. Mais detalhes sobre este procedimento, denominado aqui de simulações correspondentes, são discutidos detalhadamente no Apêndice B, em que alguns exemplos de aplicação são explorados.

Capítulo 3

Modelo de filamento efetivo estendido

Neste capítulo, são apresentadas as discussões, as motivações e alguns resultados do MFE em que os efeitos de volume excluído são inseridos nas simulações de relaxação. Será mostrado que a inserção desse efeito produz mudanças na dinâmica dos filamentos e, conseqüentemente, nas propriedades viscoelásticas das soluções correspondentes, de modo que o MFE possa descrever, de maneira coerente, resultados experimentalmente para soluções semi-diluídas.

3.1 Motivação

No MFE proposto anteriormente, os efeitos de volume excluído puderam ser desprezados, pois, por hipótese, as soluções descritas eram suficientemente diluídas, de modo que as cadeias poliméricas não interagem umas com outras e nem com as suas diferentes partes (vide a Subseção 2.2.1). Tais considerações se mostraram bastante razoáveis, pois os vários resultados experimentais estudados nas Figs. 2.4, 2.6 e 2.7, quando comparados aos de simulação, apresentaram uma concordância quantitativa satisfatória. Entretanto, à medida que soluções mais concentradas passam a ser consideradas, percebe-se que o MFE, na versão até aqui discutida, deixa de funcionar, uma vez que o aumento na concentração possibilita que interações, até então desprezadas, passem a ocorrer, tendo um papel importante na dinâmica dos filamentos e na viscoelasticidade da solução.

Nas Figs. 3.1(a,b), são mostrados dados experimentais para soluções de celulose em cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio para diversas concentrações ($w_{\text{cel}} = 0,5 - 10 \text{ wt\%}$) [69], abrangendo regimes de soluções diluídas, semidiluídas e concentradas. Vê-se que, para $w_{\text{cel}} \leq 2,5 \text{ wt\%}$, os dados experimentais apresentam certa semelhança com aqueles da Seção 2.4, em que as curvas dos módulos de armazenamento e de perda se assemelham às curvas teóricas mostradas na Fig. 2.1.

À medida que a concentração aumenta, observa-se que $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$, inicialmente separados, começam a se aproximar, tocando-se para $w_{\text{cel}} = 2,5 \text{ wt\%}$. Percebe-se ainda que, a partir de 6 wt\% , é observado o aparecimento de dois pontos de cruzamento entre os módulos de armazenamento e de perda em que $G'(\omega) > G''(\omega)$, o que é mais bem visualizado para amos-

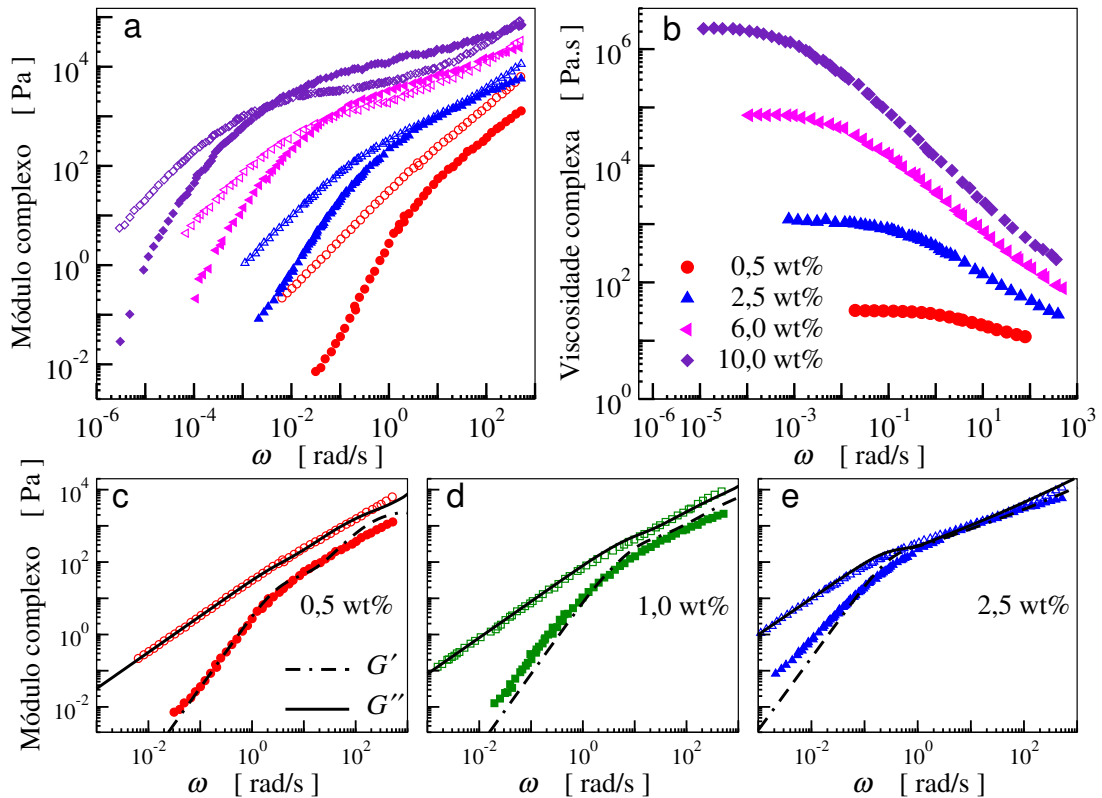


Figura 3.1: Caracterização reológica de uma solução de celulose em cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio a $T = 288\text{ K}$ para diversas concentrações w_{cel} . Em (a) mostra-se como o aumento da concentração afeta as curvas dos módulos de armazenamento (símbolos fechados) e de perda (símbolos abertos) da solução, enquanto que em (b) mostra-se o mesmo efeito para a viscosidade dependente da frequência. Em (c), (d) e (e) são mostradas comparações entre os resultados experimentais e curvas obtidas de simulações de relaxação (linhas) para as concentrações mais baixas. Os dados experimentais (símbolos) foram extraídos da Ref. [69].

tras de maior concentração [45], *i.e.*, $w_{cel} = 10\text{ wt\%}$ (Fig. 3.1(a)). Esse novo comportamento pode vir a ser dominante nas curvas dos módulo de cisalhamento, inclusive se sobrepondo ao comportamento esperado para soluções de filamentos flexíveis e semiflexíveis em tempos intermediários, em que leis de potência específicas seriam dominantes. Da Fig. 3.1(a), tem-se que o intervalo em que $G'(\omega) > G''(\omega)$ corresponde a cinco ordens de grandeza e, conforme será discutido, tal comportamento é proveniente de uma interação que ocorre para filamentos flexíveis e semiflexíveis. De fato, a hipótese aqui é de que o que produz os efeitos nas curvas mostradas na Fig. 3.1, para $w_{cel} = 10\text{ wt\%}$, é a interação de volume excluído, aqui descrito pelo potencial de Weeks-Chandler-Andersen [70] e discutido a seguir.

3.2 MFE com volume excluído

3.2.1 Potencial de Weeks-Chandler-Andersen

O potencial de Weeks-Chandler-Andersen (WCA) [70] é o potencial de Lennard-Jones truncado no mínimo da energia potencial, obtido para uma distância de corte r_c e transladado por uma quantidade ε na escala da energia, para que tanto a força quanto a energia potencial,

calculadas para $r_{ij}(t) = |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t)| > r_c$, sejam iguais a zero. Feitas essas considerações, pode-se escrever a interação de WCA entre os monômeros i e j do polímero como:

$$U_{ij}(t) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_c}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_c}{r_{ij}} \right)^6 + 1 \right] [\Theta(r_{ij}) - \Theta(r_{ij} - r_c)]. \quad (3.1)$$

Nessa equação, $\Theta(x)$ é a função degrau (ou de Heaviside), ε é um parâmetro que caracteriza a intensidade da interação de volume excluído e r_c é um parâmetro que caracteriza o alcance do potencial. Observe que a Eq. (3.1) expressa a interação entre dois monômeros i e j , apenas, e para determinar a energia total de interação do filamento, deve-se calcular a soma

$$U_w(t) = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N U_{ij}(t), \quad (3.2)$$

onde N é o número de monômeros da cadeia. Naturalmente, o duplo somatório na Eq. (3.2) deve ser realizado evitando-se os casos em que os índices i e j são iguais, pois $r_{ii} = 0$ não se aplica à Eq. (3.1).

O potencial WCA é comumente utilizado na descrição de sistemas fluídicos, sendo um deles as soluções poliméricas [71]. Neste trabalho, o volume excluído entre as diferentes partes dos filamentos no MFE será descrito pelas Eq. (3.1) e Eq. (3.2).

3.2.2 Simulações de relaxação com volume excluído

Como antes, a dinâmica dos filamentos no modelo de filamento efetivo (MFE) continua sendo fornecida pela equação de Langevin no regime superamortecido, que é resolvida com o método de integração de Euler. A mesma abordagem para as simulações de relaxação previamente discutidas é utilizada aqui para resolver a equação de Langevin com volume excluído para obter a evolução temporal da posição do i -ésimo monômero do filamento, que no tempo $t + \Delta t$ é dada pela equação

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \left[\delta_{im} \frac{D_0}{k_B T} \vec{F}_{\text{ext}}(t) \right] \Delta t + \frac{3D_0}{b^2} \left[\vec{X}_i(t) - \frac{A}{3b} \vec{Y}_i(t) + \frac{4\varepsilon}{k_B T} \vec{W}_i(t) \right] \Delta t. \quad (3.3)$$

Nessa equação, $\kappa_w \vec{W}_i(t) = -\nabla_i U_{\text{wca}}(t)$ para $\kappa_w = 12\varepsilon/b^2$, de modo que agora a força interna que atua no i -ésimo monômero seja dada por¹ $\vec{F}_i(t) = \kappa \vec{X}_i(t) - \kappa_b \vec{Y}_i(t) + \kappa_w \vec{W}_i(t)$.

Com a inserção do potencial WCA no sistema, a Eq. (3.3) passará a ser resolvida com condições de fronteira periódica. Isso se deve ao fato de serem observadas instabilidades numéricas quando se tenta utilizar condições de fronteira livres, nas quais os potenciais $U_h(t)$ e $U_b(t)$ são definidos pelas Eqs. (2.14) e (2.15). Para as condições periódicas, a alteração que fazemos nos potenciais consiste na inserção de dois monômeros fantasmas de cada lado do filamento, de

¹Note que o deslocamento $\vec{W}_i(t) = b^2 \sum_{j \neq i} [(r_c/r_{ij})^{12} - (r_c/r_{ij})^6] (\vec{r}_{ij}/r_{ij}^2) [\Theta(r_{ij}) - \Theta(r_{ij} - r_c)]$ é uma soma sobre todos os j -ésimos monômeros diferentes do monômero i para $r_{ij} > r_c$ e $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$.

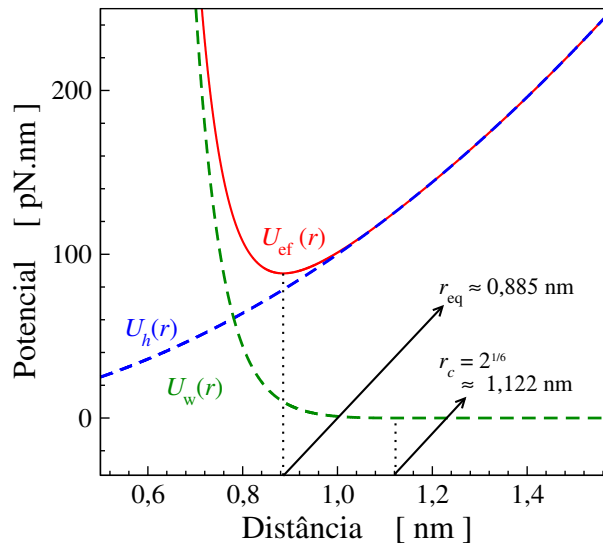


Figura 3.2: No gráfico, estão mostrados o potencial harmônico, dado pela expressão $U_h(r) = \kappa r^2/2$ (em azul), o potencial de volume excluído (WCA), dado por $U_w(r) = \varepsilon[(r_c/r)^{12} - (r_c/r)^6 + 1][\Theta(r) - \Theta(r - r_c)]$ (em verde) e o potencial efetivo $U_{ef}(r) = U_h(r) + U_w(r)$ (em vermelho). Os dados do gráfico foram obtidos para os parâmetros arbitrários $\kappa = 200 \text{ pN.nm}^{-1}$, $r_c = 2^{1/6} \text{ nm}$ e $\varepsilon = 1 \text{ pN.nm}$. Os valores da distância de equilíbrio, r_{eq} , que minimiza o potencial efetivo $U_{ef}(r)$, e do raio de corte do potencial WCA, r_c , são mostrados no gráfico.

modo que eles passam a ser dados por

$$U_h(t) = \frac{\kappa}{2} \sum_{j=-1}^{N+1} [\vec{r}_{j+1}(t) - \vec{r}_j(t)]^2 \quad \text{e} \quad U_b(t) = \frac{\kappa_b}{2} \sum_{j=0}^{N+1} [\vec{r}_{j-1}(t) - 2\vec{r}_j(t) + \vec{r}_{j+1}(t)]^2. \quad (3.4)$$

Nessas equações, os monômeros indexados por $j = -1, 0, N+1$ ou $N+2$, são fictícios, porém interagem com os seus vizinhos conforme os potenciais mencionados. As posições dos monômeros fictícios são dadas pelas equações: (i) $\vec{r}_{-k}(t) = \vec{r}_{N-1-k}(t) - \vec{r}_{ee}(t)$ e (ii) $\vec{r}_{N+k+1}(t) = \vec{r}_{k+2}(t) + \vec{r}_{ee}(t)$, sendo que, em ambas, k assume os valores 0 ou 1, e $\vec{r}_{ee}(t) = \vec{r}_N(t) - \vec{r}_1(t)$ é o vetor ponta-a-ponta do filamento. Além disso, na Eq. (3.3), as variáveis $\kappa \vec{X}_i(t) = -\nabla_i U_h(t)$ e $\kappa_b \vec{Y}_i(t) = \nabla_i U_b(t)$ são obtidas dos potenciais definidos nas Fig. 3.4, enquanto que $\kappa_w \vec{W}_i(t) = -\nabla_i U_{wca}(t)$ é obtido do potencial definido na Eq. (3.2).

A definição da configuração inicial se manteve conforme descrito na Seção 2.3. A única diferença está na escolha da separação entre os monômeros consecutivos, que não é mais arbitrária. Uma vez que o potencial WCA pode facilmente produzir forças muito intensas, a depender da proximidade entre os monômeros, evitam-se instabilidades numéricas escolhendo $\hat{x} \cdot [\vec{r}_{i+1}(0) - \vec{r}_i(0)] = r_{eq}$, onde r_{eq} é uma solução de $dU_{ef}(r)/dr = 0$ (isto é, uma posição de equilíbrio estável) para $U_{ef}(r) = U_h(r) + U_w(r)$. Conforme mostrado na Fig. 3.2, a distância em que as forças se equilibram (r_{eq}) é diferente do raio de corte (r_c) do potencial WCA. Essa escolha de separação inicial entre os monômeros evita que logo no início das simulações estejam atuando forças internas muito intensas no MFE, o que eventualmente causa instabilidades numéricas. Vale mencionar que r_{eq} é uma função de κ , de r_c e de ε para cada simulação que se almeja realizar e que seu valor muda à medida em que se altera esses parâmetros. O gráfico da Fig. 3.2 representa um caso particular em que foram tomados $\kappa = 200 \text{ pN.nm}^{-1}$, $r_c = 2^{1/6} \text{ nm}$

e $\varepsilon = 1$ pN.nm.

3.3 Comparação com dados experimentais

3.3.1 Soluções de vírus

A inserção do potencial WCA no MFE altera consideravelmente a dinâmica dos filamentos. Para explorar tais mudanças de maneira mais branda, considera-se, primeiramente, o caso de um filamento flexível com os parâmetros arbitrariamente escolhidos: $N = 100$, $F_0 = 1$ pN, $D_0 = 1$ nm².ms⁻¹, $T = 27^\circ\text{C}$, $\kappa = 12,42$ pN.nm⁻¹, $\kappa_b = 0$ nm e $\varepsilon = 1$ pN.nm. Na presente análise, apenas o parâmetro r_c está sendo variado.

Conforme mostrado na Fig. 3.3(a), para $r_c = 1,037$ nm o DQM e o DDT permanecem inalterados, sendo eles equivalentes aos obtidos para o modelo de Rouse. Mudanças consideráveis começam a aparecer para $r_c > 1,037$ nm, com elas ocorrendo no intervalo de tempos intermediários $\tau_0 < \tau < \tau_f$, e, por isso, modificando a assinatura do DQM e o DDT para cadeias flexíveis, uma vez que esses deixam de obedecer às leis de potência $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle \propto \tau^\alpha$ e $D(\tau) \propto \tau^{\alpha-1}$ com $\alpha = 1/2$. Para tempos curtos e longos nada é alterado, e continua-se observando os resultados esperados para uma cadeia flexível, *i.e.*, $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = 6D_0\tau$ para $\tau \ll \tau_0$ e $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = 6D_f\tau$ para $\tau \gg \tau_f$, onde $D_0 = \lim_{\tau \rightarrow 0} D(\tau)$, $D_f = \lim_{\tau \rightarrow \infty} D(\tau) = D_0/N$ e $\tau_f = N^2\tau_0$ (conforme a Eq. (2.26)). Para $r_c = 1,086$ nm, particularmente, percebe-se alterações extremas nas curvas do DQM e do DDT. É possível que, a depender do valor de r_c , passe a existir intervalos de tempo em que difusividade dos filamentos seja negativa. Essa observação é ainda mais evidente quando vista na Fig. 3.3(b), em que são mostradas as curvas do DDT. Por não ter sido encontrado nenhum resultado que reflita esse comportamento na literatura, foram utilizados apenas valores de r_c em que isso não ocorre.

As modificações na dinâmica dos filamentos também alteram as propriedades viscoelásticas correspondentes. Nas Figs. 3.3(c,d), são mostradas as componentes real e imaginária do módulo de cisalhamento complexo e a viscosidade dependente da frequência para dois valores distintos de r_c . Quando $r_c = 0$ nm, nenhuma novidade é observada, visto que a dinâmica, nesse caso, corresponde aos resultados previstos para uma cadeia de Rouse, a saber $G^*(\omega) \propto (i\omega)^\alpha$ e $\eta'(\omega) \propto \omega^{\alpha-1}$ para $\alpha = 1/2$ (vide as Subseções 2.1.3 e 2.2.3). Entretanto, essa dependência em lei de potência desaparece para $r_c = 1,062$ nm e, na mesma faixa de frequências, aparecem dois pontos em que o módulo de armazenamento $G'(\omega)$ e o módulo de perda $G''(\omega)$ se cruzam, com $G'(\omega) > G''(\omega)$ no intervalo entre eles. Para baixas e altas frequências, obtiveram-se resultados similares aos já discutidos e, para estes valores de r_c , observa-se $G^*(\omega) \sim \omega^2 + i\omega$ e $\eta'(\omega) \sim \eta_0$ para $\omega\tau_f \ll 1$, e $\eta'(\omega) \sim \eta_s$ para $\omega\tau_f \gg 1$. Apesar disso, não se pode continuar utilizando toda a metodologia discutida na Seção 2.4 para estimar os parâmetros efetivos κ e D_0 a partir das Eqs. (2.29) e (2.25), pois, com o potencial WCA inserido no modelo (cuja interação é fortemente não-linear), as correspondências discutidas no Apêndice A deixam de ser aplicáveis. Apesar disso, a estimativa de τ_f pela Eq. (2.26) e de N pela Eq. (2.27) continua sendo possível.

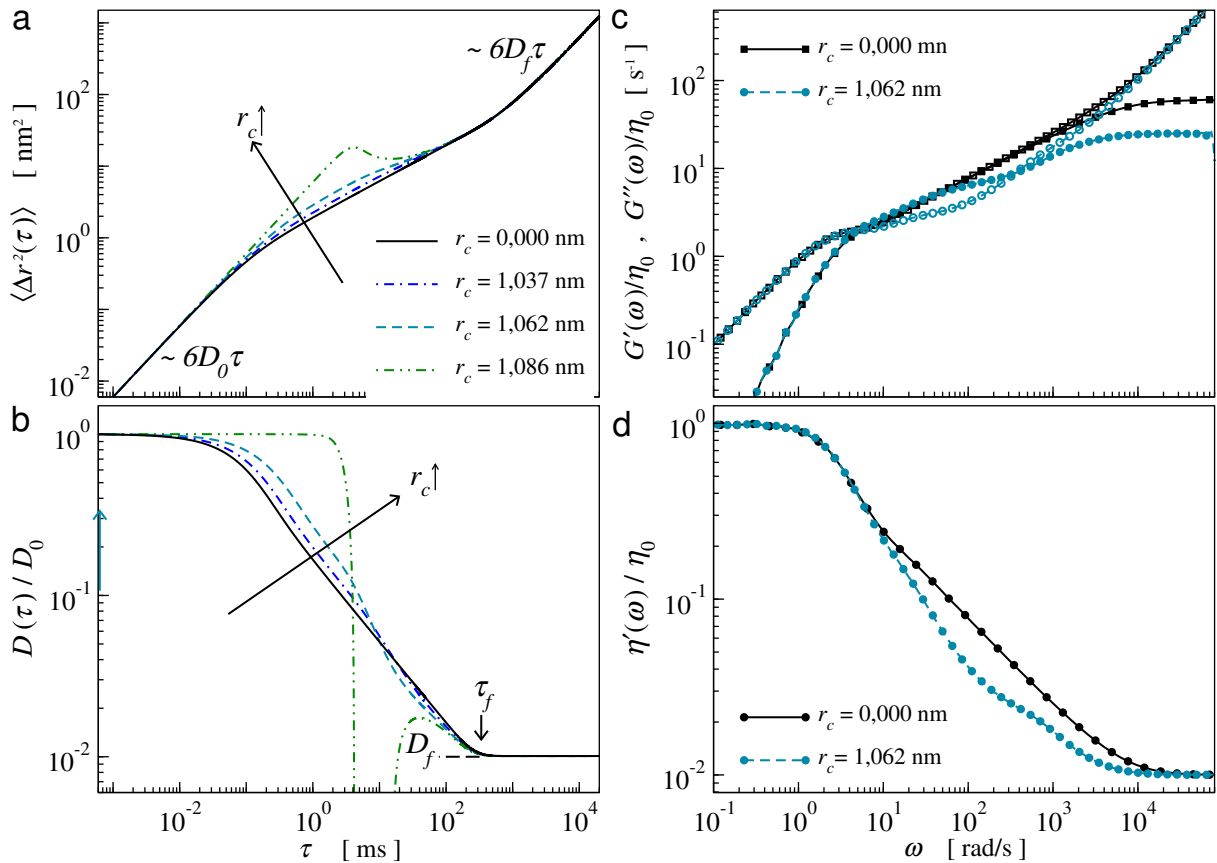


Figura 3.3: Em (a) e (b) estão mostrados os efeitos do volume excluído na dinâmica dos filamentos, isto é, no desvio quadrático médio e no coeficiente de difusão dependente do tempo, respectivamente. Em (c) e (d), estão mostradas as respostas viscoelásticas correspondentes, os módulos de armazenamento e de perda e a viscosidade dependente da frequência. As simulações de relaxação foram realizadas para $N = 100$, $F_0 = 1$ pN, $D_0 = 1$ nm.ms $^{-1}$, $T = 27^\circ\text{C}$, $\kappa = 12,425$ pN.nm $^{-1}$ e $\Delta t = 5 \times 10^{-6}$ ms.

Ainda assim, foi possível descrever os resultados experimentais para uma suspensão de vírus fd, a uma concentração de $20,1$ mg.mL $^{-1}$, preparados em uma solução salina a $[\text{NaCl}] = 103$ mM [61]. Conforme mostrado na Fig. 3.4, o acordo com os dados de simulação é satisfatório e surpreende, pois, a suspensão não é diluída (até então, apenas soluções com concentrações < 2 mg.mL $^{-1}$ foram consideradas). Acontece que os efeitos de volume excluído só aparecem quando as concentrações são maiores, uma vez que seu aumento está diretamente relacionado a uma maior chance do soluto interagir entre si, possibilidade descartada no MFE inicialmente proposto. Essa é, portanto, uma extensão natural do MFE a um classe de aplicação maior, permitindo lidar com problemas em que a solução complexa encontra-se em um regime não só diluído, mas também semidiluído [46].

Como observado na Fig. 3.4, o módulo de armazenamento não se ajusta bem aos dados experimentais para todos os valores de frequências, porém, o acordo é razoavelmente aplicável para 1 rad.s $^{-1} < \omega \leq 100$ rad.s $^{-1}$. Por outro lado, o módulo de perda, obtido de simulações de relaxação, concorda com os dados experimentais para todas as frequências disponíveis, ou seja, 1 rad.s $^{-1} < \omega \leq 10^6$ rad.s $^{-1}$, o que reflete na boa concordância da viscosidade dependente da frequência $\eta'(\omega)$ colocada no gráfico interno da Fig. 3.4. Para baixas frequências, o comportamento esperado para soluções é observado, uma vez que $G^*(\omega) \sim \omega^2 + i\omega$.

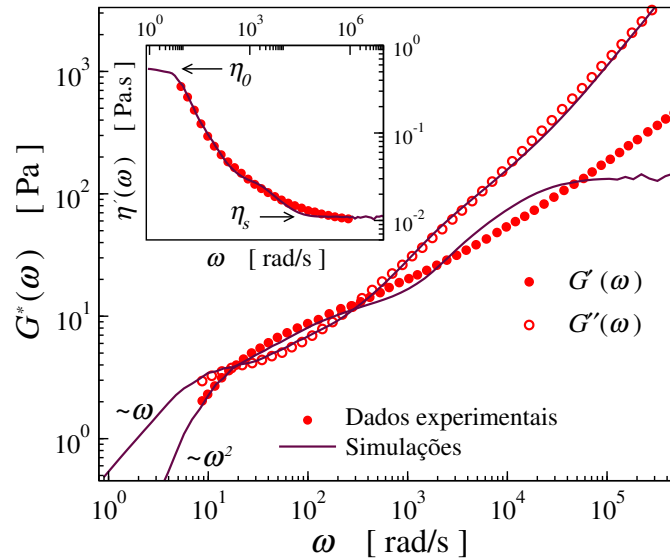


Figura 3.4: Comparação entre dados experimentais obtidos para uma solução coloidal de vírus fd (círculos vermelhos), a uma concentração de $20,1 \text{ mg.mL}^{-1}$, obtidos da ref. [61], com resultados numéricos obtidos de simulações de relaxação com $N = 50$, $A_p = 2,43 \text{ nm}$ ($\kappa_b = 10 \text{ pN.nm}^{-1}$), $\kappa D_0 = 9,464 \text{ pN.nm.ms}^{-1}$ e $T = 25^\circ\text{C}$. Além disso, $F_0 = 1 \text{ pN}$ e $\Delta t = 5 \times 10^{-6} \text{ ms}$, com os parâmetros do WCA iguais a $\varepsilon = 1 \text{ pN.nm}$ e $r_c = 1,089 \text{ nm}$.

A novidade se encontra no intervalo de frequências em que $G'(\omega) > G''(\omega)$, que ocorre para $19,9 \text{ rad.s}^{-1} < \omega < 288,3 \text{ rad.s}^{-1}$, o que não ocorre para soluções complexas de filamentos flexíveis e semiflexíveis na ausência de volume excluído (vide a Fig. 2.1). Conforme mostram as Figs. 3.1 e 3.3, há fortes indícios de que um comportamento desse tipo, em que há dois pontos de encontro entre os módulos de cisalhamento real e imaginário com $G'(\omega) > G''(\omega)$, seja uma assinatura do efeito de volume excluído nas amostras, evidenciado nos dados experimentais da Ref. [61] e nos resultados apresentados na Fig. 3.4.

Ainda que não tenha sido possível acessar os dados experimentais da viscosidade para baixas frequências, pôde-se estimar a partir dos experimentos que $\eta_s = 11 \text{ mPa.s}$. Com algumas simulações realizadas, percebeu-se que $N = 50$ e $A_p = 2,43 \text{ nm}$ são os valores que melhor descrevem os dados. Assim, estipulado o valor de N , foi possível estimar a viscosidade da solução $\eta_0 = 550 \text{ mPa.s}$, além de $\tau_f = 110 \text{ ms}$ e $\kappa D_0 = 9,464 \text{ pN.nm.ms}^{-1}$. A temperatura das simulações foi tomada como sendo igual àquela apresentada na Ref. [61], ou seja, $T = 25^\circ\text{C}$, em que os experimentos foram realizados. Por isso, utilizou-se a Eq. (2.28) para estimar a densidade de número dos vírus fd em solução, o que resultou em um valor de $n_f = 89,32 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. E, como a massa molar do vírus fd é [61] $M_{\text{vírus}} = 1,64 \times 10^7 \text{ g.mol}^{-1}$, determinou-se sua concentração através da relação $c = n_f M_f / N_A$, onde $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ é o número de Avogadro e M_f a massa molar dos filamentos. Resulta desse cálculo o valor $24,3 \text{ mg.mL}^{-1}$, que é próximo daquele fornecido na Ref. [61].

3.3.2 Soluções de celulose

Por fim, tem-se que o MFE estendido pode ser utilizado para descrever os dados experimentais apresentados na Fig 3.1, principalmente aqueles em que a concentração de filamentos

na solução é relativamente baixa, *i.e.*, 0,5 – 2,5 wt% (vide Figs. 3.1(c,d,e)) com os parâmetros das simulações nos intervalos $N = 5 - 140$, $D_0 = 3,14 - 281,86 \text{ nm.s}^{-1}$, $\kappa_b = 30 - 500 \text{ pN.nm}^{-1}$ e $\varepsilon = 0$. Seria interessante simular os dados em que $w_{\text{cel}} = 10 \text{ wt\%}$ para enfatizar ainda mais a hipótese defendida nesta tese de que o comportamento discutido para o fd vírus está conectado à interação de volume excluído, que aparece em soluções semidiluídas ou muito concentradas. Entretanto, conforme pode ser observado na Fig. 3.1(b), a viscosidade dependente da frequência $\eta'(\omega)$ revela que o número de monômeros a ser utilizado no MFE seria da ordem de $N \sim 10.000$ para $w_{\text{cel}} = 10 \text{ wt\%}$, o que é coerente com a discussão feita na Seção 2.4, *i.e.*, de que N é proporcional à concentração dos filamentos em solução. Contudo, uma simulação dessa magnitude levaria vários meses para ser concluída, mesmo com uma abordagem de relaxação. Faz-se necessário, portanto, que novas abordagens computacionais sejam empregadas juntamente com método de relaxação, *e.g.*, técnicas de programação paralela [72], as quais vão além do trabalho aqui apresentado.

Capítulo 4

Considerações finais sobre a Parte II

Nesta parte do trabalho, apresenta-se uma maneira eficiente de realizar simulações de relaxação como método numérico alternativo capaz de fornecer a resposta viscoelástica de soluções diluídas de filamentos flexíveis e semiflexíveis. Em particular, esse estudo indicou que o DQM e o coeficiente de difusão dependente do tempo das partículas de prova descritas pelo MFE são obtidos algumas ordens de grandeza mais rápido para as simulações de relaxação em comparação à abordagem estocástica. Além disso, ao considerar uma abordagem microrreológica do problema, foi possível estabelecer relações úteis que permitiram a obtenção do módulo de cisalhamento e a viscosidade de soluções de filamentos não entrelaçados sem que seja necessário recorrer a protocolos de cisalhamento que são utilizados em soluções de polímeros fortemente entrelaçados.

Apesar da utilização de um modelo simplificado, a concordância quantitativa entre os resultados numéricos e os dados experimentais apresentados nas Figs. 2.6 e 2.7 demonstram a eficácia do MFE em obter, satisfatoriamente, as funções viscoelásticas dependentes da frequência para soluções diluídas de filamentos semiflexíveis. Acredita-se que isso possa incentivar o uso da metodologia de relaxação combinada com abordagens mais detalhadas. O primeiro passo nesse sentido foi incorporar ao MFE os efeitos de volume excluído, a fim de descrever outros cenários físicos, como soluções semidiluídas e soluções coloidais. Conforme mostrado na Fig. 3.4, o MFE estendido demonstrou ser eficaz em descrever uma solução coloidal de vírus fd [61]. Mesmo com a inserção dos efeitos de volume excluídos, que são fortemente não-lineares, expressões úteis do MFE semiflexível se mantiveram aplicáveis mesmo quando $\varepsilon > 0$ e $r_c > 0$, *e.g.*, as Eqs. (2.25), (2.26) e (2.27). Além disso, uma vez que as simulações de relaxação foram adaptadas anteriormente para obter a dinâmica de redes poliméricas flexíveis aleatórias por meio de um procedimento de média, também seria possível estendê-las para soluções mais complexas que exibam propriedades viscoelásticas distribuídas localmente [63].

Embora a abordagem descrita na Subseção 2.3.2 seja útil para fornecer estimativas para os parâmetros κ_b , D_0 e N , o EFM não é um modelo microscópico, ou seja, não é um modelo baseado em moléculas, portanto, carece do poder preditivo desejado em muitas aplicações da vida real. Para soluções de polímeros semiflexíveis, em particular, pode ser necessário realizar um grande número de simulações para testar EFMs definidos com diferentes valores da constante

de torção κ_b até que se obtenham funções viscoelásticas apropriadas, ou seja, $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ e $\eta'(\omega)$, em uma ampla faixa de frequências. Desse modo, isso também destaca a importância da eficiência da abordagem de relaxação apresentada na Subseção 2.3.1 em comparação com as simulações estocásticas descritas na Subseção 2.2.2.

Finalmente, vale mencionar que, uma vez que a base teórica das simulações de relaxação é o teorema flutuação-dissipação, a determinação do deslocamento quadrático médio e do coeficiente de difusão dependente do tempo dos monômeros a partir das Eqs. (2.23) e (2.24), respectivamente, não precisa ser baseada nem nas simulações estocásticas nem no EFM para ser realizada. Portanto, pode-se tentar explorar essas equações juntamente com as Eqs. (2.5) e (2.8), assim como tem sido feito em experimentos de microrreologia, e associá-las a simulações baseadas em moléculas a fim de fornecer a dinâmica de uma partícula de prova que leva em consideração suas interações com todas as moléculas solventes e poliméricas em solução [52, 53, 63]. Alternativamente, pode-se considerar procedimentos sistemáticos de *coarsening* baseados também em simulações mais fundamentais (ou seja, atômicas), que poderiam ser utilizadas, por exemplo, para desenvolver EFMs aprimorados estabelecendo potenciais efetivos nos quais a dinâmica da partícula de prova é afetada por condições microscópicas específicas dos polímeros em solução.

Parte III

Resposta elástica de hidrogéis

Capítulo 5

Origem da contribuição negativa ao módulo elástico

Publicação relacionada:

On the origin of the negative energy-related contribution to the elastic modulus of rubber-like gels [73]

Leonam K. R. Duarte, Leandro G. Rizzi
European Physical Journal E **46**, 52 (2023)

5.1 Motivação

Já está bem consolidado na literatura [30, 33–35] que as propriedades elásticas das borrachas naturais e sintéticas têm suas origens nas variações de entropia quando elas são deformadas. De maneira similar, também parece já estar estabelecido que a elasticidade de géis poliméricos, que comportam uma grande quantidade de solvente em sua estrutura, também possui a mesma origem entrópica. No entanto, recentemente foi demonstrado experimentalmente [29, 31] que o módulo elástico de hidrogéis possui uma contribuição negativa não negligenciável. As consequências de sua existência são mensuráveis e permite diferenciar a elasticidade da borracha e a elasticidade do gel. Neste capítulo, será apresentado um estudo teórico desenvolvido com o intuito de explicar os resultados apresentados nas Refs. [29, 31], em que a contribuição negativa para o módulo elástico do hidrogel de polietilenoglicol (PEG) foi caracterizada. Apesar de extremamente simples, o modelo considerado se mostrou bastante robusto na descrição das propriedades de géis e hidrogéis.

5.2 Modelo de dois estados e sua termostatística

No modelo aqui considerado, assume-se que a cadeia polimérica é representada por N segmentos que podem assumir apenas dois estados conformacionais: o estendido (*swelled*) ou o enovelado (*blob*). Como mostrado na Fig. 5.1, o estado estendido corresponde a uma configuração de maior distância ponta-a-ponta, cujo comprimento e energia valem ℓ_s e E_s , respectivamente. Por outro lado, o estado enovelado é caracterizado por uma distância ponta-a-ponta

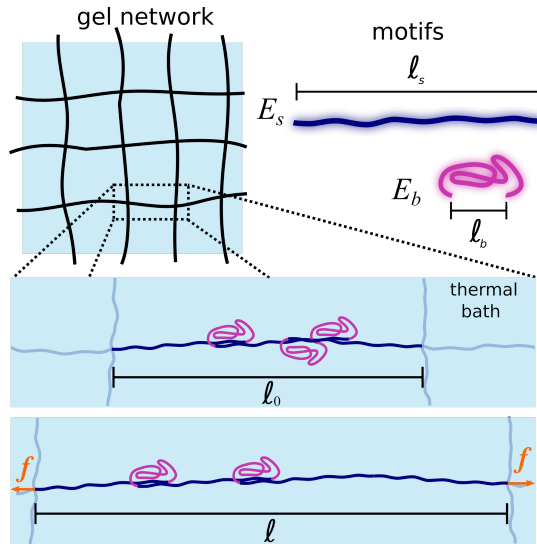


Figura 5.1: As cadeias na estrutura do gel são descritas por um modelo de cadeia polimérica simplificado com N segmentos que podem se encontrar nos estados conformacionais estendidos (s) ou enovelados (b), cujas energias são E_s para a distância ponta-a-ponta l_s , e E_b quando se tem l_b . Os comprimentos l_s e l_b são interpretados como passos de uma caminhada aleatória unidimensional, na qual os passos são positivos quando dados para a direita e negativos, para a esquerda. A distância ponta-a-ponta natural (*i.e.*, relaxada) e estirada ($f \neq 0$) da cadeia é denotada por l_0 e l , respectivamente. Figura também publicada no artigo relacionado a esta tese [73].

l_b e energia $E_b < E_s$, de modo que tanto $\Delta l = l_s - l_b$ quanto $\Delta E = E_s - E_b$ sejam grandezas positivas. A hipótese de que $E_s > E_b$ tem respaldo em diversas simulações numéricas realizadas com modelos efetivos (ou *coarse-grained*) que incorporaram interações polímero-solvente para descrever como cadeias poliméricas colapsam (veja, *e.g.*, Refs. [39–42]). Como será mostrado adiante, o valor negativo¹ de l_b é uma condição necessária do modelo para que seja possível descrever polímeros com distância ponta-a-ponta igual a zero, *i.e.*, $l = 0$. Esse comportamento é comumente observado em modelos de cadeia gaussianas, que têm sido utilizados para descrever géis elásticos [75]. É importante destacar que tanto as energias E_s e E_b quanto os valores de l_s e l_b são independentes da força f e da temperatura T do banho térmico (*i.e.*, da porção de solvente que não interage diretamente com a cadeia). Naturalmente, é de se esperar que a distância ponta-a-ponta das cadeias dependam de ambas as variáveis termodinâmicas.

Considerando que a cadeia tenha $N = \mathcal{U}_s + \mathcal{U}_b$ segmentos, onde \mathcal{U}_s e \mathcal{U}_b são os números de segmentos dos estados estirados e enovelados, respectivamente, o número de configurações possíveis do sistema é dado por

$$\Omega(N, \mathcal{U}_s, \mathcal{U}_b) = \frac{N!}{\mathcal{U}_s! \mathcal{U}_b!}. \quad (5.1)$$

¹O valor negativo para l_b não é um problema quando se pensa no modelo de caminhada aleatória unidimensional em que cada passo tem custo energético diferentes para passos para trás ou para frente. De fato, o modelo de polímero unidimensional conhecido na literatura por *freely-jointed chain* (FJC) [74] é um caso especial do modelo aqui apresentado, obtido para $E_s = E_b$ e $l_s = -l_b$.

A distância ponta-a-ponta da cadeia pode ser escrita como

$$\ell(\mathcal{U}_s, \mathcal{U}_b) = \mathcal{U}_s \ell_s + \mathcal{U}_b \ell_b, \quad (5.2)$$

e sua energia interna, que inclui a interação entre a cadeia e as moléculas de solvente vizinhas, é dada por

$$U(\mathcal{U}_s, \mathcal{U}_b) = \mathcal{U}_s E_s + \mathcal{U}_b E_b. \quad (5.3)$$

A termostatística desse modelo de dois estados pode ser determinada tanto no *constant-stress ensemble*, em que a força f é fixada e a distância ponta-a-ponta ℓ pode flutuar, quanto no *constant-strain ensemble*, onde se fixa ℓ e a força f varia. Visto que ambas as abordagens levam à mesma relação de força por extensão, a seguir serão apresentados os resultados em termos do *constant-stress ensemble*, enquanto a abordagem alternativa pode ser contemplada na Ref. [73].

Considerando que a cadeia está submetida a uma força f constante em suas pontas e suprimindo a dependência com \mathcal{U}_s nas Eqs. (5.1), (5.2) e (5.3), uma vez que $\mathcal{U}_s = N - \mathcal{U}_b$, pode-se escrever a densidade de probabilidade de se encontrar o sistema em um estados específico como

$$p_r(N, \mathcal{U}_b, f) = \frac{\Omega(N, \mathcal{U}_b) e^{-H(N, \mathcal{U}_b, f)/k_B T}}{\sum_{\mathcal{U}_b=0}^N \Omega(N, \mathcal{U}_b) e^{-H(N, \mathcal{U}_b, f)/k_B T}}, \quad (5.4)$$

onde a função $H(N, \mathcal{U}_b, f) = U(N, \mathcal{U}_b) - f\ell(N, \mathcal{U}_b)$ pode ser vista como uma entalpia. A constante de normalização, isto é, o denominador da Eq. (5.4), é a função de partição do sistema, podendo ser explicitamente calculada utilizando a Eq. (5.1) através do teorema binomial, o que leva à expressão

$$\mathcal{Z}(N, T, f) = \sum_{\mathcal{U}_b=0}^N \Omega(N, \mathcal{U}_b) e^{-H(N, \mathcal{U}_b, f)/k_B T} = \left[e^{(f\ell_s - E_s)/k_B T} + e^{(f\ell_b - E_b)/k_B T} \right]^N. \quad (5.5)$$

O resultado acima pode ser usado para calcular o potencial termodinâmico de Gibbs [74] dado por $\mathcal{G}(N, T, f) = -k_B T \ln[\mathcal{Z}(N, T, f)]$, fornecendo

$$\mathcal{G}(N, T, f) = -N k_B T \ln \left[e^{(f\ell_s - E_s)/k_B T} + e^{(f\ell_b - E_b)/k_B T} \right], \quad (5.6)$$

de onde é possível obter todas as propriedades termostatísticas do sistema. Particularmente, pode-se estimar o valor médio da distância ponta-a-ponta da cadeia como²

$$\ell(T, f) = - \left[\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial f}(N, T, f) \right]_{N, T} = N \left[\frac{\ell_s + \ell_b e^{(\Delta E - f\Delta\ell)/k_B T}}{1 + e^{(\Delta E - f\Delta\ell)/k_B T}} \right]. \quad (5.7)$$

Vale a pena notar que, para temperaturas finitas, esse resultado indica que, na ausência de força aplicada, *i.e.*, $f = 0$, a distância ponta-a-ponta não se anula. A Eq. (5.7) foi utilizada

²Por se assumir que N constante, sua dependência nas grandezas definidas a partir daqui será omitida por simplicidade.

para definir a distância ponta-a-ponta natural (*i.e.*, relaxada) como $\ell_0 \equiv \ell(N, T, 0)$, isto é,

$$\ell_0(T) = N \left(\frac{\ell_s + \ell_b e^{\Delta E/k_B T}}{1 + e^{\Delta E/k_B T}} \right). \quad (5.8)$$

Assim, as Eqs. (5.7) e (5.8) podem ser usadas para definir a deformação γ através da seguinte relação

$$\gamma = \frac{\ell - \ell_0}{\ell_0}. \quad (5.9)$$

Note que, uma vez que $\ell \equiv \ell(T, f)$ e $\ell_0 \equiv \ell(T, 0)$, a deformação é uma função da temperatura e da força aplicada à cadeia. Como esperado, essa definição é consistente com o fato de termos $\gamma = 0$ quando $f = 0$ para qualquer valor de temperatura T . Ademais, a Eq. (5.9) indica que a deformação γ pode ser tanto positiva quanto negativa, dependendo apenas se a cadeia está sendo estirada ($\ell > \ell_0$) ou comprimida ($\ell < \ell_0$).

No *constant-stress ensemble*, é possível obter a força em termos da distância ponta-a-ponta invertendo a Eq. (5.7), o que leva ao resultado [74]

$$f(T, \ell) = \frac{\Delta E}{\Delta \ell} + \frac{k_B T}{\Delta \ell} \ln \left(\frac{\ell - N \ell_b}{N \ell_s - \ell} \right). \quad (5.10)$$

Vale a pena enfatizar que aqui $\ell_b < 0$, e, portanto, ℓ corresponde à distância ponta-a-ponta e não ao comprimento de contorno da cadeia. Além disso, a Eq. (5.10) está bem definida no intervalo $0 \leq \ell(T, f) < N \ell_s$. Ademais, uma vez que $\ell_b < 0$ e a distância ponta-a-ponta natural da cadeia ℓ_0 deve ser positiva, por definição, então, as Eqs. (5.8), (5.9) e (5.10) terão um significado físico preciso apenas para temperaturas T superiores a uma temperatura característica T_0^* , que é encontrada pela condição $\ell(T_0^*, 0) = 0$. As consequências dessa condição serão exploradas nas seções subsequentes.

5.3 Estresse, temperatura e deformação

Uma maneira de conectar o comportamento do sistema macroscópico àquele descrito pelo modelo simplificado de cadeia única (mesoscópico) é por meio da estipulação de que ambos têm a mesma densidade de energia livre de Helmholtz \mathcal{F} , o que é razoável quando se considera sistemas homogêneos, como é o caso do hidrogel à base de tetra-PEG [29, 31]. Como a energia livre de Helmholtz relaciona-se à energia livre de Gibbs por uma transformada de Legendre, *i.e.*, $\mathcal{F} = \mathcal{G} + f\ell$, segue que se $\mathcal{F}_{\text{gel}}/V_{\text{gel}} = \mathcal{F}_{\text{cadeia}}/V_{\text{cadeia}}$, a mesma relação tensão-deformação descreve ambos os cenários: o macroscópico e o mesoscópico. O estresse aplicado ao gel se relaciona à força aplicada à cadeia polimérica através da expressão $\sigma = f/A$, em que A é uma área de secção transversal efetiva³ perpendicular à direção de aplicação da

³Assumi-se que A seja independente da temperatura do sistema. Porém, ela pode depender de outras quantidades físicas, como a concentração (c) das moléculas que compõem o gel, a massa molar (M_w) dessas moléculas, e a conectividade (p) da rede. Além disso, ao valor de A incorporam-se médias estruturais do gel sobre tomadas sobre diferentes orientações das cadeias do sistema [76, 77], de modo que a forma como o estresse é aplicado (*e.g.*, tensão uniaxial, cisalhamento, compressão isotrópica) produz mudanças imateriais em sua definição.

força. Considerando as Eqs. (5.9) e (5.10), nas quais f e γ são definidos, pode-se escrever o estresse $\sigma(T, \gamma)$ como função de γ e T da seguinte maneira:

$$\sigma(T, \gamma) = \frac{\Delta E}{A\Delta\ell} + \frac{k_B T}{A\Delta\ell} \ln \left[\frac{\gamma_b(T) + \gamma}{\gamma_s(T) - \gamma} \right]. \quad (5.11)$$

Nessa equação, os parâmetros $\gamma_b(T)$ e $\gamma_s(T)$ são funções dependentes da temperatura T , e estão relacionados à distância ponta-a-ponta natural da cadeia através das relações $\gamma_b(T) = [\ell_0(T) - N\ell_b]/\ell_0(T)$ e $\gamma_s(T) = [N\ell_s - \ell_0(T)]/\ell_0(T)$. Como $\ell_0(T) \propto N$ (vide Eq. (5.8)), tanto $\gamma_b(T)$ quanto $\gamma_s(T)$ serão independentes de N , de modo que a curva de força por extensão dada pela Eq. (5.11) também não depende desse parâmetro. Além disso, a razão $\gamma_b(T)/\gamma_s(T)$ deve ser consistente com o fato de que, para $\gamma = 0$, o estresse mecânico também deve se anular, conforme definido pela Eq. (5.9). Isso implica que esses dois parâmetros são dependentes um do outro, relacionando-se conforme a expressão

$$\gamma_b(T) = \gamma_s(T) e^{-\Delta E/k_B T}. \quad (5.12)$$

Utilizando a definição de $\ell_0(T)$, obtém-se uma expressão explícita de $\gamma_s(T)$ em termos dos parâmetros mesoscópicos ℓ_s , ℓ_b e ΔE , pois, partindo de $\gamma_s(T) = [N\ell_s - \ell_0(T)]/\ell_0(T)$ e da definição de $\ell_0(T)$, dada na Eq. (5.8), chega-se a

$$\gamma_s(T) = \frac{(\ell_s - \ell_b) e^{\Delta E/k_B T}}{\ell_s + \ell_b e^{\Delta E/k_B T}}. \quad (5.13)$$

Voltando à relação de tensão-deformação, pode-se obter sua forma em série de potências que é convergente para todo $\gamma/\gamma_s(T) < 1$. Utilizando o resultado da Eq. (5.12) e a série de Taylor do logaritmo na Eq. (5.11), pode-se escrever:

$$\sigma(T, \gamma) = \frac{k_B T}{A\Delta\ell} \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ \frac{1 + (-1)^{k+1} e^{\Delta E/k_B T}}{k [\gamma_s(T)]^k} \right\} \gamma^k. \quad (5.14)$$

No caso de o sistema ser deformado infimamente, isto é, se $\gamma/\gamma_s(T) \ll 1$, pode-se considerar apenas o primeiro termo da expansão para descrever o suas propriedades mecânicas, ou seja,

$$\sigma(T, \gamma) \approx \frac{k_B T}{A\Delta\ell} \left[\frac{1 + e^{\Delta E/k_B T}}{\gamma_s(T)} \right] \gamma. \quad (5.15)$$

A expressão acima revela a linearidade entre o estresse e a deformação, construída através do vínculo dado pela Eq. (5.12), necessário para que $\sigma(T, 0) = 0$ para qualquer temperatura T .

5.4 Módulo elástico e temperatura

Uma maneira de se obter o módulo elástico quando o sistema é isotrópico é considerar sua definição a partir da expressão para o estresse, isto é,

$$G(T) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \left[\frac{\partial \sigma}{\partial \gamma}(T, \gamma) \right]_T. \quad (5.16)$$

Partindo da Eq. (5.11), (5.14) ou (5.15), pode-se mostrar que

$$G(T) = \frac{k_B T}{A \Delta \ell} \left[\frac{1 + e^{\Delta E/k_B T}}{\gamma_s(T)} \right] \quad (5.17)$$

é o módulo elástico do sistema. Esse mesmo resultado poderia ser obtido a partir da expressão (5.15), fazendo a divisão $G(T) \approx \sigma(T, \gamma)/\gamma$, se deformações relativamente pequenas fossem consideradas.

Uma vez que $\sigma \approx G\gamma$, o módulo elástico G pode ser relacionado e determinado utilizando outra quantidade física: o coeficiente mecânico das cadeias da rede. Tal conexão emerge da seguinte maneira: uma vez que $\gamma = (\ell - \ell_0)/\ell_0$ e $\sigma = f/A$, segue que $\gamma \approx 0$ é equivalente a $\ell \approx \ell_0$ e, portanto, $\sigma \approx G\gamma \Rightarrow f/A \approx G(\ell - \ell_0)/\ell_0 \Rightarrow f \approx (AG/\ell_0)(\ell - \ell_0)$, que a lei de Hooke. A constante de proporcionalidade entre a força aplicada e o estiramento é a constante elástica κ_0 discutida no Apêndice C. Logo, pode-se deduzir que⁴ $AG/\ell_0 = \kappa_0$. Assim, tem-se que (vide Apêndice C)

$$G(T) = \frac{1}{A} \lim_{f \rightarrow 0} K(T, f), \quad (5.18)$$

onde $K(T, f) = k_B T \ell_0(T) / \langle \delta \ell^2(T, f) \rangle$ é o módulo diferencial das cadeias da rede, dado pela Eq. (C.15), como função da temperatura e da força.

Para determinar o módulo elástico explicitamente em termos dos parâmetros ΔE , ℓ_s e ℓ_b , é possível simplesmente substituir a expressão para $\gamma_s(T)$, dada pela Eq. (5.13), no resultado da Eq. (5.17), o que fornece:

$$G(T) = \frac{k_B T}{A \Delta \ell^2} \left(\ell_s + \ell_b e^{\Delta E/k_B T} \right) \left(1 + e^{-\Delta E/k_B T} \right). \quad (5.19)$$

Além disso, para demonstrar a validade de resultados discutidos no Apêndice C, utiliza-se as Eqs. (C.15) e (5.18). Primeiramente, o denominador da expressão (C.15), isto é, $\langle \delta \ell^2 \rangle = (\mathcal{U}_s^0 \mathcal{U}_b^0 / N) \Delta \ell^2$, pode ser explicitada em termos dos parâmetros mesoscópicos como $N \Delta \ell^2 e^{\Delta E/k_B T} (1 + e^{\Delta E/k_B T})^{-2}$, em que foram utilizadas as expressões dos números médios $\mathcal{U}_s^0 \equiv \mathcal{U}_s(N, T, f) \Big|_{f=0}$ e $\mathcal{U}_b^0 \equiv \mathcal{U}_b(N, T, f) \Big|_{f=0}$ dadas por $\mathcal{U}_s^0 = \mathcal{U}_b^0 e^{-\Delta E/k_B T} = N(1 + e^{\Delta E/k_B T})^{-1}$. Com a distância ponta-a-ponta natural do filamento calculada pela Eq. (C.9), *i.e.*, $\ell_0 = \mathcal{U}_s^0 \ell_s + \mathcal{U}_b^0 \ell_b = N(\ell_s + \ell_b e^{\Delta E/k_B T})(1 + e^{\Delta E/k_B T})^{-1}$, segue, da Eq. (5.18) um resultado idêntico ao dado pela

⁴É interessante notar que a relação $G = (\ell_0/A)\kappa_0$ aparenta ser uma versão mecânica da 2ª lei de Ohm [78] para sistemas homogêneos de seção transversal uniforme.

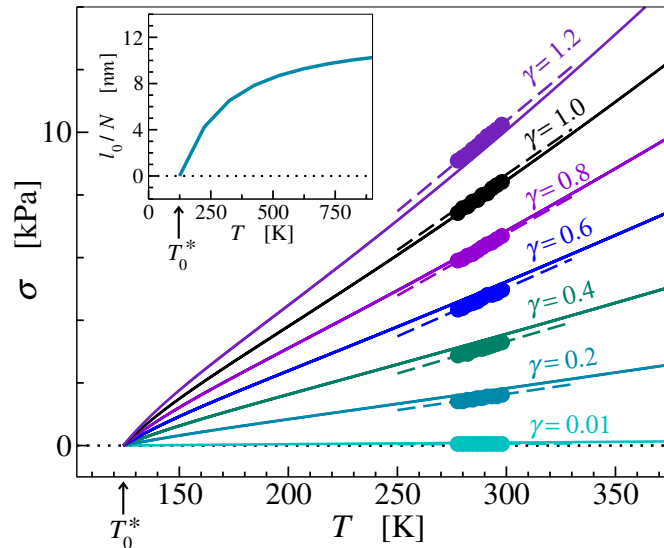


Figura 5.2: Estresse $\sigma(T, \gamma)$ em função da temperatura T para o hidrogel de tetra-PEG submetido a diferentes deformações γ . Os círculos fechados correspondem a dados experimentais extraídos da Ref. [29]. As linhas contínuas correspondem à curva de estresse-deformação dada pela Eq.(5.11) calculada para diferentes valores de γ , enquanto as linhas tracejadas denotam a relação fenomenológica [29] $\sigma(T, \gamma) = a(T - T_0)\gamma$ para valores de $a = (5,0 \pm 0,2) \times 10^{-2}$ kPa/K e $T_0 = (131 \pm 8)$ K. No gráfico interno, é mostrado o comportamento da distância ponta-a-ponta reduzida, Eq. (5.8), em função da temperatura T . Todos os resultados teóricos desse gráfico foram obtidos com $\Delta E = 3,4$ pN.nm, $\ell_s = 29$ nm, $\ell_b = -4$ nm (*i.e.*, $\Delta \ell = 33$ nm) e $A = 11,575$ nm², resultando no valor $T_0^* = 124,3$ K, onde $\ell(T_0^*, 0) = 0$ e $\sigma(T_0^*, \gamma) = 0$. Figura também publicada na referência relacionada a esta tese [73].

Eq. (5.19). Uma comparação direta entre as Eqs. (5.17) e (5.19) permite confirmar que a fórmula explícita do parâmetro $\gamma_s(T)$ é de fato dada pela Eq. (5.13), confirmando, portanto, que os resultados expressos nas Eqs. (5.18) e (5.19) estão corretos.

5.5 Estresse e temperatura

Para validar o modelo proposto, inclui-se, na Fig. (5.2), uma comparação entre resultados teóricos descritos pela relação tensão-deformação, dada pela Eq. (5.11), e dados experimentais extraídos da Ref. [29] para uma amostra de hidrogel tetra-PEG. Após testar vários conjuntos de parâmetros, encontraram-se aqueles que melhor descrevem, simultaneamente, as curvas de tensão-deformação como função da temperatura para várias deformações no intervalo $\gamma \in [0,01; 1,2]$. Tais parâmetros são: $\Delta E = 3.4$ pN.nm, $\ell_s = 29$ nm, $\ell_b = -4$ nm e $A = 11,575$ nm². Conforme apresentado na Fig. 5.2, a Eq. (5.11) descreve bem os dados experimentais, prevendo inclusive a existência de uma temperatura característica, aqui definida como T_0^* , na qual tanto o estresse mecânico quanto a distância ponta-a-ponta das cadeias do gel se anulam, não importando o valor da deformação γ aplicada, *i.e.*, $\sigma(T_0^*, \gamma) = 0$ e $\ell_0^* \equiv \ell_0(T_0^*, 0) = 0$.

Para além disso, os resultados apresentados na Fig. 5.2 indicam que o estresse mecânico pode não ser uma função linear da temperatura conforme sugerido na Ref. [29], na qual assume-se que $\sigma(T, \gamma) = a(T - T_0)\gamma$, para a e T_0 constantes positivas. De fato, a Eq. (5.11) indica que tal dependência é ligeiramente não linear tanto com temperatura quanto com a deformação;

no primeiro caso, a não linearidade está relacionada aos parâmetros $\gamma_b \equiv \gamma_b(T)$ e $\gamma_s \equiv \gamma_s(T)$, termicamente dependentes, inseridos no logaritmo da Eq. (5.11), enquanto, no segundo, pela variável γ também estar no argumento da função logarítmica.

5.6 Temperatura característica T_0^*

Curiosamente, a Fig. 5.2 indica que a relação tensão-deformação dada na Eq. (5.11) possui uma temperatura característica T_0^* tal que $\sigma(T_0^*, \gamma) = 0$. Embora seja fisicamente impossível submeter uma amostra a tal temperatura, uma vez que solventes como água congelariam, vale a pena discutir as condições em que $T = T_0^*$, visto que isso pode esclarecer o aparecimento da temperatura fenomenológica T_0 definida na expressão $\sigma(T, \gamma) = a(T - T_0)\gamma$ da Ref. [29].

Primeiramente, assume-se que $\sigma(T_0^*, \gamma) = 0$ é o mesmo que ter f igual a zero nessa mesma temperatura específica, pois a tensão e a força estão conectadas pela relação $\sigma = f/A$. Logo, como sugerido no gráfico interno da Fig. 5.2, em que ℓ_0/N está mostrado como função da temperatura T , pode-se argumentar que a condição $f \approx 0$ (*i.e.*, $\sigma \approx 0$) será satisfeita quando a distância ponta-a-ponta natural dos filamentos do gel tender a zero para $T = T_0^*$, ou seja, $\ell_0^* \equiv \ell_0(T_0^*, 0) \approx 0$. Particularmente, se for imposto $\ell_0 = 0$, utilizando a Eq. (5.8), chega-se à expressão

$$T_0^* = \frac{\Delta E}{k_B \ln(-\ell_s/\ell_b)}, \quad (5.20)$$

que será positiva contanto que $\Delta E > 0$, $\ell_b < 0$ e $\ell_s > |\ell_b|$, conforme está sendo considerado. Nessa temperatura, a razão determinada pela Eq. (5.12) é dada por $\gamma_s(T_0^*)/\gamma_b(T_0^*) = -\ell_s/\ell_b$. Além disso, da Eq. (5.9) tem-se que $\ell^* \equiv \ell(T_0^*, f) = (1 + \gamma)\ell_0^* \approx 0$. Portanto, a força calculada pela Eq. (5.10) seria dada pela expressão $f(T_0^*, \ell^*) = (\Delta E/\Delta \ell) + (k_B T_0^*/\Delta \ell) \ln(-\ell_b/\ell_s)$, que é precisamente igual a zero de acordo com a Eq. (5.20). Isso significa que, na temperatura T_0^* , o estresse mecânico $\sigma(T_0^*, \gamma)$ também deve se anular. De fato, a condição $\sigma(T_0^*, \gamma) = 0$ é possível se a tensão dada na Eq. (5.11) for independente de γ . Isso ocorre quando o argumento do logaritmo na Eq. (5.11) tende a um valor finito e constante, enquanto $\gamma_s(T_0^*) \gg \gamma$ e $\gamma_b(T_0^*) \gg \gamma$. Nesse caso, tem-se que $[\gamma_b(T_0^*) + \gamma]/[\gamma_s(T_0^*) - \gamma] \approx \gamma_b(T_0^*)/\gamma_s(T_0^*) \approx -\ell_b/\ell_s$. Como se pode verificar, ao substituir esse resultado e a expressão de T_0^* , dada na Eq. (5.20), na Eq. (5.11), o resultado é aquele observado na Fig. 5.2, *i.e.*, com $\sigma(T_0^*, \gamma) = 0$ para $T_0^* = 124,3$ K, não importando o valor da deformação γ aplicada ao sistema.

5.7 Contribuições S e E

Como descrito na Ref. [29], assume-se que tanto o estresse mecânico quanto o módulo elástico pode ser definido como a soma de duas contribuições, isto é,

$$\sigma(T, \gamma) = \sigma_S(T, \gamma) + \sigma_E(T, \gamma), \quad (5.21)$$

e

$$G(T) = G_S(T) + G_E(T). \quad (5.22)$$

A princípio, os autores da Ref. [29] usaram os subscritos S e E para denotar as contribuições entrópica e energética, respectivamente. Essa notação será mantida aqui para facilitar a comparação com os experimentos. Abaixo serão derivadas expressões para ambas as contribuições.

5.7.1 Módulo elástico

A contribuição S do módulo elástico pode ser obtida a partir da Eq. (5.19) por meio da relação [29]

$$G_S(T) = T \frac{dG}{dT}(T), \quad (5.23)$$

resultando na expressão

$$G_S(T) = \frac{k_B T}{A \Delta \ell^2} \left(\ell_s + \ell_b e^{\Delta E/k_B T} \right) \left(1 + e^{-\Delta E/k_B T} \right) - \frac{\Delta E}{A \Delta \ell^2} \left(\ell_b e^{\Delta E/k_B T} - \ell_s e^{-\Delta E/k_B T} \right). \quad (5.24)$$

O primeiro termo desta equação é simplesmente $G(T)$, dado pela Eq. (5.19). Assim, considerando a Eq. (5.22), a contribuição complementar é facilmente obtida, sendo ela:

$$G_E(T) = \frac{\Delta E}{A \Delta \ell^2} \left(\ell_b e^{\Delta E/k_B T} - \ell_s e^{-\Delta E/k_B T} \right). \quad (5.25)$$

Claramente, se $\Delta E = 0$, a contribuição energética para o módulo elástico seria nula, *i.e.*, $G_E(T) = 0$. Entretanto, se $\Delta E > 0$, $\ell_s > 0$ e $\ell_b < 0$, a Eq. (5.25) indica que $G_E(T) < 0$ para todos os valores de $T > T_0^*$. Além disso, para pequenas deformações, que ocorrem quando $\gamma/\gamma_s \ll 1$, o estresse mecânico pode ser linearizado de modo que suas componente S e E são dadas, aproximadamente, por:

$$\sigma_S(T, \gamma) \approx G_S(T) \gamma \quad (5.26)$$

e

$$\sigma_E(T, \gamma) \approx G_E(T) \gamma. \quad (5.27)$$

Portanto, se $G_E(T) < 0$, é de se esperar que $\sigma_E(T, \gamma)$ também seja negativo, de acordo com a Eq. (5.27). Por outro lado, também é possível inferir que a contribuição $\sigma_S(T, \gamma)$ será sempre positiva no intervalo de temperaturas $T > T_0^*$ (vide Eq. (5.24)), uma vez que $\sigma(T, \gamma) \approx G(T) \gamma$ deve ser sempre positivo para $\gamma > 0$.

5.7.2 Contribuição positiva (S) para o estresse

Seguindo a mesma abordagem apresentada na Ref. [29], a contribuição S para a tensão mecânica pode ser calculada pela definição:

$$\sigma_S(T, \gamma) = T \left[\frac{\partial \sigma}{\partial T}(T, \gamma) \right]_{\gamma}. \quad (5.28)$$

Utilizando a relação tensão-deformação apresentada na Eq. (5.11), chega-se a

$$\sigma_S(T, \gamma) = \frac{k_B T}{A \Delta \ell} \ln \left[\frac{\gamma_b(T) + \gamma}{\gamma_s(T) - \gamma} \right] + \alpha_0(T) \frac{k_B T^2}{A \Delta \ell} \left[\frac{\gamma_s(T) + 1}{\gamma_s(T) - \gamma} - \frac{\gamma_b(T) - 1}{\gamma_b(T) + \gamma} \right], \quad (5.29)$$

onde $\gamma_s(T)$ e $\gamma_b(T)$ são dados, respectivamente, pelas Eqs. (5.12) e (5.13), enquanto

$$\alpha_0(T) = \frac{1}{\ell_0(T)} \left[\frac{\partial \ell_0}{\partial T}(T) \right]_N = \frac{\Delta E \Delta \ell}{k_B T^2 (1 + e^{-\Delta E/k_B T}) (\ell_s + \ell_b e^{\Delta E/k_B T})} \quad (5.30)$$

é o coeficiente de dilatação térmica das cadeias do gel, com $G(T)$ sendo o módulo elástico dado pela Eq. (5.19).

Vale ressaltar que, sob tensão, ou seja, se $f \neq 0$ e constante, o comportamento do coeficiente de expansão térmica das cadeias é dado pela Eq. (C.16) aplicada ao resultado da Eq. (5.7), isto é,

$$\alpha(T, f) = \frac{1}{\ell(T, f)} \left[\frac{\partial \ell}{\partial T}(T, f) \right]_{N, f} = \frac{(\Delta E - f \Delta \ell) \Delta \ell}{k_B T^2 [1 + e^{-(\Delta E - f \Delta \ell)/k_B T}] [\ell_s + \ell_b e^{(\Delta E - f \Delta \ell)/k_B T}]}. \quad (5.31)$$

Assim, se $f > \Delta E/\Delta \ell$, é possível que as cadeias do gel comportem-se segundo o efeito Gough-Joule [79], com $\alpha(T, f)$ sendo uma quantidade negativa, *i.e.*, as cadeias poliméricas do material, quando submetidas à tensão mecânica, se contrairão à medida que sua temperatura aumenta, o que parece ocorrer para as amostras de hidrogéis de tetra-PEG explorados na Ref. [29].

O resultado da Eq. (5.31) mais uma vez confirma a expressão geral deduzida no Apêndice C. De fato, pode-se mostrar que a covariância $\langle \delta H \delta \ell \rangle$ vale $(\mathcal{U}_b \mathcal{U}_s / N) (\Delta E - f \Delta \ell) \Delta \ell$, ao passo que a distância ponta-a-ponta dos polímeros é dada por $\ell = \mathcal{U}_s [\ell_s + \ell_b e^{(\Delta E - f \Delta \ell)/k_B T}]$, onde $\mathcal{U}_s = \mathcal{U}_b e^{-(\Delta E - f \Delta \ell)/k_B T} = N [1 + e^{(\Delta E - f \Delta \ell)/k_B T}]^{-1}$, com a Eq. (C.12) definindo os pesos estatísticos $\mathcal{U}_s \equiv \mathcal{U}_s(N, T, f)$ e $\mathcal{U}_b \equiv \mathcal{U}_b(N, T, f)$. Com esses resultados e a expressão da Eq. (C.18), obtêm-se os resultados das equações (5.30) e (5.31), pois deve-se ter $\alpha_0(T) \equiv \alpha(T, 0)$, como esperado.

5.7.3 Contribuição negativa (E) para o estresse

Considerando a Eq. (5.21), *i.e.*, $\sigma_E(T, \gamma) = \sigma(T, \gamma) - \sigma_S(T, \gamma)$, pode-se utilizar os resultados das Eqs. (5.11) e (5.29) para identificar a contribuição E da tensão como sendo:

$$\sigma_E(T, \gamma) = \frac{\Delta E}{A\Delta\ell} - \alpha_0(T) \frac{k_B T^2}{A\Delta\ell} \left[\frac{\gamma_s(T) + 1}{\gamma_s(T) - \gamma} - \frac{\gamma_b(T) - 1}{\gamma_b(T) + \gamma} \right]. \quad (5.32)$$

Diferentemente das definições convencionais utilizadas na literatura [33], tanto $\sigma_E(T, \gamma)$ quanto $G_E(T)$ incluem não apenas termos relacionados à derivada da energia interna como também termos relacionados à derivada da entropia, *i.e.*, $f_E(T, \ell) = A\sigma_E(T, \gamma) \neq [\partial U(T, \ell)/\partial \ell]_{N, T}$. Mais detalhes sobre tais definições podem ser encontrados no Apêndice D.

5.8 Contribuições para o estresse vs. deformação

Na Fig. 5.3, estão incluídas comparações entre os resultados teóricos e os dados experimentais extraídos da Ref. [29] para o hidrogel tetra-PEG, cujos experimentos foram realizados a uma temperatura constante de $T = 288$ K. Na figura, pode-se observar o quão bem as equações não-lineares (linhas contínuas) obtidas para o estresse e suas contribuições, dadas pelas Eqs. (5.11), (5.29) e (5.32), descrevem os resultados experimentais. É importante mencionar que, de fato, a contribuição E do estresse é negativa para todo valor de γ , mesmo em sua forma não-linear, Eq. (5.25), cujos efeitos começam a diferir de sua forma linearizada, dada pela Eq. (5.27), por volta de $\gamma = 1,6$.

Além disso, os resultados apresentados na Fig. 5.3 indicam que, quando as contribuições positiva (S) e negativa (E) do módulo elástico são calculadas pelas Eqs. (5.24) e (5.25), respectivamente, as relações linearizadas (linhas ponto-tracejadas) para as contribuições correspondentes para estresse mecânico, obtidas via Eqs. (5.26) e (5.27), também descrevem bem os dados experimentais. Ainda assim, vale a pena mencionar que as relações linearizadas são válidas apenas para deformações $\gamma < \gamma_s(T)$, uma vez que todas as expressões não-lineares para $\sigma(T, \gamma)$, $\sigma_S(T, \gamma)$ e $\sigma_E(T, \gamma)$ são divergentes em $\gamma = \gamma_s(T)$. Desse modo, o valor de $\gamma_s(T)$ estabelece o maior valor de deformação suportada pelo material a uma temperatura T .

5.9 Contribuições para o estresse vs. temperatura

Para ilustrar como o estresse e suas contribuições positiva (S) e negativa (E) se comportam quanto a variações de temperatura, mantendo fixo a deformação em $\gamma = 0,6$, inclui-se na Fig. 5.4 uma comparação entre os resultados teóricos e os dados experimentais extraídos da Ref. [29] para o hidrogel tetra-PEG. Como observado, a concordância entre as expressões não-lineares (linhas contínuas), *i.e.*, Eqs. (5.11), (5.29) e (5.32), e experimentos (símbolos fechados) é satisfatória. Ainda que qualitativamente, um comportamento similar é observado para as relações linearizadas (linhas ponto-tracejadas), isto é, as Eqs. (5.15), (5.26) e (5.27).

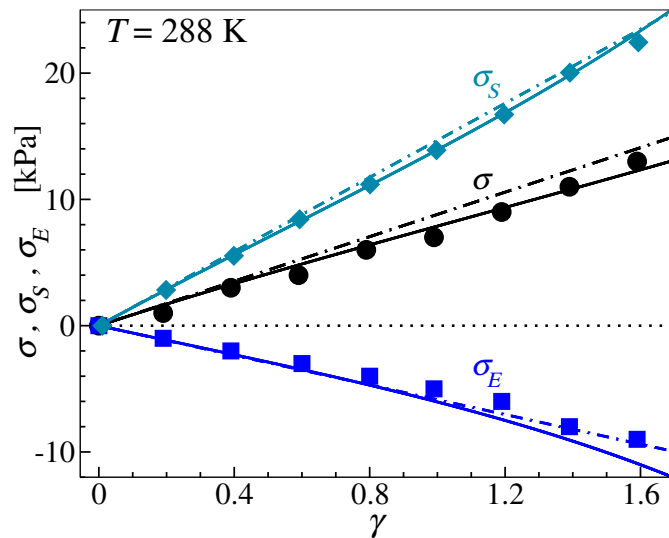


Figura 5.3: Os símbolos cheios indicam os dados experimentais extraídos da Ref. [29], e correspondem ao estresse mecânico como função da deformação, medidos à temperatura de $T = 288$ K. A linha preta denota o estresse $\sigma(T, \gamma)$, enquanto as linhas verde-azulado e azul são as contribuições $\sigma_S(T, \gamma)$ e $\sigma_E(T, \gamma)$, respectivamente. Linhas contínuas denotam as expressões não-lineares dadas pelas Eqs. (5.11), (5.29) e (5.32), e as linhas ponto-tracejadas denotam as relações linearizadas, dadas pelas Eqs. (5.15), (5.26) e (5.27). Os parâmetros utilizados aqui foram: $\Delta E = 3,4$ pN.nm, $l_s = 29$ nm, $l_b = -4$ nm (*i.e.*, $\Delta l = 33$ nm) e $A = 11,575$ nm². Figura também publicada no artigo relacionado a esta tese [73].

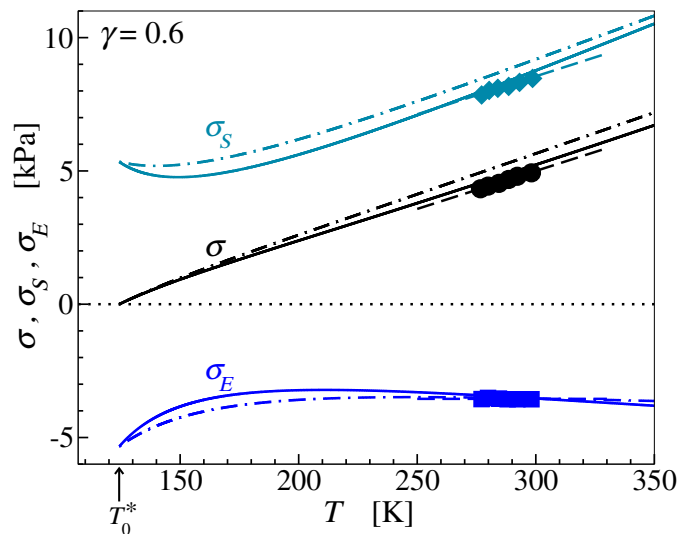


Figura 5.4: Os símbolos cheios indicam os dados experimentais extraídos da Ref. [29], e correspondem ao estresse mecânico como função da temperatura T , medidos à deformação $\gamma = 0,6$. Os círculos pretos correspondem ao estresse total $\sigma(T, \gamma)$, enquanto os diamantes verde-azulados e os quadrados azuis indicam as contribuições $\sigma_S(T, \gamma)$ e $\sigma_E(T, \gamma)$, respectivamente. Linhas contínuas denotam as expressões não-lineares dadas pelas Eqs. (5.11), (5.29) e (5.32), e as linhas ponto-tracejadas denotam as relações linearizadas, dadas pelas Eqs. (5.15), (5.26) e (5.27). As linhas tracejadas correspondem ao comportamento descrito pela relação fenomenológica $\sigma(T, \gamma) = a(T - T_0)\gamma$ proposta na Ref. [29], de onde obtêm-se $\sigma_S(T, \gamma) = aT\gamma$ e $\sigma_E(T, \gamma) = -aT_0\gamma$ com $a = 4,75 \times 10^{-2}$ kPa/K e $T_0 = 124,6$ K. Os parâmetros utilizados aqui: $\Delta E = 3,4$ pN.nm, $l_s = 29$ nm, $l_b = -4$ nm (ou seja, $\Delta l = 33$ nm) e $A = 11,575$ nm², resultando no valor da temperatura $T_0^* = 124,3$ K (Eq. (5.20)). Figura também publicada no artigo relacionado a esta tese [73].

Além dos resultados teóricos, estão incluídos também as curvas referentes à relação tensão-deformação fenomenológica (linhas tracejadas) proposta na Ref. [29], escrita na forma

$\sigma(T, \gamma) = a(T - T_0)\gamma$, para $a = 4,75 \times 10^{-2} \text{ kPa/K}$ e $T_0 = 124,6 \text{ K}$. Vale a pena notar que a contribuição positiva (S) prevista nesse modelo heurístico é uma função bilinear da temperatura e da deformação, sendo dada por $\sigma_S(T, \gamma) = aT\gamma$. Consequentemente, a contribuição S do módulo elástico é simplesmente $G_S(T) = aT$. A diferença entre as expressões encontradas a partir do modelo de dois estados e as fenomenológicas são consideráveis, uma vez que as primeiras possuem uma dependência não-linear em relação à temperatura. Ainda assim, qualitativamente, elas levam a resultados similares, como pode ser observado na Fig. 5.4. Algo similar ocorre para a contribuição negativa, em que tanto o estresse, em que $\sigma_E(T, \gamma) = -aT_0\gamma = -3,55 \text{ kPa}$, quanto o módulo elástico $G_E(T) = -aT_0 = -5,92 \text{ kPa}$ são previstos como independentes da temperatura no modelo heurístico, o que evidentemente não ocorre no modelo de dois estados.

Ainda que diferentes, as expressões teóricas aqui propostas e as heurísticas, propostas na Ref. [29], conduzem a resultados similares, conforme pode ser observado nas Figs. 5.3 e 5.4. De fato, pode-se mostrar que as relações fenomenológicas apresentadas pelos autores da Ref. [29] são casos limites das expressões teóricas deduzidas nesta tese, sendo obtidas quando se consideram (i) deformações relativamente pequenas, ou seja, $\gamma/\gamma_s(T) \ll 1$, e (ii) valores de temperatura relativamente elevadas, o que corresponde a $\Delta E/k_B T \ll 1$. Esses casos limites serão explorados a seguir, quando será feita uma análise interpretativa do significado físico dos parâmetros mesoscópicos ΔE , ℓ_s , ℓ_b e A do modelo de dois estados.

5.10 Significado físico dos parâmetros do modelo

Para entender de que forma os parâmetros do modelo de dois estados podem estar relacionados aos resultados da Ref. [29], considera-se o caso limite da Eq. (5.11) para $\gamma/\gamma_s(T) \ll 1$ e $\Delta E/k_B T \ll 1$. Ao impor tais limites, automaticamente, pode-se assumir a Eq. (5.15) como válida e, portanto, é possível linearizar o módulo elástico, dado na Eq. (5.19), utilizando a aproximação $e^x \approx 1 + x$ e rejeitando termos de ordem superior em $x = \Delta E/k_B T$. Esse procedimento nos leva à equação:

$$G(T) = \frac{\ell_s + \ell_b}{\ell_s - \ell_b} \frac{2k_B}{A(\ell_s - \ell_b)} \left(T - \frac{\ell_s - \ell_b}{\ell_s + \ell_b} \frac{\Delta E}{2k_B} \right). \quad (5.33)$$

Como comentado anteriormente, tal linearização leva, precisamente, ao resultado fenomenológico da Ref. [29], isto é, $G(T) = a(T - T_0)$, a partir da qual se pode identificar

$$a = \frac{\ell_s + \ell_b}{\ell_s - \ell_b} \frac{2k_B}{A(\ell_s - \ell_b)} \quad (5.34)$$

e

$$T_0 = \frac{\ell_s - \ell_b}{\ell_s + \ell_b} \frac{\Delta E}{2k_B}. \quad (5.35)$$

Inicialmente, vale a pena considerar o que acontece se os parâmetros obtidos do modelo de dois estados, utilizados na construção das Figs. 5.2, 5.3 e 5.4, forem usados na obtenção de a e T_0 definidos nas Eqs. (5.34) e (5.35). Assumindo os valores $\Delta E = 3,4 \text{ pN.nm}$, $\ell_s = 29 \text{ nm}$, $\ell_b =$

-4 nm e $A = 11.575\text{ nm}^2$, encontra-se $a = 5,47 \times 10^{-2}\text{ kPa}\cdot\text{K}^{-1}$ e $T_0 = 162,6\text{ K}$, o que é uma superestimativa dos valores experimentais $a = (5,0 \pm 0,2) \times 10^{-2}\text{ kPa}\cdot\text{K}^{-1}$ e $T_0 = (131 \pm 8)\text{ K}$ obtidos pelas expressões do modelo fenomenológico da Ref. [29]. Entretanto, espera-se que não haja uma correspondência precisa entre teoria e experimento quanto à utilização das expressões (5.34) e (5.35), uma vez que elas são resultados de aproximações com limite de validade específica. De fato, a temperatura $T_0 = 162,6\text{ K}$ (Eq. (5.35)), estimada pelos valores obtidos das expressões lineares, difere não apenas da temperatura característica $T_0^* = 124,3\text{ K}$ (Eq. (5.20)) como também do valor estipulado pelo modelo fenomenológico, *i.e.*, $T_0 = (131 \pm 8)\text{ K}$. Ainda assim, o estresse mecânico $\sigma(T, \gamma) = G(T)\gamma$, obtido através do módulo elástico definido pela Eq. (5.33), se ajusta bem aos dados experimentais contanto que pequenas mudanças nos parâmetros mesoscópicos sejam feitas, isto é: $\Delta E = 2,7\text{ pN}\cdot\text{nm}$, $\ell_s = 30\text{ nm}$, $\ell_b = -4,35\text{ nm}$ e $A = 11.575\text{ nm}^2$. Com esses valores ajustados, as relações das Eqs. (5.34) e (5.35) fornecem $a = 5,18 \times 10^{-2}\text{ kPa}\cdot\text{K}^{-1}$ e $T_0 = 131\text{ K}$, estando dentro das margens de erro dos valores determinados na Ref. [29], esses últimos utilizados na construção das linhas tracejadas da Fig. 5.2. De todo modo, é importante notar que, se os novos parâmetros são utilizados na Eq. (5.20), o resultado é $T_0^* = 101,3\text{ K}$, e a concordância com os dados experimentais é ruim. Isso indica que a equivalência entre o módulo elástico definido pela Eq. (5.33) e a relação fenomenológica $G(T) = a(T - T_0)$ é fortuita em virtude do procedimento de linearização.

Como pode ser inferido das Refs. [29, 31], os resultados experimentais apresentados nas Figs. 5.2, 5.3 e 5.4 foram todos medidos nas mesmas condições experimentais, em que os hidrogéis foram preparados com conectividade de rede $p = 0,915$, a partir de moléculas precursoras tetrafuncionais de massa molecular igual a $M_w = 20\text{ kg/mol}$, e a uma concentração de $c = 60\text{ kg/m}^3$. A seguir, os dados experimentais das Refs. [29, 31] serão explorados com intuito de entender melhor como os parâmetros ΔE , ℓ_s , ℓ_b e A podem depender das quantidades p , M_w e c .

5.10.1 Diferença de energia e temperatura característica

Primeiramente, será analisado como a diferença de energia ΔE varia conforme os valores de p , M_w , e c mudam. Para isso, iremos considerar, em vez de c , a densidade de número das moléculas precursoras definida pela relação:

$$n = c \frac{N_A}{M_w}, \quad (5.36)$$

onde $N_A = 6,03 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$ é o número de Avogadro. Conforme discutido nas Refs. [29, 31], $T_0 \equiv T_0(c, M_w)$, isto é, a temperatura fenomenológica é independente da conectividade da rede p , e depende apenas da concentração c e da massa molar M_w das moléculas precursoras. Além disso, fica sugerido na Ref. [29] que $T_0 \propto M_w^{-1/2} n^{-1/3}$ para valores baixos de M_w e n . Uma vez que a Eq. (5.35) estabelece que $\Delta E \propto T_0$, é necessário discutir como $\delta\ell/\Delta\ell$ depende das condições experimentais, em que $\delta\ell = \ell_s + \ell_b$ e $\Delta\ell = \ell_s - \ell_b$. Assumindo que ℓ_s e ℓ_b possuem a

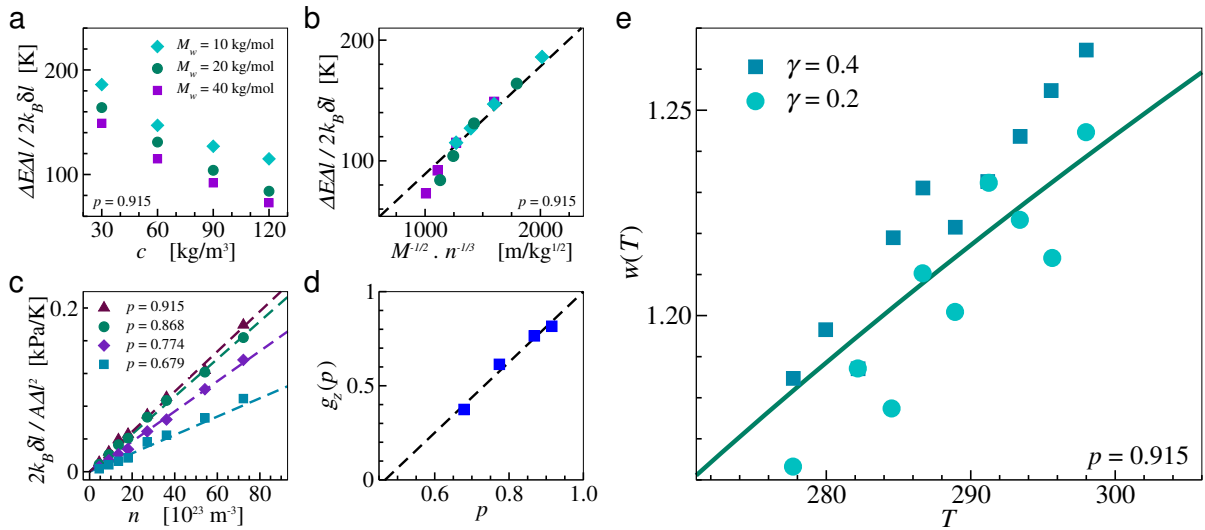


Figura 5.5: Análise dos dados experimentais extraídos das Refs. [29, 31] para o hidrogel tetra-PEG ($z = 4$). (a) Temperatura $T_0 = \Delta E \Delta \ell / 2k_B \delta \ell$ (Eq. (5.35)) como função da concentração c da moléculas precursoras com diferentes massas molares M_w . (b) Curva mestre para os dados apresentados em (a), mostrando que $T_0 = \Delta E \Delta \ell / 2k_B \delta \ell \propto M_w^{-1/2} n^{-1/3}$. (c) Parâmetro $a = 2k_B \delta \ell / A \Delta \ell^2$ (Eq. (5.34)) como função da densidade de número das moléculas precursoras $n = cN_A / M_w$ (Eq. (5.36)) para diferentes valores da conectividade p das redes. As linhas tracejadas correspondem a funções lineares provenientes de um ajuste da expressão $a = w^* g_z(p) k_B n$ (Eq. (5.40)), para cada valor de p , aos dados experimentais. (d) Os símbolos cheios correspondem aos valores da função $g_z(p)$ encontrados do ajuste linear da Eq. (5.40) provenientes de (c), assumindo $w^* = 2, 17$. A linha tracejada corresponde ao ajuste linear da função $g_z(p)$ (Eq. (5.38)) impondo que $g_z(1) = 1$, o que leva a $p_z^* = 0,47$. (e) Resultados para o coeficiente de correção dependente da temperatura $w(T) = G(T) / g_z(p) n k_B T$. Símbolos cheios correspondem aos dados experimentais da Fig. 5.2 para valores do módulo elástico estimados pela expressão $G(T) \approx \sigma(T, \gamma) / \gamma$ para as deformações $\gamma = 0,2$ e $\gamma = 0,4$, em que $g_z(p)$ foi calculado utilizando $p = 0,915$, $p_z^* = 0,47$, $M = 20 \text{ kg/mol}$, $c = 60 \text{ kg/m}^3$. A linha contínua indica a estimativa teórica dada pela Eq. (5.44). Figura também publicada no artigo relacionado a esta tese [73].

mesma dependência com a massa molar⁵ e nenhuma dependência com a densidade de número das moléculas precursoras, descobre-se que $\delta \ell / \Delta \ell$ é independente tanto de M_w como de n . Logo, pode-se inferir que a diferença de energia se comporta exatamente da mesma maneira que T_0 , *i.e.*, $\Delta E \propto M_w^{-1/2} n^{-1/3}$. Na Fig. 5.5(a), está incluído o lado direito da Eq. (5.35) como função da concentração c para diferentes valores de M_w , enquanto na Fig. 5.5(b) está indicado que ΔE , assim como T_0 , é de fato proporcional a $M_w^{-1/2} n^{-1/3}$, como sugerido na Ref. [29].

Por fim, vale a pena notar que, por causa da definição de T_0^* , dada na Eq. (5.20), que envolve a razão ℓ_s / ℓ_b , conclui-se, também, que $T_0^* \propto \Delta E$, de modo que essa temperatura comporta-se da mesma maneira que T_0 com relação à massa molar e à densidade de número, isto é, $T_0^* \propto M_w^{-1/2} n^{-1/3}$. Embora procedimentos sistemáticos baseados em simulações numéricas de sistemas poliméricos sugiram que potenciais efetivos devem depender da densidade de número [80], não foi encontrada na literatura nenhuma relação quantitativa entre ΔE com M_w ou n que seja obtida de primeiros princípios.

⁵A dependência de ℓ_s e ℓ_b com M_w pode ser inferida a partir de diversos modelos de polímeros [46] tais como, *e.g.*, cadeia gaussiana, *worm-like chain* (WLC), e *freely-jointed chain* (FJC). Por exemplo, pode-se assumir $M_f = 2(M_w/z)$ como sendo a massa molar de uma das cadeias conectadas da rede, cuja funcionalidade é z , de modo que as medidas ℓ_s e ℓ_b seguem a mesma dependência da distância ponta-a-ponta em M_f , *i.e.*, uma lei de potência do tipo $\ell \propto M_f^\nu$, em que ν é o expoente de Flory [33].

5.10.2 Pré-fator do módulo elástico para diferentes conectividades

Nas Refs. [29, 31], são apresentados estudos aprofundados sobre as propriedades mecânicas dos hidrogéis de tetra-PEG que foram submetidos a diversas condições experimentais. Conseqüentemente, tem-se acesso a uma grande quantidade de dados dos quais se pode extrair informações relevantes para o modelo aqui considerado. Particularmente, uma das condições avaliadas foi a conectividade p da rede do hidrogel, enquanto outras quantidades como n e M_w foram mantidas fixas. Com isso, foi possível explorar esses resultados de modo a inferir como o pré-fator, relacionado à secção transversal dos filamentos A , presente Eq. (5.11) e nos resultados provenientes dela, depende das quantidades n , M_w e p .

Do ponto de vista teórico, redes poliméricas diluídas com diferentes conectividades p podem ser descritas por um meio efetivo baseado em redes regulares, conforme apresentado na Ref. [81]. Nesse caso, o módulo elástico pode ser escrito como

$$G(T) = g_z(p)G_c(T), \quad (5.37)$$

com $G_c(T)$ sendo o módulo elástico de uma rede totalmente conectada, *i.e.*, $p = 1$. Evidentemente, $g_z(p)$ é uma função que depende apenas da conectividade da rede, por definição. Para redes suficientemente conectadas, *i.e.*, $p_z^* \ll p \leq 1$, a expressão dessa função é linear [81], sendo dada por

$$g_z(p) = \frac{p - p_z^*}{1 - p_z^*}, \quad (5.38)$$

onde $p_z^* = 2/z$ é um parâmetro relacionado ao número de coordenação (ou funcionalidade) z das cadeias em uma rede ideal completamente conectada (*e.g.*, $z = 4$ e $z = 6$ para redes regulares quadradas e cúbicas, respectivamente). Como os experimentos são realizados com géis de tetra-PEG [82, 83], em que as moléculas precursoras apresentam número de coordenação igual a $z = 4$, é de se esperar que $p_z^* = 1/2$ e $g_z(p) = 2p - 1$. Além disso, como sugerido nas Refs. [29, 31], o módulo elástico de um gel com rede completamente conectada pode ser expresso por

$$G_c(T) = w^* n k_B (T - T_0), \quad (5.39)$$

onde n é a densidade de número usual, dada pela Eq. (5.36), T_0 é a temperatura heurística e w^* é um parâmetro fenomenológico que pode ser determinado por meio da análise experimental das amostras (nas Refs. [29, 31], os autores encontram seu valor como sendo igual a 2,4). Considerando o módulo elástico heurístico $G(T) = a(T - T_0)$ [29] juntamente com as Eqs. (5.37) e (5.39), conclui-se que

$$a = w^* g_z(p) k_B n, \quad (5.40)$$

sendo confirmado pela relação linear observada para $a = 2k_B \delta \ell / A \Delta \ell^2$ apresentada na Fig. 5.5(c). Portanto, tomando os dados da Ref. [29] e reanalisando-os de modo a tornar $g_z(1) = 1$ consistente, pode-se encontrar, pelos dados expostos na Fig. 5.5(c), que o parâmetro w^* deve ser próximo de 2,17. Na Fig. 5.5(d), é mostrada a função $g_z(p)$ encontrada pelo ajuste linear dos

dados como função de p e pode-se verificar que a relação linear dada na Eq. (5.38) descreve bem os dados extraídos da Ref. [29]. Ademais, o ajuste dos dados da Eq. (5.38) aos dados da Fig. 5.5(d), impondo que $g_z(1) = 1$, leva a $p_z^* \approx 0,47$, que é próximo do valor esperado para o hidrogel tetra-PEG, cuja rede possui funcionalidade $z = 4$.

Através da identidade dada na Eq. (5.40) e da relação fenomenológica expressa na Eq. (5.34), pode-se concluir que

$$A\Delta\ell = \frac{2}{w^*} \frac{\delta\ell}{\Delta\ell} \frac{1}{g_z(p)n}. \quad (5.41)$$

Como discutido anteriormente, assume-se que $\delta\ell/\Delta\ell = (\ell_s + \ell_b)/(\ell_s - \ell_b)$ é independente tanto de p quanto de M_w , assim a Eq. (5.41) implica que $A\Delta\ell \propto [g_z(p)n]^{-1}$. Embora não seja possível determinar exatamente de que modo a área efetiva A depende dos parâmetros físicos p , n e M_w , visto que não se sabe exatamente como $\Delta\ell$ varia com tais parâmetros, pode-se inferir, pelo menos, que o produto dessas duas quantidades é inversamente proporcional tanto a $g_z(p)$ quanto a n .

Além disso, mesmo tendo ℓ_s , ℓ_b e A como parâmetros fundamentais em análises anteriores, tem-se que apenas dois deles (além de ΔE) são independentes. São eles $q_\ell = -\ell_s/\ell_b$ e $r_\ell = A\Delta\ell$. Por exemplo, se $q_\ell = 7,25$ e $r_\ell = 381,975 \text{ nm}^3$, é possível considerar a metade dos comprimentos determinados previamente, *i.e.*, $\ell_s = 14,5 \text{ nm}$ e $\ell_b = -2 \text{ nm}$, e o dobro da área efetiva, $A = 23,150 \text{ nm}^2$, para obter exatamente⁶ os mesmos resultados mostrados nas Figs. 5.2, 5.3 e 5.4, contanto que q_ℓ e r_ℓ se mantenham inalterados. Acontece que a Eq. (5.41) estabelece uma relação interessante entre q_ℓ e r_ℓ que pode ser convenientemente utilizada para explorar outros estudos em outras condições experimentais. Por fim, vale a pena mencionar que os valores $\ell_s = 29 \text{ nm}$ e $\ell_b = -4 \text{ nm}$ considerados previamente são consistentes com as estimativas obtidas para cadeias únicas de PEG utilizadas na obtenção de curvas experimentais de força por extensão [84].

5.11 Fator de correção dependente da temperatura

É importante notar que os autores das Refs. [29, 31] não explicaram a origem da constante fenomenológica w^* que aparece nas Eqs. (5.39), (5.40) e (5.41). Pode-se argumentar que tal parâmetro faz parte de um fator de correção do módulo elástico $G(T)$. Para descobrir de que forma isso ocorre, convém definir

$$w(T) \equiv \frac{G(T)}{g_z(p)nk_B T}, \quad (5.42)$$

que deve ser constante se nenhum fator dependente da temperatura for necessário para descrever os dados experimentais, como é o caso do módulo elástico obtido considerando apenas as contribuições entrópicas do sistema, onde $G(T) \propto k_B T$. No gráfico da Fig. 5.5(e), é mostrado $w(T)$

⁶A única exceção é o gráfico interno na Fig. 5.2, pois ℓ_0/N passaria a ser metade do que era antes.

como função de T para dados extraídos da Fig. 5.2 (apenas aqueles em que $\gamma = 0.2$ e $\gamma = 0.4$, com os respectivos módulos elásticos calculados pela expressão $G(T) \approx \sigma(T, \gamma)/\gamma$). Ao contrário do que se espera para modelos puramente entrópicos, a Fig. 5.5(e) mostra que $w(T)$ não é constante, indicando que tal fator dependente da temperatura deve ser incorporado ao modelo para que seja possível descrever, além de borrachas, também hidrogéis elásticos como os géis de tetra-PEG [29, 31].

Assim, percebe-se que a relação tensão-deformação, dada na Eq. (5.11), e sua versão linearizada, escrita na Eq. (5.15), descrevem bem os dados experimentais da Ref. [29], como apresentado nas Figs. 5.2, 5.3 e 5.4. Portanto, se for assumido que a Eq. (5.41) é também válida para as relações não-lineares, segue que

$$\frac{1}{A\Delta\ell^2} = \frac{w^* g_z(p)n}{(\ell_s + \ell_b)}, \quad (5.43)$$

a qual pode ser substituída na expressão do módulo elástico dada na Eq. (5.19). Desse modo, o fator de correção dependente da temperatura pode ser explicitamente escrito como

$$w(T) = w^* \left(\frac{1 + e^{-\Delta E/k_B T}}{2} \right) \left(\frac{\ell_s + \ell_b e^{\Delta E/k_B T}}{\ell_s + \ell_b} \right). \quad (5.44)$$

Como é possível observar na Fig. 5.5(e), a expressão acima descreve os experimentos da Ref. [29] de maneira razoável. Se temperaturas relativamente elevadas forem consideradas, de modo que se pode assumir que $e^x \approx 1 + x$ para $x = \Delta E/k_B T \ll 1$, então, a Eq. (5.44) leva ao resultado

$$w(T) \approx w^* \left(1 - \frac{\Delta\ell}{2\delta\ell} \frac{\Delta E}{k_B T} \right) = w^* \left(1 - \frac{T_0}{T} \right), \quad (5.45)$$

onde se identifica a definição de T_0 (Eq. (5.35)) na última passagem. De acordo com esse resultado, essa aproximação leva à expressão teórica do módulo elástico precisamente na sua forma fenomenológica, isto é, a Eq. (5.19) é levada a $G(T) = a(T - T_0)$, com a dado pela Eq. (5.40). É interessante perceber que, se $\Delta E = 0$, então $w(T) = w^*$ para qualquer temperatura T , e a Eq. (5.42) fornece $G(T) = w^* g_z(p) n k_B T$, i.e., $G(T) \propto k_B T$, o comportamento esperado para o módulo elástico de géis puramente entrópicos.

Como mencionado, a origem de w^* não foi explicada nas Refs. [29, 31]. De acordo com os resultados apresentados, é plausível que a origem de tal parâmetro esteja relacionada à contagem correta do número de filamentos elásticos efetivos em solução. Particularmente, se a densidade de número das cadeias entrelaçadas (*crosslinked*) for considerada como sendo $n_f = cN_A/M_f$, e a massa molar de uma molécula precursora, cuja coordenação seja z , como $M_f = 2(M_w/z)$, encontra-se $n_f = (z/2)n$, com n a densidade de número dada na Eq. (5.36). Portanto, ao assumir que a densidade de número efetiva dos elementos elásticos em solução é, de fato, $n_e = g_z(p)n_f \approx w^* g_z(p)n$, segue que $n_f \approx w^* n$, o que leva a

$$w^* \approx \frac{z}{2}, \quad (5.46)$$

que, para o caso do hidrogel tetra-PEG, aproxima-se do valor obtido nos estudos das Refs. [29, 31], *i.e.*, 2,17. Na prática, considerando que a relação acima esteja correta, pode-se utilizar tal resultado para reescrever a função $w(T)$ (Eq. (5.44)) de forma mais geral, o que leva à expressão final do módulo elástico:

$$G(T) = g_z(p)nk_B T w(T) \quad (5.47)$$

É importante destacar que n corresponde à densidade de número das moléculas precursoras (também é proporcional à densidade de número das cadeias reticuladas n_c) de funcionalidade z , p é a conectividade das cadeias na rede (que deve estar no intervalo $2/z \ll p \leq 1$), e $w(T)$ é o fator de correção dependente da temperatura, que também depende de z segundo a equação

$$w(T) = \frac{z}{4} \left(1 + e^{-\Delta E/k_B T} \right) \left(\frac{\ell_s + \ell_b e^{\Delta E/k_B T}}{\ell_s + \ell_b} \right). \quad (5.48)$$

De acordo com com essa expressão, hidrogéis puramente entrópicos com funcionalidade $z = 4$ possuem $w(T) = 2$ para qualquer temperatura se $\Delta E = 0$. De maneira geral, quando $\Delta E = 0$, a Eq. (5.48) implica que $w(T) = z/2$ para qualquer temperatura.

Capítulo 6

Efeito de amolecimento induzido pela interação cadeia-solvente

Publicação relacionada:

Revisiting the strain-induced softening behaviour in hydrogels [85]

Leonam K. R. Duarte, Leandro G. Rizzi

Soft Matter (2024)

6.1 Motivação

A viscoelasticidade de redes de polímeros é normalmente acessada mediante a aplicação de uma deformação oscilatória de baixa amplitude na amostra [9, 45]. A partir dessa abordagem, medem-se os módulos de armazenamento (G') e de perda (G''), que fornecem informações sobre o quão sólido e líquido é o material estudado. Quando o módulo de armazenamento é maior que o módulo de perda, *i.e.*, $G'(\omega) > G''(\omega)$, com ω a frequência de oscilação da deformação, então, o material comporta-se majoritariamente como um sólido (como o hidrogel de tetra-PEG discutido no Cap. 5), caso contrário, seu comportamento assemelha-se ao de um líquido complexo (como as soluções poliméricas discutidas nos Caps. 2 e 3). Para um material viscoelástico genérico, pode-se mostrar [45, 46] que a relação tensão-deformação, no cenário em que a deformação é oscilatória, é dada pela Eq. (2.2), de modo que, no equilíbrio (*i.e.*, $t \rightarrow \infty$ ou $\omega \rightarrow 0$), o módulo diferencial do material, definido por $K(T, \gamma)$, pode ser aproximado por

$$K(T, \gamma) = \lim_{\omega \rightarrow 0} G'(\omega, T, \gamma), \quad (6.1)$$

em que γ representa a amplitude da deformação oscilatória. A aproximação na Eq. (6.1) é válida para $G'(\omega) > G''(\omega)$, tornando-se melhor quanto maior for o módulo de armazenamento em relação ao módulo de perda.

Conforme observa-se na Fig. 6.1, o hidrogel à base de colágeno possui propriedades mecânicas sensíveis à adição de agentes químicos em sua composição [86]. Isso é comumente explorado pela indústria da engenharia de tecidos em uma tentativa de encontrar uma forma

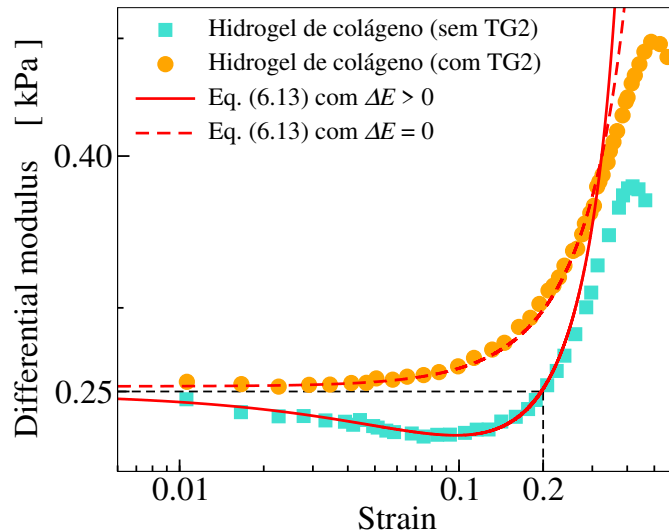


Figura 6.1: Módulo diferencial como função da deformação para amostras de hidrogéis baseadas em colágeno. Os gráficos ilustram o efeito de amolecimento (*softening*) ocorrendo para a amostra tratada com TG2. As linhas em vermelho (ponto-tracejada e sólida) são as previsões do modelo do capítulo anterior, em que $\Delta E = 0$ para a amostra sem TG2 (círculos laranjados), e $\Delta E > 0$ para a amostra com TG2 (quadrados cianos). Dados experimentais extraídos da Ref. [86].

de melhorar as características físicas naturais dos materiais, ou mesmo para avaliar os efeitos de uma droga atuando *in vivo* (e.g., Refs. [87–91]). No exemplo mostrado, percebe-se que a amostra tratada com o agente transglutaminase (TG2) comporta-se de maneira bem diferente da amostra selvagem (*i.e.*, sem adição de agentes) que se mantém mais rígida por todo o intervalo de deformações mostrado.

A ideia aqui é reportar o estudo realizado a partir da Eq. (6.1), utilizando a expressão para a curva de tensão-deformação obtida no Capítulo anterior para o modelo de dois estados, Eq. (5.11), de modo a compreender, por exemplo, o efeito de amolecimento (ou *softening*) que visivelmente aparece na amostra de hidrogel em que foi ministrado o TG2. Será mostrado que tal diminuição no módulo diferencial $K(T, \gamma)$ está intimamente relacionada à diferença de energia ΔE , isto é, às interações polímero-solvente, a mesma que dá origem à contribuição negativa para o módulo elástico de hidrogéis. Além disso, será mostrado que o modelo proposto no Cap. 5 pode ser aplicado a outros tipos hidrogéis, de modo que ele não se limita ao estudo apenas daqueles à base de tetra-PEG.

6.2 Modelo e suas previsões

A relação de tensão-deformação que descreve as propriedades elásticas de hidrogel, conforme discutido anteriormente, é dada pela Eq. (5.11), e pode ser reescrita como

$$\sigma(T, \gamma) = \bar{n} \left\{ \Delta E + k_B T \ln \left[\frac{\gamma_b(T) + \gamma}{\gamma_s(T) - \gamma} \right] \right\}, \quad (6.2)$$

onde $\bar{n} = 1/A\Delta\ell = n_e(q_\ell + 1)/[2(q_\ell - 1)]$, pelo resultado da Eq. (5.41), com $n_e = w^*g_z(p)n$ sendo a densidade de número efetiva dos elementos elásticos do hidrogel¹, e q_ℓ definido por

$$q_\ell = -\frac{\ell_s}{\ell_b}. \quad (6.3)$$

Os parâmetros mesoscópicos ℓ_b e $\ell_s > |\ell_b|$ são as distâncias ponta-a-ponta das conformações enoveladas e estirada, respectivamente, de cada um dos N fragmentos menores que compõem os polímeros reticulados da rede do hidrogel. As funções $\gamma_s(T)$ e $\gamma_b(T)$, dependentes da temperatura, são dadas pelas Eqs. (5.12) e (5.13) e também dependem dos parâmetros q_ℓ e ΔE , de modo que a Eq. (6.2) é uma função com três parâmetros livres, *i.e.*, n_e , q_ℓ e ΔE . De fato, tais funções podem ser reescritas como

$$\gamma_s(T) = \frac{q_\ell + 1}{q_\ell e^{-\Delta E/k_B T} - 1}, \quad (6.4)$$

e

$$\gamma_b(T) = \frac{q_\ell + 1}{q_\ell - e^{\Delta E/k_B T}}, \quad (6.5)$$

Cada polímero que compõe a rede pode ser estirado até um valor máximo cujo comprimento vale $\ell_c = N\ell_s$, podendo ser obtido quando uma força (ou tensão) elevada o suficiente é aplicada, fazendo com que sua deformação se aproxime do valor limite $\gamma_s(T)$. Por outro lado, quando não há forças externas aplicadas, a distância ponta-a-ponta natural dos filamentos da rede é determinada pela expressão (5.8) que, em termos de q_ℓ e ΔE , é reescrita como

$$\ell_0(T) = \frac{\ell_c}{q_\ell} \left(\frac{q_\ell - e^{\Delta E/k_B T}}{1 + e^{\Delta E/k_B T}} \right) \quad (6.6)$$

A expressão acima estabelece que ℓ_0 seja uma fração do comprimento ℓ_c independente de quais sejam os valores de ΔE e $|q_\ell| > 1$. Conforme discutido, a partir do comprimento natural ℓ_0 das cadeias, pode-se definir a deformação $\gamma = (\ell - \ell_0)/\ell_0$, onde $\ell \equiv \ell(T, f)$, dado pela Eq. (5.7), expressa o comprimento dos polímeros reticulados da rede quando submetidos a uma força $f \neq 0$. Além disso, conclui-se que $\gamma_s(T)$ é a deformação de ruptura das cadeias. De fato, utilizando a Eq. (6.6) para $\ell_0(T)$ na definição de γ , mostra-se que a razão $\gamma_s = (\ell_c - \ell_0)/\ell_0$ resulta na expressão mostrada na Eq. (6.4), como deveria ser.

Da relação tensão-deformação, dada pela Eq. (6.2), pode-se obter o módulo elástico das cadeias utilizando a definição dada pela Eq. (5.16), de modo que é possível escrever

$$G(T) = n_e k_B T \phi(T). \quad (6.7)$$

Nessa expressão, utiliza-se a definição $w^*\phi(T) \equiv w(T)$, com $w(T)$ dado na Eq. (5.44), para

¹No caso do hidrogel tetra-PEG, n é a densidade de número das moléculas precursoras de funcionalidade z , $w^* = z/2$ e $g_z(p) = (p - 2/z)/(1 - 2/z)$, onde p é a conectividade da rede. Aqui será assumido que n_e trata-se apenas de um valor médio, uma vez que o modelo será aplicado também a redes desordenadas as quais não apresentam um valor específico para z .

que, assim, o módulo elástico fique explicitamente dependente de $n_e = w^* g_z(p)n$. Com isso, pode-se escrever $\phi(T)$ em termos de q_ℓ e ΔE como

$$\phi(T) = \left(\frac{1 + e^{\Delta E/k_B T}}{2} \right) \left(\frac{q_\ell e^{-\Delta E/k_B T} - 1}{q_\ell - 1} \right). \quad (6.8)$$

De acordo com essa expressão, $\phi(T)$ é igual a 1 se $\Delta E = 0$ para quaisquer valores de $|q_\ell| > 1$ e T , pois nesse caso, o resultado expressa o módulo elástico de uma rede puramente entrópica, em que $G(T) = G_S(T) = n_e k_B T$. Por outro lado, quando $\Delta E \neq 0$, o fator de correção $\phi(T)$ comporta-se de maneira muito distinta a depender do sinal de q_ℓ . Caso $q_\ell > 1$, como foi para o hidrogel de tetra-PEG discutido no capítulo anterior, é possível determinar, a partir da condição de que $G(T) > 0$, a temperatura característica T_0^* definida na Eq. (5.20), aqui reescrita como

$$T_0^* = \frac{\Delta E}{k_B \ln(q_\ell)}. \quad (6.9)$$

Nesse caso, todas as equações para as tensões e os módulos elásticos são válidas apenas se $T > T_0^*$. Agora, se $q_\ell < -1$, fica claro das Eqs. (6.8) e (6.9) que a restrição de temperaturas não existe, uma vez que $\phi(T)$ é positivo para qualquer $T > 0$. Além disso, conforme pode ser inferido da Eq. (5.25), tem-se que

$$G_E(T) = -\frac{\Delta E}{k_B T} \frac{q_\ell + e^{2\Delta E/k_B T}}{(q_\ell - e^{\Delta E/k_B T})(1 + e^{\Delta E/k_B T})} G(T). \quad (6.10)$$

Portanto, $q_\ell > 1$ implicará sempre em uma contribuição $G_E(T)$ negativa se $\Delta E > 0$. Entretanto, se $q_\ell < -1$, a componente $G_E(T)$ do módulo elástico pode assumir valores positivos ou negativos, o primeiro ocorrendo para $T < T_0^\dagger$, e o segundo para $T > T_0^\dagger$, em que a temperatura T_0^\dagger é dada por

$$T_0^\dagger = \frac{2\Delta E}{k_B \ln(-q_\ell)}. \quad (6.11)$$

É fundamental destacar que $\Delta E \geq 0$ sempre, uma vez que esse parâmetro expressa a diferença de energia de interação das cadeias com o solvente a sua volta, *i.e.*, $\Delta E = E_s - E_b > 0$.

6.3 Módulo diferencial

Um vez estabelecida a relação de tensão-deformação, a qual já é calculada, por definição, no limite de baixas frequências, pode-se obter o módulo diferencial do sistema, Eq. (6.1), considerando a seguinte definição:

$$K(T, \gamma) = \left[\frac{\partial \sigma}{\partial \gamma}(T, \gamma) \right]_T. \quad (6.12)$$

Por um lado, se a relação tensão-deformação fenomenológica [29] $\sigma(T, \gamma) = a(T - T_0)\gamma$ for utilizada, obtém-se $K(T, \gamma) = a(T - T_0)$. Claramente, esse modelo é incapaz de descrever

fenômenos como amolecimento (*softening*) e enrijecimento (*hardening*), uma vez que o módulo diferencial não depende de γ . Por outro lado, relações de tensão-deformação [92, 93] provenientes do modelo WLC [94], por exemplo, são capazes de descrever apenas o efeito de enrijecimento, o qual corresponde ao aumento significativo de $K(T, \gamma)$ à medida que γ aumenta. De fato, uma vez que o ponto de partida desses modelos é a curva de força por extensão obtida por Marko & Siggia [94], segue que o módulo diferencial dos modelos é proporcional a derivadas da força, isto é, $K(T, \gamma) \propto [\partial f(T, x)/\partial x]_T$. Pelo fato de $f(T, x) \propto [x - 0,25 + 0,25(1-x)^{-2}]$ ser uma função convexa em seu domínio ($\forall x \in [0, 1]$), *i.e.*, $[\partial^2 f(T, x)/\partial x^2]_T > 0$, segue que o módulo diferencial $K(T, \gamma)$ é uma função estritamente crescente em γ (ou x); conseqüentemente, modelos como os das Refs. [92, 93] são incapazes de descrever o efeito de amolecimento aqui analisado.

Agora, se os resultados discutidos no Capítulo anterior forem considerados, em que a relação de tensão-deformação é aquela descrita pela Eq. (6.2), obtém-se o seguinte resultado para o módulo diferencial:

$$K(T, \gamma) = \frac{G(T)}{[1 + \gamma/\gamma_b(T)][1 - \gamma/\gamma_s(T)]}. \quad (6.13)$$

Nessa expressão, $G(T)$ é o módulo elástico definido pela Eq. (6.7), enquanto $\gamma_s(T)$ e $\gamma_b(T)$ encontram-se nas Eqs. (6.4) e (6.5). Percebe-se que, quando $\gamma \rightarrow 0$, o módulo diferencial $K(T, \gamma)$ se aproxima de $G(T)$, como esperado pelas definições dadas pelas Eqs. (6.1) e (5.16). Por outro lado, à medida que $\gamma \rightarrow \gamma_s(T)$, o módulo diferencial $K(T, \gamma)$ aumenta rapidamente, o que, como mencionado, caracteriza o efeito de enrijecimento do material.

Serão mostrados a seguir os resultados para a resposta não-linear associada ao efeito de amolecimento nos hidrogéis. Também será feita uma comparação entre resultados teóricos obtidos a partir da relação dada pela Eq. (6.13) e os dados experimentais de alguns hidrogéis disponíveis na literatura. Além disso, será discutido brevemente o efeito de enrijecimento que surge para valores mais elevados de deformação, *i.e.*, quando $\gamma \lesssim \gamma_s(T)$ para que a abordagem proposta seja validada.

6.3.1 Efeito de amolecimento

Partindo da Eq. (6.13), pode-se observar que o módulo diferencial atinge um valor mínimo quando seu denominador for maximizado. A deformação correspondente a essa situação é dada por

$$\gamma_{\min}(T) = \gamma_s(T) \left(\frac{1 - e^{-\Delta E/k_B T}}{2} \right). \quad (6.14)$$

Substituindo a expressão acima na relação tensão-deformação, dada pela Eq. (6.2), pode-se determinar o estresse mecânico correspondente ao mínimo do módulo diferencial, isto é, $\sigma_{\min} = \bar{n}\Delta E$, que, curiosamente, é independente da temperatura T . Por fim, fazendo a mesma substi-

tuição na Eq. (6.13), encontra-se o valor mínimo do módulo diferencial como sendo

$$K_{\min}(T) = G(T) \operatorname{sech}^2\left(\frac{\Delta E}{2k_B T}\right). \quad (6.15)$$

Diferença de energia nula

Se $\Delta E = 0$, então $\operatorname{sech}(0) = 1$; logo o mínimo do módulo diferencial vale simplesmente $K_{\min}(T) = G(T)$. De fato, pela Eq. (6.14) obtém-se $\gamma_{\min}(T) = 0$ para qualquer temperatura. Observe que a Eq. (6.13) torna-se $K(T, \gamma) = G(T) \{1 - [\gamma/\gamma_s(T)]^2\}^{-1}$, uma vez que $\gamma_b(T) = \gamma_s(T)$, conforme estabelece a Eq. (5.12). Isso implica em $K(T, \gamma) > G(T)$ para $0 < \gamma < \gamma_s(T)$, qualquer que seja $T > 0$, uma vez que $T_0^* = 0$ pelo resultado da Eq. (6.9) quando $\Delta E = 0$. Conseqüentemente, $K(T)$ é uma função convexa estritamente crescente no seu domínio e é possível concluir que, se $\Delta E = 0$, o modelo não consegue descrever hidrogéis que apresentem o efeito de amolecimento. Como pode ser verificado, se a diferença de energia é nula, então, o modelo proposto descreve redes puramente entrópicas. É fácil verificar que, nesta situação, o módulo elástico é dado por $G(T) = G_S(T)$, logo $G_E(T) = G(T) - G_S(T) = 0$, conforme as Eqs. (5.22) e (5.25). Assim, espera-se que apenas o efeitos de enrijecimento aconteçam para deformações próximas do valor limite das cadeias poliméricas, *i.e.*, quando $\gamma \lesssim \gamma_s(T)$. Isso é precisamente o que acontece nos dados mostrados na Fig. 6.1 para a amostra selvagem de hidrogel a base de colágeno, em que se observa um aumento substancial no módulo diferencial para deformações relativamente grandes, *i.e.*, $\gamma \gtrsim 0,4$.

Diferença de energia não nula

Uma vez que $\operatorname{sech}(\Delta E/2k_B T) < 1$ para $\Delta E \neq 0$, a Eq. (6.15) estabelece que o valor mínimo do módulo diferencial agora corresponde a uma fração do módulo elástico $G(T)$. Além disso, a Eq. (6.13) indica que $K(T, \gamma)$ decresce para deformações $\gamma < \gamma_{\min}(T)$, alcançando valor mínimo exatamente quando $\gamma = \gamma_{\min}(T)$, isto é, $K_{\min}(T) = K(T, \gamma_{\min})$. Para deformações entre $\gamma_{\min}(T)$ e $\gamma_s(T)$, o módulo diferencial aumenta indefinidamente, divergindo para $\gamma = \gamma_s(T)$. É interessante notar que, quando $\gamma = 2\gamma_{\min}(T)$, obtém-se $G(T) = K(T, 2\gamma_{\min})$, *i.e.*, o módulo elástico das cadeias. Esse resultado, particularmente, mostra-se bastante útil na determinação de $\gamma_{\min}(T)$ quando o valor de $K_{\min}(T)$ não está muito evidente nas curvas experimentais. É digno de nota que, quando $\gamma < 2\gamma_{\min}(T)$, os géis são menos rígidos que para quando $\gamma \rightarrow 0$, pois $K(T, \gamma) < G(T)$ nesse intervalo. Assim, percebe-se que o efeito de amolecimento ocorre quando $\gamma < \gamma_{\min}(T)$ (intervalo onde há diminuição do módulo diferencial), ao passo que o efeito de enrijecimento ocorre quando $\gamma_{\min}(T) < \gamma \lesssim \gamma_s(T)$ (*i.e.*, quando há aumento no módulo diferencial). Um exemplo desse comportamento está mostrado na Fig. 6.1 para o hidrogel de colágeno alterado. Facilmente identifica-se $\gamma_{\min}(T) = 0,1$, confirmado pela deformação $\gamma = 2\gamma_{\min}(T) = 0,2$, onde, de fato, tem-se $K(T, 2\gamma_{\min}) = G(T) = 0,25 \text{ kPa}$. O efeito de amolecimento acontece para $\gamma < 0,1$, enquanto para $0,1 < \gamma \lesssim 0,45$ o efeito de enrijecimento é predominante.

6.3.2 Aplicação a hidrogéis de tetra-PEG

Um exemplo de estrutura polimérica hidrofílica tridimensional capaz de reter uma grande quantidade de água em sua rede é o hidrogel de tetra-PEG.

Conforme discutido nas Refs. [22, 95], as propriedades mecânicas dos hidrogéis à base de tetra-PEG são drasticamente sensíveis a variações da fração molar das cadeias hidrofóbicas r . Por exemplo, um hidrogel totalmente composto por cadeias hidrofílicas, *i.e.*, $r = 0$, a $T = 37^\circ\text{C}$, tem seu volume aumentado em 2,5 vezes quando inserido em um ambiente com água em abundância; por outro lado, um hidrogel, agora com $r = 0,4$, nas mesmas condições, mantém seu volume praticamente inalterado quando comparado com aquele que possuía antes de ser inserido no meio rico em solvente. Na Fig. 6.2(a), são mostradas as curvas experimentais de tensão-deformação extraídas da Ref. [95] para $r = 0,2 - 0,5$ a uma temperatura $T = 37^\circ\text{C}$. As linhas vermelhas tracejadas são provenientes da relação teórica dada na Eq. (6.2), que foi aplicada aos dados com $r = 0,2$ (quadrados pretos) e $r = 0,5$ (círculos azuis). Como se pode observar na Fig. 6.2(b), na qual a razão $\sigma(T, \gamma)/G(T)$ está graficada como função de $\gamma/\gamma_s(T)$, em escala log-log, a expressão teórica representa bem os dados para todos os valores de r mostrados.

Conforme mostrado na Fig. 6.2(c), os módulos diferenciais obtidos dos dados experimentais também são bem descritos pelo modelo teórico. Pode-se notar, das Figs. 6.2(c,d) que $K(T, \gamma)$, para deformações intermediárias, decresce até atingir seu menor valor e, logo a seguir, começa a aumentar. O primeiro comportamento comentado é justamente o efeito de amolecimento, já o segundo diz respeito ao enrijecimento. Ambos os efeitos são melhor visualizados na Fig. 6.2(d), em que estão plotados $K(T, \gamma)/G(T)$ como função da deformação reduzida $\gamma/\gamma_s(T)$ em escala log-log. Vale a pena mencionar que o amolecimento é mais pronunciado para um menor valor de r , o que corresponde, pela Tab. 6.1, à maior diferença de energia ΔE , a qual está relacionada com a interação cadeia-solvente, ficando mais evidente para os dados com $r = 0,2$ (quadrados pretos) e $r = 0,5$ (círculos azuis) mostrados nas Figs. 6.2(c,d). Isso não surpreende quando se considera o resultado da Eq. (6.15), pois ali é prevista a diminuição de $K_{\min}(T)$ com ΔE . A vantagem das Eqs. (6.13) e (6.15) está em estabelecer uma conexão entre a interação das cadeias da rede do hidrogel com o solvente em seu interior e o efeito de amolecimento.

Efeito de enrijecimento

À medida que a deformação γ se aproxima de seu valor limite $\gamma_s(T)$, o que se observa é o enrijecimento abrupto do gel. Nesse caso, ele se torna tão rígido que seria necessário um estresse mecânico enorme para deformá-lo um pouco mais. É para deformações como essa que fica evidente uma das limitações do modelo teórico. Na prática, ao se estirar o material para além de $\gamma_s(T)$, as ligações entre os polímeros que compõem a rede começam a se romper e, conseqüentemente, a rede se desfaz, o que provoca uma diminuição abrupta no módulo diferencial $K(T, \gamma)$. Ainda que ambos os efeitos de amolecimento e enrijecimento sejam satisfatoriamente descritos pela Eq. (6.13), deve-se limitar a situações em que $\sigma(T, \gamma)$ seja moderado, de modo que não haja rupturas da estrutura da rede polimérica. Além disso, sendo $\gamma_s(T)$ sensível a varia-

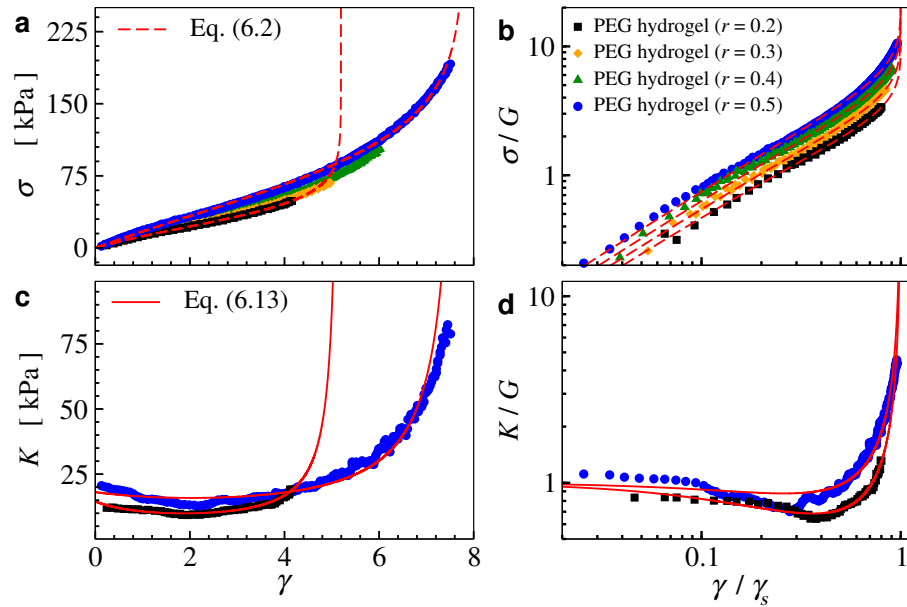


Figura 6.2: (a) Estresse mecânico $\sigma(T, \gamma)$ como função da deformação γ em escala linear. (b) Estresse reduzido $\sigma(T, \gamma)/G(T)$ como função da deformação reduzida $\gamma/\gamma_s(T)$, agora em escala log-log. O módulo diferencial está graficado em (c) com $K(T, \gamma)$ como função de γ em escala linear, e (d) $K(T, \gamma)/G(T)$ como função de $\gamma/\gamma_s(T)$ em escala log-log. Os dados experimentais foram extraídos da Ref. [95], em que hidrogéis de tetra-PEG com diferentes frações estequiométricas de cadeias hidrofóbicas r foram estudados. As linhas tracejadas correspondem às curvas teóricas obtidas das Eqs. (6.2) e (6.13), com parâmetros utilizados que estão na Tab. (6.1).

ções da temperatura T e dependente da estrutura interna do material, *i.e.*, n_e , q_ℓ e ΔE , é esperado que $\gamma_s(T)$ assuma valores diferentes ainda que se considere um hidrogel à base de mesmas cadeias reticuladas. Isso é confirmado pelos dados da Tab. 6.1, na qual $\gamma_s(T)$ difere conforme a estrutura do hidrogel (*i.e.*, r) é alterada.

Em alguns estudos na literatura [96–104], o módulo diferencial é apresentado, como função da tensão em vez da deformação, *i.e.*, $K(T, \sigma)$. Por isso, é interessante deduzir uma expressão que relaciona essas duas quantidades com base nos resultados teóricos apresentados. Se a relação de tensão-deformação dada na Eq. (6.2) for utilizada juntamente com o resultado da Eq. (6.13), pode-se escrever

$$K(T, \sigma) = K_{\min}(T) \cosh^2 \left(\frac{\sigma/\bar{n} - \Delta E}{2k_B T} \right). \quad (6.16)$$

Perceba que para valores relativamente altos do estresse mecânico, isto é, $\sigma \gg \bar{n}(\Delta E + 2k_B T)$, o comportamento assintótico do módulo diferencial pode ser escrito como²

$$K(T, \sigma) \sim \frac{1}{4} K_{\min}(T) e^{(\sigma/\bar{n} - \Delta E)/k_B T}. \quad (6.17)$$

Curiosamente, o comportamento $K(T, \sigma) \sim e^{y\sigma}$, com y real e positivo, ocorre em um modelo contínuo de filamentos rígidos, conectados por cadeias flexíveis, descrito pela densidade de energia livre do modelo WLC [105].

²Note que $\cosh^2(x) = \frac{1}{4}(2 + e^{2x} + e^{-2x}) \sim \frac{1}{4}e^{2x}$ para $x \gg 1$.

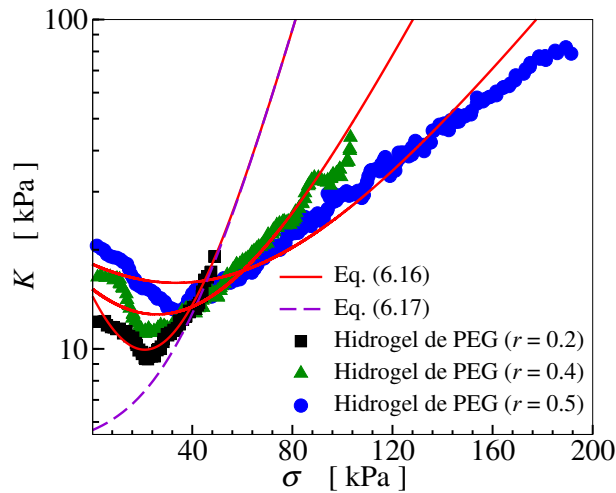


Figura 6.3: Módulo diferencial $K(T, \sigma)$ como função do estresse σ . Comparação entre a expressão teórica dada pela Eq. (6.16) e valores experimentais (símbolos cheios) calculados a partir dos dados extraídos da Ref. [95].

As expressões dadas pelas Eqs. (6.13) e (6.16) são bastante úteis quando não se tem acesso aos dados experimentais da curva de tensão-deformação, mas o módulo diferencial K , como função de γ ou σ , está acessível. Nesse caso, ainda se pode estimar os valores mesoscópicos n_e , q_ℓ e ΔE fazendo ajustes das expressões teóricas aos dados experimentais. O resultado desses procedimentos são mostrados na Fig. 6.3 para os dados da Ref. [95]. Claramente, a expressão dada na Eq. (6.16) descreve satisfatoriamente os dados, conforme pode ser verificado pelas linhas em vermelho na Fig. 6.3 para hidrogéis de PEG com diferentes valores de r . O mesmo ocorre para a relação assintótica deduzida na Eq. (6.17) para valores elevados de tensão. Como mostrado pela linha tracejada em roxo para o hidrogel com $r = 0,2$ (quadrados pretos), quanto maior o estresse mecânico, melhor é a aproximação.

Análise da contribuição negativa

Ao aumentar r , observa-se também um aumento nas quantidades $G(T)$ e $\gamma_s(T)$, o que pode ser verificado nas Figs. 6.2(a,b). Tais comportamentos são explicados pelas Eqs. (6.4) e (6.7), nas quais, assim como no Capítulo anterior, foram requeridos valores $q_\ell > 1$ e $\Delta E > 0$, *i.e.*, $E_s > E_b$ e $\ell_b < 0$. Além disso, considerando os dados da Tab. 6.1, percebe-se que, quanto mais cadeias hidrofóbicas na rede (*i.e.*, maior r), menor será a interação efetiva delas com o solvente presente no hidrogel, ou seja, ΔE diminui. Empiricamente, é possível estimar a dependência entre os parâmetros q_ℓ e ΔE através do ajuste não-linear³ $q_\ell(\Delta E) \approx (0,28\Delta E)^{5,53} + 2,81$, onde $\Delta E(r)$ uma função desconhecida de r com $[\partial E(r)/\partial r]_T < 0$ (vide Tab. 6.1). Quando $q_\ell(\Delta E)$ é substituído na Eq. (6.6) que define $\ell_0(T)$, segue que a derivada $[\partial \ell_0(T)/\partial r]_T = [\partial \ell_0(T)/\partial \Delta E]_{r,T} [\partial E(r)/\partial r]_T < 0$ no intervalo de energias $\Delta E = 3,36 - 5,63$ pN.nm. Consequentemente, pode-se concluir, pelo menos nesse intervalo de energias, que aumentar a fração molar das cadeias hidrofóbicas na rede (*i.e.*, aumentar r) significa também diminuir a distância

³Relação obtida pelo ajuste não-linear da fórmula $q_\ell(\Delta E) = (\alpha\Delta E)^\theta + \beta$ aos dados da Tab. 6.1. Aqui, $\alpha = 0,28$, $\theta = 5,53$ e $\beta = 2,81$ são os parâmetros obtidos na regressão (coeficiente de determinação: $R^2 = 0,993$).

Tabela 6.1: Aqui, n_e , q_ℓ e ΔE são parâmetros obtidos do ajuste da Eq. (6.2) aos dados experimentais da Ref. [95], em que as curvas de tensão-deformação das amostras do hidrogel de tetra-PEG com diferentes frações molares de cadeias hidrofóbicas r são apresentadas (ver também Fig. 6.2). A partir desses três parâmetros, obteve-se $\gamma_s(T)$ e $G(T)$ utilizando as Eqs. (6.4) e (6.7), respectivamente. Das Eqs. (6.14) e (6.15) foram usadas para determinar $\gamma_{\min}(T)$ a deformação que minimiza o módulo diferencial, que, por sua vez, atinge o valor mínimo $K_{\min}(T)$. Por fim, utilizaram-se as expressões dadas nas Eqs. (6.9) e (6.10) para estimar a temperatura característica T_0^* e a razão $G_E(T)/G(T)$.

| r | n_e [nm ⁻³] | q_ℓ | ΔE [pN.nm] | γ_s | G [kPa] | γ_{\min} | K_{\min} [kPa] | G_E/G | T_0^* [K] |
|-----|---------------------------|----------|--------------------|------------|-----------|-----------------|------------------|---------|-------------|
| 0.2 | 0.00666 | 13.502 | 5.435 | 5.198 | 14.512 | 1.870 | 9.934 | -0.733 | 151.31 |
| 0.3 | 0.00761 | 6.577 | 4.518 | 5.887 | 14.554 | 1.920 | 11.146 | -1.092 | 173.81 |
| 0.4 | 0.00868 | 4.183 | 3.664 | 6.678 | 15.519 | 1.921 | 12.711 | -1.357 | 185.53 |
| 0.5 | 0.01121 | 3.200 | 3.133 | 7.801 | 18.070 | 2.025 | 15.848 | -1.596 | 195.18 |

ponta-a-ponta natural dos filamentos $\ell_0(T)$. É interessante perceber que, de certa forma, isso reflete o processo de inchaço do hidrogel para diferentes valores de r . De fato, o aumento de volume do material pode ser controlado se a distância ponta-a-ponta das cadeias que constituem a rede do hidrogel também for. Esse resultado explica imediatamente o aumento da deformação de ruptura $\gamma_s(T)$ desses hidrogéis quando r aumenta, pois $[\partial\gamma_s(T)/\partial r]_T \propto -[\partial\ell_0(T)/\partial r]_T > 0$ quando $\Delta E = 3,36 - 5,63$ pN.nm.

Uma vez que o hidrogel discutido aqui é formado por tetra-PEG, pode-se avaliar a existência da contribuição relacionada à energia ao módulo elástico para os dados experimentais da Ref. [95], exatamente como feito no capítulo anterior e nas Refs. [29, 31]. Conforme mostra a Tab. 6.1, embora $[\partial E(r)/\partial r]_T < 0$, observa-se um aumento na razão $G_E(T)/G(T)$ em valores absolutos. Isso se explica pelo fato da temperatura característica ser proporcional à razão $T_0^* \propto \Delta E / \ln(q_\ell)$, como dada na Eq. (6.9). Ainda que haja uma diminuição em ΔE conforme se aumenta r , o parâmetro q_ℓ diminui ainda mais, fazendo com que T_0^* aumente, e, consequentemente⁴, $G_E(T) \propto -T_0^*$, efetivamente também aumente em valor absoluto.

6.4 Hidrogéis biopoliméricos

Conforme descrito a seguir, a parametrização do modelo a partir dos dados experimentais é possível e direta. Desse modo, é possível expandir a aplicação do modelo a outros sistemas para além do hidrogel de tetra-PEG, *e.g.*, redes de filamentos biológicos. O primeiro passo é considerar a Eq. (6.1), que conecta os resultados teóricos aos experimentais, de onde pode-se estimar o valor mínimo do módulo diferencial e a deformação correspondente⁵, *i.e.*, $K_{\min}(T)$ e $\gamma_{\min}(T)$, além do módulo elástico $G(T)$ obtido no limite de pequenas deformações⁶, *i.e.*, quando $\gamma \approx 0$ ou $\sigma \approx 0$. Daí, a energia de interação polímero-solvente é

⁴Na verdade, $G_E(T) \propto -T_0$, onde $T_0 = (\Delta E/2k_B)(q_\ell + 1)/(q_\ell - 1)$ é diferente da temperatura característica $T_0^* = (\Delta E/k_B)/\ln(q_\ell)$. Porém, as duas temperaturas diferem por pouco para $q_\ell \in]1, 10]$, sendo intercambiáveis na expressão de $G(T)$. De fato, pode-se mostrar que $T_0 - T_0^* \approx (\Delta E/12k_B) \ln(q_\ell)$.

⁵Aqui, a relação $G(T) = K(T, \gamma)|_{\gamma=2\gamma_{\min}(T)}$ mostra-se muito útil na determinação gráfica de $\gamma_{\min}(T)$.

⁶Conforme indicado pela Eq. (5.18), pequenas deformações implicam pequenas tensões, de modo que o módulo elástico também pode ser determinado pela equação $G(T) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} K(T, \sigma)$.

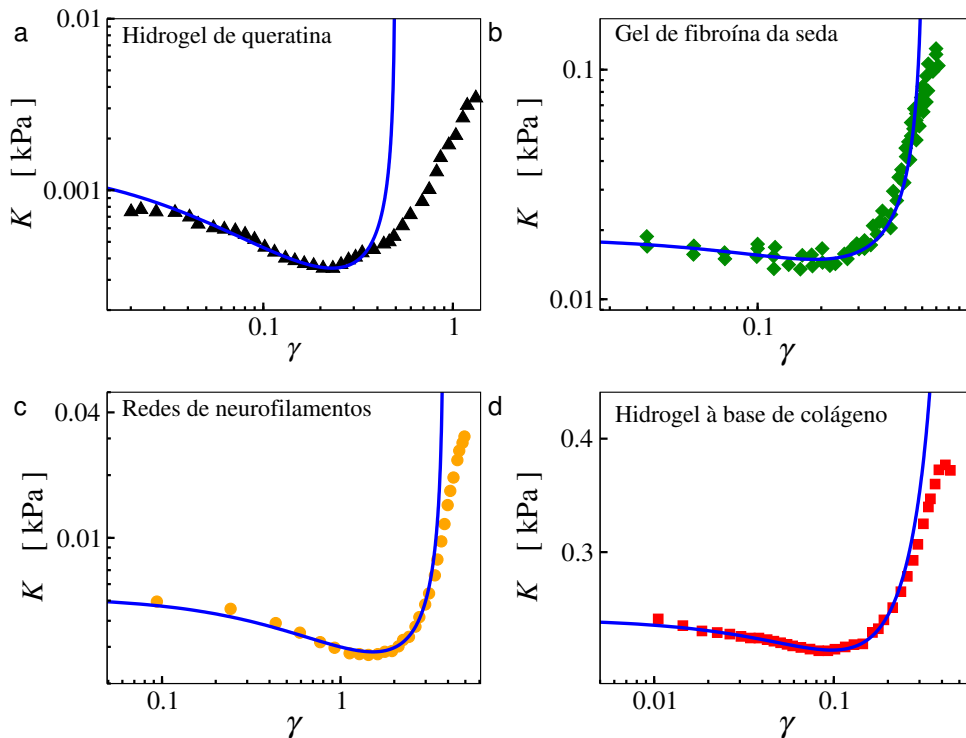


Figura 6.4: Módulo diferencial $K(T, \gamma)$ para amostras de (a) hidrogel de queratina ($T = 25^\circ\text{C}$), onde $n_e = 1,05 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-3}$, $q_\ell = -1.55$ and $\Delta E = 10.9 \text{ pN}\cdot\text{nm}$; (b) gel de fibroína da seda ($T = 25^\circ\text{C}$), onde $n_e = 4,3 \times 10^{-6} \text{ nm}^{-3}$, $q_\ell = -2.1$ e $\Delta E = 3.9 \text{ pN}\cdot\text{nm}$; (c) redes de neurofilamentos ($T = 37^\circ\text{C}$), onde $n_e = 1,67 \times 10^{-6} \text{ nm}^{-3}$, $q_\ell = -18$ e $\Delta E = 7 \text{ pN}\cdot\text{nm}$; e (d) hidrogel à base de colágeno ($T = 37^\circ\text{C}$), com $n_e = 6,0 \times 10^{-6} \text{ nm}^{-3}$, $q_\ell = -3$ e $\Delta E = 2.2 \text{ pN}\cdot\text{nm}$. Os dados experimentais, representados pelos símbolos cheios, foram extraídos das Refs. [86, 106–108].

dada por $\Delta E = 2k_B T \text{sech}^{-1}[\sqrt{K_{\min}(T)/G(T)}]$, como estabelece a Eq. (6.15). Agora, utilizando a relação $\gamma_s(T) = 2\gamma_{\min}(T)/(1 - e^{-\Delta E/k_B T})$, obtida da Eq. (6.14), pode-se determinar $q_\ell = [\gamma_s(T) + 1]/[\gamma_s(T)e^{-\Delta E/k_B T} - 1]$, que, por fim, leva à densidade de número efetiva dos filamentos elásticos do hidrogel dada pela Eq. (6.7), isto é, $n_e = G(T)/k_B T \phi(T)$, com o fator de correção $\phi(T)$ calculado pela Eq. (6.8) utilizando q_ℓ e ΔE previamente estimados.

De fato, as curvas teóricas da Fig. 6.4 foram obtidas conforme descrito no parágrafo anterior. Nessa figura, exibem-se os dados experimentais para o gel de queratina [106], o gel de fibroína de seda [107], de redes de neurofilamentos [108] e o hidrogel à base de colágeno [86]. Para todas as amostras, foi encontrado que $\Delta E > 0$, indicando que, nos casos aqui considerados, a energia de interação entre os polímeros da rede com o solvente em seu interior tem diferença não nula. Ainda assim, diferentemente do que foi visto para hidrogéis à base de tetra-PEG, em que encontrou-se q_ℓ positivo, a descrição dos dados experimentais é feita aqui com $q_\ell < -1$, o que significa que tanto ℓ_s quanto ℓ_b são positivos. Uma vez que esse parâmetro é negativo, a temperatura característica definida na Eq. (6.9) não existe, o que implica em $G(T) > 0$ para qualquer temperatura T (no caso de q_ℓ positivo, $G(T) > 0$ para $T > T_0^*$).

Outra consequência de q_ℓ ser negativo é que a contribuição do módulo elástico relacionada à energia, *i.e.*, $G_E(T)$ pode assumir valores positivos ou negativos a depender da temperatura da amostra. Conforme estabelece a Eq. (6.11), $G_E(T)$ é positivo se $T < T_0^\dagger$ e negativo quando $T > T_0^\dagger$. Por exemplo, para as amostras da Fig. (6.4) foram encontradas razões

$G_E(T)/G(T)$ aproximadamente iguais a $+2,21$ para o hidrogel de queratina, $+0,233$ para o hidrogel de fibroína de seda, $+0,096$ para o hidrogel de neurofilamentos e $-0,008$ para hidrogel à base de colágeno. De todos os casos, o único com $G_E(T)$ negativo foi o hidrogel de colágeno. Porém, aquele cuja contribuição foi mais relevante ocorreu para o hidrogel de queratina, sendo $G_E(T)$ correspondente a mais que o dobro do módulo elástico total do sistema (tendo em vista a Eq. (5.22), isso corresponde a $G_S(T) < 0$). A temperatura T_0^\dagger , por sua vez, sugere uma forma de testar experimentalmente a teoria aqui apresentada. Se for determinada a razão $G_E(T)/G(T)$ como função da temperatura no intervalo $T \in [T_0^\dagger - \delta T, T_0^\dagger + \delta T]$, então seria possível verificar a mudança de sinal da razão $G_E(T)/G(T)$, o que confirmaria, portanto, as previsões apresentadas neste capítulo. Acontece que T_0^\dagger pode assumir valores tão elevados que as amostras biológicas simplesmente seriam destruídas durante o procedimento experimental. É o que ocorreria, por exemplo, para o hidrogel à base de queratina ($T_0^\dagger \approx 3331^\circ\text{C}$), para aquele à base de fibroína de seda ($T_0^\dagger \approx 489^\circ\text{C}$), e para o hidrogel de neurofilamentos ($T_0^\dagger \approx 78^\circ\text{C}$). Ainda assim, certamente existem exemplos de amostra em que a abordagem experimental sugerida seja factível. Pode-se citar aqui o exemplo do hidrogel à base de colágeno incluído na Fig. 6.4(c), cuja temperatura específica é $T_0^\dagger \approx 17^\circ\text{C}$.

Outra possibilidade de testar o modelo seria por meio da determinação do comprimento de persistência dos filamentos do hidrogel como função da temperatura. No Apêndice E foi feita a dedução de uma expressão para $\ell_p(T)$ considerando a equivalência para pequenas deformações entre o modelo aqui proposto e o modelo WLC. Pelo fato de não terem sido encontrados dados correspondentes na literatura para hidrogéis, esse resultado foi aplicado em cadeias únicas. Observa-se na Fig. E.1 que a expressão para $\ell_p(T)$ descreve satisfatoriamente bem o comprimento de persistência de filamentos obtidos de experimentos de cadeias únicas como foi o caso do dsDNA (*double-stranded DNA*) [109] e poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) [110, 111], cujos valores de $\ell_p(T)$ decrescem com a temperatura. Um caso curioso é aquele mostrado para o ssDNA (*single-stranded DNA*) [109], em que se observou um aumento no comprimento de persistência com a temperatura. Considerando o modelo proposto, constatou-se que $q_\ell > 1$ corresponde aos casos em que $\partial\ell_p(T)/\partial T < 0$ para qualquer temperatura $T > T_0^*$, como foi para o dsDNA e o P3HT, conforme mostrado na Fig. E.1(a,b). Por outro lado, quando $q_\ell < -1$, tem-se $\partial\ell_p(T)/\partial T > 0$ para $T < T_0^\dagger$ e $\partial\ell_p(T)/\partial T < 0$ para $T > T_0^\dagger$, ilustrado pelos dados do ssDNA na Fig. E.1(c).

Capítulo 7

Considerações finais sobre a Parte III

No Cap. 5, foi explorado um modelo de polímeros simplificado com o intuito de investigar a origem das contribuições negativa e positiva para o módulo elástico, dadas por $G_E(T)$ e $G_S(T)$, respectivamente, para amostras de hidrogel de tetra-PEG. Um vez calculada a expressão analítica para a energia livre do sistema, foi possível determinar a relação de tensão-deformação não-linear dada pela Eq. (5.27), de onde foram determinadas suas contribuições positiva, $\sigma_S(T, \gamma)$, e negativa, $\sigma_E(T, \gamma)$, para o estresse, escritas nas Eqs. (5.29) e (5.32), respectivamente.

As expressões teóricas obtidas para os módulos $G(T)$, $G_S(T)$ e $G_E(T)$, escritas nas Eqs. (5.19), (5.24) e (5.25), respectivamente, indicam fortemente que a contribuição negativa para o módulo elástico tem como origem as interações efetivas que ocorrem entre as cadeias da rede do hidrogel e o solvente que as rodeiam, caracterizada no modelo aqui proposto pela diferença de energia positiva ΔE e o valor negativo do parâmetro ℓ_b . De fato, os resultados do modelo indicam que $G_E(T) < 0$ se $\Delta E > 0$, $\ell_s > 0$ e $\ell_b < 0$, enquanto a condição $\Delta E = 0$ implica na não existência da contribuição negativa, isto é, $G_S(T) = G(T)$, e, portanto, $G_E(T) = G(T) - G_S(T) = 0$. Essa última conclusão pode ser obtida diretamente das equações explícitas deduzidas nas Eqs. (5.24) e (5.25) para as contribuições mencionadas, que levam a $G_E(T) = 0$ e $\sigma_E(T, \gamma) = 0$ quando $\Delta E = 0$ para qualquer valor de temperatura T e deformação γ . Além disso, pelas Eqs. (5.20) e (5.35), descobriu-se que $T_0^* = 0$ (ou $T_0 = 0$) é uma forma equivalente de concluir que a contribuição negativa do sistema é nula, *i.e.*, $\Delta E = 0$.

É digno de nota que, ao comparar os resultados teóricos com aqueles extraídos de experimentos, mostrou-se que, embora simples, o modelo apresentado resultou em expressões que descrevem satisfatoriamente bem os dados experimentais da Ref. [29, 31] obtidos para o hidrogel de tetra-PEG. Em particular, foi possível validar a abordagem proposta através dos resultados obtidos para $\sigma(T, \gamma)$ como função da temperatura para diferentes deformações (Fig. 5.2), bem como suas contribuições positiva (σ_S) e negativa (σ_E) como funções tanto da deformação (Fig. 5.3) como da temperatura (Fig. 5.4). Além disso, pôde-se inferir dos resultados experimentais apresentados na Fig. 5.5 que a expressão geral para o módulo elástico deve ser escrita como na Eq. (5.47), *i.e.*, $G(T) = g_z(p)nk_B T w(T)$, em que $w(T)$ é um fator de correção dependente da temperatura, n é a densidade de número das moléculas precursoras de funcionalidade z , e $g_z(p)$

uma função da conectividade p da rede definida na Eq. (5.38). Curiosamente, a expressão final do módulo elástico $G(T)$ obtida através do modelo considerado, isto é, Eq. (5.47), permite a descrição da resposta elástica tanto de borrachas ($\Delta E = 0$) quanto de géis e hidrogéis ($\Delta E > 0$). Portanto, acredita-se que as discussões gerais apresentadas aqui podem ser úteis em estudos futuros que tenham como objetivo interpretar o módulo elástico de hidrogéis levando em conta sua contribuição negativa, incluindo aqueles baseados em simulações numéricas [71, 112, 112].

Ademais, conforme apresentado no Cap. 6, verificou-se que a diferença de energia ΔE está diretamente conectada a outro fenômeno comumente observado em medidas mecânicas de materiais elásticos: o efeito de amolecimento (ou *softening*). Com o modelo considerado, foi possível calcular o módulo diferencial $K(T, \gamma)$ do material e observar de que maneira os parâmetros n_e , q_ℓ e ΔE afetam esta propriedade. Como indicado pela Eq. (6.13), o parâmetro mais relevante para a descrição do efeito de amolecimento é a diferença de energia efetiva entre configurações das cadeias poliméricas imersas em um solvente, isto é, ΔE , pois é ela que determina, pelas Eqs. (6.14) e (6.15), para qual deformação $\gamma_{\min}(T)$ ocorrerá o menor valor do módulo elástico denotado por $K_{\min}(T)$.

Como discutido, se $\Delta E = 0$, tem-se $\gamma_{\min}(T) = 0$ para qualquer temperatura T , o que indica que o menor valor do módulo elástico, nesse caso dado por $K_{\min}(T) = G(T)$, ocorre quando nenhuma deformação (ou tensão) é aplicada ao material; em outras palavras, para materiais com $\Delta E = 0$ não há efeito de amolecimento. Por outro lado, verifica-se que, para $\Delta E > 0$, $\gamma_{\min}(T) > 0$ e $K_{\min}(T) < G(T)$ e, portanto, o material torna-se menos rígido ao ser deformado. Isso pode ser verificado na Fig. 6.2, em que os dados experimentais de hidrogéis à base de tetra-PEG [22, 95] são comparados com as curvas teóricas. Os resultados apresentados nas Figs. 6.2(a,b) corroboram o que foi discutido no Cap. 5, pois, de fato, a relação tensão-deformação da Eq. (6.2) descreve satisfatoriamente bem os dados experimentais para o hidrogel de tetra-PEG. Fica claro a partir das Figs. 6.2(c,d), nas quais o módulo diferencial $K(T, \gamma)$ está graficado como função da deformação que há uma diminuição do módulo diferencial do material até que se atinja seu menor valor $K_{\min}(T)$. E mais: quanto maior a diferença de energia ΔE , mais pronunciado o efeito de amolecimento se apresenta. Tal resultado, verificado experimentalmente e mostrado nas Fig. (6.2)(c,d), está em acordo com as previsões teóricas do modelo segundo a Eq. (6.15) que estabelece o valor de $K_{\min}(T)$.

Uma análise similar foi feita para o módulo diferencial $K(T, \sigma)$, dado pela Eq. (6.16), agora determinado como função do estresse mecânico σ . Uma comparação entre teoria e experimento nesse cenário é apresentada na Fig. 6.3 para os dados extraídos da Ref. [95]. O módulo diferencial é mínimo quando $\sigma_{\min} = \bar{n}\Delta E$, o que é evidente da Eq. (6.16). Isso indica que, quanto maior a densidade de número n_e e maior a influência da interação dos filamentos do material com o solvente, maior deve ser a região de deformações na qual o efeito de amolecimento é observado no material.

Além disso, verificou-se que o modelo pode ser aplicado a outros sistemas físicos, *i.e.*, géis e hidrogéis feitos de outros tipos de filamentos, *e.g.*, biopolímeros. Exemplos são mostrados na Fig. 6.4, em que os dados experimentais para hidrogéis à base de queratina [106],

fibroína da seda [107], redes de neurofilamentos [108] e colágeno [86] são comparados com o módulo diferencial descrito pela Eq. (6.13). É interessante destacar que os dados são satisfatoriamente descritos pelo modelo. A maior limitação do modelo é a descrição do efeito de enrijecimento quando a deformação a que o material está submetida é elevada o suficiente para destruir estruturas na rede. É o que parece ocorrer mais evidentemente para o hidrogel de queratina, mostrado na Fig. 6.4(a), em que os dados experimentais são descritos até pouco acima da deformação $\gamma_{\min}(T)$. Ainda assim, a conexão entre efeito de amolecimento e interação polímero-solvente pode ser observada, visto que em todas as amostras das Fig. 6.4 foi encontrada $\Delta E > 0$. Contudo, diferentemente do que ocorreu para o hidrogel à base de tetra-PEG, para todos os biopolímeros apresentados na Fig. 6.4, foi encontrado que $q_\ell < -1$ e, portanto, que a temperatura característica dada na Eq. (6.9) não é bem definida nesse caso. No seu lugar, a temperatura característica relevante é T_0^\dagger , dada pela Eq. (6.11), sendo ela determinante para o sinal da contribuição negativa $G_E(T)$ desses hidrogéis, que pode ser positiva ($T < T_0^\dagger$) ou negativa ($T > T_0^\dagger$) a depender da temperatura da amostra.

Finalmente, vale ressaltar que, conforme comentado no final do Cap. 6, essa abordagem aplicada a hidrogéis de biopolímeros abre novos horizontes de aplicação dos resultados aqui obtidos, sendo inclusive possível testar as predições do modelo experimentalmente para casos em que q_ℓ é negativo. De fato, além de explicar a origem da contribuição negativa para o módulo elástico de alguns tipos de materiais, como o hidrogel de tetra-PEG, o modelo prevê materiais em que tal contribuição não necessariamente é negativa, ainda que em ambos os casos (q_ℓ positivo ou negativo) o efeito de amolecimento esteja presente.

Apêndice A

Validação do método de relaxação para cadeias semiflexíveis

No gráfico da Fig. A.1 são mostradas as curvas do coeficiente de difusão dependente do tempo (DDT) como função do tempo τ , obtidas com os métodos estocástico (linha tracejada verde) e de relaxação (linha sólida preta) para uma cadeia flexível ($A_p = 0$ nm) e outra semiflexível ($A_p = 16,67$ nm). Como se pode observar, em ambos os casos os resultados são equivalentes, não dependendo do método escolhido. O mesmo se observa para o desvio quadrático médio (DQM) colocado no *inset* da Fig. A.1, visto que as curvas se sobrepõem, como esperado. Esse resultado valida a aplicação do método de relaxação, o qual está descrito no Cap. 2 para filamentos flexíveis e semiflexíveis.

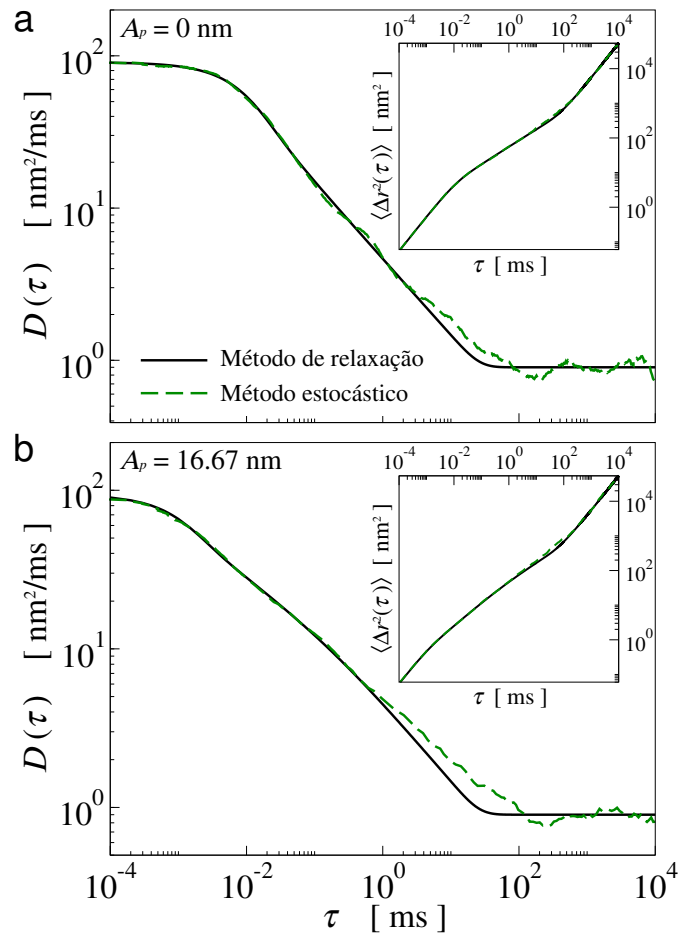


Figura A.1: (a) Desvio quadrático médio (DQM) e (b) coeficiente de difusão dependente do tempo (DDT) em função do tempo para o modelo de filamento efetivo (MFE) flexível (*i.e.*, $\kappa_b = 0 \text{ pN.nm}^{-1}$). As linhas tracejadas em verde correspondem a simulações estocásticas, ao passo que as linhas contínuas em azul correspondem a simulações de relaxação (ver detalhes do Cap. 2). Linhas tracejadas em preto indicam dois regimes difusivos normais, para os quais o DQM é uma função linear do tempo, e o DDT do tempo é constante. Além disso, é mostrado também um terceiro regime de difusão, denominado anômalo, em que $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle \propto \tau^{1/2}$ e $D(\tau) \propto \tau^{-1/2}$, como esperado para cadeias flexíveis [51]. Os parâmetros de simulação utilizados para construção destes gráficos são os mesmos expostos na Subseção 2.2.3.

Apêndice B

Simulações correspondentes

B.1 Velocidade dos monômeros

Considere a equação de Langevin, no regime superamortecido, que determina a velocidade dos monômeros de uma cadeia semiflexível, isto é,

$$\vec{v}_i(b, D_0, F_0, A_p; t) = \delta_{im} \frac{D_0}{k_B T} \vec{F}_{\text{ext}}(t) + \frac{3D_0}{b^2} \left[\vec{X}_i(t) - \frac{A_p}{3b} \vec{Y}_i(t) \right]. \quad (\text{B.1})$$

É possível caracterizar completamente o resultado de uma simulação com base nos parâmetros b , D_0 , F_0 e A_p . Se for assumida sempre uma mesma configuração inicial para todas as simulações e se for limitada a sistemas em que T e N são fixos, é possível relacionar os resultados de simulações com diferentes parâmetros de entrada apenas escalando as dimensões espaciais e temporais. Considere uma simulação em que b , D_0 , F_0 e A_p são previamente especificados. Eles produzem a dinâmica do polímero na solução segundo a Eq. (B.1), em que a velocidade do i -ésimo monômero é $\vec{v}_i(b, D_0, F_0, A_p; t)$. Considere também outra simulação, em que os novos parâmetros \bar{b} e \bar{D}_0 são dados pela reescala dos anteriores, *i.e.*, $\bar{b} = \alpha b$ e $\bar{D}_0 = \beta D_0$, com $\alpha, \beta > 0$. A dinâmica do sistema com os novos parâmetros é regida pela mesma equação que a anterior, porém, agora, com a Eq. (B.1) dada por $\vec{v}_i(\alpha b, \beta D_0, \bar{F}_0, \bar{A}_p; \bar{t})$. Para determinar a correspondência entre as simulações, é necessário determinar de que forma os novos parâmetros \bar{F}_0 , \bar{A}_p e \bar{t} são reescalados a partir dos anteriores.

Primeiramente, note que, para a nova simulação, o tempo de relaxação se reescala da seguinte forma: $\bar{\tau}_f = (\alpha^2/\beta)\tau_f$ (vide Eq. (2.26)). Isso sugere que toda dimensão temporal deve ser reescalada a fim de que esse resultado seja satisfeito, isto é: $\bar{t} = (\alpha^2/\beta)t$. É possível obter relações similares para \bar{F}_0 e \bar{A}_p partindo da Eq. (B.1), pois

$$\begin{aligned} \vec{v}_i(\alpha b, \beta D_0, \bar{F}_0, \bar{A}_p; \bar{t}) &= \delta_{im} \frac{(\beta D_0) \bar{F}_0}{k_B T} \hat{z} + \frac{N^2}{\pi^2 \bar{\tau}_f} \left[\vec{X}_i(\bar{t}) - \frac{\bar{A}_p}{3(\alpha b)} \vec{Y}_i(\bar{t}) \right] \\ &= \frac{\beta}{\alpha^2} \left\{ \delta_{im} \frac{D_0 (\alpha^2 \bar{F}_0)}{k_B T} \hat{z} + \frac{N^2}{\pi^2 \tau_f} \left[\vec{X}_i(t) - \frac{(\bar{A}_p/\alpha)}{3b} \vec{Y}_i(t) \right] \right\} \\ &= \frac{\beta}{\alpha^2} \vec{v}_i(b, D_0, \alpha^2 \bar{F}_0, \bar{A}_p/\alpha; t). \end{aligned}$$

Conseqüentemente, para que haja correspondência entre as simulações, deve-se ter $\alpha^2 \bar{F}_0 = F_0$ e $\bar{A}_p/\alpha = A_p$, e, assim, pode-se escrever

$$\vec{v}_i(b, D_0, F_0, A_p; t) = \frac{\alpha^2}{\beta} \vec{v}_i(\alpha b, \beta D_0, F_0/\alpha^2, \alpha A_p; \alpha^2 t/\beta). \quad (\text{B.2})$$

Essa equação informa a velocidade do i -ésimo monômero na primeira simulação é obtida da segunda mediante a uma reescala temporal por um fator β/α^2 , e uma reescalada da velocidade pelo fator inverso, ou seja, α^2/β . Isso revela o caráter fundamental dessa equação, pois ela fornece precisamente qual a relação entre os parâmetros de entrada que se deve ter para que duas simulações, inicialmente distintas, possam fornecer a mesma dinâmica mediante a uma reescala adequada dos eixos.

B.2 Medidas dinâmicas

O resultado da Eq. (B.2) pode ser usado para relacionar o coeficiente de difusão dependente do tempo (DDT) e o desvio quadrático médio (DQM) de simulações com diferentes parâmetros de entrada. Pelo teorema flutuação-dissipação (TFD), o coeficiente de difusão dependente do tempo é dado pela seguinte equação:

$$D(b, D_0, F_0, A_p; t) = \frac{k_B T}{F_0} [\hat{z} \cdot \vec{v}_m(b, D_0, F_0, A_p; t)], \quad (\text{B.3})$$

em que $\vec{v}_m(b, D_0, F_0, A_p; t)$ é a velocidade do m -ésimo monômero que está sujeito à força externa $\vec{F}_{ext}(t) = F_0 \hat{z}$. Aplicando o resultado da Eq. (B.2) na Eq. (B.3), obtém-se

$$\begin{aligned} D(b, D_0, F_0, A_p; t) &= \frac{k_B T}{F_0/\alpha^2} \frac{1}{\alpha^2} \left\{ \frac{\alpha^2}{\beta} [\hat{z} \cdot \vec{v}_m(\alpha b, \beta D_0, F_0/\alpha^2, \alpha A_p; \alpha^2 t/\beta)] \right\} \\ &= \frac{1}{\beta} \left\{ \frac{k_B T}{F_0/\alpha^2} [\hat{z} \cdot \vec{v}_m(\alpha b, \beta D_0, F_0/\alpha^2, \alpha A_p; \alpha^2 t/\beta)] \right\} \\ &= \frac{1}{\beta} D(\alpha b, \beta D_0, F_0/\alpha^2, \alpha A_p; \alpha^2 t/\beta). \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Essa equação possui um interpretação muito similar ao discutido para a Eq. (B.2), pois o DDT da primeira simulação é determinada pela segunda mediante a uma reescala no espaço temporal por um fator β/α^2 , e do DDT pelo fator $1/\beta$. E como o DDT se relaciona ao DQM através da derivada temporal

$$D(b, D_0, F_0, A_p; t) = \frac{1}{2d} \frac{\partial}{\partial t} \langle \Delta r^2(b, D_0, F_0, A_p; t) \rangle, \quad (\text{B.5})$$

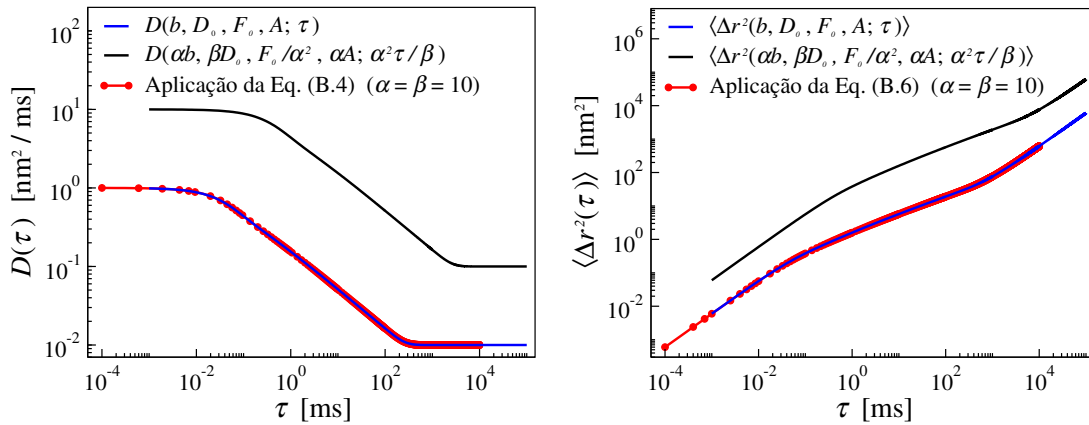


Figura B.1: Dados obtidos da integração da Eq. (B.1) utilizando o método de Euler (com $\Delta t = 10^{-3}$ ms) com $k_B T = 4.142$ pN.nm ($T = 300$ K), $N = 100$, $b = 1.0$ nm, $D_0 = 1$ nm²/ms, $F_0 = 1.0$ pN e $A_p = 1.2072$ nm. As linhas azuis representam as curvas $D(b, D_0, F_0, A_p; t)$ e $\langle \Delta r^2(b, D_0, F_0, A_p; t) \rangle$ como função do tempo t , enquanto as linhas pretas representam o coeficiente de difusão dependente do tempo $D(\alpha b, \beta D_0, F_0/\alpha^2, \alpha A_p; \alpha^2 t/\beta)$ e $\langle \Delta r^2(\alpha b, \beta D_0, F_0/\alpha^2, \alpha A_p; \alpha^2 t/\beta) \rangle$ o desvio quadrático médio, também em função do tempo t . Os parâmetros que relacionam às duas simulações são obtidos para $\alpha = \beta = 10$. Em vermelho estão representados os pontos provenientes da aplicação das Eqs. (B.4) e (B.6), comprovando sua aplicabilidade.

é possível deduzir, utilizando as Eqs. (B.4) e (B.5), que

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \Delta r^2(b, D_0, F_0, A_p; t) \rangle &= \frac{1}{\beta} \left[\frac{\partial}{\partial(\alpha^2 t/\beta)} \langle \Delta r^2(\alpha b, \beta D_0, F_0/\alpha^2, \alpha A_p; \alpha^2 t/\beta) \rangle \right] \\ \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \langle \Delta r^2(b, D_0, F_0, A; t) \rangle &= \frac{1}{\alpha^2} \frac{\partial}{\partial t} \langle \Delta r^2(\alpha b, \beta D_0, F_0/\alpha^2, \alpha A_p; \alpha^2 t/\beta) \rangle \\ \Rightarrow \langle \Delta r^2(b, D_0, F_0, A_p; t) \rangle &= \frac{1}{\alpha^2} \langle \Delta r^2(\alpha b, \beta D_0, F_0/\alpha^2, \alpha A_p; \alpha^2 t/\beta) \rangle + C, \end{aligned}$$

onde C é uma constante de integração. Por definição, em $t = 0$ o DQM deve ser nulo, logo,

$$\langle \Delta r^2(b, D_0, F_0, A_p; t) \rangle = \frac{1}{\alpha^2} \langle \Delta r^2(\alpha b, \beta D_0, F_0/\alpha^2, \alpha A_p; \alpha^2 t/\beta) \rangle. \quad (\text{B.6})$$

Dessa equação, é possível obter o DQM da primeira simulação através dos resultados da segunda fazendo uma reescala no espaço temporal por um fator β/α^2 , e do DQM por um fator $1/\alpha^2$.

Na Fig. B.1, estão apresentadas as comprovações numéricas dos resultados da Eqs. (B.4) e (B.6). Os resultados de simulação foram obtidos para $T = 300$ K e um filamento com $N = 100$ monômeros. No tempo $t = 0$ ms (configuração inicial), a cadeia polimérica foi posicionada ao longo do eixo x , com os monômeros vizinhos separados uns dos outros pela distância fixa $\hat{x} \cdot [\vec{r}_{i+1}(0) - \vec{r}_i(0)] = b$. Os parâmetros da primeira simulação (em azul) foram $b = 1$ nm, $D_0 = 1$ nm².ms⁻¹, $F_0 = 1$ pN e $A_p = 1,2072$ nm. Os parâmetros da segunda simulação (em preto) são obtidos da primeira para $\alpha = \beta = 10$, ou seja, $\alpha b = 10$ nm, $\beta D_0 = 10$ nm².ms⁻¹, $F_0/\alpha^2 = 10^{-2}$ pN e $\alpha A_p \approx 12,072$ nm. Em ambas as simulações, foi utilizado $\Delta t = 10^{-3}$ ms. Como se pode observar dos gráficos, o coeficiente de difusão dependente do tempo e o desvio quadrático médio são precisamente os mesmos após a reescala dos eixos conforme as Eqs. (B.4) e (B.6).

B.3 Propriedades microrreológicas

Os resultados anteriores podem ser utilizados para obter relações de correspondência para o módulo de cisalhamento complexo $G^*(\omega)$ e a viscosidade complexa $\eta^*(\omega)$ do sistema. Para isso, pode-se partir da Eq. (2.30), isto é,

$$J(b, D_0, F_0, A_p; t) = \frac{1}{2dD_0\eta_s} \langle \Delta r^2(b, D_0, F_0, A_p; t) \rangle, \quad (\text{B.7})$$

onde η_s é a viscosidade do solvente que constitui o fluido complexo. Utilizando o resultado da Eqs. (B.6) na Eq. (B.7), e tomando a transformada de Fourier¹ da equação resultante, segue que

$$\begin{aligned} \mathcal{F} \{J(b, D_0, F_0, A_p; t)\}(\omega) &= \frac{1}{2dD_0\eta_s} \frac{1}{\alpha^2} \int_0^\infty dt' e^{-i\omega t'} \langle \Delta r^2(\alpha b, \beta D_0, F_0/\alpha^2, \alpha A_p; \alpha^2 t'/\beta) \rangle \\ &= \frac{\beta^2}{\alpha^4} \mathcal{F} \{J(\alpha b, \beta D_0, F_0/\alpha^2, \alpha A_p; \alpha^2 t/\beta)\}(\beta\omega/\alpha^2). \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

A interpretação da Eq. (B.8) é análoga ao que foi feito para resultados anteriores, ou seja, nas Eqs. (B.2), (B.4) e (B.6). A transformada de Fourier da compliância da primeira simulação é obtida da segunda pela reescala no espaço das frequências de oscilação por um fator α^2/β , e do eixo das ordenadas por um fator β^2/α^4 .

Como o módulo de cisalhamento complexo se relaciona à transformada de Fourier da compliância pela equação $G^*(\omega) = [i\omega \mathcal{F}\{J(t)\}(\omega)]^{-1}$, então, pela Eq. (B.8), pode-se concluir que

$$G^*(b, D_0, F_0, A_p; \omega) = \frac{\alpha^2}{\beta} G^*(\alpha b, \beta D_0, F_0/\alpha^2, \alpha A_p; \beta\omega/\alpha^2). \quad (\text{B.9})$$

Ou seja, o módulo de cisalhamento complexo da primeira simulação é obtido da segunda simulação pela reescala do espaço de frequências e das ordenadas por um mesmo fator: α^2/β .

A viscosidade complexa, por sua vez, se relaciona ao módulo de cisalhamento complexo pela equação $\eta^*(\omega) = G^*(\omega)/i\omega$, de modo que, utilizando o resultado da Eq. (B.9), é possível obter

$$\begin{aligned} \eta^*(b, D_0, F_0, A_p; \omega) &= \frac{1}{i\omega} \left[\frac{\alpha^2}{\beta} G^*(\alpha b, \beta D_0, F_0/\alpha^2, \alpha A_p; \beta\omega/\alpha^2) \right] \\ &= \frac{1}{i(\beta\omega/\alpha^2)} G^*(\alpha b, \beta D_0, F_0/\alpha^2, \alpha A_p; \beta\omega/\alpha^2) \\ &= \eta^*(\alpha b, \beta D_0, F_0/\alpha^2, \alpha A_p; \beta\omega/\alpha^2). \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

A relação entre viscosidade complexa proveniente da primeira simulação com a segunda se dá pela reescala apenas no espaço das frequências de oscilação por um fator α^2/β .

Na Fig. B.2, estão apresentadas as comprovações numéricas dos resultados das Eqs. (B.9) e (B.10), cujos parâmetros são os mesmos utilizados para construir a Fig. B.1, isto é, $b = 1$ nm,

¹Define-se $\mathcal{F}\{f(t)\}(\omega) = \int_0^\infty dt' e^{-i\omega t'} f(t')$ como a transformada de Fourier da função $f(t)$ [50].

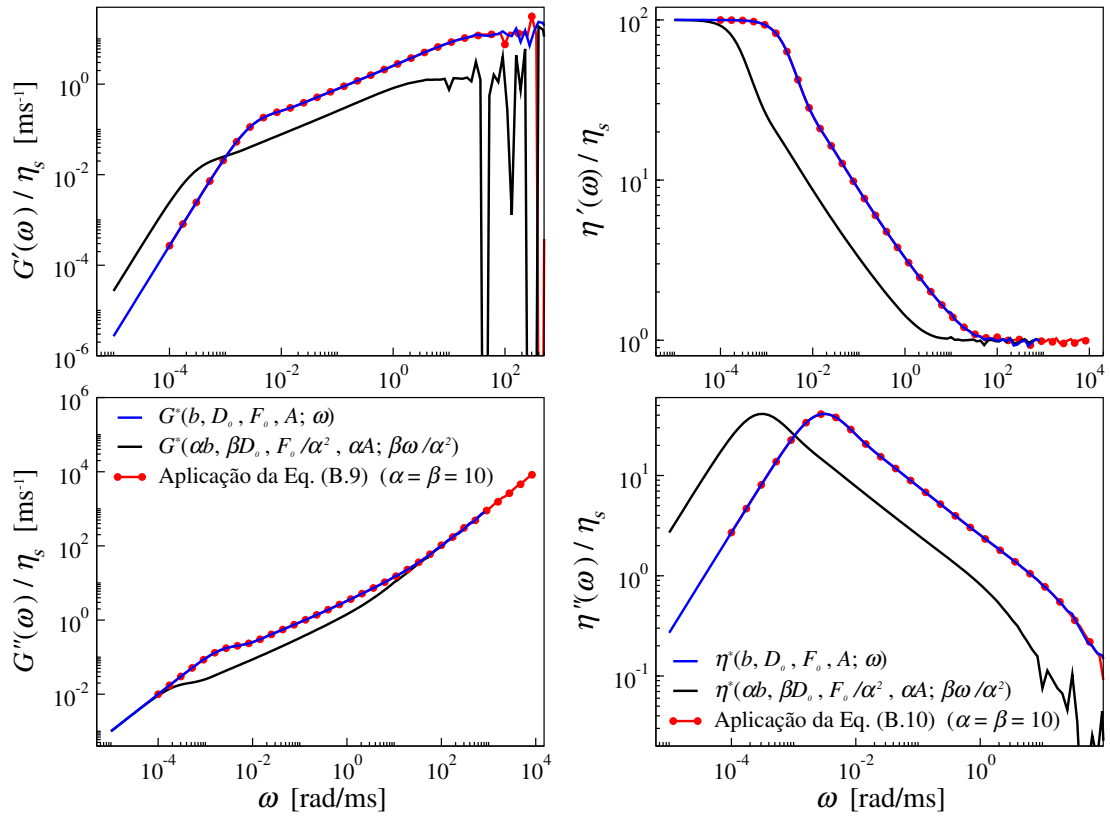


Figura B.2: Dados obtidos da integração da Eq. (B.1) utilizando o método de Euler (com $\Delta t = 10^{-3}$ ms) com $k_B T = 4.142$ pN.nm ($T = 300$ K), $N = 100$, $b = 1.0$ nm, $D_0 = 1$ nm 2 /ms, $F_0 = 1.0$ pN e $A_p = 1.2072$ nm. As linhas azuis representam as curvas $G^*(b, D_0, F_0, A; \omega)$ e $\eta^*(b, D_0, F_0, A; \omega)$ como função da frequência ω , enquanto as linhas pretas representam $G^*(\alpha b, \beta D_0, F_0/\alpha^2, \alpha A; \beta \omega/\alpha^2)$ e $\eta^*(\alpha b, \beta D_0, F_0/\alpha^2, \alpha A; \beta \omega/\alpha^2)$, também em função da frequência ω . Os parâmetros que relacionam as duas simulações são obtidos para $\alpha = \beta = 10$. Em vermelho, estão representados os pontos provenientes da aplicação das Eq. (B.9) e (B.10), comprovando sua aplicabilidade.

$D_0 = 1$ nm 2 .ms $^{-1}$, $F_0 = 1$ pN e $A_p = 1,2072$ nm, com os parâmetros da segunda simulação obtidos para $\alpha = \beta = 10$. Nas duas simulações, foi utilizado o passo de integração $\Delta t = 10^{-3}$ ms

Apêndice C

Modelo generalizado para um número arbitrário de estados

C.1 Descrição

Aqui, o polímero é idealizado como sendo composto por diversos fragmentos menores que podem ser encontrados em um dos vários estados de comprimento e energia disponíveis. O par (ℓ_k, E_k) , em que $k = 1, 2, \dots, \mathcal{N}$, corresponde ao comprimento e energia do k -ésimo estado possível. Pode-se contar quantos fragmentos encontram-se em cada estado para uma certa configuração da cadeia polimérica. Para isso, consideramos a lista de número inteiros e positivos $\mathcal{U} = (\mathcal{U}_1, \mathcal{U}_2, \dots, \mathcal{U}_{\mathcal{N}})$, em que \mathcal{U}_k indica precisamente o número de fragmentos do polímeros no estado (ℓ_k, E_k) . Assim, pode-se definir as seguintes medidas do sistema como sua energia interna

$$U(\mathcal{U}) = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{U}_k E_k, \quad (\text{C.1})$$

sua distância ponta-a-ponta

$$\ell(\mathcal{U}) = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{U}_k \ell_k, \quad (\text{C.2})$$

e o número total de fragmentos que compõem a cadeia

$$N = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{U}_k. \quad (\text{C.3})$$

É digno de nota que, se a lista \mathcal{U} estiver bem definida, automaticamente $U(\mathcal{U})$, $\ell(\mathcal{U})$, N também estarão bem definidos, conforme indicam as Eqs. (C.1), (C.2) e (C.3). No caso da cadeia estar submetida à ação de uma força externa, de módulo f , em suas extremidades, define-se, também, a partir das Eqs. (C.1) e (C.2), a entalpia

$$H(\mathcal{U}, f) = U(\mathcal{U}) - f\ell(\mathcal{U}) = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{U}_k H_k(f), \quad (\text{C.4})$$

em que $H_k(f) = E_k - f\ell_k$. Caso $f = 0$, temos, obviamente, $H(\mathcal{U}, 0) = U(\mathcal{U})$.

C.2 Densidade de estados

Para uma configuração específica da cadeia polimérica, *i.e.*, uma lista \mathcal{U} com valores fixados, é possível determinar quantas maneiras diferentes os fragmentos que constituem a cadeia podem ser trocados de lugar sem que a entalpia $H(\mathcal{U}, f)$, definida na Eq. (C.4), seja alterada. Uma expressão para o número de configurações do sistema, definida aqui como $\Omega(\mathcal{U})$, é relativamente fácil de ser calculada, pois trata-se de uma simples combinação multifatorial dos fragmentos, de modo que se pode escrever

$$\Omega(\mathcal{U}) = \frac{N!}{\mathcal{U}_1! \mathcal{U}_2! \cdots \mathcal{U}_N!} . \quad (\text{C.5})$$

É importante destacar que, de fato, quando é feita uma mudança na posição dos fragmentos, desmonta-se e reconstrói-se a cadeia polimérica sem que $H(\mathcal{U}, f) = U(\mathcal{U}) - f\ell(\mathcal{U})$ mude de valor. Tendo em vista que os fragmentos são os mesmos, *i.e.*, a lista \mathcal{U} está fixada, e, observando as Eqs. (C.1) e (C.2), vê-se que $\ell(\mathcal{U})$ e $U(\mathcal{U})$ também não mudam de valor. Por esse motivo, $\Omega(\mathcal{U})$ é chamado de densidade de estados energéticos do sistema, pois determina a quantidade de estados distintos que uma cadeia polimérica pode ter com mesma entalpia $H(\mathcal{U}, f)$.

C.3 Relações termodinâmicas

Considere que a cadeia polimérica está em equilíbrio com um reservatório térmico de temperatura T . Assim, a probabilidade de uma cadeia, submetida à força constante f , ser encontrada com entalpia $H(\mathcal{U}, f)$ será dada por¹

$$p_r(\mathcal{U}, T, f) = \frac{\Omega(\mathcal{U}) e^{-H(\mathcal{U}, f)/k_B T}}{\sum_{|\mathcal{U}|=N} \Omega(\mathcal{U}) e^{-H(\mathcal{U}, f)/k_B T}} , \quad (\text{C.6})$$

onde $\Omega(\mathcal{U})$ é a densidade de estados definida na Eq. (C.5), e k_B é a constante de Boltzmann. No denominador da Eq. (C.6), está a função de partição do sistema, cujo valor representa a soma da densidade de estados, ponderada pelo fator de Boltzmann, sobre todas as listas \mathcal{U} sujeita à restrição: $\sum_k \mathcal{U}_k = N$ (Eq. (C.3)). Tal função é de grande interesse prático, pois a partir dela se pode obter os resultados físicos relevantes a seu respeito. Particularmente, para o modelo aqui descrito, essa função pode ser analiticamente obtida, visto que o teorema multinomial² se

¹Define-se $\sum_{|\mathcal{U}|=N} \equiv \sum_{\mathcal{U}_1=0}^N \sum_{\mathcal{U}_2=0}^{N-\mathcal{J}_1} \cdots \sum_{\mathcal{U}_N=0}^{N-\mathcal{J}_{N-1}}$, onde $\mathcal{J}_k = \mathcal{U}_1 + \mathcal{U}_2 + \cdots + \mathcal{U}_k$ é a soma parcial dos k primeiros termos de \mathcal{U} .

²O teorema multinomial é: $\sum_{|\mathcal{U}|=N} \frac{N!}{\mathcal{U}_1! \mathcal{U}_2! \cdots \mathcal{U}_N!} x_1^{\mathcal{U}_1} x_2^{\mathcal{U}_2} \cdots x_N^{\mathcal{U}_N} = (x_1 + x_2 + \cdots + x_N)^N$.

aplica:

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z}(N, T, f) &= \sum_{|\mathcal{U}|=N} \Omega(\mathcal{U}) e^{-H(\mathcal{U}, f)/k_B T} \\
&= \sum_{|\mathcal{U}|=N} \frac{N!}{\mathcal{U}_1! \mathcal{U}_2! \dots \mathcal{U}_{\mathcal{N}}!} \left[e^{-H_1(f)/k_B T} \right]^{\mathcal{U}_1} \left[e^{-H_2(f)/k_B T} \right]^{\mathcal{U}_2} \dots \left[e^{-H_{\mathcal{N}}(f)/k_B T} \right]^{\mathcal{U}_{\mathcal{N}}} \\
&= \left[\sum_{k=1}^{\mathcal{N}} e^{-H_k(f)/k_B T} \right]^N.
\end{aligned} \tag{C.7}$$

O potencial termodinâmico de Gibbs, associado a essa função de partição no formalismo das distribuições canônicas generalizadas, é definida pela expressão geral $\mathcal{G}(N, T, f) = -k_B T \ln \mathcal{Z}(N, T, f)$ [74], de modo que se obtém, mediante o uso do resultado da Eq. (C.7):

$$\mathcal{G}(N, T, f) = -N k_B T \ln \left[\sum_{k=1}^{\mathcal{N}} e^{-H_k(f)/k_B T} \right]. \tag{C.8}$$

Partindo do potencial de Gibbs acima, é possível estimar os valores médios da entropia (S), da distância ponta-a-ponta (ℓ), e do potencial químico do sistema (μ), pois a diferencial $d\mathcal{G} = -SdT - \ell df + \mu dN$ desse potencial termodinâmico revela que

$$\ell(N, T, f) = - \left[\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial f}(N, T, f) \right]_{N, T} = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{U}_k(N, T, f) \ell_k, \tag{C.9}$$

$$S(N, T, f) = - \left[\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial T}(N, T, f) \right]_{N, f} = \frac{1}{T} \left[\sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{U}_k(N, T, f) H_k(f) - \mu(N, T, f) \right], \tag{C.10}$$

e

$$\mu(N, T, f) = \left[\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial N}(N, T, f) \right]_{T, f} = \frac{1}{N} \mathcal{G}(N, T, f). \tag{C.11}$$

Um olhar atento às Eqs. (C.9), (C.10) evidencia a natureza estatística desses resultados. De fato, $\mathcal{U}_k(N, T, f)$ representa, precisamente, o peso estatístico dependente de T e f e informa o número médio de fragmentos do polímero presentes no k -ésimo estado disponível. Sua expressão é facilmente determinada pelas derivadas anteriormente explicitas, podendo ser escrita como

$$\mathcal{U}_k(N, T, f) = N e^{-H_k(f)/k_B T} \left/ \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} e^{-H_j(f)/k_B T} \right. . \tag{C.12}$$

Outros valores médios relevantes podem ser determinados por meio da utilização dos pesos estatísticos $\mathcal{U}_k(N, T, f)$ e do conhecimento prévio do espectro da quantidade de interesse (*i.e.*, da lista de valores disponíveis ao sistema). Por exemplo, o valor médio da entalpia e da energia interna são dados por $H(N, T, f) = \sum_k \mathcal{U}_k(N, T, f) H_k(f)$ e $U(N, T, f) =$

$$\sum_k \mathcal{U}_k(N, T, f) E_k.$$

C.4 Módulo diferencial

Para o modelo de filamentos aqui discutido, define-se o módulo diferencial pela equação

$$\frac{1}{K(T, f)} = \frac{1}{\ell_0(N, T)} \left[\frac{\partial \ell}{\partial f}(N, T, f) \right]_{N, T}, \quad (\text{C.13})$$

em que $\ell(N, T, f)$ é dado pela Eq. (C.9) e $\ell_0(N, T) \equiv \ell(N, T, 0)$. Conforme vê-se na definição da distância ponta-a-ponta, sua derivada em relação à força externa depende das derivadas dos pesos estatísticos $\mathcal{U}_k(N, T, f)$, dados na Eq. (C.12), uma vez que

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial \ell}{\partial f}(N, T, f) \right]_{N, T} &= \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \left[\frac{\partial \mathcal{U}_k}{\partial f}(N, T, f) \right]_{N, T} \ell_k \\ &= \frac{1}{k_B T} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \left\{ \mathcal{U}_k(N, T, f) \left[\ell_k - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{U}_j(N, T, f) \ell_j \right] \right\} \ell_k \\ &= \frac{1}{k_B T} \left\{ \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{U}_k(N, T, f) \ell_k^2 - \frac{1}{N} \left[\sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{U}_j(N, T, f) \ell_j \right]^2 \right\}. \quad (\text{C.14}) \end{aligned}$$

Um olhar atento à última equação revela que $(\partial \ell / \partial f)_{N, T} = (1/k_B T) \sum_k \mathcal{U}_k (\delta \ell_k)^2$ onde o espectro $\delta \ell_k$ é dado por $\ell_k - \ell/N$. Em outros termos, a derivada da Eq. (C.14) é proporcional à variância do espectro de distâncias ponta-a-ponta ℓ_k .

Uma forma útil de escrever a Eq. (C.13), utilizando o que se acaba de discutir, é

$$K(T, f) = \frac{k_B T \ell_0(N, T)}{\langle \delta \ell^2(N, T, f) \rangle}, \quad (\text{C.15})$$

onde $\langle \delta \ell^2(N, T, f) \rangle \equiv \sum_k \mathcal{U}_k(N, T, f) \delta \ell_k^2(N, T, f)$. É importante destacar que $K(T, f)/\ell(N, T)$ pode ser interpretado como uma constante elástica efetiva da interação que une monômeros vizinhos da cadeia polimérica. De fato, é possível obter relação $f \approx \kappa_0(\ell - \ell_0)$ expandindo a Eq. (C.9) em série de Taylor (para $f \rightarrow 0$), de onde conclui-se que $\kappa_0 \equiv \lim_{f \rightarrow 0} K(T, f)/\ell_0(N, T)$. Como a variância $\langle \delta \ell \rangle = \sum_k \mathcal{U}_k (\delta \ell_k)^2 \geq 0$ para qualquer temperatura T , segue que $K(T, f)$ é sempre positivo, e o mesmo pode ser dito para a constante elástica κ_0 dos filamentos, como esperado.

C.5 Coeficiente de expansividade

De maneira similar, define-se o coeficiente de expansão térmica do filamento por

$$\alpha(T, f) = \frac{1}{\ell_0(N, T)} \left[\frac{\partial \ell}{\partial T}(N, T, f) \right]_{N, f}, \quad (\text{C.16})$$

e pode ser obtido a partir da curva de força por extensão dada na Eq. (C.9). De modo geral, esse coeficiente depende tanto da temperatura quanto da tensão a que o filamento está submetido. Como antes, a derivada em relação a temperatura de $\ell(N, T, f)$ dependerá das derivadas dos pesos estatísticos $\mathcal{U}_k(N, T, f)$, pois, de fato,

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial \ell}{\partial T}(N, T, f) \right]_{N, f} &= \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \left[\frac{\partial \mathcal{U}_k}{\partial T}(N, T, f) \right]_{N, f} \ell_k \\ &= \frac{1}{k_B T^2} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \left\{ \mathcal{U}_k(N, T, f) \left[H_k - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{U}_j(N, T, f) H_j \right] \right\} \ell_k \\ &= \frac{1}{k_B T^2} \left\{ \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{U}_k(N, T, f) H_k \ell_k - \frac{1}{N} \left[\sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{U}_j(N, T, f) H_j \right] \left[\sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{U}_i(N, T, f) \ell_i \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.17})$$

Como antes, pode-se utilizar a definição $\delta \ell_k = \ell_k - \ell/N$ e definir $\delta H_k = H_k - H/N$, com ℓ é dado pela Eq. (C.9) e $H = \sum_k \mathcal{U}_k H_k$. Desse modo, pode-se escrever a equação anterior como $(\partial \ell / \partial T)_{N, f} = \sum_k \mathcal{U}_k \delta H_k \delta \ell_k$. O lado direito desse último resultado expressa a covariância dos espectros ℓ_k e H_k , sendo o coeficiente de expansividade, portanto, proporcional a essa quantidade estatística. De fato, pode-se escrever

$$\alpha(T, f) = \frac{1}{T} \frac{\langle \delta H(N, T, f) \delta \ell(N, T, f) \rangle}{k_B T \ell_0(N, T)}. \quad (\text{C.18})$$

Como a covariância $\sum_k \mathcal{U}_k \delta H_k \delta \ell_k$ é uma quantidade que pode ser positiva ou negativa, então, o coeficiente de dilatação térmico, dado na Eq. (C.18), também possui essa característica. Um caso importante em que $\alpha(T, f)$ é negativo foi descrito pela primeira vez em 1805 por John Gough [79] em uma série de experimentos por ele realizados, que trouxeram a tona as características básicas acerca da termodinâmica das borrachas naturais.

Apêndice D

Definições de f_S e f_E

Neste apêndice, será feita uma discussão explícita acerca das definições das contribuições $f_S(T, \ell)$ e $f_E(T, \ell)$, exploradas pelos autores da Ref. [29], uma vez que, no presente trabalho, tais definições parecem diferir do que é usualmente adotado na literatura [33].

D.1 Aproximações para f_S e f_E

No geral, para borrachas e materiais elásticos isotrópicos, tem-se a seguinte energia livre de Helmholtz

$$\mathcal{F}(V, T, \ell) = U(V, T, \ell) - TS(V, T, \ell), \quad (\text{D.1})$$

cuja forma diferencial é dada por

$$d\mathcal{F} = -PdV - SdT + fd\ell, \quad (\text{D.2})$$

onde V , T e ℓ são o volume, a temperatura e o comprimento uniaxial do material, enquanto P , S e f são a pressão hidrostática, a entropia e a força uniaxial, respectivamente. Assim, pela Eq. (D.2), tem-se a equação de estado

$$f(V, T, \ell) = \left[\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \ell}(V, T, \ell) \right]_{V, T}, \quad (\text{D.3})$$

e pela Eq. (D.1), pode-se escrever

$$f(V, T, \ell) = \left[\frac{\partial U}{\partial \ell}(V, T, \ell) \right]_{V, T} - T \left[\frac{\partial S}{\partial \ell}(V, T, \ell) \right]_{V, T}. \quad (\text{D.4})$$

Usualmente, para se determinar a variação da entropia no segundo termo do lado direito dessa equação, utiliza-se a relação de Maxwell [29] $-(\partial S/\partial \ell)_{V, T} = (\partial f/\partial T)_{V, \ell}$. Entretanto, a determinação experimental $(\partial f/\partial T)_{V, \ell}$ não é prática. Para contornar esse problema frequentemente

utiliza-se a seguinte aproximação [33]:

$$-\left[\frac{\partial S}{\partial \ell}(V, T, \ell)\right]_{V, T} \simeq \left[\frac{\partial f}{\partial T}(V, T, \ell)\right]_{P, \lambda}, \quad (\text{D.5})$$

que, juntamente com a Eq. (D.4), leva a

$$f(V, T, \ell) \simeq \left[\frac{\partial U}{\partial \ell}(V, T, \ell)\right]_{V, T} + T \left[\frac{\partial f}{\partial \ell}(V, T, \ell)\right]_{P, \lambda}, \quad (\text{D.6})$$

onde $\lambda = \ell/\ell_0 = 1 + \gamma$ é a alongação do material, sendo γ a deformação correspondente, definida na Eq. (5.9). Vale a pena mencionar que, usualmente, as definições aproximadas das contribuições para a força são dadas, respectivamente, pelo primeiro e segundo termos da Eq. (D.6) [33].

D.2 Relações exatas para f_S e f_E

É interessante notar que, embora em alguns dos experimentos tenham sido realizados com deformação e pressão constante, e, portanto, os subscritos γ e P foram omitidos nas derivadas termodinâmicas apresentadas no texto da Ref. [29], aqui, evitaram-se tais simplificações matemáticas com o objetivo de descrever os dados experimentais considerando que γ , e portanto, λ , são funções dependentes da temperatura. De fato, nesse cenário, a forma diferencial de ℓ , relacionada a λ e T pela Eq. (5.9), pode ser escrita como

$$\ell = \left(\frac{\partial \ell}{\partial \lambda}\right)_T d\lambda + \left(\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_\lambda dT \quad (\text{D.7})$$

Assim, pela Eq. (D.2), e considerando o fato de que o hidrogel de tetra-PEG pode ser considerado uma material incompressível [29], *i.e.*, $dV = 0$, é possível reescrever a forma diferencial da energia livre como

$$\mathcal{F} = \left\{-S + \left(\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_\lambda\right\} dT + \left\{f \left(\frac{\partial \ell}{\partial \lambda}\right)_T\right\} d\lambda, \quad (\text{D.8})$$

portanto,

$$\left[\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}(T, \ell)\right]_\lambda = -S(T, \ell) + f(T, \ell) \left[\frac{\partial \ell}{\partial T}(T, \lambda)\right]_\lambda \quad (\text{D.9})$$

Agora, partindo da Eq. (D.3), tem-se que

$$\left[\frac{\partial f}{\partial T}(T, \ell)\right]_\lambda = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \ell}(T, \ell)\right]_T\right]_\lambda, \quad (\text{D.10})$$

e, considerando o fato de que as derivadas parciais no lado direito dessa equação são intercambiáveis, encontra-se

$$\left[\frac{\partial f}{\partial T}(T, \ell)\right]_\lambda = \left[\frac{\partial}{\partial \ell} \left\{-S(T, \ell) + f(T, \ell) \left[\frac{\partial \ell}{\partial T}(T, \lambda)\right]_\lambda\right\}\right]_T. \quad (\text{D.11})$$

Neste trabalho, define-se a contribuição positiva (S) para a força como sendo

$$f_S(T, \ell) = T \left[\frac{\partial f}{\partial T}(T, \ell) \right]_{\lambda}, \quad (\text{D.12})$$

que, de acordo com a Eq. (D.11), é dada por

$$f_S(T, \ell) = -T \left[\frac{\partial}{\partial \ell} \left\{ S(T, \ell) - f(T, \ell) \left[\frac{\partial \ell}{\partial T}(T, \ell) \right]_{\lambda} \right\} \right]_T. \quad (\text{D.13})$$

Além disso, por essa definição, a contribuição relacionada à energia (E) para a força pode ser calculada como $f_E(T, \ell) = f(T, \ell) - f_S(T, \ell)$, o que leva a

$$f_E(T, \ell) = \left[\frac{\partial}{\partial \ell} \left\{ U(T, \ell) - f(T, \ell) \left[\frac{\partial \ell}{\partial T}(T, \ell) \right]_{\lambda} \right\} \right]_T. \quad (\text{D.14})$$

Portanto, ao contrário do que se tem adotado na literatura [29, 33], $f_S \neq -T(\partial S/\partial \ell)_{V,T}$ e $f_E \neq (\partial U/\partial \ell)_{V,T}$. Ainda assim, mesmo que as expressões das Eqs. (D.13) e (D.14) não correspondam às expressões usuais para as contribuições entrópica e energética, respectivamente, a soma delas resulta na mesma equação de estado, *i.e.*, Eq. (D.4).

D.3 Conexão com as contribuições σ_S e σ_E

Ademais, considerando as expressões para $f_S(T, \ell)$ e $f_E(T, \ell)$, bem como a relação $\ell = \lambda \ell_0 = (1 + \gamma)\ell_0$, pode-se determinar as expressões de $\sigma_S(T, \gamma)$ e $\sigma_E(T, \gamma)$ através das equações

$$\sigma_S(T, \ell) = \frac{1}{A} f_S(T, \ell) \Big|_{\ell=(1+\gamma)\ell_0} \quad (\text{D.15})$$

e

$$\sigma_E(T, \ell) = \frac{1}{A} f_E(T, \ell) \Big|_{\ell=(1+\gamma)\ell_0}, \quad (\text{D.16})$$

que podem ser facilmente verificadas como sendo consistentes tanto com os resultados teóricos discutidos do Cap. 5 quanto com os dados experimentais da Ref. [29].

Apêndice E

Comprimento de persistência dos filamentos de um hidrogel

Com o módulo de elasticidade definido na Eq. (6.7), é possível estimar o comprimento de persistência $\ell_p(T)$ dos filamentos da rede do hidrogel fazendo uma comparação entre a relação tensão-deformação, dada pela Eq. (6.2), com a expressão de força por extensão deduzida através do modelo *worm-like chain* (WLC), ambos no limite de deformações relativamente pequenas. Na condição mencionada, o WLC estabelece que [94]

$$f(T, x) \approx \frac{3k_B T}{\ell_p \ell_c} x, \quad (\text{E.1})$$

onde $x = \ell - \ell_0$ é o estiramento do filamento e ℓ_c seu comprimento de contorno. Por outro lado, a Eq. (6.2) permite escrever

$$f(T, \gamma) \approx \frac{q_\ell G(T)}{\bar{n} \ell_s (q_\ell + 1)} \gamma, \quad (\text{E.2})$$

com $\gamma = (\ell - \ell_0)/\ell_0$ sendo a deformação e ℓ a distância ponta-a-ponta dos filamentos entrelaçados da rede, medidos quando uma força é aplicada. Na rede, pode-se assumir que $\gamma = x/\ell_0 \approx x/\ell_c$, isto é, a distância ponta-a-ponta relaxada e o comprimento de contorno dos filamentos tem a mesma ordem de grandeza. Se os filamentos descritos pela Eq. (E.2) se comportarem como aqueles previstos no modelo WLC, pelo menos para pequenas deformações, então, pode-se deduzir uma expressão para o comprimento de persistência efetiva dos filamentos da rede conforme mostrado a seguir:

$$\ell_p(T) = \frac{3}{4} \frac{(q_\ell + 1)^2}{(q_\ell - 1)} \frac{\ell_s}{q_\ell} \frac{1}{\phi(T)}, \quad (\text{E.3})$$

onde $\phi(T)$ é o fator de correção dependente da temperatura definido na Eq. (6.8). É interessante destacar que a Eq. (E.3) está bem definida para o comprimento de persistência, ou seja, $\ell_p(T) > 0$ para qualquer valor de $|q_\ell| > 1$.

Particularmente, para $q_\ell > 1$, como para o hidrogel de tetra-PEG discutido no Cap. 5, a expressão aqui deduzida é válida para $T > T_0^*$, em que a temperatura característica é dada pela

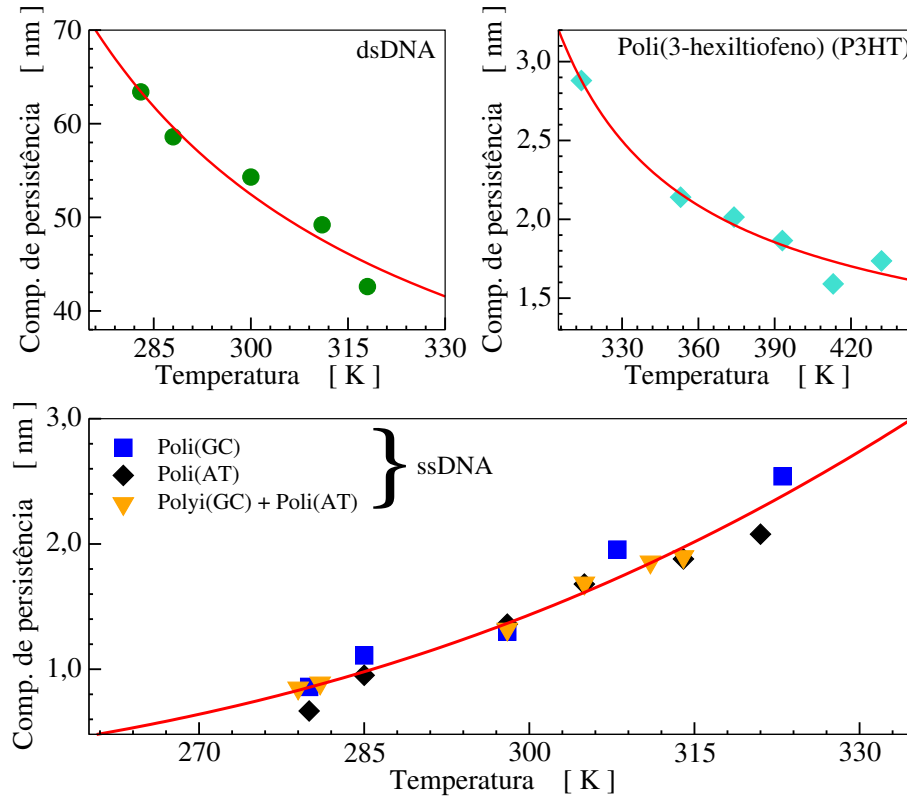


Figura E.1: Comprimento de persistência como função da temperatura absoluta para (a) dsDNA [109], (b) poli(3-hexiltiofeno) [110, 111] e (c) ssDNA [109]. Conforme se observa nos gráficos, o modelo proposto nesta tese prevê que o comprimento de persistência seja decrescente para $q_\ell > 1$, e pode ser crescente para $q_\ell < -1$. A equação que descreve tal comportamento, em qualquer caso, é aquela dada pela Eq. (E.3).

Eq. (6.9). No caso em questão, a expressão exata de $\phi(T)$ pode ser razoavelmente aproximada por $\phi(T) \approx 1 - T_0^*/T$, de modo que o comprimento de persistência pode ser escrito como

$$\ell_p(T) \approx \frac{3}{4} \frac{(q_\ell + 1)^2}{(q_\ell - 1)} \frac{\ell_s}{q_\ell} \frac{T}{T - T_0^*}. \quad (\text{E.4})$$

Usualmente, espera-se que o comprimento de persistência de filamentos livres seja proporcional ao inverso da temperatura absoluta do sistema [113–115], *i.e.*, $\ell_p(T) \propto 1/T$. Conforme se observa na Eq. (E.4), o comportamento é similar ao reportado na literatura, porém com a descontinuidade de $\ell_p(T)$ transladada para $T = T_0^*$ (ao invés de $T = 0$). De fato, a Eq. (E.3) descreve razoavelmente bem (linhas vermelhas) o comprimento de persistência de filamentos como o dsDNA (*double-stranded* DNA) [109] e o poli(3-hexiltiofeno) [110, 111], conforme pode ser observado na Fig. E.1(a,b).

Quando $q_\ell < -1$, a expressão geral dada pela Eq. (E.3) não possui restrição de temperatura, sendo válida para qualquer $T > 0$. A grande diferença desse caso para o anterior, é que o comprimento de persistência pode aumentar com o aumento de temperatura. Ainda que não se tenha encontrado dados experimentais para um comportamento como esse para hidrogéis de biopolímeros e sintéticos, ele foi observado para filamentos de ssDNA (*single-stranded* DNA) [109]. Conforme mostrado na Fig. E.1(c), a expressão para $\ell_p(T)$ (linha vermelha) des-

creve bem os resultados experimentais. O modelo proposto nesta tese prevê que o mesmo comportamento deve ocorrer para os hidrogéis de queratina, fibroína da seda, neurofilamentos e de colágeno, mostrados nas Fig. 6.4, mas tais medidas aparentemente ainda não foram realizadas e publicadas na literatura.

Os parâmetros utilizados na Eq. (E.3) para a construção das curvas teóricas (linhas vermelhas) da Fig. E.1 foram: (a) $q_\ell = 6,1$, $\ell_s = 11,11$ nm e $\Delta E = 5,56$ pN.nm; (b) $q_\ell = 20,82$, $\ell_s = 0,84$ nm e $\Delta E = 10,63$ pN.nm; e (c) $q_\ell = -39$, $\ell_s = 42,2$ nm e $\Delta E = 30,53$ pN.nm..

Referências bibliográficas

- [1] L. Rizzi and M. Tassieri. Microrheology of biological specimens. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2018.
- [2] R. Pritchard, Y. Huang, and E. Terentjev. Mechanics of biological networks: from the cell cytoskeleton to connective tissue. *Soft Matter*, 10:1864–1884, 2014.
- [3] C. Lang, J. Hendricks, Z. Zhang, N. Reddy, J. Rothstein, M. Lettinga, J. Vermant, and C. Clasen. Effects of particle stiffness on the extensional rheology of model rod-like nanoparticle suspensions. *Soft Matter*, 15:833–841, 2019.
- [4] C. Broedersz and F. MacKintosh. Modeling semiflexible polymer networks. *Rev. Mod. Phys.*, 86:995, 2014.
- [5] L. Rizzi, D. Head, and S. Auer. Universality in the morphology and mechanics of coarsening amyloid fibril networks. *Phys. Rev. Lett.*, 114:078102, 2015.
- [6] L. Rizzi, S. Auer, and D. Head. Importance of non-affine viscoelastic response in disordered fibre networks. *Soft Matter*, 12:4332–4338, 2016.
- [7] F. Meng and E. Terentjev. Theory of semiflexible filaments and networks. *Polymers*, 9:52, 2017.
- [8] C. Cruz, F. Chinesta, and G. Régnier. Review on the brownian dynamics simulation of bead-rod-spring models encountered in computational rheology. *Arch. Comput. Methods Eng.*, 19:227–259, 2012.
- [9] R. Larson. The rheology of dilute solutions of flexible polymers: Progress and problems. *J. Rheol.*, 49:1–70, 2005.
- [10] F. Gittes, B. Schnurr, P. Olmsted, F. MacKintosh, and C. Schmidt. Microscopic viscoelasticity: Shear moduli of soft materials determined from thermal fluctuations. *Phys. Rev. Lett.*, 79:3286, 1997.
- [11] M. Tassieri, T. Waigh, J. Trinick, A. Aggeli, and R. Evans. Analysis of the linear viscoelasticity of polyelectrolytes by magnetic microrheometry—pulsed creep experiments and the one particle response. *J. Rheol.*, 54:117–131, 2010.

- [12] D. Head, E. Ikebe, A. Nakamasu, P. Zhang, L. Villaruz, S. Kinoshita, S. Ando, and D. Mizuno. High-frequency affine mechanics and nonaffine relaxation in a model cytoskeleton. *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 89:042711, 2014.
- [13] P. Licinio and A. Teixeira. Anomalous diffusion of ideal polymer networks. *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 56:631, 1997.
- [14] P. Licinio and A. Teixeira. Relaxation of ideal polymer networks. *Philos. Mag. B*, 78:171–175, 1998.
- [15] A. Teixeira and P. Licinio. Dynamics of swollen fractal networks. *Europhys. Lett.*, 45:162, 1999.
- [16] L. Rizzi. Physics-based computational approaches to compute the viscoelasticity of semiflexible filamentous biomaterials. *Frontiers in Physics*, 10:893613, 2022.
- [17] T. Gartner III and A. Jayaraman. Modeling and simulations of polymers: A roadmap. *Macromolecules*, 52:755, 2019.
- [18] T. Waigh. Advances in the microrheology of complex fluids. *Rep. Prog. Phys.*, 79:074601, 2016.
- [19] W. Richtering and B. Saunders. Gel architectures and their complexity. *Soft Matter*, 10(21):3695–3702, 2014.
- [20] N. Annabi, A. Tamayol, J. Uquillas, M. Akbari, L. Bertassoni, C. Cha, G. Camci-Unal, M. Dokmeci, N. Peppas, and A. Khademhosseini. 25th anniversary article: Rational design and applications of hydrogels in regenerative medicine. *Advanced materials*, 26(1):85–124, 2014.
- [21] J. Thiele, Y. Ma, S. Bruekers, S. Ma, and W. Huck. 25th anniversary article: designer hydrogels for cell cultures: a materials selection guide. *Advanced materials*, 26(1):125–148, 2014.
- [22] H. Kamata, X. Li, U. i Chung, and T. Sakai. Design of hydrogels for biomedical applications. *Adv. Healthc. Mater.*, 4:2360, 2015.
- [23] E. Caló and V. Khutoryanskiy. Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *European polymer journal*, 65:252–267, 2015.
- [24] A. Basu, Q. Wen, X. Mao, T. Lubensky, P. Janmey, and A. Yodh. Nonaffine displacements in flexible polymer networks. *Macromolecules*, 44(6):1671–1679, 2011.
- [25] Q. Wen, A. Basu, P. Janmey, and A. Yodh. Non-affine deformations in polymer hydrogels. *Soft matter*, 8(31):8039–8049, 2012.

- [26] Y. Dai, R. Zhang, W. Sun, T. Wang, Y. Chen, and Z. Tong. Dynamical heterogeneity in the gelation process of a polymer solution with a lower critical solution temperature. *Soft Matter*, 17(11):3222–3233, 2021.
- [27] J. Johnson Y. Gu, J. Zhao. A unifying review of polymer networks: from rubbers and gels to porous frameworks. *Chem. Int.*, 59:5022–5049, 2020.
- [28] S. Danielsen, H. Beech, S. Wang, B. El-Zaatari, X. Wang, L. Sapir, T. Ouchi, Z. Wang, P. Johnson, and Y. Hu. Molecular characterization of polymer networks. *Chemical reviews*, 121(8):5042–5092, 2021.
- [29] Y. Yoshikawa, N. Sakumichi, U. il. Chung, and T. Sakai. Negative energy elasticity in a rubberlike gel. *Phys. Rev. X*, 11:011045, 2021.
- [30] L. Treloar. *The Physics of Rubber Elasticity*. Oxford University Press, Oxford, 1975.
- [31] N. Sakumichi, Y. Yoshikawa, and T. Sakai. Linear elasticity of polymer gels in terms of negative energy elasticity. *Polym. J.*, 53:1293, 2021.
- [32] M. Toda and H. Morita. Rubber elasticity of realizable ideal networks. *AIP Advances*, 8(12), 2018.
- [33] P. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, 1953.
- [34] H. James and E. Guth. Statistical thermodynamics of rubber elasticity. *J. Chem. Phys.*, 21:1039–1049, 1953.
- [35] P. Flory. *Theory of elasticity of polymer networks*, volume 66. 1977.
- [36] R. Anthony, R. Caston, and E. Guth. Equations of state for natural and synthetic rubber-like materials. i. unaccelerated natural soft rubber. *The Journal of Physical Chemistry*, 46(8):826–840, 1942.
- [37] R. Kudo Y. Yoshikawa T. Katashima U. Chung N. Sakumichi T. Fujiyabu, T. Sakai. Temperature dependence of polymer network diffusion. *Phys. Rev. Lett.*, 217:237801, 2021.
- [38] N. Shirai and N. Sakumichi. Solvent-induced negative energetic elasticity in a lattice polymer chain. *Physical Review Letters*, 130(14):148101, 2023.
- [39] C. Junghans, M. Bachmann, and W. Janke. Microcanonical analyses of peptide aggregation processes. *Phys. Rev. Lett.*, 97:218103, 2006.
- [40] T. Chen, X. Lin, Y. Liu, T. Lu, and H. Liang. Microcanonical analyses of homopolymer aggregation processes. *Phys. Rev. E*, 78:056101, 2008.

- [41] Y. Liu, E. Kellogg, and H. Liang. Canonical and micro-canonical analysis of folding of trpzip2: An all-atom replica exchange monte carlo simulation study. *J. Chem. Phys.*, 137:045103, 2012.
- [42] R. Frigori, L. Rizzi, and N. Alves. Microcanonical thermostatics of coarse-grained proteins with amyloidogenic propensity. *J. Chem. Phys.*, 138:015102, 2013.
- [43] L. Duarte, A. Teixeira, and L. Rizzi. Microrheology of semiflexible filament solutions based on relaxation simulations. *Soft Matter*, 17:2920, 2020.
- [44] M. Doi. *Soft Matter Physics*. Oxford University Press, 2013.
- [45] J. Ferry. *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons, 1980.
- [46] M. Rubinstein and R. Colby. *Polymer Physics*. Oxford University Press, 2003.
- [47] S.-P. Li, G. Zhao, and H.-Y. Chen. The relationship between steady shear viscosity and complex viscosity. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 26:415–419, 2005.
- [48] J. Xu, V. Viasnoff, and D. Wirtz. Compliance of actin filament networks measured by particle-tracking microrheology and diffusing wave spectroscopy. *Rheologica acta*, 37(4):387–398, 1998.
- [49] T. Mason. Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalized stokes–einstein equation. *Rheologica acta*, 39:371–378, 2000.
- [50] I. Gradshteyn and I. Ryzhik. *Table of Integral, Series and Products*. Elsevier, 2007.
- [51] M. Doi and S. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press, 1986.
- [52] D. Panja. Generalized langevin equation formulation for anomalous polymer dynamics. *J. Stat. Mech.*, 2010:L02001, 2010.
- [53] D. Panja. Anomalous polymer dynamics is non-markovian: memory effects and the generalized langevin equation formulation. *J. Stat. Mech.*, 2010:P06011, 2010.
- [54] W. Paul, K. Binder, D. Heermann, and K. Kremer. Dynamics of polymer solutions and melts. reptation predictions and scaling of relaxation times. *J. Chem. Phys.*, 95:7726–7740, 1991.
- [55] M. Pasquali, V. Shankar, and D. Morse. Viscoelasticity of dilute solutions of semiflexible polymers. *Phys. Rev. E*, 64:020802, 2001.
- [56] A. Nikoubashman, A. Milchev, and K. Binder. Dynamics of single semiflexible polymers in dilute solution. *J. Chem. Phys.*, 145:234903, 2016.

- [57] P. Dimitrakopoulos, J. Brady, and Z.-G. Wang. Short- and intermediate-time behavior of the linear stress relaxation in semiflexible polymers. *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 64:050803, 2001.
- [58] E. Koslover and A. Spakowitz. Multiscale dynamics of semiflexible polymers from a universal coarse-graining procedure. *Phys. Rev. E: Stat.*, 90:013304, 2014.
- [59] M. Pasquali V. Shankar and D. Morse. Theory of linear viscoelasticity of semiflexible rods in dilute solution. *J. Rheol.*, 46:1111, 2002.
- [60] M. Tassieri, R. Evans, R. Warren, N. Bailey, and J. Cooper. Microrheology with optical tweezers: data analysis. *New J. Phys.*, 14:115032, 2012.
- [61] E. Sarmiento-Gomez, D. Montalvan-Sorrososa, C. Garza, J. Mas-Oliva, and R. Castillo. Rheology and dws microrheology of concentrated suspensions of the semiflexible filamentous fd virus. *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.*, 35:35, 2012.
- [62] B. Krajina, C. Tropini, A. Zhu, P. DiGiacomo, J. Sonnenburg, S. Heilshorn, and A. Spakowitz. Dynamic light scattering microrheology reveals multiscale viscoelasticity of polymer gels and precious biological materials. *ACS Cent. Sci.*, 3:1294–1303, 2017.
- [63] L. Rizzi. Microrheological approach for the viscoelastic response of gels. *J. Rheol.*, 64:969–979, 2020.
- [64] A. Likhtman, S. Sukumaran, and J. Ramirez. Linear viscoelasticity from molecular dynamics simulation of entangled polymers. *Macromolecules*, 40:6748–6757, 2007.
- [65] D. Gillespie. Fluctuation and dissipation in brownian motion. *Am. J. Phys.*, 61:1077–1083, 1993.
- [66] R. Evans, M. Tassieri, D. Auhl, and T. Waigh. Direct conversion of rheological compliance measurements into storage and loss moduli. *Phys. Rev. E*, 80:012501, 2009.
- [67] M. Shayegan and N. Forde. Microrheological characterization of collagen systems: From molecular solutions to fibrillar gels. *PLoS ONE*, 9:e102938, 2014.
- [68] T. Squires and T. Mason. Fluid mechanics of microrheology. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 42:413–438, 2010.
- [69] X. Chen, Y. Zhang, H. Wang, S.-Wa Wang, S. Liang, and R. Colby. Solution rheology of cellulose in 1-butyl-3-methyl imidazolium chloride. *Journal of Rheology*, 55(3):485–494, 2011.
- [70] J. Weeks, D. Chandler, and H. Andersen. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *J. Chem. Phys.*, 54:5237–5247, 1971.

- [71] L. Rizz and Y. Levin. Influence of network topology on the swelling of polyelectrolyte nanogels. *The Journal of Chemical Physics*, 144:114903, 2016.
- [72] D. Kirk and W. Wen-Mei. *Programming massively parallel processors: a hands-on approach*. Morgan kaufmann, 2016.
- [73] L. Duarte and L. Rizzi. On the origin of the negative energetic contribution to the elastic modulus of rubber-like gels. *Eur. Phys. J. E*, 46:52, 2023.
- [74] R. Kubo. *Statistical Mechanics: An Advanced Course with Problems and Solutions*. North-Holland Physics, 1988.
- [75] M. Rubinstein and S. Panyukov. Nonaffine deformation and elasticity of polymer networks. *Macromolecules*, 30:8036, 1997.
- [76] H. Mizuno, M. Hachiya, and A. Ikeda. Structural, mechanical, and vibrational properties of particulate physical gels. *J. Chem. Phys.*, 155:234502, 2021.
- [77] H. Mizuno and A. Ikeda. Computational simulations of the vibrational properties of glasses. In *Low-Temperature Thermal and Vibrational Properties of Disordered Solids: A Half-Century of Universal “Anomalies” of Glasses*, pages 375–433. World Scientific, 2023.
- [78] G. Ohm. *The Galvanic Circuit Investigated Mathematically*. D. Van Nostrand Company, New York, 1827.
- [79] J. Gough. A description of a property of a caoutchouc, or india rubber. *Proc. Lit. and Phil. Soc.*, 1:288–295, 1805.
- [80] D. Reith, M. Pütz, and F. Müller-Plathe. Deriving effective mesoscale potentials from atomistic simulations. *J. Comput. Chem.*, 13:1624, 2003.
- [81] K. Nishi, H. Noguchi, T. Sakai, and M. Shibayama. Rubber elasticity for percolation network consisting of gaussian chains. *J. Chem. Phys.*, 143:184905, 2015.
- [82] T. Sakai, T. Matsunaga, Y. Yamamoto, C. Ito, R. Yoshida, S. Suzuki, N. Sasaki, M. Shibayama, and U. Chung. Design and fabrication of a high-strength hydrogel with ideally homogeneous network structure from tetrahedron-like. *Macromolecules*, 41:5379, 2008.
- [83] T. Matsunaga, T. Sakai, Y. Akagi, U. Chung, and M. Shibayama. SANS and SLS studies on tetra-arm peg gels in as-prepared and swollen states. *Macromolecules*, 42:6245, 2009.
- [84] A. Kolberg, C. Wenzel, K. Hackenstrass, R. Schwarzl, C. Rüttiger, T. Hugel, M. Gallei, R. Netz, and B. N. Balzer. Opposing temperature dependence of the stretching response of single peg and pnipam polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, 141:11603–11613, 2019.

- [85] L. Duarte and L. Rizzi. Revisiting the strain-induced softening behaviour in hydrogels. *Soft Matter*, 2024.
- [86] C. Valero, H. Amaveda, M. Mora, and J. García-Aznar. Combined experimental and computational characterization of crosslinked collagen-based hydrogels. *Plos ONE* 13, 13:0195820, 2018.
- [87] U. Andrade, A. Castro, P. Oliveira, L. da Silva, and M. Rocha. Imidazolium-based ionic liquids binding to dna: Mechanical effects and thermodynamics of the interactions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 214:500–511, 2022.
- [88] R. de Oliveira, T. Moura, and M. Rocha. Caffeine enhances the toxicity of platinum-based drugs at the molecular level even outside of the intracellular environment: A single-molecule force spectroscopy study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 126(17):3291–3299, 2022.
- [89] J. Baeta, U. Andrade, R. de Oliveira, L. Oliveira, G. Diaz-Muñoz, M. Rocha, and M. Diaz. Allyl dibenzoylmethane derivative: Antimelanoma activity and study of its molecular mechanism of interaction with dna. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 32:1491–1497, 2021.
- [90] R. Bazoni, T. Moura, and M. Rocha. Hydroxychloroquine exhibits a strong complex interaction with dna: unraveling the mechanism of action. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(22):9528–9534, 2020.
- [91] E. Silva, U. Andrade, A. Teixeira, and M. Rocha. Dodecyltrimethylammonium bromide surfactant effects on dna: Unraveling the competition between electrostatic and hydrophobic interactions. *Physical Review E*, 102(3):032401, 2020.
- [92] F. Mackintosh, J. Käs, and P. Janmey. Elasticity of semiflexible biopolymer networks. *Phys. Rev. Lett.*, 75:4425, 1995.
- [93] J. Palmer and M. Boyce. Constitutive modeling of the stress-strain behavior of f-actin networks. *Acta Biomater.*, 4:597, 2008.
- [94] J. Marko and E. Siggia. Stretching dna. *Macromolecules*, 28:8759, 1995.
- [95] H. Kamata, Y. Akagi, Y. Kayasuga-Kariya, U. i. Chung, and T. Sakai. "nonswellable"hydrogel without mechanical hysteresis. *Science*, 343:873, 2014.
- [96] C. Davidson and C. Goulbourne. A nonaffine network model for elastomers undergoing finite deformations. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 61(8):1784–1797, 2013.
- [97] M. Jaspers, M. Dennison, M. Mabesoone, F. MacKintosh, A. Rowan, and P. Kouwer. Ultra-responsive soft matter from strain-stiffening hydrogels. *Nat. Commun.*, 5:5808, 2014.

- [98] M. Heidemann, A. Sharma, F. Rehfeldt, C. Schmidt, and M. Wardetzky. Elasticity of 3d networks with rigid filaments and compliant crosslinks. *Soft matter*, 11(2):343–354, 2015.
- [99] J. Licup, S. Münster, A. Sharma, M. Sheinman, L. Jawerth, B. Fabry, D. Weitz, and F. MacKintosh. Stress controls the mechanics of collagen networks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(31):9573–9578, 2015.
- [100] K. Bertula, L. Martikainen, P. Munne, S. Hietala, J. Klefström, O. Ikkala, and Nonappa. Strain-stiffening of agarose gels. *Acs macro letters*, 8(6):670–675, 2019.
- [101] F. Burla, J. Tauber, S. Dussi, J. van Der Gucht, and H. Koenderink. Stress management in composite biopolymer networks. *Nature physics*, 15(6):549–553, 2019.
- [102] L. Martikainen, K. Bertula, M. Turunen, and O. Ikkala. Strain stiffening and negative normal force of agarose hydrogels. *Macromolecules*, 53(22):9983–9992, 2020.
- [103] Y. Wang, Z. Xu, M. Lovrak, V. le Sage, K. Zhang, X. Guo, R. Eelkema, E. Mendes, and J. van Esch. Biomimetic strain-stiffening self-assembled hydrogels. *Angewandte Chemie*, 132(12):4860–4864, 2020.
- [104] J. Xia, L.-H. Cai, H. Wu, F. MacKintosh, and D. Weitz. Anomalous mechanics of Zn^{2+} -modified fibrin networks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118(10):e2020541118, 2021.
- [105] K. Heidemann, A. Sharma, F. Rehfeldt, C. Schmidt, and M. Wardetzky. Elasticity of 3d networks with rigid filaments and compliant crosslinks. *Soft Matter*, 11:343, 2015.
- [106] I. Elbalasy, N. Wilharm, E. Herchenhahn, R. Konieczny, S. Mayr, and J. Schnauß. From strain stiffening to softening-rheological characterization of keratins 8 and 18 networks crosslinked via electron irradiation. *Polymers*, 14:614, 2022.
- [107] Z. Oztoprak and O. Okay. Reversibility of strain stiffening in silk fibroin gels. *Int. J. Biol. Macromol.*, 95:24, 2017.
- [108] C. Storm, J. Pastore, F. MacKintosh, T. Lubensky, and P. Janmey. Nonlinear elasticity in biological gels. *Nature*, 435:191, 2005.
- [109] M. Rico-Pasto and F. Ritort. Temperature-dependent elastic properties of dna. *Biophysical Reports*, 2(3), 2022.
- [110] M. Bryan, H. Victor, H. Megan, S. Chris, and D. Changwoo. Polymer chain shape of poly (3-alkylthiophenes) in solution using small-angle neutron scattering. 2013.
- [111] J. Martin, E. Davidson, C. Greco, W. Xu, J. Bannock, A. Agirre, J. De Mello, R. Segalman A, N. Stingelin, and K. Daoulas. Temperature-dependence of persistence length

- affects phenomenological descriptions of aligning interactions in nematic semiconducting polymers. *Chemistry of Materials*, 30(3):748–761, 2018.
- [112] A. Sugimura, M. Asai, T. Matsunaga, Y. Akagi, T. Sakai, H. Noguchi, and M. Shibayama. Mechanical properties of a polymer network of tetra-peg gel. *Polymer journal*, 45(3): 300–306, 2013.
- [113] S. Geggier, A. Kotlyar, and A. Vologodskii. Temperature dependence of dna persistence length. *Biophysical Journal*, 100(3):76a, 2011.
- [114] J. Schellman. Flexibility of dna. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, 13(1):217–226, 1974.
- [115] L. Landau and E. Lifshitz. *Statistical Physics: Volume 5*, volume 5. Elsevier, 2013.