



CÁLCULO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE SISTEMAS COLOIDAISS ASSIMÉTRICOS VIA EQUAÇÃO DE POISSON-BOLTZMANN MODIFICADA

Pedro Henrique Rodrigues Alijó

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Evaristo Chalbaud Biscaia Junior
Frederico Wanderley Tavares

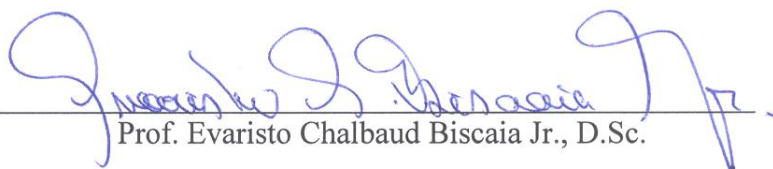
Rio de Janeiro
Março de 2011

CÁLCULO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE SISTEMAS COLOIDAISS
ASSIMÉTRICOS VIA EQUAÇÃO DE POISSON-BOLTZMANN MODIFICADA

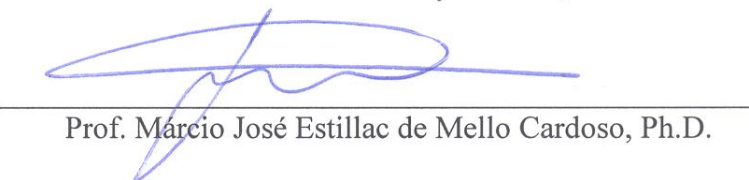
Pedro Henrique Rodrigues Alijó

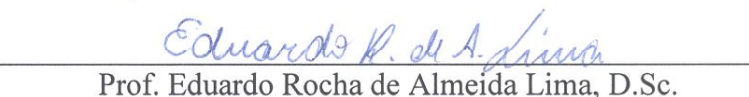
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:


Prof. Evaristo Chalbaud Biscaia Jr., D.Sc.


Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.


Prof. Márcio José Estillac de Mello Cardoso, Ph.D.


Prof. Eduardo Rocha de Almeida Lima, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2011

Alijó, Pedro Henrique Rodrigues

Cálculo de Propriedades Físico-Químicas de Sistemas Coloidais Assimétricos via Equação de Poisson-Boltzmann Modificada / Pedro Henrique Rodrigues Alijó. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

X, 103 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Evaristo Chalbaud Biscaia Junior

Frederico Wanderley Tavares

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 96-103.

1. Sistemas Coloidais. 2. Equação de Poisson-Boltzmann modificada. 3. Volume Livre. I. Biscaia Junior, Evaristo Chalbaud *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*“A possibilidade de arriscar
É que nos faz homens
Vôo perfeito
no espaço que criamos
Ninguém decide
sobre os passos que evitamos
Certeza
de que não somos pássaros
e que voamos
Tristeza
de que não vamos
por medo dos caminhos.”*

Damário da Cruz

Aos meus pais, Ana e Eduardo,
com amor.

AGRADECIMENTOS

Findada essa etapa de amadurecimento, chega o momento de agradecer. Considero importante esclarecer que, embora me atenha àqueles que foram mais diretamente partícipes do processo de elaboração desta dissertação, estendo meus agradecimentos a todos que, não aqui diretamente citados, foram e são peças imprescindíveis em minha vida. Quem se enquadra nesse grupo sabe disso. Tentarei não esquecê-los nas linhas que se seguem.

Para início de conversa, agradeço aos meus pais, Ana e Eduardo, que ganharam este parágrafo exclusivo, pelas dificuldades pelas quais passamos e superamos juntos. A eles sou grato por apoiar e confiar em minhas escolhas, ainda que não concordem com elas. A eles sou grato por me darem o suporte necessário para continuar meus estudos no Rio de Janeiro. A eles sou grato por serem severos quando necessário, sem jamais perder a ternura. A eles sou grato pela educação que me ofereceram e pelo amor incondicional mesmo nos tempos de maré baixa por que passamos. Enfim, *patla* e *mantla*, vocês são demais!

Não poderia esquecer-me do meu irmão, Eduardo (Dudu), meu *presente de grego*, que sempre buscou me amparar nos momentos em que precisei. Sinceros agradecimentos também a toda minha família, que soube responder às minhas ausências com palavras de incentivo e, sobretudo, com muito amor.

Agradeço aos meus orientadores, Frederico Tavares e Evaristo Biscaia, pela brilhante orientação, pelos ensinamentos e, sobretudo, por terem sido peças importantes no amadurecimento que tive no PEQ. Ao Prof. Evaristo agradeço por ter me aceitado como orientando mesmo sem ter cursado métodos matemáticos no primeiro período. Como ele mesmo disse, eu fui o último felizardo. Mas a dívida tão logo será paga...

Agradeço aos professores do PEQ, pelos conhecimentos transmitidos ao longo destes dois anos de curso.

Gratidão ao meu amigo Eagles, por ter contribuído para minha formação acadêmica nos tempos em que me orientava na iniciação científica com bastante paciência e competência. A Diego Serrão, grande amigo dos tempos de graduação na UFBA, por sempre ter me ajudado no que fosse preciso e pela amizade que permanece, apesar da distância. E à Profa. Silvana, por ter me incentivado e ajudado a vir para o Rio estudar no PEQ.

Aos meus “pais do Rio”, Jaider e Lúcia, por terem me acolhido em sua casa e me dado todo o suporte necessário nos seis primeiros meses de Rio de Janeiro. Ganhei dois grandes amigos para o resto da vida. Sem o apoio de vocês seria um tanto mais difícil me estabelecer em momentos tão turbulentos.

Aos colegas de PRONEX, em especial ao amigo Zé da Paixão, grande figura que tive o prazer de conviver ao longo de todo o mestrado. Foram boas conversas filosófico-científicas e futebolísticas. Nunca conheci um santista com tanto recalque de 1995!

Aos amigos trogloditas da G-130, pelo companheirismo: André Alberton, Cauê, Eduardo (*Monstro*), Fabrício, João Baptista (*Bufas*) e Kese, a grande irmandade dos *manos fracassados*, ganhadores de prêmio ou não. Aos colegas da turma de mestrado de 2009, em especial: Cauê, Edson, Estevão, Francis, Francisco, João Bruno, Leon, Luciana, Priscila e Thiago, pela convivência e apoio nos momentos difíceis que superamos juntos.

Ao *ilustre botafoguense* Eduardo Lemos (*Monstro*), pela paciência com que me ajudava nos momentos em que me desentendia com a DASSL e pela amizade e humildade de sempre.

Ao Eduardo Lima, agradeço por ter me dado dicas valiosas e por ter me fornecido alguns códigos que foram importantes para a dissertação. Agradeço também a Livia Moreira, por ter sido sempre prestativa e por me enviar artigos importantes *made in USA*.

A Sheila, pelo amor que resiste aos 1700 km que separam o Rio de Salvador.

Ao amigo João Bruno, pelos bons momentos que vivenciamos nesse reencontro que o mestrado no PEQ nos possibilitou. Momentos de estudo, caronas, bebedeiras e, é claro, de *Maracas e Engenhões* pra ver nosso Glorioso Botafogo de Futebol e Regatas triunfar.

Ao amigo Marlon, pelos bons momentos que vivenciamos em nossa “república do Humaitá” e, mais recentemente, na “república da Tijuca”.

Ao amigo Thiago Ribeiro, o carioca mais baiano que conheço. Consegui transgredir o hino de um certo time da beira da lagoa ao acender a chama da Estrela Solitária em seu peito. E tenho provas! Como se diz lá pelas bandas do NE, “a pessoa é pra o que nasce”...

Ao CNPq pela bolsa de estudo e, em especial, à FAPERJ pela Bolsa Nota 10 (Processo nº E-26/100.265/2010).

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

CÁLCULO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE SISTEMAS COLOIDAISS ASSIMÉTRICOS VIA EQUAÇÃO DE POISSON-BOLTZMANN MODIFICADA

Pedro Henrique Rodrigues Alijó

Março/2011

Orientadores: Evaristo Chalbaud Biscaia Junior

Frederico Wanderley Tavares

Programa: Engenharia Química

Neste trabalho, sistemas coloidais são modelados através de uma forma modificada da equação de Poisson-Boltzmann, incluindo interações não-eletrostáticas derivadas de potenciais de dispersão iônica e de exclusão de volume dos íons. Essas interações permitem descrever efeitos de especificidade iônica e de volume livre observados experimentalmente em muitos sistemas.

A estrutura algébrico-diferencial da equação de Poisson-Boltzmann modificada foi explorada utilizando o consagrado código computacional DASSL para solução do modelo em coordenadas cartesianas e esféricas. O código DASSL foi aplicado recursivamente através de um método Newton-Raphson para solução do problema de valor no contorno correspondente. Foram obtidos os perfis de densidade dos íons em torno de partículas coloidais de diferentes geometrias e configurações. A partir destes perfis, calculou-se a pressão entre placas paralelas carregadas eletricamente e imersas em soluções aquosas de eletrólitos diversos. Foi constatada a influência dos efeitos da assimetria e correlação de tamanho dos íons nas soluções obtidas. Assim, os resultados apresentados mostram a adequação da nova forma da equação de Poisson-Boltzmann para descrever diversas propriedades de sistemas coloidais compostos de íons de diferentes tamanhos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

CALCULATION OF PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF ASYMMETRIC
COLOIDAL SYSTEMS USING MODIFIED POISSON-BOLTZMANN EQUATION

Pedro Henrique Rodrigues Alijó

March/2011

Advisors: Evaristo Chalbaud Biscaia Junior

Frederico Wanderley Tavares

Department: Chemical Engineering

In this work, colloidal systems are modelled through a modified form of Poisson-Boltzmann equation, including non-electrostatic interactions due to ion scattering potentials and volume exclusion of ions. These interactions can properly describe ion specificity and size effects as observed in many experimental systems.

The differential-algebraic structure of the modified Poisson-Boltzmann equation was explored using the successful computer code DASSL to solve the model in cartesian and spherical coordinates. The DASSL code was recursively applied using a Newton-Raphson method to solve the corresponding boundary-value problem. Density profiles of ions around the colloidal particles in different geometries and configurations were obtained. From these profiles, we calculated the pressure between parallel plates electrically charged and immersed in various electrolyte aqueous solutions. The influence of the asymmetry and size correlation effects of ions has been verified in different solutions. Thus, the results presented show the adequacy of the new form of Poisson-Boltzmann equation to describe several properties of colloidal systems composed of different size ions.

SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução	1
1.1. O Estado Coloidal	1
1.2. Objetivos	4
1.3. Estrutura da Dissertação	5
Capítulo 2: Revisão Bibliográfica	6
2.1. Interações entre Partículas Coloidais	6
2.2. Efeitos de Hofmeister	10
2.2.1. Especificidade Iônica: Potenciais Íon-Coloide via Teoria de Lifshitz	12
2.3. Propriedades elétricas de sistemas coloidais	14
2.3.1. Dupla Camada Elétrica	16
2.3.2. Teoria de Gouy-Chapman	17
2.3.3. Teoria de Stern	19
2.3.4. A Equação de Poisson-Boltzmann (EPB)	21
2.4. Efeitos de correlação de tamanhos (volume livre)	27
Capítulo 3: Modelagem Matemática e Métodos Numéricos	33
3.1. Introdução	33
3.2. O método da diferenciação regressiva (BDF)	34
3.3. Generalização da abordagem de Poisson-Boltzmann: uma métrica para inclusão de modificações	36
3.3.1. Inclusão de interações de van der Waals Íon-Coloide e de efeitos de correlação de tamanho (volume livre)	38
3.4. Modelagem Matemática de Sistemas Coloidais	40
3.4.1. Modelagem de partícula coloidal esférica carregada	40
3.4.2. Modelagem de placas paralelas carregadas	44
3.5. Solução Numérica	47
Capítulo 4: Resultados e Discussão	50
4.1. Sistemas simétricos em tamanho	50
4.1.1. Partícula esférica carregada	51
4.1.2. Placas paralelas	61
4.2. Sistemas assimétricos em tamanho	66
4.2.1. Partícula esférica carregada	68
4.2.2. Placas paralelas	77
4.3. Interação entre partículas coloidais: pressão entre placas	85
Capítulo 5: Conclusão	94
Capítulo 6: Referências	96

Capítulo 1: Introdução

1.1. O Estado Coloidal

Lidamos com coloides diariamente sem muitas vezes sabê-lo. Estes estão de tal modo presentes na vida quotidiana, na natureza e em processos industriais, que seu estudo tornou-se uma necessidade. A ciência dos coloides se ocupa com sistemas nos quais um ou mais componentes apresentam ao menos uma das dimensões dentro do intervalo de 1 nm a 1 μ m (SHAW, 1992), o que representa uma ampla escala de tamanhos. Pode-se dizer, coloquialmente, que as dispersões coloidais são intermediárias entre as soluções verdadeiras (homogêneas) e os sistemas heterogêneos, isto é, em que as partículas dispersas são maiores do que as moléculas do meio dispersante, porém não suficientemente grandes para se depositar pela ação da gravidade (LIMA, 2008c).

Em 1860, o químico britânico Thomas Graham observou diferenças na capacidade de difusão em meio aquoso ou através de membranas delgadas de substâncias como o amido, a gelatina, a cola e a albumina do ovo em relação a outras substâncias como o açúcar e o sal de cozinha. Além disso, Graham percebeu que este primeiro grupo de substâncias listadas aparentemente não se cristalizava (KOTZ e TREICHEL, 1998). A partir destas observações, Graham cunhou os termos coloide (do grego “*κολλᾶ*”, em português “cola”) e cristalóide para caracterizar estes dois grupos de substâncias. Segundo Graham, dispersões coloidais se distinguem das soluções (homogêneas) verdadeiras – constituídas de cristalóides – por reterem sua identidade numa suspensão, enquanto nas últimas o soluto (cristalóide) se converte em íons, perdendo sua identidade. Por esta razão, os sistemas coloidais são considerados sistemas heterogêneos (MASLIYAH e BHATTACHARJEE, 2006). Hoje se sabe que as partículas coloidais, ainda que com dificuldade, podem ser cristalizadas, não havendo fronteira nítida entre as soluções verdadeiras e os sistemas coloidais (MOREIRA, 2007).

Os coloides têm, em geral, características específicas, dentre as quais se destacam a massa e a relação área/volume de partícula elevadas. Tais características são típicas de sistemas em que os fenômenos que ocorrem na superfície de separação

(interface) entre a fase dispersa e o meio de dispersão não podem ser desconsiderados. Deste modo, manifestam-se efeitos de superfície característicos, tais como efeitos de adsorção e dupla camada elétrica, os quais são importantes na determinação de propriedades físico-químicas do sistema como um todo (LIMA 2008c).

De modo geral, os fatores que mais contribuem para a natureza global de sistemas coloidais são (MASLIYAH e BHATTACHARJEE, 2006):

- ✓ A dimensão e a forma das partículas;
- ✓ Propriedades físico-químicas de superfície;
- ✓ Propriedades físico-químicas da fase contínua (solvente);
- ✓ Interações partícula-partícula;
- ✓ Interações partícula-solvente.

Embora a observação de sistemas coloidais seja milenar e sua identificação seja centenária, teorias e abordagens quantitativas destes sistemas vêm surgindo e evoluindo nos últimos tempos. A teoria da dupla camada elétrica foi pioneira ao introduzir uma abordagem quantitativa baseada na equação de Poisson-Boltzmann (EPB). A teoria DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek), desenvolvida por Derjagin e Landau (1941) e independentemente por Verwey e Overbeek (1948), vem fundamentando grandes discussões e gerando grandes evoluções há décadas. A teoria clássica DLVO representou um grande avanço na época de sua formulação ao abordar as interações eletrostáticas e de dispersão entre macropartículas como interações de mesma magnitude (MOREIRA, 2007; LIMA, 2008c).

Durante os anos de 1880 a 1890, Franz Hofmeister e colaboradores publicaram em uma série de artigos suas observações a respeito da habilidade de diferentes sais em precipitar proteínas, sendo o primeiro grupo a estudar sistematicamente, à luz do método científico, a especificidade iônica. Alguns destes trabalhos pioneiros, publicados originalmente em alemão arcaico, foram recentemente traduzidos para o inglês por KUNZ *et al.* (2004). Por mais de 100 anos, esses efeitos não foram reproduzidos integralmente por teorias de soluções ou da química dos coloides (como a teoria clássica DLVO). Apenas recentemente algum progresso tem sido alcançado neste sentido, embora ainda permaneçam muitas lacunas e a ciência dos coloides ainda tenha um longo caminho a trilhar na busca de um consenso a respeito dos efeitos de Hofmeister (KUNZ *et al.*, 2004).

O estudo da estabilidade de sistemas proteicos é de suma importância para a indústria bioquímica e para a medicina. Diversas doenças, como catarata e algumas necroses (morte de órgãos, tecidos e células), são atribuídas à coagulação de proteínas. Sabe-se que este fenômeno depende de diversos fatores, como concentração e tipo de sal presente no meio, pH e temperatura. Portanto, um modelo que permita descrever satisfatoriamente tais sistemas é de grande valia para o projeto e análise de processos envolvendo sistemas bioquímicos e para o progresso da biotecnologia, uma vez que os ácidos nucleicos, moléculas-chave para o armazenamento e expressão da informação genética, são macromoléculas que aparecem frequentemente combinadas com proteínas (LIMA, 2008c).

A estabilidade de sistemas coloidais envolve um equilíbrio complexo entre as interações eletrostáticas e as não-eletrostáticas. No estudo destas interações, torna-se imprescindível o conhecimento da estrutura da dupla camada elétrica formada nas proximidades da superfície de partículas coloidais (LIMA, 2008c). Detalhes sobre a descrição da dupla camada elétrica serão apresentados na Seção 2.3.

Embora, muito por influência dos trabalhos pioneiros de Hofmeister, o foco dos estudos relacionados à físico-química e à estabilidade de sistemas coloidais esteja voltado às proteínas, a teoria apresentada nesta dissertação pode ser aplicada a diversos sistemas coloidais, não só a sistemas contendo proteínas, mas a emulsões poliméricas (FORTUNY *et al.*, 2005) e diversas emulsões presentes na indústria petroquímica (água em óleo, óleo em água, ar em óleo), além de diversas aplicações biotecnológicas.

De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), as forças de van der Waals (*Johannes Diderik van der Waals – 1837-1923*) são forças atrativas ou repulsivas entre moléculas, partículas, ou entre partes das mesmas, excluindo-se aquelas devido a ligações covalentes ou interações eletrostáticas entre dois íons e entre íons e superfícies neutras (IUPAC, 1997). Essas forças incluem (LIMA, 2008c):

- ✓ Forças de dipolo permanente-dipolo permanente (forças de Keesom), entre moléculas que possuem um momento de dipolo elétrico permanente;
- ✓ Forças de dipolo permanente-dipolo induzido (forças de Debye), que ocorrem quando uma molécula não-polar torna-se temporariamente polarizada por influência de uma molécula polar vizinha;

- ✓ Forças (atrativas) de dipolo instantâneo resultante das flutuações de nuvens eletrônicas (forças de dispersão de London), que em geral são as mais importantes, especialmente para moléculas mais polarizáveis.

Nesta dissertação, interações ditas “não-eletrostáticas”, como as de van der Waals e as decorrentes dos efeitos de volume livre, são introduzidas como potenciais energéticos na equação de Poisson-Boltzmann. Apesar de haver divergências no meio científico acerca da nomenclatura mais adequada a ser adotada, neste trabalho, optou-se por utilizar a nomenclatura mais comum na ciência dos coloides, em especial, aquela utilizada pelo grupo do Professor Barry Ninham (*Australian National University - Camberra*) há mais de 40 anos.

Seguindo o mesmo padrão adotado por LIMA (2008c), em sua tese de doutorado, neste trabalho o termo “interações não-eletrostáticas” será utilizado para designar interações de caráter “não coulombiano”, ou seja, que não sejam originárias de cargas ou dipolos permanentes (excluem-se as forças puramente eletrostáticas). Além disso, o termo “interações (ou forças) de dispersão de van der Waals” será utilizado para designar interações não-eletrostáticas originárias de flutuações das nuvens eletrônicas das espécies presentes no sistema. Assim, o termo “potenciais não-eletrostáticos” será utilizado para todos os potenciais de interação entre partículas, excluindo o potencial eletrostático, ou seja, para os potenciais que não aparecem na equação de Poisson-Boltzmann clássica, que só inclui efeitos de interação puramente eletrostática.

1.2. Objetivos

O objetivo geral desta dissertação é expandir a abordagem de Poisson-Boltzmann para possibilitar a descrição de sistemas coloidais constituídos de eletrólitos assimétricos (assimetria de tamanho e de carga), com altos potenciais de superfície e/ou com altas concentrações iônicas, através da inclusão de efeitos de correlação de tamanho dos íons (volume livre).

Mais especificamente, objetiva-se:

- ✓ Propor uma abordagem termodinamicamente consistente capaz de incluir os efeitos de volume livre na equação de Poisson-Boltzmann, sem prejuízo à eficiência computacional da abordagem clássica;

- ✓ Avaliação dos efeitos da assimetria de tamanho e de carga dos íons sobre os perfis de densidade obtidos a partir da solução da equação de Poisson-Boltzmann modificada;
- ✓ Avaliação da contribuição do volume livre e da assimetria (de tamanho e de carga) dos íons no cálculo da força de campo médio entre duas partículas coloidais;
- ✓ Estudar os efeitos de especificidade iônica (*efeitos de Hofmeister*) e de correlação de tamanhos.

1.3. Estrutura da Dissertação

Esta dissertação foi motivada por dois trabalhos que tratam da abordagem de Poisson-Boltzmann aplicada à modelagem de sistemas coloidais: a dissertação de mestrado de MOREIRA (2007) e a tese de doutorado de LIMA (2008c), surgindo como uma tentativa de aplacar algumas das lacunas que não foram muito bem resolvidas nesses e em trabalhos correlatos.

No Capítulo 2, apresenta-se uma revisão bibliográfica dos temas de maior relevância para a dissertação, com enfoque na descrição da modelagem de sistemas coloidais à luz da abordagem de Poisson-Boltzmann e na literatura a respeito das metodologias usualmente empregadas para inclusão dos efeitos de correlação de tamanhos dos íons como modificação da equação de Poisson-Boltzmann clássica.

O Capítulo 3 trata da modelagem e dos métodos numéricos e computacionais utilizados na resolução dos modelos propostos. Destaque especial é dado à descrição do método de diferenciação regressiva (do inglês: *Backward Differentiation Method – BDF Method*), implementado através do código computacional DASSL (PETZOLD, 1989) e, principalmente, à metodologia de inclusão dos efeitos de volume livre na equação de Poisson-Boltzmann, que dá origem a um sistema algébrico-diferencial de índice diferencial unitário.

O Capítulo 4 apresenta os resultados mais importantes obtidos nesta dissertação, enquanto as conclusões e as perspectivas para trabalhos futuros no campo da ciência dos colóides e fenômenos de interface encontram-se no Capítulo 5.

Por fim, as referências bibliográficas são listadas no Capítulo 6.

Capítulo 2: Revisão Bibliográfica

Nesta dissertação, optou-se por iniciar a revisão bibliográfica com uma descrição de como se processam as interações entre partículas coloidais de acordo com o modelo DLVO, ressaltando suas vantagens e limitações. Segue-se uma breve discussão acerca dos efeitos de especificidade iônica observados por Hofmeister e uma descrição das propriedades elétricas dos sistemas coloidais através da evolução dos modelos de dupla camada elétrica. Por fim, apresenta-se a abordagem de Poisson-Boltzmann para sistemas coloidais, enfatizando os progressos obtidos e as limitações ainda não resolvidas na literatura, com ênfase na inclusão de efeitos de correlação de tamanhos (volume livre).

2.1. Interações entre Partículas Coloidais

Sistemas coloidais são caracterizados pelas forças intermoleculares entre as macropartículas em solução. As interações intermoleculares (inter-partícula) são interações físicas, também chamadas de não-covalentes, por não envolverem a formação de ligações químicas de natureza covalente. Portanto, em uma interação física, moléculas atraem-se ou repelem-se, sem que ocorra quebra ou formação de novas ligações químicas, de modo que a energia envolvida nestas interações são muito menores que aquelas envolvidas em processos reativos (LIMA, 2008c).

Estudos envolvendo as forças entre partículas têm sido alvo de estudos e teorias desde o início do século XIX. Em 1831, Poisson afirmou que nas proximidades de uma interface em um meio líquido deveria haver um perfil não uniforme de densidade induzido pelas interações das moléculas do líquido com a interface (NINHAM, 1999). Após um longo caminho de estudos e teorias, por vezes conflitantes e polêmicos, a teoria DLVO forneceu à ciência dos coloides os fundamentos de um modelo quantitativo para as interações entre macropartículas. Neste modelo, considera-se que dois tipos de força de natureza eletromagnética (as forças eletrostáticas da dupla camada e as forças atrativas de van der Waals) agem entre as partículas em função da distância entre as mesmas (MOREIRA, 2007; LIMA, 2008c).

As interações coulombianas da dupla camada têm origem nas cargas das partículas. A existência dessas forças está relacionada ao conceito de campo elétrico, de modo que a força elétrica atuante numa carga é dada pelo produto desta carga pela intensidade do campo elétrico gerado por todas as outras cargas do sistema, sendo diretamente proporcional à quantidade de carga e inversamente proporcional ao quadrado da distância que as separa (LIMA, 2008c).

O mesmo pode-se dizer das forças de van der Waals, que, como as interações coulombianas, têm origem nas interações elétricas das partículas. Porém, enquanto a natureza das interações coulombianas da dupla camada atua apenas em partículas formalmente carregadas, as forças de atração de van der Waals atuam em todas as partículas, estejam elas carregadas ou não (ISRAELACHVILI, 1992; LIMA, 2008c).

As interações diretas entre duas superfícies devido às forças de van der Waals são quantificadas a partir de dois modelos: um de natureza microscópico molecular, atribuído a Hamaker (1937), e o outro baseado em um meio macroscópico contínuo condensado, atribuído a Lifshitz (1956) (MASLIYAH e BHATTACHARJEE, 2006).

As forças coulombianas e de van der Waals são a base da teoria DLVO. Nesta teoria, as interações são tratadas em termos do potencial de campo médio entre duas partículas coloidais, calculando-se a energia de atração de van der Waals e da energia de repulsão (superposição da dupla camada elétrica), ambas em termos da distância interpartículas macroscópicas (MOREIRA, 2007, LIMA, 2008c).

ISRAELACHVILI (1992) baseia-se numa visão cinética ao explicitar os possíveis efeitos da concentração de eletrólito e da carga ou potencial na superfície sobre as interações entre as partículas coloidais, sem considerar efeitos entrópicos importantes para o sistema como um todo. Uma visão mais termodinâmica foi empregada no trabalho de LIMA (2008c), em que, além do efeito de energia, leva-se em conta o efeito entrópico relativo à presença de inúmeras partículas no meio. Nesta abordagem a estabilidade de sistemas coloidais é principalmente influenciada pelo favorecimento entrópico da dispersão das partículas no meio, em detrimento dos efeitos cinéticos. Esta abordagem, de ênfase termodinâmica, também é adotada nesta dissertação.

A energia associada ao potencial de interação entre duas partículas quaisquer pode ser obtida pela soma das energias potenciais de atração e repulsão, de acordo com a equação:

$$W = W^{el} + W^{Ham} + W^{hs} \quad (2.1)$$

Na Equação (2.1), W^{hs} é a energia potencial de esfera rígida (exclusão de volume); W^{el} é a energia de interação coulombiana da dupla camada elétrica; W^{Ham} é a energia atrativa de van der Waals entre duas partículas (interação de Hamaker).

A energia potencial de esferas rígidas W^{hs} é dada por (LIMA, 2008c):

$$W^{hs} = \begin{cases} \infty, & \text{para } r < r_i + r_j \\ 0, & \text{para } r \geq r_i + r_j \end{cases} \quad (2.2)$$

em que r é a distância centro-a-centro entre as partículas i e j .

Já o potencial de interação eletrostática entre duas partículas esféricas de raio r_p ($r_i = r_j = r_p$), imersas em meio eletrolítico de concentração c_0 , é dado pela solução da equação de Poisson-Boltzmann linearizada (equação de Debye-Hückel, Seção 2.3.4), como segue (ISRAELACHVILI, 1992):

$$W^{el}(r) = \left(\frac{64k_B T c_0 r_p \gamma^2}{\kappa^2} \right) e^{-\kappa r}, \quad \gamma = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4k_B T} \right), \quad (2.3)$$

em que k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta (K), κ é a constante de Debye (definida na Seção 2.3.4, Equação 2.27), ψ_0 é o potencial eletrostático na superfície das partículas, e é a carga elementar e z é a valência dos íons.

O potencial de dispersão entre as partículas esféricas i e j de acordo com a teoria de Hamaker é expresso por (ISRAELACHVILI, 1992):

$$W^{Ham}(r) = -\frac{H_{ij}}{6} \frac{r_i r_j}{(r_i + r_j)} \frac{1}{[r - (r_i + r_j)]}, \quad \text{para } r \geq r_i + r_j \quad (2.4)$$

sendo H_{ij} o coeficiente de dispersão entre as duas partículas. O coeficiente de dispersão, também conhecido como constante de Hamaker, depende da natureza do material que constitui as partículas e é uma função do número de átomos por unidade de volume nas partículas (ver teoria de Lifshitz, na Seção 2.2.1).

A despeito da verificação experimental de tendências qualitativas previstas pela teoria DLVO – como o efeito *salting out* e efeito do pH – para várias proteínas em

diversas condições de solução, a teoria possui limitações, tanto por hipóteses simplificadoras ou por limitações intrínsecas, quanto por negligência de outras forças, normalmente designadas não-DLVO. Algumas destas limitações encontram-se abaixo listadas (MOREIRA, 2007; LIMA, 2008c):

- ✓ Uso da equação de Poisson-Boltzmann linearizada para descrever interações entre macropartículas de sistemas coloidais, tratando os íons como cargas pontuais que interagem entre si e com a macropartícula apenas por meio de um potencial eletrostático médio, que não leva em conta efeitos como as correlações de tamanhos entre íons, interações não eletrostáticas e efeitos de imagem em interfaces não carregadas;
- ✓ Consideração de que as interações de van der Waals (de dispersão) são não-retardadas e aditivas. Este problema da aditividade foi alvo da teoria de Lifshitz (seção seguinte) que estabelece uma forma de calcular tanto as interações de van der Waals entre duas partículas (Hamaker), quanto as interações entre íons e macropartículas.
- ✓ Incapacidade de descrever efeitos de especificidade iônica observados experimentalmente (*efeitos de Hofmeister*).

PATEY (1980) e KJELLANDER e MARCELJA (1984) demonstraram a possibilidade teórica de atração entre partículas coloidais com cargas superficiais suficientemente altas ao contabilizar correlações íon-íon, não incluídas na abordagem clássica de Poisson-Boltzmann. Resultados de simulações computacionais indicam que o potencial de campo médio entre duas esferas rígidas de mesma carga imersas em uma solução eletrolítica pode ser atrativo (GRONBECH-JENSEN *et al.*, 1998; WU *et al.*, 1999); ou ainda, o potencial de campo médio entre partículas de carga oposta pode ser repulsivo (WU *et al.*, 2000). Tais efeitos possuem importantes implicações na estabilidade de soluções coloidais e não são descritos pela forma clássica da equação de Poisson-Boltzmann (MOREIRA, 2007; LIMA, 2008c).

2.2. Efeitos de Hofmeister

Como apresentado na Seção anterior, a teoria DLVO apresenta limitações no que diz respeito à descrição dos efeitos de especificidade iônica comumente observados experimentalmente. Ao considerar apenas o potencial de campo médio entre macropartículas (Hamaker), desprezando o potencial de campo médio entre íons e macropartículas, a teoria não pode explicar por que dois sais de mesma valência (por exemplo, NaCl e NaI) afetam os sistemas coloidais de forma diferente (LIMA, 2008c).

O primeiro pesquisador a estudar sistematicamente este efeito foi Franz Hofmeister (1850 – 1922) em 1887, quando observou a habilidade de interação dos íons com o meio e formulou uma série de íons que ficou mundialmente conhecida como *série liotrópica* ou *série de Hofmeister* (Tabela 2.1), que classifica qualitativamente o efeito dos íons sobre a precipitação de proteínas (KUNZ *et al.*, 2004). Durante os anos de 1880 a 1890, Hofmeister e colaboradores publicaram (em alemão arcaico) uma série de artigos com suas observações a respeito da “habilidade” de diferentes sais em precipitar proteínas. Boa parte desses artigos foi objeto de cautelosa tradução para o inglês, publicada recentemente por KUNZ *et al.* (2004).

Tabela 2.1: *Série liotrópica ou série de Hofmeister*

Cátions monovalentes	$\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$
Cátions divalentes	$\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$
Ânions monovalentes	$\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{SCN}^-$

A Figura 2.1 ilustra como a variação da concentração e do tipo de sal em solução afeta a solubilidade de uma proteína (no caso, a *carboxi-hemoglobina*). Numa escala de baixas concentrações de sal, a solubilidade geralmente aumenta com a concentração. O fenômeno, conhecido como *salting in*, pode ser explicado pela blindagem fornecida pelos contra-íons adicionais presentes à medida que a concentração aumenta, já que a baixas concentrações, as partículas estão afastadas a uma distância maior que o tamanho da dupla camada elétrica.

Já a altas concentrações, a solubilidade diminui com o aumento da força iônica do meio. Este efeito é conhecido como *salting out*. Acredita-se que sua ocorrência esteja associada à soma de dois efeitos: a competição por moléculas de solvatação entre íons e

outros solutos, levando à queda da atividade do solvente e favorecendo as interações soluto-soluto em detrimento das interações soluto-solvente; e a diminuição da espessura da dupla camada elétrica ocasionada pelo aumento da concentração de sais, o que diminui as interações repulsivas e favorece a precipitação das partículas (LIMA, 2008c).

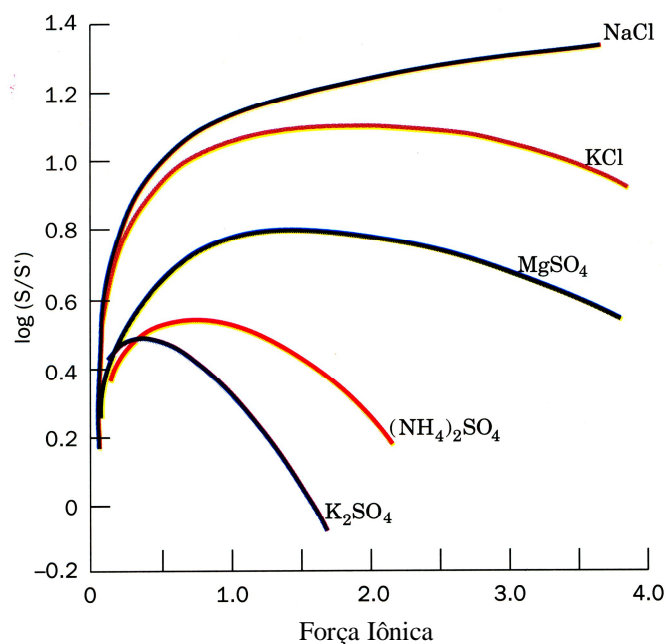


Figura 2.1. Solubilidade da carboxi-hemoglobina em seu ponto isoelétrico em função da força iônica para diferentes eletrólitos. S e S' são a solubilidade da proteína em solução salina e em água pura, respectivamente (VOET e VOET, 1995).

Uma teoria bastante adequada para prever as interações responsáveis por essa especificidade iônica é a teoria de Lifshitz (LIMA, 2008c). Ao considerar que as forças entre partículas sejam tratadas em um meio contínuo, negligenciando a estrutura atômica do solvente, a estimativa das interações entre macropartículas é bastante facilitada. Como a teoria de Lifshitz considera cada sistema (partículas e meios) como contínuo e homogêneo, seu uso é mais adequado quando as superfícies estão mais afastadas que dimensões moleculares.

RIES-KAUTT e DUCRUIX (1989) revelaram que os ânions eram os principais responsáveis pelos efeitos de especificidade iônica observados na proteína lisozima a pH 4,5, e ainda, que estes seguiam ordem inversa da série de Hofmeister. Posteriormente, CARBONNAUX *et al.* (1995) demonstraram que a ordem direta para a lisozima se dá em pH maiores que o ponto isoelétrico da proteína. Estes trabalhos

colocaram em voga os efeitos de especificidade iônica observados por Hofmeister na mesma proteína estudada por ele (a lisozima), após mais de um século de esquecimento.

Desde então, vários pesquisadores têm investigado a especificidade iônica para diferentes proteínas e diversas condições de pH por metodologias experimentais (TARDIEU *et al.*, 2002) e teóricas (BOSTRÖM *et al.*, 2002, 2003, 2004, 2005). BOSTRÖM e colaboradores demonstraram que o fenômeno pode ser entendido quando as forças de van der Waals entre íons e proteína são tratadas no mesmo nível não-linear que as interações da dupla camada elétrica da equação clássica de Poisson-Boltzmann. Assim, a inclusão das forças de van der Waals entre íons e macropartículas e dos efeitos íon-específicos de solvatação explicam grande parte dos efeitos de especificidade iônica e corroboram com a série proposta por Hofmeister (LIMA, 2008c).

2.2.1. Especificidade Iônica: Potenciais Íon-Coloide via Teoria de Lifshitz

Para o cálculo do potencial de campo médio entre íons e partículas, considera-se que o íon é muito menor que a partícula. Neste caso, o potencial é obtido considerando uma partícula esférica pequena e uma macropartícula esférica (ISRAELACHVILI, 1992):

$$U_i = - \frac{B_i}{(r - r_p)^3 \left[1 + \frac{(r - r_p)^3}{2r_p^3} \right]}, \quad \text{para } r \geq r_{ion} + r_p. \quad (2.5)$$

em que B_i é o parâmetro de dispersão, r_{ion} e r_p são os raios dos íons e da partícula coloidal, respectivamente; r é a distância perpendicular entre os centros do íon e da partícula coloidal. Esta expressão para o potencial de interação íon-coloide foi empregada na Seção 3.3.1 do Capítulo 3 desta dissertação e por ALIJÓ *et al.* (2010), LIMA (2008c) e MOREIRA (2007), dentre outros autores, na modelagem de uma macropartícula coloidal esférica carregada imersa em meio eletrolítico.

Para a interação entre um íon e uma superfície plana ($r - r_p = x$; $r_p \rightarrow \infty$), tem-se:

$$U_i = - \frac{B_i}{x^3}, \quad \text{para } x \geq r_i, \quad (2.6)$$

em que x é a distância perpendicular do centro do íon à superfície. Esta expressão foi também empregada nos trabalhos de LIMA (2008c) e MOREIRA (2007), bem como na Seção 3.3.1 do Capítulo 3 desta dissertação, para modelagem de placas planas e placas paralelas imersas em meio eletrolítico.

Conforme proposto por NINHAM e YAMINSKY (1997), o parâmetro de dispersão B_i pode ser calculado pela teoria de Lifshitz como segue:

$$\frac{B_i}{k_B T} = \frac{\alpha_i(0)}{4\varepsilon_w(0)} \left(\frac{\varepsilon_m(0) - \varepsilon_w(0)}{\varepsilon_m(0) + \varepsilon_w(0)} \right) + \frac{h}{4\pi k_B T} \int_{\nu_{\min}}^{\infty} \frac{\alpha_i(\nu)}{\varepsilon_w(\nu)} \left(\frac{\varepsilon_m(\nu) - \varepsilon_w(\nu)}{\varepsilon_m(\nu) + \varepsilon_w(\nu)} \right) d\nu, \quad (2.7)$$

em que $\varepsilon_m(0)$ e $\varepsilon_m(\nu)$ são as constantes dielétricas da macropartícula nas frequências 0 e ν , respectivamente; $\alpha_i(0)$ e $\alpha_i(\nu)$ são as polarizabilidades efetivas do íon i nas frequências 0 e ν ; h é a constante de Planck.

Assim, para calcular os parâmetros de interação B_i , precisa-se saber como a polarizabilidade efetiva dos íons e as constantes dielétricas de macropartículas e do solvente variam com a frequência. Para uma molécula com uma frequência de ionização ν^I , sua polarizabilidade e constante dielétrica na frequência ν podem ser expressas pelo modelo do oscilador-harmônico (ISRAELACHVILI, 1992; TAVARES *et al.*, 2004):

$$\alpha(\nu) = \frac{\alpha(0)}{1 + (\nu/\nu^I)^2} \quad (2.8)$$

e

$$\varepsilon(\nu) = 1 + \frac{n^2 - 1}{1 + (\nu/\nu^I)^2}, \quad (2.9)$$

em que n é o índice de refração (para a raia D do sódio). A frequência de ionização ν^I dos íons em solução pode ser estimada a partir da energia livre de hidratação dos íons (TAVARES *et al.*, 2004).

Os coeficientes de dispersão íon-coloide (B_i) empregados nesta dissertação foram calculados por TAVARES *et al.* (2004), baseados na Teoria de Lifshitz, e substituídos na Equação (2.5), na modelagem de macropartículas esféricas carregadas, ou na Equação (2.6), na modelagem de placas planas e placas paralelas carregadas. Os

potenciais U_i assim calculados são adicionados como um tipo de contribuição não-eletrostática na EPB, como será apresentado no Capítulo 3.

2.3. Propriedades elétricas de sistemas coloidais

Os fenômenos elétricos em sistemas dispersos foram observados primeiramente por F. Reuss, em 1808, através de experimentos simples que envolviam a aplicação de uma diferença de potencial elétrico a sistemas contendo água e partículas sólidas eletricamente carregadas, resultando no movimento relativo entre a fase líquida e a fase sólida (VOYUTSKY, 1978; LIMA, 2008c).

Quando dispersões aquosas de partículas eletricamente carregadas são submetidas a um campo elétrico, ocorre uma migração destas para o eletrodo correspondente (eletroforese) e, no caso de a fase sólida ser um meio poroso fixo, há uma migração do líquido na direção oposta (eletrosmose). Em um fenômeno inverso à eletroforese, um potencial elétrico é gerado quando partículas carregadas se movem em um meio líquido. O movimento das partículas pode ser por influência de um campo gravitacional ou centrífugo. Este fenômeno é muitas vezes designado *efeito Dorn* ou *potencial de migração*. Da mesma forma, um potencial de escoamento é gerado quando um líquido é forçado a passar por um meio poroso eletricamente carregado. Esses quatro fenômenos, em que se tenta remover a parte móvel da dupla camada, são denominados fenômenos eletrocinéticos (MASLIYAH e BHATTACHARJEE, 2006; LIMA, 2008c).

Partículas dispersas em solventes polares normalmente desenvolvem cargas superficiais, tanto por dissociação de grupos superficiais ou através de ligações químicas ou adsorção de íons provenientes do eletrólito. Estas cargas superficiais são balanceadas por uma carga líquida igual e oposta de íons provenientes do eletrólito, os *contra-íons*. Estes, por sua vez, ou são aqueles que foram dissociados da superfície, ou são os que estavam ligados aos íons adsorvidos, já que originalmente vale o princípio da eletroneutralidade. Apesar de atraídos para a superfície de carga oposta, devido ao favorecimento entrópico estes contra-íons permanecem dispersos no solvente às vizinhanças da superfície. A esta separação espacial de cargas denomina-se de *dupla camada elétrica*, cuja estrutura é descrita na Seção 2.3.1 (ATTARD, 1996).

A estabilidade de dispersões coloidais é muito sensível à presença de eletrólitos e à carga superficial de partículas coloidais (EVERETT, 1988; PROBSTEIN, 2003).

Alguns dos importantes mecanismos que dão origem a cargas superficiais (HUNTER, 1981; EVERETT, 1988; LYKLEMA, 1995; MASLIYAH e BHATTACHARJEE, 2006) são listados abaixo:

- ✓ *Ionização de grupos superficiais:* em superfícies com grupos ácidos, a dissociação destes dá origem a superfícies negativamente carregadas, enquanto superfícies básicas dão origem a cargas positivas. Em ambos os casos, a magnitude das cargas superficiais depende da força dos grupos ácidos e básicos superficiais e do pH da solução;
- ✓ *Dissolução diferencial de íons a partir de superfícies cristalinas pouco solúveis:* quando iodeto de prata (AgI) é posto em meio aquoso, a dissolução ocorre até que o produto das concentrações iônicas se iguale ao produto de solubilidade $[Ag^+][I^-] = 10^{-16} \text{ (mol/L)}^2$. Se quantidades iguais de íons Ag^+ e I^- são dissolvidas, então $[Ag^+] = [I^-] = 10^{-8} \text{ (mol/L)}$ e não haveria cargas superficiais. Entretanto, os íons Ag^+ dissolvem preferencialmente, resultando numa superfície negativamente carregada. Porém, se os íons Ag^+ forem adicionados na forma de uma solução de $AgNO_3$, a dissolução preferencial dos íons prata é suprimida e a carga se anula a uma dada concentração; a partir da qual novas adições de $AgNO_3$ resultarão numa superfície positivamente carregada, já que os íons iodeto passam a se dissolver preferencialmente;
- ✓ *Substituição Isomórfica:* argilas podem trocar íons adsorvidos intercalados ou íons estruturais por outros de menor valência, produzindo assim uma carga superficial negativa. Por exemplo, Al^{+3} pode substituir Si^{+4} na superfície da argila, produzindo uma carga negativa. Neste caso, a carga pode se anular pela redução de pH, já que os íons H^+ adicionados se combinam com as cargas negativas para formar grupos OH;
- ✓ *Superfícies cristalinas carregadas:* Quando um cristal é quebrado, ou apresenta vacâncias em sua estrutura, superfícies com diferentes propriedades ficam expostas, podendo levar à formação de cargas internas à superfície. Neste caso, não há um único pI, mas cada tipo de superfície vai ter seu próprio pI;
- ✓ *Adsorção íon-específica:* íons surfactantes podem sofrer adsorção específica em determinadas superfícies. Surfactantes catiônicos podem adsorver em

superfícies negativamente carregadas, dando origem a cargas positivas na superfície; enquanto surfactantes aniônicos podem mascarar as cargas positivas da superfície ao adsorver nestas. Os surfactantes ocupam um papel fundamental na modificação das cargas da superfície e, conseqüentemente, afetam o comportamento de suspensões coloidais em termos de sua estabilidade.

Em todos os casos, o pH da solução eletrolítica dentro da qual uma superfície é imersa afeta o potencial elétrico superficial. As proteínas, por exemplo, adquirem carga elétrica principalmente por ionização dos grupos carboxila e amina, resultando nos íons COO^- e NH_3^+ .

Superfícies em contato com meio aquoso têm maior tendência a se tornarem negativamente carregadas. Como os cátions geralmente estão mais hidratados que os ânions, a tendência é que continuem no seio da fase, enquanto os ânions, menos hidratados e mais polarizáveis, têm uma maior tendência em serem adsorvidos na superfície, gerando uma carga superficial líquida negativa (LIMA, 2008c).

2.3.1. Dupla Camada Elétrica

Por dupla camada elétrica entende-se a camada de íons formada nas vizinhanças de superfícies eletricamente carregadas. Esta é constituída de íons firmemente ligados a fase sólida dispersa (cargas fixas na superfície), ou íons determinantes do potencial, e uma quantidade equivalente de íons de carga oposta (ou contra-íons) que, dispersos na fase fluida, neutralizam o excesso de cargas na superfície sólida (LIMA, 2008c).

Assim, a carga da superfície sólida determina a distribuição de íons ao seu redor, de modo que os contra-íons são atraídos para a superfície enquanto os co-íons são repelidos. Os íons dispersos na fase fluida que possuem a mesma carga dos íons determinantes do potencial são chamados de co-íons. (VOYUTSKY, 1978).

Há, portanto, um equilíbrio dinâmico entre os contra-íons e os íons livres do mesmo sinal no seio da solução (fora da dupla camada). A fase dispersa é considerada contínua e seu efeito sobre a dupla camada é determinado unicamente por sua constante dielétrica (LIMA, 2008c).

Embora a maioria das superfícies carregadas não seja plana, é justificável a análise de superfícies curvas por meio de uma perspectiva plana quando o raio de

curvatura superficial da partícula é grande em relação à espessura da dupla camada elétrica. Outra simplificação usual (apesar do risco de se distanciar da realidade, sobretudo em sistemas com alta densidade de cargas locais, como a maioria das proteínas), é a suposição de que a carga na superfície da fase sólida é uniformemente distribuída.

Há diversas teorias que, historicamente, buscaram descrever a estrutura da dupla camada elétrica, destacando-se: a teoria de Helmholtz-Perrin, de Gouy-Chapman e a teoria de Stern (ver seções a seguir). Por ser adotado na abordagem de PB, enfoque especial será dado ao modelo de Gouy-Chapman. A teoria de Stern é também apresentada por servir de base para muitos modelos que buscam incluir efeitos do volume dos íons na dupla camada. Por ser de importância apenas histórica, a teoria de Helmholtz-Perrin não é descrita.

As teorias de dupla camada elétrica abordam a distribuição dos íons e, portanto, a magnitude do potencial elétrico nas vizinhanças da superfície carregada. Na Figura 2.3 apresentam-se graficamente as principais premissas destas teorias. Detalhes podem ser consultados em VOYUTSKY (1978).

2.3.2. Teoria de Gouy-Chapman

Proposta independentemente por Gouy (1910) e Chapman (1913), esta teoria dá um passo adiante em relação à teoria de Helmholtz-Perrin ao levar em conta a mobilidade térmica dos íons.

Algumas hipóteses simplificadoras consideradas neste modelo estão abaixo listadas (VOYUTSKY, 1978; LIMA, 2008c):

- ✓ A superfície é plana, de extensão infinita e uniformemente carregada;
- ✓ Os íons da camada difusa são cargas puntiformes distribuídas de acordo com a distribuição de Boltzmann;
- ✓ O solvente só influencia a dupla camada por meio de sua constante dielétrica, a qual se supõe que possua o mesmo valor ao longo de toda a camada difusa (ignora-se a natureza molecular do solvente);
- ✓ Há um único eletrólito simétrico de carga z .

Segundo esta teoria, flutuações térmicas tendem a afastar os contra-íons da interface, levando à formação de uma camada difusa, mais extensa que uma camada molecular. Assim, os contra-íons são atraídos para a fase sólida por influência de seu

campo elétrico, ao mesmo tempo em que tendem a permanecer dispersos na fase fluida por efeitos entrópicos e de agitação térmica. Esta combinação de forças leva à formação de uma dupla camada (LIMA, 2008c).

Deste modo, conforme a distância em relação ao sólido aumenta, a interferência do campo elétrico diminui e os íons tornam-se cada vez mais dispersos, até que a concentração iônica se iguale à do seio da fase fluida, não havendo mais a influência da superfície. Nesta camada difusa estabelece-se, então, um equilíbrio dinâmico em que os contra-íons tendem a se aproximar da interface sólida enquanto os co-íons tendem a se afastar; e a combinação destes efeitos leva a formação de uma determinada distribuição de potencial eletrostático.

O perfil do potencial elétrico é não-linear, pois os contra-íons não estão distribuídos uniformemente. A inclinação da curva é maior na região onde os contra-íons estão mais concentrados e diminui gradativamente até a concentração do seio do líquido, como se pode observar na Figura 2.3b (LIMA, 2008c).

Para eletrólitos simétricos as concentrações de co-íons e contra-íons também variam exponencialmente com a distância à superfície, alcançando valores iguais no seio da fase fluida (ver Figura 2.2a). No caso de eletrólitos assimétricos, as concentrações no seio da fase fluida são diferentes, seguindo a estequiometria da dissociação do eletrólito (ver Figuras 2.2b e 2.2c). A espessura da dupla camada, denominada comprimento de Debye, é dada por κ^{-1} .

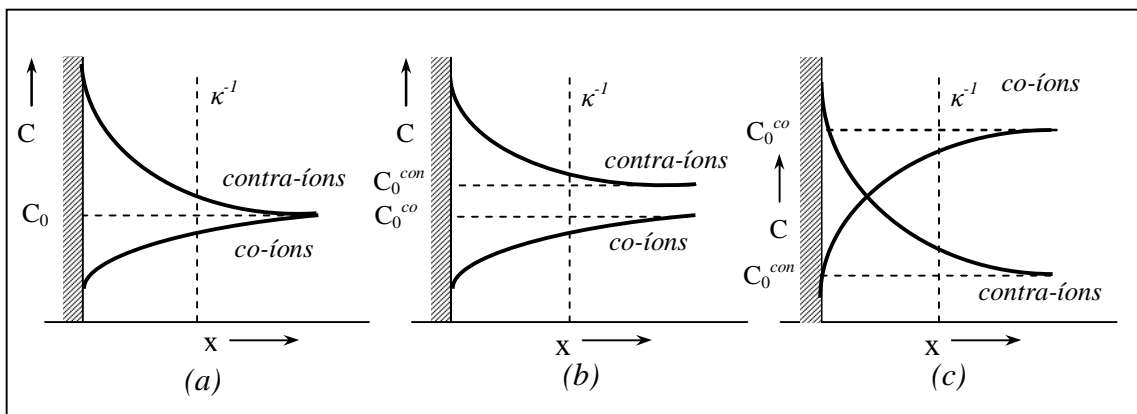


Figura 2.2. Dependência da concentração dos íons com a distância x , segundo o modelo de Gouy-Chapman; (a) Eletrólitos simétricos ($z_+ = z_-$); (b) Eletrólitos assimétricos ($z_+ \neq z_-$), com $C_0^{con} > C_0^{co}$; (c) Eletrólitos assimétricos ($z_+ \neq z_-$), com $C_0^{con} < C_0^{co}$. Nas figuras, C_0 é a concentração do seio da fase fluida e os sobrescritos “con” e “co” referem-se aos contra-íons e co-íons, respectivamente.

A teoria de Gouy-Chapman é um grande avanço em relação à teoria de Helmholtz-Perrin, mas também possui suas limitações. Esta teoria não prevê a inversão de sinal do potencial devido à adsorção dos íons em solução e não explica por que contra-íons diferentes afetam diferentemente a dupla-camada, mesmo que possuam a mesma valência (efeitos de especificidade iônica).

Essas falhas devem-se principalmente ao fato de a teoria de Gouy-Chapman não levar em conta o tamanho dos íons, considerando-os cargas puntiformes, e desconsiderar qualquer outro tipo de interação, exceto a eletrostática.

Assim, a teoria de Gouy-Chapman tem a aplicação limitada a sistemas coloidais diluídos, mas não a sistemas concentrados e/ou com contra-íons polivalentes (LIMA, 2008c), motivo pelo qual é também denominada de *teoria de soluções diluídas*.

A teoria de Gouy-Chapman, ao considerar que a concentração de íons varia com a distância em relação à superfície de acordo com a distribuição de Boltzmann, nos conduz a Equação de Poisson-Boltzmann, que será desenvolvida na Seção 2.3.5.

2.3.3. Teoria de Stern

Proposta por Stern em 1924 (STERN, 1924), combinando as idéias de Gouy-Chapman e de Helmholtz-Perrin. Nesta teoria, uma abordagem pragmática (de certo modo artificial), divide a dupla camada elétrica em duas partes: uma parte interna, a camada de adsorção ou *camada de Stern*, e uma parte externa, a camada difusa ou de Gouy (BUTT *et al.*, 2003). Admite-se que os íons possuem dimensões finitas e, conseqüentemente, os centros iônicos não podem estar a uma distância maior que um raio iônico, em relação à superfície. Além disso, Stern leva em conta interações específicas não-eletrostáticas dos íons com a superfície na forma de interação química (LIMA, 2008c).

No modelo de Stern as primeiras camadas de íons estão ligadas à superfície a uma distância δ , sob ação tanto de forças iônicas como de forças de adsorção. Os demais íons estão na parte difusa da dupla camada, de acordo com as mesmas considerações de Gouy-Chapman (LIMA, 2008c). O esquema proposto pela teoria de Stern é ilustrado na Figura 2.3c.

Na Figura 2.3, o plano AB é o plano de cisalhamento, ψ_0 e ψ_δ são o potencial da superfície da partícula e do início da camada difusa, respectivamente, e ζ é o potencial zeta.

O potencial eletrocinético, também conhecido como potencial ζ (zeta), corresponde ao potencial no plano de cisalhamento (o plano AB, das Figuras 2.3b,c), que está a uma determinada distância da superfície. Este corresponde ao plano que separa as parcelas de fluido que se movem em direções opostas em fenômenos físicos como a eletroforese e a eletrosmose. O potencial zeta é medido experimentalmente e a partir deste pode-se estimar o valor do potencial na superfície, de difícil determinação experimental (LIMA, 2008c).

Segundo Stern, a distribuição dos íons depende fortemente da natureza (valência) dos contra-íons. Para contra-íons de mesma valência, a espessura da dupla-camada e o número de íons adsorvidos dependem da polarizabilidade e da hidratação desses íons, propriedades estas associadas ao raio iônico e a valência desses íons. Uma grande polarizabilidade favorece a contração da dupla camada devido ao aumento das forças de adsorção (LIMA 2008c).

Para íons de mesma carga, a hidratação iônica diminui conforme o raio iônico verdadeiro aumenta. Essa diminuição acarreta a contração da dupla camada, porque a hidratação diminui a interação eletrostática com a superfície sólida. Dessa forma, fica claro porque a habilidade de comprimir a dupla camada e reduzir o potencial ζ aumenta nos cátions do Li^+ para o Cs^+ , e nos ânions do F^- para o I^- , o que coincide com a sequência proposta por Hofmeister para a precipitação de proteínas (Tabela 2.1, Seção 2.2).

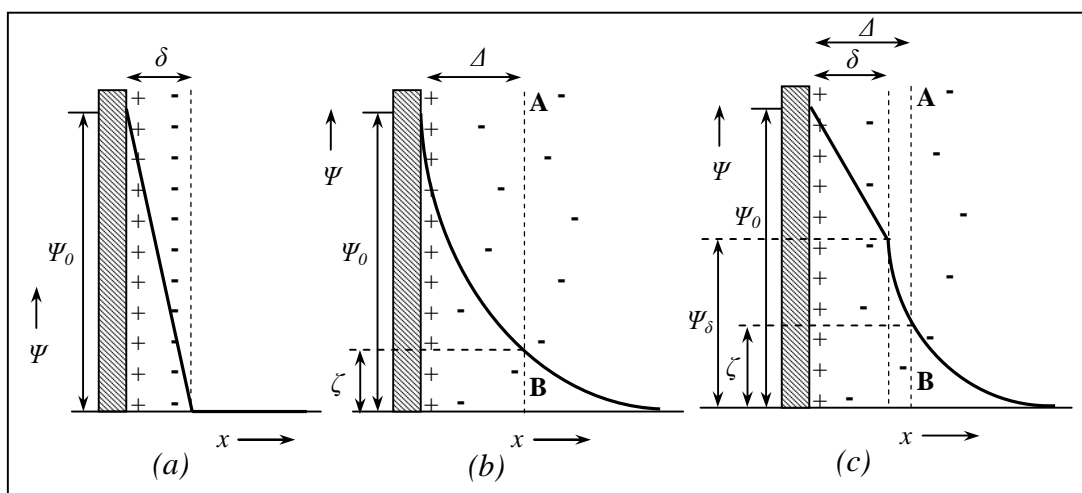


Figura 2.3. Evolução dos modelos de dupla camada elétrica e os potenciais correspondentes; (a) Modelo de Helmholtz, (b) Modelo de Gouy-Chapman, (c) Modelo de Stern.

A teoria de Stern permite explicar a inversão de sinal do potencial electrocinético quando íons polivalentes de carga oposta são introduzidos no sistema. Esses íons podem ser adsorvidos numa quantidade tão grande, que não só neutralizam a carga da superfície como também a invertem. Essa grande capacidade de adsorção deve-se a fortes interações electrostáticas e à grande polarizabilidade desses íons (VOYUTSKY, 1978, LIMA, 2008c).

2.3.4. A Equação de Poisson-Boltzmann (EPB)

A EPB é uma equação diferencial parcial elíptica de segunda ordem. Em sua forma clássica, é obtida a partir da *equação de Poisson* ao se considerar que a concentração de íons varia com a distância em relação à superfície de acordo com a *distribuição de Boltzmann*, sendo afetada pelo potencial electrostático e pela temperatura, conforme abordagem de Gouy-Chapman para a dupla camada eléctrica. Assim, temos:

$$c_i = c_{i,0} \exp\left(\frac{-ez_i\psi(x)}{k_B T}\right), \quad (2.10)$$

em que c_i é a concentração do íon i (número de íons por unidade de volume); $c_{i,0}$ é a concentração do íon i a uma distância suficientemente grande da fase sólida (no seio do fluido, $\psi_\infty = 0$); $e = 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ é a carga do elétron; z_i é a valência do íon i ; k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta (em K). O sub-índice "0" será usado para identificar os valores das propriedades no estado de referência, ou seja, no seio da fase fluida (*bulk*).

Sabendo-se que as concentrações no seio da fase fluida podem ser distintas em se tratando de eletrólitos com assimetria de cargas ($z_+ \neq z_-$), é conveniente caracterizar a quantidade de matéria em solução por meio da *força iônica* (I), definida por:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2, \quad (2.11)$$

em que, para eletrólitos monovalentes ($|z_i| = 1$), $I_0 = z^2 c_0$, já que os íons vão apresentar a mesma concentração na fase *bulk* (Figura 2.2a).

O termo $ez_i\psi$ representa o trabalho necessário para transferir um íon do estado de referência ($\psi_\infty = 0$) para um ponto de potencial é igual a ψ . Já o produto $k_B T$ caracteriza a energia térmica (LIMA, 2008c).

A *equação de Poisson* relaciona a densidade volumétrica de carga ρ com o potencial eletrostático ψ , como segue:

$$\varepsilon_0 \nabla(\varepsilon \nabla \psi) = -\rho \quad (2.12)$$

onde ε_0 é a permissividade do vácuo; ε é a constante dielétrica do meio, que pode ser considerada uniforme, como na teoria de Gouy-Chapman, ou função da posição no espaço (LIMA *et al.*, 2008a; LIMA *et al.*, 2008b); e ρ é a densidade volumétrica de carga.

Quando não há cargas elétricas envolvidas ($\rho = 0$), o lado direito da Equação (2.12) anula-se e a equação de Poisson reduz-se à conhecida Equação de Laplace.

A densidade volumétrica de carga é dada por:

$$\rho = e \sum_i z_i c_i \quad (2.13)$$

Assim, conforme discutido no início desta seção, utilizando a *distribuição de Boltzmann* (2.10) em (2.13) e substituindo a expressão resultante na *equação de Poisson* (2.12), chega-se à forma clássica da Equação de Poisson-Boltzmann, dada por:

$$\varepsilon_0 \nabla(\varepsilon \nabla \psi) = -e \sum_i z_i c_{i,0} \exp\left(\frac{-ez_i\psi}{k_B T}\right) \quad (2.14)$$

Como equação diferencial de segunda ordem, a EPB (2.14) requer duas condições de contorno, as quais são, em geral, de dois tipos:

✓ *Potencial especificado na superfície:*

Para uma única superfície sólida, tem-se:

$$\psi(x)|_{\text{superfície}} = \psi_0 \quad (2.15)$$

$$\psi(x)|_{x \rightarrow \infty} = \psi_\infty = 0 \quad (2.16)$$

em que ψ_0 é o potencial na superfície da fase sólida dispersa.

Para duas superfícies:

$$\psi(x)|_{\text{superfície1}} = \psi_{01} \quad (2.17)$$

$$\psi(x)|_{\text{superfície2}} = \psi_{02} \quad (2.18)$$

em que ψ_{01} e ψ_{02} são os potenciais nas superfícies 1 e 2, respectivamente.

✓ *Densidade de carga γ especificada na superfície:*

Para uma única superfície sólida, tem-se:

$$(\varepsilon \nabla \psi)|_{\text{superfície}} = -\frac{\gamma}{\varepsilon_0} \quad (2.19)$$

$$\nabla \psi(x)|_{x \rightarrow \infty} = 0 \quad (2.20)$$

Para duas superfícies:

$$(\varepsilon \nabla \psi)|_{\text{superfície1}} = -\frac{\gamma_1}{\varepsilon_0} \quad (2.21)$$

$$(\varepsilon \nabla \psi)|_{\text{superfície2}} = -\frac{\gamma_2}{\varepsilon_0} \quad (2.22)$$

em que γ_1 e γ_2 são as densidades de carga nas superfícies 1 e 2, respectivamente.

A densidade de carga superficial usada como condição de contorno para a equação de Poisson-Boltzmann pode ser obtida dividindo a carga média da macropartícula por sua área superficial. Para uma superfície esférica, tem-se:

$$\gamma = \frac{Q_p}{4\pi r_p^2}, \quad (2.23)$$

em que Q_p é a carga elétrica média e r_p é o raio da partícula esférica.

Uma condição de contorno que é usualmente empregada em sistemas constituídos de duas placas é a derivada nula do potencial no plano médio entre as superfícies ($\nabla\psi(x)|_{x=L/2} = 0$), condição esta que é derivada da simetria do problema quando duas placas paralelas idênticas (com a mesma densidade de cargas) são imersas em meio eletrolítico, separadas por uma distância L (ver detalhes no Capítulo 3, seção 3.4.2).

Por conveniência numérica, pode-se escrever a equação de Poisson-Boltzmann na forma adimensional. No Capítulo 3 (Seção 3.4), apresentam-se duas formas de adimensionar a EPB, uma em que o domínio da variável independente é semi-infinito e outra em que o domínio é finito. Detalhes destes adimensionamentos e da ocasião em que são utilizados estão apresentados no Capítulo 3.

Para eletrólitos simétricos do tipo $z:z$ e constante dielétrica uniforme, a EPB reduz-se a (MASLIYAH e BHATTACHARJEE, 2006):

$$\nabla^2\varphi = \frac{\exp(\varphi) - \exp(-\varphi)}{2} = \sinh(\varphi) \quad (2.24)$$

em que $\varphi = ze\psi/k_B T = zy$, sendo y o potencial eletrostático adimensional.

A partir da linearização da EPB chega-se à famosa equação (ou aproximação) de Debye-Hückel, a lei limite válida para sistemas eletrolíticos em diluição infinita, bastante empregada na termodinâmica de eletrólitos.

A equação de Debye-Hückel consiste na linearização da solução da equação de Poisson-Boltzmann. Quando o potencial da superfície (ψ_0) é baixo ($\psi_0 \ll 0,025$ V) (HIEMENZ e RAJAGOPALAN, 1997), φ é muito menor que a unidade e o seno hiperbólico de (2.24) pode ser aproximado por:

$$\nabla^2\varphi = \sinh(\varphi) \approx \varphi, \text{ para } \varphi \ll 1, \quad (2.25)$$

sendo a solução correspondente dada por:

$$\psi(x) = \psi_0 \exp(-\kappa x), \quad (2.26)$$

em que:

$$\kappa^2 = \frac{e^2 \sum c_{i,0} z_i^2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot k_B \cdot T} \quad (2.27)$$

em que κ^{-1} é o *comprimento de Debye* (κ é a constante de Debye). Deve-se lembrar que $c_{i,0}$ é número de íons i por unidade de volume, no seio da fase fluida. Para introduzir a concentração molar de íons na Eq. (2.27), esta deve ser multiplicada pelo número de Avogadro.

Para uma única superfície plana, ε uniforme e eletrólito simétrico do tipo $z:z$, a equação de Poisson-Boltzmann (2.14) pode ser resolvida analiticamente. A solução analítica correspondente é (VOYUTSKY, 1978; MOREIRA, 2007; LIMA, 2008c):

$$\psi(x) = \frac{2k_B T}{ez} \ln \left[\frac{1 + \gamma \exp(-\kappa x)}{1 - \gamma \exp(-\kappa x)} \right], \quad (2.28)$$

em que:

$$\gamma = \operatorname{tgh} \left(\frac{ez\psi_0}{4k_B T} \right) = \frac{\exp \left(\frac{ez\psi_0}{2k_B T} \right) - 1}{\exp \left(\frac{ez\psi_0}{2k_B T} \right) + 1}, \quad (2.29)$$

e

$$\kappa^2 = \frac{2 \cdot c_0 (ze)^2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot k_B \cdot T} \quad (2.30)$$

Neste caso, pode-se relacionar o potencial na superfície ψ_0 com a densidade superficial de carga, γ , da seguinte forma (VOYUTSKY, 1978; LIMA, 2008c):

$$\gamma = - \int_0^\infty \rho dx = \int_0^\infty zec_0 \left[\exp \left(\frac{ze\psi(x)}{k_B T} \right) - \exp \left(\frac{-ze\psi(x)}{k_B T} \right) \right] dx \quad (2.31)$$

$$\gamma = 2z\epsilon c_0 \int_0^{\infty} \left[\sinh\left(\frac{ze\psi(x)}{k_B T}\right) \right] dx \quad (2.32)$$

Resolvendo a Equação (2.32) para a expressão do potencial obtida em (2.28), resulta (VOYUTSKY, 1978; LIMA, 2008c):

$$\gamma = \sqrt{8N_A c_0 \epsilon \epsilon_0 k_B T} \sinh\left(\frac{ze\psi_0}{2k_B T}\right), \quad (2.33)$$

que é a *equação de Grahame*, válida para uma única placa, eletrólito simétrico e constante dielétrica uniforme. Para baixos potenciais, essa expressão pode ser aproximada por (VOYUTSKY, 1978; LIMA, 2008c):

$$\gamma = \epsilon \epsilon_0 \kappa \psi_0 \quad (2.34)$$

A abordagem apresentada até aqui é a abordagem clássica de Poisson-Boltzmann, em que se ignoram todos os tipos de forças, exceto aquelas derivadas de forças de Coulomb (eletrostáticas).

Diversas alternativas de modificação da EPB clássica estão disponíveis na literatura, dentre estas destaca-se a inclusão de interações não-eletrostáticas baseadas na teoria de van der Waals (LIMA *et al.*, 2007a). LIMA (2008c) discute a aplicação da EPB para duas placas e duas esferas, em sua forma clássica ou modificada a fim de levar em conta também interações não-eletrostáticas, transpondo muitas das limitações da teoria de Gouy-Chapman.

Dentre as diversas alternativas estudadas por LIMA (2008c) para melhorar o desempenho da EPB, destaca-se o uso do sistema de coordenadas bi-esféricas (MOON e SPENCER, 1961, LIMA *et al.*, 2007b) para solução da EPB através do método dos volumes finitos, o que segundo o autor representou ganhos ao considerar efeitos de curvatura da superfície coloidal e ao gerar uma malha que prioriza a região entre as esferas, a mais influenciada pelo potencial.

Uma outra alternativa para transpor algumas dessas limitações é baseada na teoria de Stern, em que se abandona o conceito de cargas pontuais ao considerar o

tamanho dos íons a pequenas distâncias da superfície (na *camada de Stern*), tornando a descrição de sistemas coloidais via EPB ainda mais realista.

Nesta dissertação, busca-se aprimorar a EPB modificada na tese de doutorado de LIMA (2008c) através da inclusão, de forma termodinamicamente consistente, de um termo de correlação de tamanhos (volume livre) capaz de levar em conta o tamanho dos íons na abordagem de Poisson-Boltzmann.

No Capítulo 3 (Seções 3.3 e 3.4) encontra-se uma descrição detalhada desta nova abordagem para a EPB modificada a fim de levar em conta o tamanho dos íons. Na seção seguinte, apresenta-se uma revisão acerca dos efeitos de volume livre aplicados à EPB.

2.4. Efeitos de correlação de tamanhos (volume livre)

O emprego da teoria de Gouy-Chapman sobre a dupla camada elétrica na abordagem clássica de Poisson-Boltzmann resulta em diversas limitações. Dentre estas, a aproximação de cargas puntiformes é bastante conhecida e representa um dos principais gargalos à completa descrição de sistemas coloidais via EPB.

A EPB é obtida através de uma abordagem de campo médio (contínua) em que se desprezam as dimensões dos íons em equilíbrio termodinâmico nas proximidades da macropartícula (coloide) e correlações (flutuações) estatísticas. Portanto, apesar do relativo sucesso na predição da distribuição de íons nas proximidades de superfícies planas e esféricas, a abordagem clássica tende a superestimar a concentração iônica nas vizinhanças de uma superfície carregada. Em particular, esta característica da EPB se torna crítica para superfícies fortemente carregadas (altos potenciais de superfície) e para íons multivalentes (BORUKHOV *et al.*, 1997).

Desde que Stern (STERN, 1924), ciente das limitações da teoria de Gouy-Chapman, propôs que deveria haver também uma camada compacta de íons adsorvidos nas proximidades da superfície, diversas tentativas têm sido propostas para incluir efeitos *estéricos* repulsivos a fim de considerar as dimensões dos íons na teoria de dupla camada elétrica.

KIRKWOOD (1934) foi um dos pioneiros a analisar os limites da teoria de Gouy-Chapman a partir de considerações da Mecânica Estatística. Através de uma rigorosa análise das aproximações inerentes à teoria de soluções diluídas, concluiu-se

que essas aproximações decorrem do desprezo de um termo de exclusão de volume e de outro termo de flutuação do potencial. Apesar de originalmente se restringir ao eletrólito no seio da fase fluida (*bulk*), a análise de Kirkwood pode ser estendida à dupla camada elétrica (OUTHWAITE *et al.*, 1980).

Quando a abordagem de Loeb (LOEB, 1951) é usada para estimar o termo de flutuação, a análise de Kirkwood forma a base de um método prático de aprimoramento da abordagem de Poisson-Boltzmann. Um sumário dos resultados teóricos mais relevantes sobre a equação de Poisson-Boltzmann modificada (EPBm), baseada no trabalho de Kirkwood e Loeb para o modelo primitivo de eletrólito na presença de uma parede plana carregada, pode ser encontrado em LEVINE e OUTHWAITE (1978).

Mas foi cerca de vinte anos após as observações de Kirkwood que WICKE e EIGEN (1952) fizeram talvez a primeira tentativa de estender a teoria de soluções diluídas a fim de incluir efeitos de exclusão de volume através de uma abordagem simples baseada na Mecânica Estatística. Estas teorias foram aprimoradas recentemente por BORUKHOV *et al.* (1997). Os autores propuseram um funcional de energia livre, baseado em aproximações de campo médio para a entropia de íons de mesmo tamanho e das moléculas do solvente, que é então minimizado para obter as concentrações médias de equilíbrio, e a correspondente versão modificada da equação de Poisson-Boltzmann.

Desde a década de 70 do século passado surgiram diversas tentativas de descrever com exatidão a distribuição de íons em equilíbrio na dupla camada elétrica a partir do “modelo primitivo”, isto é, em que os íons são tratados como esferas rígidas carregadas imersas em meio dielétrico homogêneo e contínuo (solvente), limitado por uma parede rígida, infinita e carregada. Nesta abordagem, ignora-se a natureza molecular do solvente ao restringir seu efeito por sua constante dielétrica, ϵ (ATTARD, 1996).

Dentre estas tentativas, destaca-se a proposta de modificação da equação de Poisson-Boltzmann de OUTHWAITE *et al.* (1980). Os autores incluem estimativas para os termos de flutuação e exclusão de volume baseadas na teoria do estado líquido (*liquid-state theory*), dando origem a uma série de versões modificadas da equação de Poisson-Boltzmann (MPB1, MPB2,...,MPB5), que são equações integrais resolvidas numericamente para sistemas constituídos de eletrólitos univalentes.

Ao tratar de modo mais exato o termo de flutuação do potencial, sem no entanto modificar a estrutura do problema anterior (OUTHWAITE *et al.*, 1980), OUTHWAITE e BHUIYAN (1983) obtiveram uma nova versão modificada da equação de Poisson-

Boltzmann. Os resultados obtidos a partir desta nova teoria, quando comparados à proposta anterior, revelaram-se mais próximos daqueles oriundos de simulações de Monte Carlo, especialmente para eletrólitos multivalentes (1:2 contra-íon divalente e 2:2).

Outra maneira de tratar o problema da correlação de tamanhos dos íons na estratégia de Poisson-Boltzmann é por meio de técnicas mais apuradas, tais como simulações de Monte Carlo (MC) ou solução numérica de equações integrais. A este respeito, KJELLANDER e MARCELJA (1986) empregaram a aproximação conhecida como *anisotropic Hypernetted Chain approximation* (HNC) para avaliar as interações na dupla camada elétrica através do modelo primitivo, considerando tanto correlações de tamanho quanto correlações íon-íon (correlações eletrostáticas). Mais tarde, KJELLANDER *et al.* (1992) apresentaram comparações entre resultados obtidos por meio teoria HNC e simulações de MC, em que se observa concordância quantitativa, exceto a pequenas distâncias entre as superfícies, o que se deve, segundo os autores, às deficiências da HNC em tratar interações de curto alcance.

Abordagens baseadas na teoria do funcional de densidade (*Density Functional Theory* – DFT) têm sido bastante empregadas na modelagem de sistemas eletrolíticos. A DFT fornece uma rigorosa abordagem matemática para descrever a estrutura e propriedades termodinâmicas de líquidos a partir de uma perspectiva molecular. Embora as primeiras aplicações tenham se restringido a sistemas não-homogêneos de fluidos simples (DAVIS, 1996, EVANS, 1992), é igualmente útil a sistemas mais complexos, incluindo aqueles contendo polímeros, polieletrólitos e biomoléculas (WU e LI, 2007). Em contraste à abordagem de Poisson-Boltzmann, abordagens baseadas em DFT dependem de procedimentos numéricos específicos, capazes de lidar com a rigorosa abordagem matemática inerente ao método.

Uma das primeiras propostas de inclusão do volume dos íons na abordagem de Poisson-Boltzmann foi introduzida por BIKERMAN (1942), que propôs uma forma simples de introduzir estes efeitos ao corrigir a densidade de cargas para o volume local disponível, isto é, o volume total subtraído do volume de todos os íons mais sua camada de hidratação. Esta correção corresponde à inclusão de um termo residual (μ_i^{res}) ao potencial químico ideal ($\mu_i^{ideal} = \mu_i^0 + \ln c_i$) e à contribuição eletrostática ($\mu_i^{el} = z_i y$), em que μ_i^0 é o potencial químico no reservatório de referência, c_i é a concentração local de íons, z_i é a valência iônica e $y = e\psi / kT$ é o potencial eletrostático adimensional. O

potencial químico residual correspondente é dado por (BIESHEUVEL e VAN SOESTBERGEN, 2007):

$$\frac{\mu_i^{res,bik}}{k_B T} = -\ln(1-\phi), \quad (2.35)$$

em que o sobre-escrito “*bik*” refere-se a Bikerman e ϕ é a fração de volume ocupado pelos íons, isto é:

$$\phi = \sum_i c_i v_i, \quad (2.36)$$

em que v_i é o volume hidratado dos íons i .

Considerando que todos os íons são de mesmo tamanho, EIGEN e WICKE (1954) utilizaram uma abordagem de rede e deduziram a mesma expressão proposta por Bikerman.

Sabe-se que, para uma mistura de íons de mesmo tamanho, no limite de diluição infinita, a equação (2.36) apresenta desvio de um fator igual a 8, já que o volume de exclusão de uma esfera em relação a suas vizinhanças é da ordem de 8 vezes seu volume hidratado. Neste sentido, SPARNAAY (1958) foi o primeiro a corrigir a equação de Bikerman, como segue:

$$\frac{\mu_i^{res,sparnaay}}{k_B T} = -\ln(1-8\phi) \quad (2.37)$$

Os modelos baseados na abordagem de rede, como na proposta de Bikerman, apresentam algumas limitações. Além de subestimarem o volume de exclusão, admitem o tamanho de uma célula da rede como igual ao tamanho de uma molécula de solvente, e não do raio iônico hidratado. Estes dois aspectos, combinados com a limitação de que todas as espécies têm mesmo volume (o volume da célula), tendem a subestimar drasticamente os efeitos de exclusão de volume, desencorajando sua aplicação (BIESHEUVEL e VAN SOESTBERGEN, 2007).

Estes problemas podem ser superados quando os efeitos de volume são baseados em equações de estado derivadas da teoria do estado líquido (*liquid-state theory*) para

misturas de esferas rígidas. Para sistemas com componente único, a expressão de Carnahan-Starling (CS) (CARNAHAN e STARLING, 1969) oferece maior acurácia na contabilização dos efeitos de volume livre.

$$\frac{\mu_i^{res,CS}}{k_B T} = \frac{\phi(8 - 9\phi + 3\phi^2)}{(1 - \phi)^3} \quad (2.38)$$

A equação de CS pode ser estendida para misturas de esferas rígidas de tamanhos distintos, através da equação de estado de Boublik-Mansoori-Carnahan-Starling-Leland (BMCSL EdE), conforme sugerido por LUE *et al.* (1999) a partir dos trabalhos originais de Boublik (BOUBLIK, 1970) e de Mansoori, Carnahan, Starling e Leland (MANSOORI *et al.*, 1971). A BMCSL EdE e o potencial químico residual correspondente são dados, respectivamente, por:

$$\frac{A^{hs,BMCSL}}{k_B T} = \frac{6}{\pi} \left\{ \left[\frac{\xi_2^3}{\xi_0 \xi_3^2} - 1 \right] \ln(1 - \xi_3) + \frac{3\xi_1 \xi_2}{\xi_0 (1 - \xi_3)} + \frac{\xi_2^3}{\xi_3 \xi_0 (1 - \xi_3)^2} \right\} \quad (2.39)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{\mu_i^{res,BMCSL}}{k_B T} = & \frac{\left(\xi_0 - \frac{\xi_2^3}{\xi_3^2} \right) \sigma_i^3 + 3\xi_2 \sigma_i + 3\xi_1 \sigma_i^2}{1 - \xi_3} + \frac{2\xi_2^3 \sigma_i^3}{\xi_3 (1 - \xi_3)^3} \\ & + \frac{3\xi_1 \xi_2 \sigma_i^3 + \left(\frac{3\xi_2^2 \sigma_i^2}{\xi_3} \right) + \left(\frac{\xi_2^3 \sigma_i^3}{\xi_3^2} \right)}{(1 - \xi_3)^2} + \left(-1 + \frac{3\xi_2^2 \sigma_i^2}{\xi_3^2} + \frac{2\xi_2^3 \sigma_i^3}{\xi_3^3} \right) \ln(1 - \xi_3) \end{aligned} \quad (2.40)$$

em que $A^{hs,BMCSL}$ é a energia de Helmholtz para esferas rígidas da BMCSL EdE, σ_i é o diâmetro da espécie i e ξ_k ($k = 0, 1, 2$ ou 3) são as frações de empacotamento do sistema, dadas por:

$$\xi_k = \frac{\pi}{6} \sum_i c_i(x) \sigma_i^k, \quad (2.41)$$

em que o somatório em “ i ” refere-se a todas as espécies iônicas e ξ_3 é equivalente a ϕ , definido em (2.36). Como $\mu_i^{res,BMCSL}$ é um potencial químico estendido para misturas, as frações de empacotamento (ξ_k) e, conseqüentemente, os próprios potenciais químicos,

apresentam dependência com o vetor de perfis de concentração e diâmetros de todas as partículas do sistema, isto é, $\mu_i^{res, BMCSL} = \mu_i^{res, BMCSL}(\underline{c}(x), \underline{\sigma})$, em que o sublinhado denota grandeza vetorial.

Quando as partículas do tipo “*i*” são pontuais, ou seja, quando $\sigma_i = 0$, a equação (2.40) reduz-se à equação de Bikerman (2.35).

Nesta dissertação, propõe-se utilizar a BMCSL EdE para contabilizar efeitos de volume livre na abordagem de Poisson-Boltzmann de modo termodinamicamente consistente, conforme sugerido por LUE *et al.* (1999) e utilizado por Biesheuvel e colaboradores (BIESHEUVEL e LYKLEMA, 2005; BIESHEUVEL *et al.*, 2006; BIESHEUVEL e SOESTBERGEN, 2007) e por Alijó e colaboradores (ALIJÓ *et al.*, 2010). Detalhes sobre a metodologia de inclusão destes efeitos serão apresentados no Capítulo 3.

Capítulo 3: Modelagem Matemática e Métodos Numéricos

Neste capítulo são apresentadas as diferentes técnicas utilizadas na modelagem de sistemas coloidais, com destaque para a metodologia empregada na inclusão de efeitos de correlação de tamanho e para a estratégia algébrico-diferencial na solução da equação de Poisson-Boltzmann modificada (EPBm). Inicia-se com uma breve introdução na Seção 3.1. A seguir, na Seção 3.2, descreve-se o método numérico usado nesta dissertação. Na Seção 3.3, detalha-se a estratégia de modificação da EPB, enquanto na Seção 3.4 apresenta-se como é feita a modelagem dos diferentes sistemas coloidais aqui estudados. Por fim, na Seção 3.5 descreve-se o procedimento numérico empregado para solução da EPB modificada por meio do integrador DASSL.

3.1. Introdução

O mundo físico é regido por princípios matemáticos que associam determinados comportamentos a relações entre variáveis. Estas relações frequentemente aparecem como taxas de variação de uma variável em relação à outra, dando origem a equações diferenciais. A grande maioria dos modelos matemáticos na ciência e engenharia são sistemas de equações diferenciais. Nos três últimos séculos, graças às brilhantes contribuições de Gottfried Leibniz (1646 – 1716) e Isaac Newton (1643 – 1727), considerados os “pais do cálculo moderno”, a solução de sistemas de equações diferenciais dos mais variados graus de complexidade vem sendo objeto de estudo da comunidade científica.

Os modelos matemáticos em geral dão origem a equações diferenciais sujeitas a determinadas condições, que podem configurar dois tipos de problemas: *problemas de valor inicial* (PVI's) e *problemas de valor no contorno* (PVC's).

Os PVI's são caracterizados por equações diferenciais com condições iniciais especificadas em um dado instante no tempo. Portanto, nos PVI's a variável independente é o tempo, aparecendo comumente na modelagem de sistemas dinâmicos. Já nos PVC's existem certas restrições relacionadas à variável dependente que devem ser obedecidas, as *condições de contorno*, que em geral são especificações de valores da

variável dependente e/ou de sua derivada (ou uma combinação linear destas) associadas a características geométricas do problema, em pontos distintos do domínio. Portanto, nos PVC's é usual que a variável independente seja uma coordenada espacial.

A equação de Poisson-Boltzmann é uma equação diferencial não-linear de segunda ordem com valores da variável dependente e/ou de sua derivada especificados nos valores limite do domínio do problema (variável independente). Portanto, a modelagem de sistemas coloidais via EPB é um PVC. Conforme exposto no Capítulo 2, solução analítica para a EPB só existe em um número limitado de casos particulares em que são adotadas muitas hipóteses simplificadoras e quando não são levadas em conta contribuições não-eletrostáticas (efeitos de dispersão iônica, correlação de tamanhos, correlação eletrostática, etc.) adicionais ao potencial eletrostático da EPB clássica.

Diante do exposto, a recorrência a métodos numéricos para a solução da equação de Poisson-Boltzmann modificada (EPBm) com a inclusão de potenciais não-eletrostáticos adicionais é uma realidade. Nesta dissertação é proposta a utilização do integrador numérico DASSL (PETZOLD, 1989) para solução da EPBm através do método da diferenciação regressiva ou método BDF (*Backward Differentiation Formulae*). Este método foi empregado com sucesso por MOREIRA (2007) e apresenta algumas vantagens associadas à estratégia algébrico-diferencial que serão detalhadas nas seções seguintes.

3.2. O método da diferenciação regressiva (BDF)

Soluções aproximadas de equações diferenciais são computadas por meio de diversos métodos numéricos. Os métodos de Euler simples, Euler modificado e os métodos de Runge-Kutta de diferentes ordens são exemplos de métodos de passo simples bastante empregados, em que os cálculos da variável dependente na j 'ésima iteração (ϕ_j) são baseados somente em informações da iteração imediatamente precedente (ϕ_{j-1}). Os métodos de múltiplos passos, por sua vez, utilizam a memória dos vários passos computados anteriormente para obter o valor atual (ϕ_j). Há um grande número de métodos dessa natureza implementados para aproximação da solução de equações diferenciais, como a família de métodos do tipo BDF, dentre os quais se destaca o integrador DASSL, empregado nesta dissertação.

Em 1983, Linda Petzold (PETZOLD, 1983) implementou o método de diferenciação regressiva, de diferentes ordens, na sub-rotina DASSL programada em linguagem Fortran. Desde então, o emprego do código DASSL vem sendo bastante encorajado dado seu excelente desempenho computacional, de modo que seu uso se estende a diversas aplicações. Algumas extensões para outras linguagens de programação estão disponíveis, como é o caso da DASSL programada em C e acoplada ao simulador de processos EMSO (*Environment for Modeling Simulation and Optimization*).

O integrador DASSL é capaz de resolver sistemas de equações diferenciais de primeira ordem. Quando aplicado a sistemas de equações diferenciais de ordem superior, deve-se aplicar uma mudança de variável capaz de converter o problema original em um sistema de equações diferenciais de primeira ordem equivalente, que pode ser resolvido pelo DASSL.

Como a EPBm é uma equação diferencial de segunda ordem, para solução numérica por meio do DASSL, é necessário aplicar uma mudança de variável para reduzi-la a um sistema de duas equações diferenciais de primeira ordem. Além disso, o DASSL está implementado para resolver PVI's e o problema físico resultante da modelagem de sistemas coloidais via EPBm, como já salientado, é um PVC. Para contornar este problema adota-se um procedimento recursivo de busca iterativa das condições iniciais em uma das extremidades do domínio até que a condição de contorno na outra extremidade seja satisfeita. Detalhes deste procedimento são apresentados na Seção 3.5 deste capítulo.

Uma mudança de variável adicional pode ser empregada na variável independente, de modo a converter o domínio do problema de semi-infinito a domínio finito e normalizado, facilitando a convergência do método. Nas seções seguintes detalha-se a modelagem da EPBm e como o integrador numérico DASSL pode ser aplicado na solução numérica do problema de forma computacionalmente eficiente.

3.3. Generalização da abordagem de Poisson-Boltzmann: uma métrica para inclusão de modificações

Com o objetivo de incluir novas contribuições além da eletrostática na equação de Poisson-Boltzmann, escreve-se o potencial químico de cada íon i em solução da seguinte forma:

$$\mu_i(x) = \mu_i^0 + k_B T \ln[c_i(x)] + z_i e \psi(x) + \sum_j E_{i,j}(x), \quad (3.1)$$

em que μ_i^0 é o potencial químico de referência, x é a coordenada espacial correspondente à distância dos íons i em relação à macropartícula, $c_i(x)$ é o perfil de concentração (densidade) de íons i na dupla camada elétrica, $\psi(x)$ é o potencial eletrostático gerado pelo campo formado pela macropartícula e os íons dispersos em um meio dielétrico, e $E_{i,j}$ representa a j 'ésima contribuição energética não-eletrostática referente ao íon i .

Os dois primeiros membros à direita da Equação (3.1) são as contribuições de mistura ideal. A não idealidade aparece nos dois últimos membros, que caracterizam a contribuição eletrostática ($z_i e \psi$), incluída na abordagem clássica de Poisson-Boltzmann, e as j 'ésimas contribuições não-eletrostáticas, respectivamente.

Nesta dissertação, considera-se que os potenciais de interação sejam aditivos e decorrelacionados (independentes), isto é, que a presença de um determinado potencial não influencia diretamente na ação do outro, de modo que o potencial total pode ser obtido pela soma de todos os potenciais. Assim, as contribuições não-eletrostáticas podem ser adicionadas diretamente no potencial químico de cada íon em solução, como na Equação (3.1) (LIMA, 2008c; MOREIRA, 2007; NINHAM, 1999).

Assumindo a condição de equilíbrio termodinâmico, isto é, de igualdade de potenciais químicos ao longo de toda a dupla camada elétrica, e considerando como referência o potencial químico no seio da fase fluida ($x \rightarrow \infty$), onde o potencial eletrostático é nulo e as propriedades são conhecidas, tem-se:

$$\mu_i(x) = \mu_i(x \rightarrow \infty) \quad (3.2)$$

Aplicando (3.2) em (3.1) e explicitando-se $c_i(x)$, tem-se:

$$c_i(x) = c_{i,0}(\infty) \exp\left(-\frac{z_i e [\psi(x) - \psi(\infty)]}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\sum_j [E_{i,j}(x) - E_{i,j}(\infty)]}{k_B T}\right), \quad (3.3)$$

em que o potencial eletrostático é nulo no seio da fase fluida (ou em um reservatório de referência), isto é, $\psi(\infty) = 0$.

A Equação (3.3) é uma expressão mais geral para a distribuição de Boltzmann, agora modificada para incluir efeitos adicionais ao potencial eletrostático da abordagem clássica. Quando aplicada na Equação (2.13) em conjunto com a equação de Poisson (2.12), obtém-se a Equação de Poisson-Boltzmann modificada (EPBm):

$$\varepsilon_0 \nabla(\varepsilon \nabla \psi) = -e \sum_i z_i c_{i,0}(\infty) \exp\left(-\frac{z_i e \psi(x) + \sum_j [E_{i,j}(x) - E_{i,j}(\infty)]}{k_B T}\right), \quad (3.4)$$

que é a EPBm escrita em sua forma generalizada, servindo como base para quaisquer correções que se queira adicionar na abordagem de Poisson-Boltzmann, de forma termodinamicamente consistente.

Vale observar que a abordagem aqui proposta é consistente com a abordagem clássica de Poisson-Boltzmann, já que, se os termos $E_{i,j}$ forem nulos, as Equações (3.3) e (3.4) reduzem-se às formas clássicas das Equações (2.10) e (2.14), respectivamente. Assim, a EPB (Eq. 2.14) é um caso particular da EPBm (Eq. 3.4), quando $\sum_j E_{i,j} = 0$.

As interações não-eletrostáticas podem ter diversas origens. Desde potenciais de van der Waals entre o íon i e a superfície da macropartícula, de imagem, de hidratação (ou solvatação), até efeitos de correlação de tamanho ou de flutuação (correlação) eletrostática, dentre outros. MOREIRA (2007) e LIMA (2008c) estudaram a influência

de diferentes potenciais em sistemas coloidais, mostrando que estes podem explicar alguns fenômenos, como adsorção de partículas coloidais, tensão superficial de soluções eletrolíticas e até mesmo a partição de íons em sistemas bifásicos.

Embora o rápido desenvolvimento da capacidade de processamento computacional tenha favorecido avanços significativos na aplicação de técnicas mais apuradas na modelagem de sistemas coloidais, tais como dinâmica molecular, simulações de Monte Carlo e técnicas baseadas em DFT (*Density Functional Theory*), a solução da equação de Poisson-Boltzmann ainda é uma ferramenta importante para o cálculo de interações em sistemas coloidais. Ao permitir a integração de diferentes escalas (desde a escala nanométrica até a macroscópica), a partir da solução (bem mais simples) da equação (diferencial) de Poisson-Boltzmann, muitos estudos têm demonstrado concordância tanto com simulações moleculares (BOSTRÖM *et al.*, 2005b) quanto com dados experimentais (LIMA *et al.*, 2007c).

Ainda que a teoria de Poisson-Boltzmann tenha obtido sucesso na predição dos perfis de densidade de íons nas vizinhanças de superfícies planas e curvas, suas limitações são bem conhecidas, tais como, por exemplo, a aproximação de campo médio e a consideração de cargas pontuais. Em particular, as limitações da abordagem de Poisson-Boltzmann se acentuam a altas concentrações iônicas, altas densidades de carga superficial ou para sistemas constituídos de íons multivalentes (BORUKHOV *et al.*, 1997).

A seguir, apresenta-se como foi realizada a modificação na equação de Poisson-Boltzmann utilizada nesta dissertação e a metodologia empregada para solucioná-la numericamente.

3.3.1. Inclusão de interações de van der Waals Íon-Coloide e de efeitos de correlação de tamanho (volume livre)

A equação de Poisson-Boltzmann modificada proposta nessa dissertação busca incluir dois efeitos não-eletrostáticos adicionais à teoria clássica: interações de van der Waals Íon-Coloide e termos de correlação de tamanho (volume livre) para contabilizar o efeito do volume dos íons.

Incluindo essas duas contribuições diretamente na Equação (3.1), tem-se:

$$\sum_j E_{i,j}(x) = U_i(x) + W_i(\underline{c}(x), \underline{\sigma}) \quad (3.5)$$

e

$$\mu_i(x) = \mu_i^0 + k_B T \ln[c_i(x)] + z_i e \psi(x) + U_i(x) + W_i(\underline{c}(x), \underline{\sigma}) \quad (3.6)$$

em que $U_i(x)$ é o termo de dispersão de van der Waals, dado pelas Equações (2.5) ou (2.6); $W_i(\underline{c}(x), \underline{\sigma}) = \mu_i^{res, BMCSL}(\underline{c}(x), \underline{\sigma})$ é o termo de correlação de tamanhos, que é o potencial químico residual da equação de estado de Boublik-Mansoori-Carnahan-Starling-Leland (BMCSL EdE), dado pelas Equações (2.40) e (2.41). Seguindo a notação apresentada no Capítulo 2, o sublinhado em $\underline{c}(x)$ e $\underline{\sigma}$ denota o vetor de perfis de concentração e de diâmetros de todos os íons i , respectivamente.

Pode-se inferir da análise das Equações (2.40) e (2.41) que $\mu_i^{res, BMCSL}$ apresenta uma dependência funcional complexa com os perfis de concentração dos íons i [$\underline{c}(x)$] e com o diâmetro destes íons [$\underline{\sigma}$]. Por este motivo, ao impor-se a condição de equilíbrio termodinâmico (3.2) na Equação (3.6), explicitar diretamente $c_i(x)$ se torna uma tarefa bastante difícil. Assim, tem-se:

$$c_i(x) = c_{i,0}(\infty) \exp\left(-\frac{z_i e \psi(x)}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{U_i(x)}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{W_i(\underline{c}(x), \underline{\sigma}) - W_i(\underline{c}(\infty), \underline{\sigma})}{k_B T}\right), \quad (3.7)$$

em que o potencial eletrostático e o termo de dispersão de van der Waals são nulos no seio da fase fluida, isto é: $\psi(\infty) = 0$ e $U_i(\infty) = 0$. A Equação (3.7) é a distribuição de Boltzmann modificada empregada nesta dissertação.

Como os termos de correlação de tamanhos $W_i(\underline{c}(x), \underline{\sigma})$ carregam a dependência com os perfis de concentração de cada um dos íons i [$\underline{c}(x)$], $c_i(x)$ não está explicitado na Equação (3.7). Assim, esta equação deve ser resolvida em conjunto com a equação de Poisson-Boltzmann – obtida da substituição de (3.7) na *equação de Poisson* (2.12) – até a convergência do potencial $\psi(x)$, que agora carrega uma dependência indireta com a variável independente através da contribuição do termo de correlação de tamanhos, que é função de $\underline{c}(x)$.

Diante disso, propõe-se tratar este problema por meio da abordagem algébrico-diferencial, permitindo assim a solução numérica simultânea da variável diferencial $\psi(x)$ e dos perfis $\underline{c}(x)$, com o uso do integrador DASSL. Detalhes de como é obtida a solução numérica são apresentados na Seção 3.5.

3.4. Modelagem Matemática de Sistemas Coloidais

Nesta seção, apresenta-se, em linhas gerais, como foi feita a modelagem de sistemas coloidais via equação de Poisson-Boltzmann. Para cada sistema modelado é apresentada uma estratégia de mudança de variável e adimensionamento da equação de Poisson-Boltzmann, facilitando a convergência do método numérico. Dois sistemas coloidais são modelados: partícula coloidal esférica carregada e placas paralelas infinitas e carregadas.

3.4.1. Modelagem de partícula coloidal esférica carregada

Como as macropartículas coloidais normalmente têm tamanhos muito maiores que os íons, em geral é razoável assumir que os íons “enxergam” a superfície da macropartícula como uma superfície plana carregada eletricamente. Neste caso, despreza-se a curvatura da esfera e a macropartícula é modelada como uma placa plana infinita e carregada, cuja solução é obtida via EPBm em coordenadas cartesianas. Alternativamente, pode-se resolver a EPBm em coordenadas esféricas, considerando os efeitos da curvatura da macropartícula.

A Figura 3.1a apresenta um esquema da modelagem aqui proposta. A macropartícula coloidal, de raio r_p , possui densidade superficial de cargas uniforme e igual a γ . O solvente é um meio dielétrico contínuo de constante dielétrica (ϵ) uniforme, com íons α e β de tamanhos σ_α e σ_β , respectivamente, e cargas opostas.

O sistema a ser resolvido pode ser simplificado conforme a Figura 3.1b, constituindo-se de uma placa plana carregada (suposta infinita), sujeita às mesmas condições descritas acima. Neste caso, o sistema de coordenadas cartesiano é o mais

adequado para a solução da EPBm, em que se considera a variação unidirecional da variável independente (x).

Por hipótese do modelo, os íons são esferas rígidas e não podem penetrar na superfície do coloide, existindo então uma distância de corte caracterizada pelo raio do menor íon, onde, do ponto de vista do integrador, se caracterizará a superfície (um dos limites de integração). Assim, para o caso mais geral, quando $\sigma_\alpha \neq \sigma_\beta$, haverá uma região em que apenas o menor íon poderá estar presente. Esta região aparece em destaque na Figura 3.1b, e corresponde ao intervalo $r_\alpha \leq x \leq r_\beta$, sendo $r_\alpha = \sigma_\alpha/2$ e $r_\beta = \sigma_\beta/2$. Neste intervalo, $c_\beta = 0$, havendo uma descontinuidade na solução numérica obtida. Caso $\sigma_\alpha = \sigma_\beta$, esta descontinuidade desaparece.

A modelagem da partícula coloidal esférica pode ser realizada, portanto, via equação de Poisson Boltzmann em coordenadas esféricas (*variável independente* = r), para o caso mais realista (Figura 3.1a), ou em coordenadas cartesianas (*variável independente* = x), para o caso da simplificação proposta na Figura 3.1b.

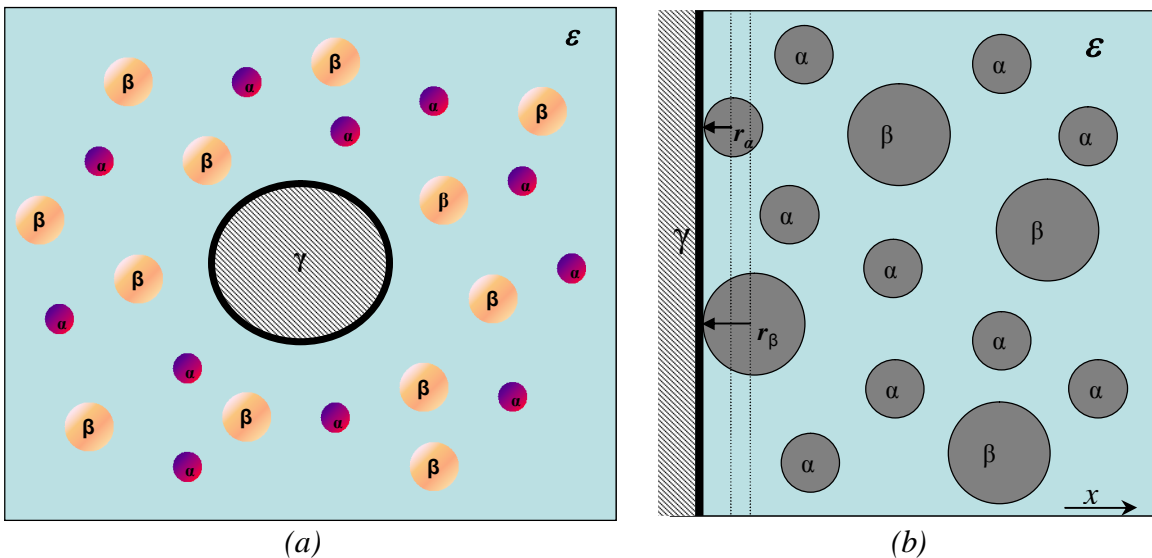


Figura 3.1.(a) Ilustração de uma partícula coloidal esférica com densidade de cargas (γ) imersa em meio dielétrico (ϵ) com íons α e β de tamanhos $r_\alpha = \sigma_\alpha/2$ e $r_\beta = \sigma_\beta/2$. (b) Simplificação para a geometria de placa plana carregada infinita, com variação unidirecional na variável independente x . Na região entre as linhas verticais pontilhadas ($r_\alpha \leq x \leq r_\beta$), $c_\alpha \neq 0$ e $c_\beta = 0$.

Tendo em vista que a equação de Poisson-Boltzmann envolve muitas variáveis e parâmetros em escalas bem distintas, é conveniente propor um adimensionamento que possa padronizá-la, independente do sistema de unidades adotado, favorecendo a convergência do método numérico.

Além disso, o domínio da variável independente é semi-infinito e com dimensão da ordem de nanômetros (10^9 m), o que pode dificultar a solução numérica. Em vista disso, propõe-se uma nova variável independente, ξ , definida como segue:

$$\xi = \frac{1}{1 + \kappa(r - r_{min})}, \quad (3.8)$$

em que κ é a constante de Debye, r é a variável independente original ($r_{min} \leq r < \infty$), sendo $r_{min} = (\sigma_{min} / 2)$ a distância de corte (*cutoff*).

A variável independente (r) é a distância centro a centro dos íons em relação à macropartícula. Portanto, o valor mínimo que r pode assumir (r_{min}) é dado pela soma do raio do menor íon e o raio da macropartícula ($r_{min} = (\sigma_{\alpha} + \sigma_p) / 2$), para o caso da modelagem da partícula coloidal esférica (Figura 3.1a), enquanto que na simplificação de placa plana carregada (Figura 3.1b), a distância de corte corresponde ao raio do menor íon ($r_{min} = \sigma_{\alpha} / 2$).

Com base em (3.8), quando $r = r_{min} \Rightarrow \xi = 1$ e quando $r \rightarrow \infty \Rightarrow \xi \rightarrow 0$. Portanto, o domínio do problema com a nova variável independente ξ passa a ser finito e normalizado, já que $0 \leq \xi < 1$. Além disso, como a unidade de κ é o inverso do comprimento (κ^{-1} é o comprimento de Debye), a nova variável ξ é também adimensional.

Para reescrever a Equação (3.4) na nova variável independente ξ , deve-se modificar os operadores diferenciais, de acordo com as seguintes relações, obtidas de derivações em (3.8):

$$\nabla_r = -\kappa \xi^2 \cdot \nabla_\xi, \quad (3.9)$$

e

$$\nabla_r^2 = 2\kappa^2 \xi^3 \cdot \nabla_\xi + \kappa^2 \xi^4 \cdot \nabla_\xi^2, \quad (3.10)$$

em que o subíndice r está subentendido na Equação (3.4), isto é, $\nabla = \nabla_r$.

Se considerarmos a constante dielétrica (ε) uniforme (como é o caso de todos os sistemas estudados nesta dissertação) e aplicando as relações (3.9) e (3.10), a Equação (3.4), em qualquer sistema de coordenadas, pode ser escrita na forma adimensional como:

$$\nabla_\xi^2 y = \left(-\frac{2}{\xi} \right) \cdot \nabla_\xi y - \frac{\sum_i z_i c_{i,0} \exp \left[- \left(z_i y + \sum_j \left(\bar{E}_{i,j}(\xi) - \bar{E}_{i,j}(0) \right) \right) \right]}{\bar{\varepsilon} \xi^4 \left(\sum_i c_{i,0} z_i^2 \right)}, \quad (3.11)$$

em que $y = e\psi / k_B T$ é o potencial eletrostático adimensional; $\bar{E}_{i,j} = E_{i,j} / k_B T$; $\bar{\varepsilon} = \varepsilon / \varepsilon_w$, sendo ε_w a constante dielétrica da água.

Quando o potencial adimensional y substitui o potencial ψ e as relações (3.9) e (3.10) são aplicadas às condições de contorno apresentadas na Seção 2.3.5 do Capítulo 2, a equação de Poisson-Boltzmann é então definida em sua forma adimensional (Eq. 3.11). Incluindo as duas modificações propostas na Equação (3.5), chega-se a EPBm adimensional empregada nesta dissertação para modelagem da partícula coloidal esférica carregada.

A forma final da EPBm adimensional depende da definição dos operadores (∇_ξ e ∇_ξ^2) compatíveis com cada sistema de coordenadas. Nesta dissertação utilizou-se as coordenadas esféricas (Figura 3.1a) e cartesianas (Figura 3.1b) para modelagem da macropartícula esférica carregada.

No Capítulo 4 desta dissertação apresentam-se resultados da modelagem da partícula coloidal esférica (para carga ou potencial especificados na superfície) imersa em diferentes eletrólitos com ou sem assimetria de carga e/ou de tamanho.

3.4.2. Modelagem de placas paralelas carregadas

Com o objetivo de estudar as interações entre partículas coloidais esféricas, propõe-se a modelagem de placas planas paralelas carregadas, com densidade superficial de cargas γ_1 e γ_2 , separadas por uma distância L e imersas em meio eletrolítico constituído de um meio dielétrico contínuo (solvente) de constante dielétrica ε uniforme, com íons α e β de tamanhos σ_α e σ_β , respectivamente, e cargas opostas dispersos.

Analogamente à simplificação introduzida na modelagem de esferas carregadas ao se resolver a EPBm em coordenadas cartesianas, despreza-se a curvatura da macropartícula ao tratá-la como placa plana. A Figura 3.2 esquematiza a modelagem, que tem formato semelhante ao empregado na Figura 3.1b, com o acréscimo de mais uma superfície plana, paralela à original, simulando a interação entre macropartículas coloidais.

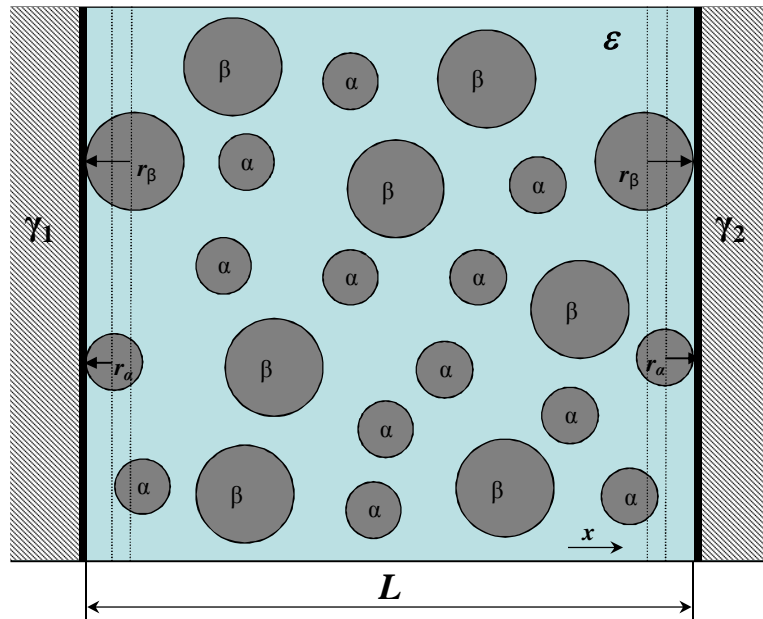


Figura 3.2. Modelagem de placas planas paralelas com densidade de cargas (γ_1 e γ_2), separadas por uma distância L e imersas em meio dielétrico (ε) com íons α e β de tamanhos $r_\alpha = \sigma_\alpha/2$ e $r_\beta = \sigma_\beta/2$. Na região entre as linhas verticais pontilhadas ($r_\alpha \leq x \leq r_\beta$ ou $L-r_\beta \leq x \leq L-r_\alpha$), $c_\alpha \neq 0$ e $c_\beta = 0$.

Embora o uso do sistema de coordenadas *bi-esféricas* já tenha sido empregado na literatura para cálculo de interações entre duas partículas esféricas via equação de Poisson-Boltzmann (STANKOVICH e CARNIE, 1996; LIMA *et al.*, 2007a; LIMA, 2008c), para efeito de simplificação, as análises desta dissertação limitam-se à interação de placas planas paralelas.

A modelagem de placas planas paralelas carregadas via equação de Poisson-Boltzmann é realizada seguindo as mesmas hipóteses da modelagem simplificada de esferas carregadas (Seção 3.4.1), através da solução da EPBm em coordenadas cartesianas.

É proposto também um adimensionamento e mudança de variável na EPBm para a modelagem de placas paralelas. Como neste caso o domínio é finito, já que $x_{min} \leq x < (L - x_{min})$, basta que a variável independente x seja adimensionada pelo fator κ . Assim, a nova variável independente ξ é definida como segue:

$$\xi = \kappa \cdot x \quad (3.12)$$

O adimensionamento proposto acima visa transformar o domínio numa escala mais adequada para a solução numérica. Adotando o mesmo procedimento descrito na Seção 3.4.1, chega-se à forma adimensional generalizada da EPBm empregada nesta dissertação na modelagem de placas planas paralelas:

$$\nabla_{\xi} \left(\bar{\varepsilon} \nabla_{\xi} y \right) = - \frac{\sum_i z_i c_{i,0} \exp \left[- \left(z_i y + \sum_j \left(\bar{E}_{i,j}(\xi) - \bar{E}_{i,j}(0) \right) \right) \right]}{\sum_i c_{i,0} z_i^2}, \quad (3.13)$$

em que $\bar{\varepsilon} = \varepsilon / \varepsilon_w$ pode sair do operador se ε for uniforme, como nos exemplos desta dissertação.

Quando o potencial adimensional y substitui o potencial ψ e as relações (3.9) e (3.10) são aplicadas às condições de contorno apresentadas na Seção 2.3.4 do Capítulo 2, a equação de Poisson-Boltzmann é então definida em sua forma adimensional (Eq.

3.13). Incluindo as duas modificações propostas na equação (3.5), chega-se à EPBm adimensional empregada para modelagem de placas planas carregadas.

Visando o cálculo das forças de interação entre partículas coloidais, nesta dissertação calcula-se a pressão entre duas placas paralelas idênticas separadas por um meio eletrolítico. Para tanto, avalia-se a energia livre do sistema através de uma expressão que contabiliza efeitos eletrostáticos, não-eletrostáticos e entrópicos.

Com o objetivo de analisar a influência do efeito de tamanho dos íons, é proposta a inclusão de um termo energético adicional na energia livre do sistema. Este termo é proveniente da equação de estado BMCSL para esferas rígidas (Equação 2.39), apresentada na Seção 2.4 do Capítulo 2 desta dissertação. Assim, a expressão de energia livre é dada por:

$$A - A^0 = \frac{\varepsilon}{2} \int \left[(\nabla \psi)^2 - (\nabla \psi|_0)^2 \right] dV + \int \left[\sum_i (c_i U_i - c_{i,0} U_{i,0}) \right] dV + k_B T \int \sum_i \left[c_i \ln \left(\frac{c_i}{c_{i,0}} \right) - (c_i - c_{i,0}) \right] dV + \int (A^{hs,BMCSL} - A^{hs,BMCSL}|_0) dV, \quad (3.14)$$

em que A^0 é a energia livre do estado de referência, tomado no seio da fase fluida (fase *bulk*), $A^{hs,BMCSL}$ é dado pela Equação (2.39), $A^{hs,BMCSL}|_0$ é avaliado nas condições do fluido de referência (fase *bulk*) e $U_{i,0} = \nabla \psi|_0 = 0$.

Para superfícies planas, a Equação (3.14) adquire a forma:

$$\frac{A - A^0}{\text{área}} = \frac{\varepsilon}{2} \int_{x_{\min}}^{L-x_{\min}} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 dx + k_B T \int_{x_{\min}}^{L-x_{\min}} \sum_i \left[c_i \ln \left(\frac{c_i}{c_{i,0}} \right) - (c_i - c_{i,0}) \right] dx + \int_{x_{\min}}^{L-x_{\min}} \sum_i c_i U_i dx + \int_{x_{\min}}^{L-x_{\min}} (A^{hs,BMCSL} - A^{hs,BMCSL}|_0) dx, \quad (3.15)$$

em que $(A - A^0)/\text{área}$ é a energia livre por unidade de área, x_{\min} a distância mínima entre os íons e superfícies (distância de corte, discutida na Seção 3.4.1) e L a distância entre as superfícies.

Os três primeiros termos do lado direito da Equação (3.15) são os mesmos empregados por EDWARDS e WILLIAMS (2004) em sua expressão de energia livre, caracterizando a contribuição eletrostática à energia livre, os efeitos entrópicos, e a contribuição energética dos potenciais não-eletrostáticos dados pela teoria de Lifshitz, respectivamente. O quarto termo reflete as interações repulsivas devido ao efeito de exclusão de volume dos íons. Assim, os efeitos de exclusão de volume são incluídos tanto diretamente, através do termo energético adicional, quanto indiretamente, através do uso da EPBm.

A pressão entre as placas, devido a dupla camada elétrica, é dada por (LIMA *et al.*, 2008a; EDWARDS e WILLIAMS, 2004):

$$P = -\frac{\partial}{\partial L} \left(\frac{A - A^0}{\text{área}} \right) \quad (3.16)$$

Assim, a partir dos perfis de potencial eletrostático e de distribuição iônica calculados a partir da solução da EPBm, pode-se calcular a energia livre por unidade de área do sistema para uma configuração fixa de macroíons, com base na Equação (3.15). O resultado é então aplicado à Equação (3.16), que permite o cálculo do um perfil de pressão entre as placas para cada distância (L) de separação entre elas por meio da diferenciação numérica das integrais calculadas em (3.15).

No Capítulo 4 desta dissertação apresentam-se resultados da modelagem de placas planas (para carga especificada na superfície) imersa em diferentes eletrólitos com ou sem assimetria de carga e/ou de tamanho, bem como os resultados obtidos para a pressão entre placas paralelas carregadas eletricamente.

3.5. Solução Numérica

Como o efeito de volume livre (correlação de tamanho) é um efeito coletivo, os termos adicionais $W_i(\underline{c}(x), \underline{\sigma})$ serão função da distribuição de íons na fase fluida e do diâmetro desses íons, fazendo com que a solução da EPBm (sujeita às condições de contorno pertinentes) seja não-implícita. Tal fato demanda uma nova estratégia

numérica para solução da EPBm, capaz de levar em conta a dependência mútua entre o perfil de concentração dos íons e do termo de correlação de tamanhos, conforme a Equação (3.7).

Dessa forma, o equacionamento da modelagem de sistemas coloidais via EPBm dá origem a um sistema algébrico-diferencial de índice diferencial unitário, em que a EPBm (Eq. 3.11 ou 3.13) deve ser resolvida em conjunto com as restrições algébricas dadas pelas Equações (2.40) e (2.41). Assim, os termos de correlação de tamanhos de cada um dos íons i ($W_i(\underline{c}(x), \underline{\sigma}) = \mu_i^{res, BMCSL}(\underline{c}(x), \underline{\sigma})$), que carregam uma dependência não-explicita na variável independente, aparecem como restrições algébricas a que a EPBm deve estar sujeita.

O enfoque algébrico-diferencial empregado na solução da EPBm é uma contribuição importante desta dissertação. Dessa forma, o problema se restringe à solução da EPBm sujeita às restrições algébricas pertinentes, evitando-se procedimentos recursivos adicionais a cada passo de integração para a convergência de $\psi(x)$ e $\underline{c}(x)$, e a solução assim obtida é simultânea.

Para resolver este tipo de problema aplica-se um método de integração de alta ordem (cujo erro por passo é reduzido, como os de tipo BDF ou *Runge-Kutta*), com passo de integração variável, além de aprimorar-se a solução do problema de valor no contorno através da mudança da variável independente, ξ , e de métodos de múltiplos chutes. Neste sentido, propõe-se utilizar o integrador numérico DASSL, programado em Fortran, para resolver este problema através do método da diferenciação regressiva (método BDF).

Apesar de o integrador DASSL ser um *software* desenvolvido para solução de problemas de valor inicial (PVI's), sua aplicação a problemas de valor no contorno (PVC's) pode ser estendida por meio de um procedimento recursivo. Assim, para utilizar o DASSL na solução da EPBm, que é um PVC, buscam-se iterativamente as condições iniciais (valor do potencial ou de sua derivada numa das extremidades), até que a condição de contorno na outra extremidade seja satisfeita.

No caso da modelagem da partícula coloidal esférica carregada, com densidade superficial de cargas γ , as condições iniciais consideradas são o valor nulo do potencial no infinito (isto é, na fase *bulk*) e o correspondente valor arbitrado da derivada do potencial no infinito. Como o valor da derivada no infinito também é nulo (Eq. 2.20),

atribui-se uma pequena perturbação à derivada, buscando-se o valor dessa perturbação que conduz à derivada do potencial na superfície, calculada a partir do valor conhecido da densidade de cargas superficiais da macropartícula (γ), conforme a Equação (2.19). Tal procedimento recursivo é realizado por uma sub-rotina do tipo *Newton-Raphson* acoplada ao código DASSL.

O procedimento numérico empregado para modelagem de placas paralelas carregadas segue a mesma lógica do procedimento anteriormente descrito para esferas carregadas, diferindo apenas nas condições iniciais e no critério de convergência, associados às especificidades da geometria do problema. As condições iniciais consideradas são o valor da derivada na superfície da primeira placa, calculada a partir do valor conhecido da densidade de cargas superficiais da macropartícula (γ_1), conforme a Equação (2.21), e o correspondente valor arbitrado do potencial na superfície, buscando-se o valor dessa variável que conduz ao valor nulo da derivada do potencial no plano médio entre as placas ($x = L/2$), que é uma propriedade oriunda da simetria do problema quando as placas são idênticas. Da mesma forma que no caso anterior, um procedimento recursivo é realizado por uma sub-rotina do tipo *Newton-Raphson* acoplada ao código DASSL.

Neste capítulo foi discutida a forma de inclusão de duas contribuições não-eletrostáticas na equação de Poisson-Boltzmann clássica de modo termodinamicamente consistente, e como essa nova formulação conduz a um sistema algébrico-diferencial de índice diferencial unitário, solucionado numericamente pelo integrador DASSL.

Capítulo 4: Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados mais relevantes desta dissertação, buscando-se seguir uma ordem cronológica das contribuições obtidas. Na Seção 4.1 são apresentados perfis de concentração para sistemas iônicos simétricos em tamanho, em que os efeitos de correlação de tamanho são incluídos para íons de mesmo tamanho, interagindo com partículas coloidais esféricas (Seção 4.1.1) e placas paralelas carregadas (Seção 4.1.2). Na sequência, a Seção 4.2 trata dos sistemas assimétricos em tamanho, em que as diferenças nos tamanhos dos íons são levadas em conta nos efeitos de correlação de tamanho para solução da EPBm, analisando os efeitos da assimetria para os diferentes sistemas estudados na Seção 4.1. Por fim, na Seção 4.3, estima-se a interação entre placas planas através do cálculo de pressão, a fim de verificar as consequências da inclusão dos efeitos de correlação e assimetria de tamanho dos íons na interação entre as duplas camadas elétricas das placas.

4.1. Sistemas simétricos em tamanho

A estratégia apresentada na Seção 3.4 do Capítulo 3 foi empregada para estudar a influência do efeito de correlação de tamanho na modelagem da partícula coloidal esférica e de placas paralelas. Neste primeiro momento, consideram-se sistemas simétricos, isto é, em que os íons possuem um mesmo tamanho, $\sigma_i = 0,4$ nm, diâmetro característico usual na literatura (BOSTRÖM *et al.*, 2001; EDWARDS e WILLIAMS, 2004; LIMA *et al.*, 2008b) para caracterizar a distância de máxima aproximação entre o íon e a superfície (x_{min} ou x_{cutoff}). Em todos os casos, o solvente considerado é a água, caracterizada por sua constante dielétrica a temperatura ambiente (298,15 K). Na Tabela 4.1 apresentam-se os valores das variáveis e parâmetros utilizados nas simulações apresentadas neste capítulo. A influência do volume dos íons é avaliada a partir da análise dos perfis de concentração (ou de densidade) dos íons ao longo da dupla camada elétrica para diferentes eletrólitos com diferentes valências, para condições de carga e/ou potencial especificados na superfície.

Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados nas simulações.

$e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$	$\epsilon_0 = 8,8543 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$	$\epsilon = 78,5$
$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$T = 298,15 \text{ K}$	$k_B = 1,38065 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

São apresentados resultados para eletrólitos simétricos em carga (NaCl e NaI) e assimétricos em carga (Na_2SO_4 e CaCl_2), encarados como se tivessem um mesmo tamanho ($\sigma_i = 0,4 \text{ nm}$) e submetidos a partícula esférica (Seção 4.1.1) ou a placas paralelas (Seção 4.1.2) com carga ou potencial elétrico especificado.

4.1.1 Partícula esférica carregada

Nesta seção calculam-se perfis de concentração iônica nas proximidades de uma macropartícula coloidal esférica de diâmetro $\sigma_p = 3,0 \text{ nm}$ imersa em meio dielétrico contínuo. Este diâmetro encontra semelhança com as dimensões de proteínas globulares e valores dessa ordem têm sido utilizados na literatura (BOSTRÖM *et al.*, 2009).

Conforme discutido no Capítulo 3, a modelagem da partícula esférica pode ser reduzida à modelagem de uma placa plana, desprezando a curvatura da partícula (isto é, assumindo $\sigma_p \rightarrow \infty$), quando a dimensão da partícula é muito maior quando comparada à da dupla camada elétrica. Visando verificar a influência desta simplificação, na Figura 4.1, apresentam-se resultados de perfis de concentração para um eletrólito monovalente hipotético para diferentes valores de σ_p (com $\sigma_i = 0,4 \text{ nm}$). Para facilitar a visualização, em cada caso, mostra-se apenas o perfil do contra-íon. A superfície tem densidade de carga $\gamma = 0,10 \text{ Cm}^{-2}$ e a força iônica no seio da fase fluida é $I = 1,0 \text{ M}$. Na Figura, apenas os efeitos de correlação de tamanho são considerados ($U_i = 0$).

Como esperado, à medida que o diâmetro da partícula aumenta a aproximação para a geometria de placas planas se torna mais justificável. Entretanto, em vista que os desvios ainda são relativamente grandes para o diâmetro de partícula aqui considerado ($\sigma_p = 3,0 \text{ nm}$), todos os resultados apresentados para a modelagem da partícula esférica carregada foram obtidos por meio da solução da EPB (ou EPBm) em coordenadas esféricas, ou seja, sem recorrer a aproximações adicionais.

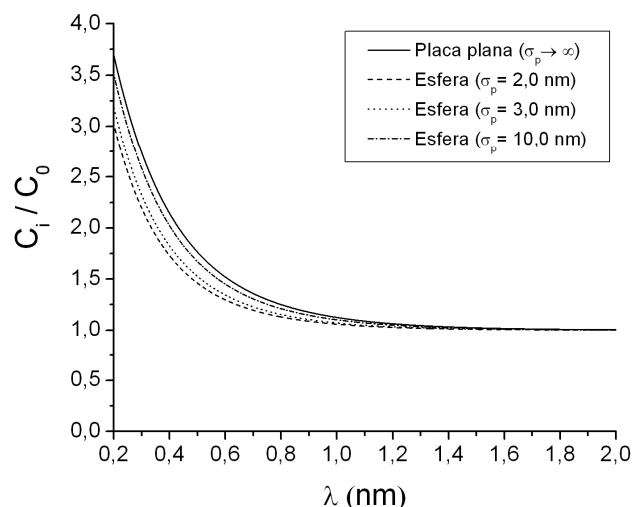


Figura 4.1. Perfis de concentração para o contra-íon em torno de uma partícula esférica carregada ($\gamma = 0,10 \text{ Cm}^{-2}$) imersa num eletrólito monovalente hipotético ($U_i = 0$) para diferentes tamanhos de partícula, em relação ao perfil quando a partícula é tratada como um plano. Em todos os casos, $I = 1,0 \text{ M}$, $T = 298,15 \text{ K}$ e $\sigma_+ = \sigma_- = 0,4 \text{ nm}$.

Na Figura 4.2 apresentam-se perfis de concentração para eletrólitos simétricos monovalentes (NaCl e NaI) nas vizinhanças de uma partícula coloidal carregada positiva ($\gamma = 0,10 \text{ Cm}^{-2}$) e negativamente ($\gamma = -0,10 \text{ Cm}^{-2}$), a fim de se observar os efeitos do tamanho dos íons nestas diferentes situações, para uma força iônica no seio da fase fluida $I = 1,0 \text{ M}$. Os valores dos parâmetros B_i foram estimados por TAVARES *et al.* (2004) usando a Teoria de Lifshitz. A Tabela 4.2 contém os parâmetros para todos os sistemas iônicos estudados nesta dissertação.

Tabela 4.2 – Parâmetros de dispersão íon-partícula adimensionais (em água a 298 K) empregados nesta dissertação (TAVARES *et al.*, 2004).

Ânions	$\frac{B_{\text{ânion-partícula}}^*}{r_i^3 k_B T}$	Cátions	$\frac{B_{\text{cátion-partícula}}^*}{r_i^3 k_B T}$
Cl^-	1,086	Na^+	0,138
I^-	1,735	K^+	0,574
SO_4^{2-}	2,908	Ca^{2+}	0,385

* $r_i = \sigma_i/2$.

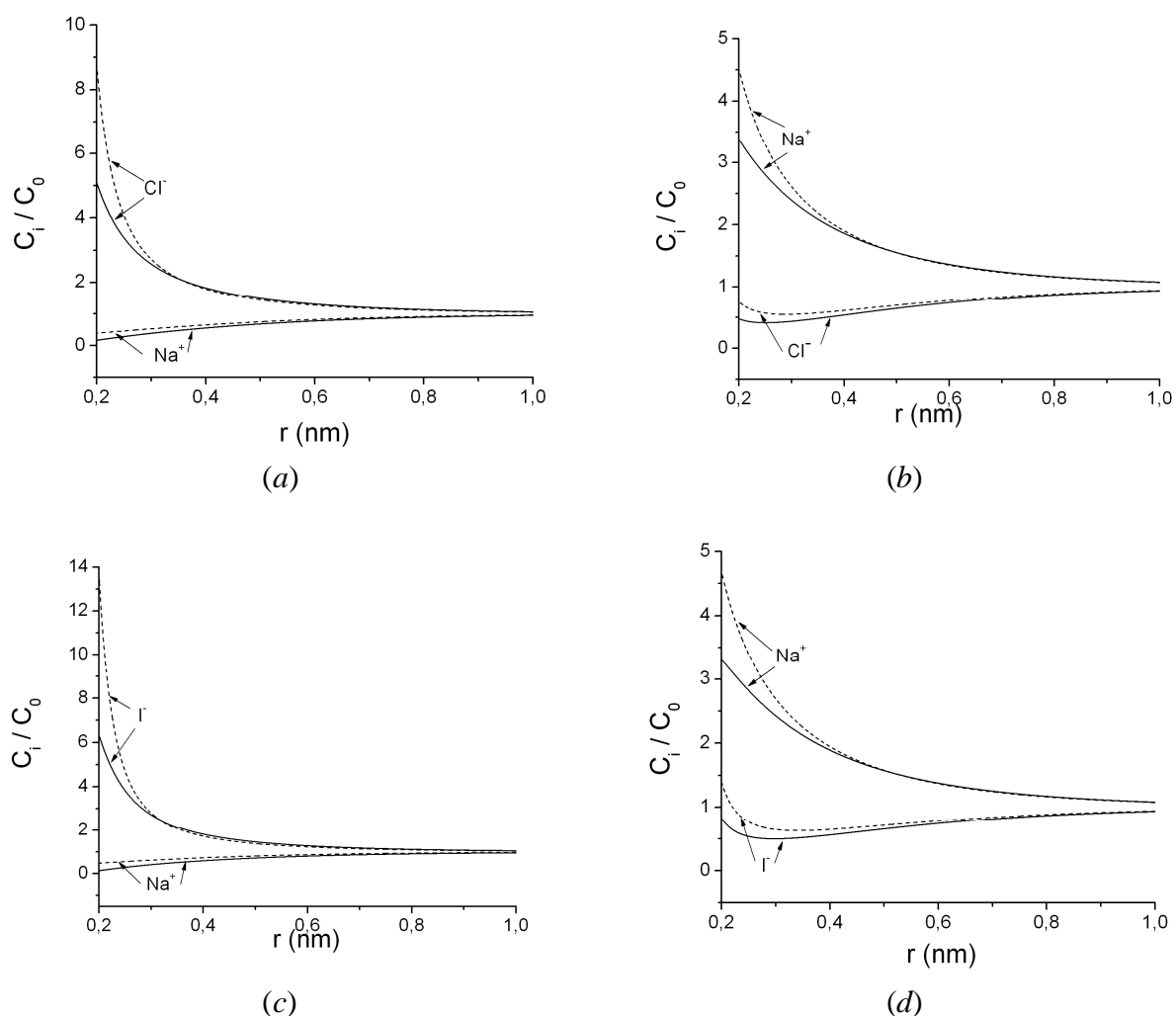


Figura 4.2. Perfis de concentração nas vizinhanças de uma macropartícula de diâmetro $\sigma_p = 3,0$ nm imersa em soluções de eletrólitos simétricos monovalentes com força iônica 1,0 M. (a) NaCl, $\gamma = 0,10 \text{ Cm}^{-2}$, (b) NaCl, $\gamma = -0,10 \text{ Cm}^{-2}$, (c) NaI, $\gamma = 0,10 \text{ Cm}^{-2}$; (d) NaI, $\gamma = -0,10 \text{ Cm}^{-2}$. Em todos os casos, a curva contínua representa a solução com a inclusão dos efeitos de correlação de tamanho, enquanto a curva tracejada representa a solução negligenciando esses efeitos. ($T = 298,15 \text{ K}$ e $\sigma_+ = \sigma_- = 0,4 \text{ nm}$).

Na Figura 4.2, percebe-se que a inclusão dos efeitos de correlação de tamanhos provoca a diminuição da concentração dos íons nas vizinhanças da macropartícula, com efeitos cada vez mais significativos à medida que r diminui. Em contrapartida, na fase *bulk* ($r \rightarrow \infty$), os efeitos de volume se tornam desprezíveis. Estes resultados estão coerentes físico-quimicamente, uma vez que a influência do campo elétrico da partícula carregada é sentida mais fortemente a r 's pequenos, o que conduz a um maior

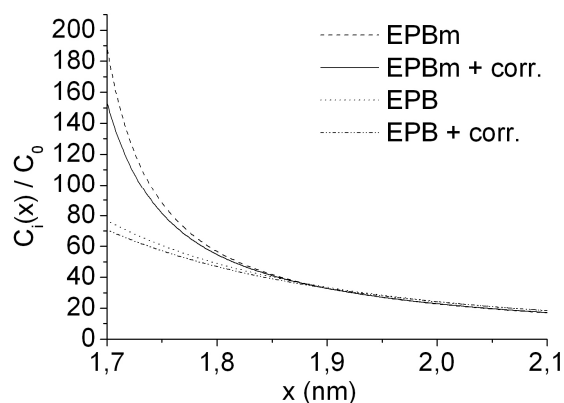
confinamento dos íons nessa região, tornando os efeitos (repulsivos) de exclusão de volume mais significativos. Em contraste, no seio da fase fluida os íons praticamente não sofrem influência do campo e ficam bastante dispersos no meio, tornando desprezíveis os efeitos (repulsivos) de exclusão de volume.

Os resultados para o $NaCl$ e NaI são bastante parecidos para as condições da Figura 4.2. Do contraste entre as Figuras 4.2(a) e (b), bem como entre as Figuras 4.2(c) e (d), observa-se que o I^- e o Cl^- (nesta ordem) são bem mais polarizáveis que o Na^+ , tendendo a sofrer mais fortemente os efeitos do campo, sobretudo nas proximidades da superfície. O iodeto, por ser mais polarizável que o cloreto, apresenta maiores concentrações nas proximidades da superfície, como se observa da comparação entre as Figuras 4.2(a) e (c) e Figuras 4.2(b) e (d). Assim, os resultados se mostram consistentes com a série de Hofmeister (Capítulo 2, Tabela 2.1).

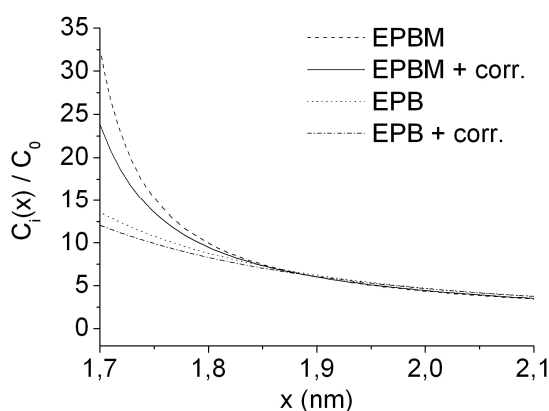
Visando observar os efeitos da concentração iônica sobre a correlação de tamanho, ALIJÓ *et al.* (2010) compararam os resultados para o perfil de concentração de Cl^- (contra-íon) nas proximidades de uma macropartícula carregada positivamente, com carga $Q_p = 20.e$ ($e =$ carga elementar), para (a) $C_0 = 0,01$ M, (b) $C_0 = 0,10$ M e (c) $C_0 = 1,00$ M. Os resultados encontram-se nas Figuras 4.3(a), (b) e (c), respectivamente.

A Figura 4.3 mostra que, como esperado, os efeitos de volume livre crescem com o aumento da concentração do eletrólito, como pode ser observado pelo maior afastamento entre as curvas “EPB” e “EPB + corr”. e “EPBM” e “EPBM + corr.” das Figuras 4.3(a) até 4.3(c). Tal comportamento se deve ao fato de, a maiores concentrações, os íons se verem forçados a interagir, tornando mais significativas as forças repulsivas por exclusão de volume.

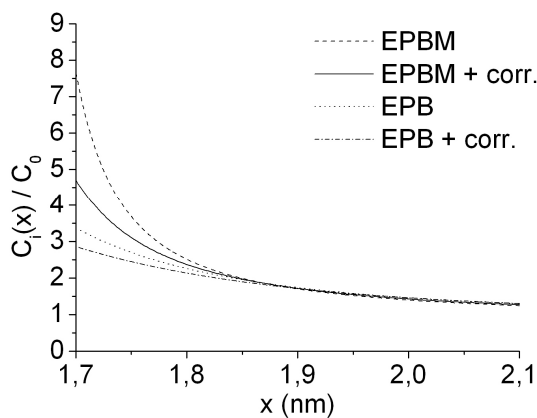
A Figura 4.4 apresenta os efeitos de correlação de tamanho em condições análogas às da Figura 4.2, agora considerando dois exemplos de eletrólitos assimétricos em carga: o Na_2SO_4 (tipo 1:2) e o $CaCl_2$ (tipo 2:1). Mais uma vez, os parâmetros de Lifshitz são os da Tabela 4.2.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.3. Perfis de concentração nas vizinhanças de uma macropartícula ($\sigma_p = 3,0$ nm e $Q_p = +20e$) em uma solução eletrolítica de NaCl a diferentes concentrações, para abordagem de Poisson-Boltzmann clássica (EPB) e modificada (EPBm), com e sem correlação de tamanhos (“corr.”). (a) NaCl 0,01M, (b) NaCl 0,10M, (c) NaCl 1,00M. Para facilitar a visualização, apenas o perfil do contra-íon (Cl^-) é apresentado. Em todos os casos, x é a distância em relação ao centro da macropartícula, $T = 298,15$ K e $\sigma_+ = \sigma_- = 0,4$ nm (ALIJÓ *et al.*, 2010).

Na Figura 4.4 observam-se as mesmas tendências identificadas na Figura 4.2 no que diz respeito aos efeitos de correlação de tamanho, que tendem a reduzir a concentração de eletrólito nas proximidades da superfície, com efeitos menos significativos à medida que ocorre o afastamento desta. Há de se destacar que, devido à assimetria desses eletrólitos e à bivalência dos íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} , estes apresentam uma interação mais forte com a superfície quando funcionam como contra-íons.

Assim, quando contra-íons, a bivalência tende a provocar um aumento mais significativo da concentração do íon nas proximidades da superfície, como se pode observar da comparação entre os perfis dos contra-íons das Figuras 4.2(a) e (b) com a Figura 4.4(a) e da Figura 4.2(d) com 4.4(d). Entretanto, quando co-íons, a diferença entre os íons bivalentes e monovalentes se torna menos pronunciada. No caso do íon SO_4^{2-} , o efeito eletrostático mais repulsivo provocado pela bivalência é normalmente compensado pelo aumento das forças atrativas devido à alta polarizabilidade do íon sulfato (maiores valores de B_i), conforme se observa da comparação entre os perfis do co-íon das Figuras 4.2(b) e (d) com 4.4(b). Quando o co-íon bivalente é o Ca^{2+} , com polarizabilidade mais baixa que o íon sulfato e na mesma ordem de grandeza da polarizabilidade do íon sódio, também não se percebem diferenças significativas entre os perfis do co-íon, como se observa na comparação entre as Figuras 4.2(a) e (c) com 4.4(c).

Visando uma análise mais detalhada da dependência dos efeitos de volume livre com a força iônica do meio eletrolítico, a Figura 4.5 apresenta o perfil do termo de correlação de tamanho nas vizinhanças da macropartícula esférica em duas soluções eletrolíticas para diferentes forças iônicas: NaI (Figura 4.5a) e Na_2SO_4 (Figura 4.5b).

Percebe-se que os efeitos de tamanho são mais dependentes da força iônica na Figura 4.5(a), apresentando também um decaimento mais lento ao longo de r em relação ao observado na Figura 4.5(b). Nesta, a sensibilidade destes efeitos frente a mudanças na força iônica da solução é bem menor quando comparada a Figura 4.5(a).

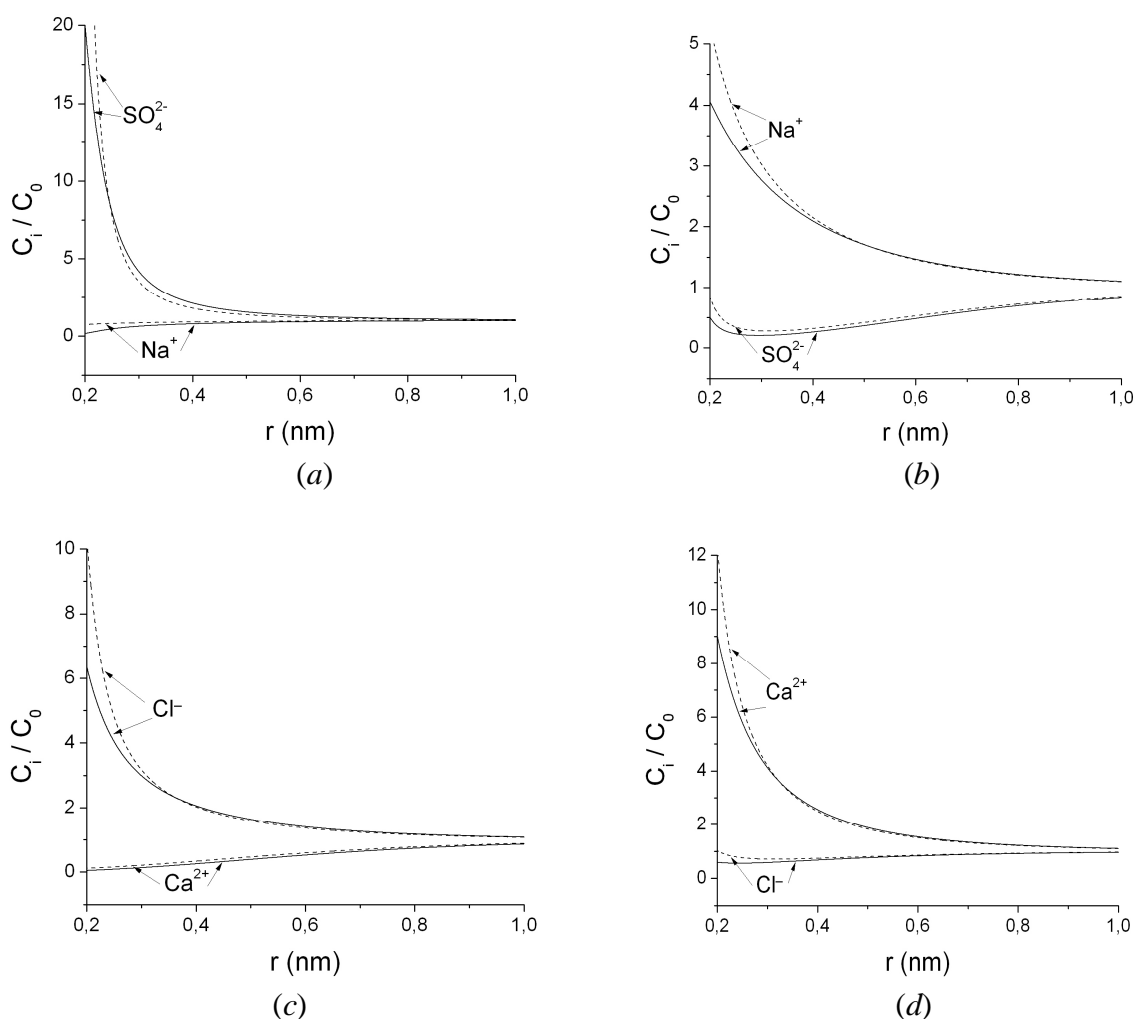


Figura 4.4. Perfis de concentração nas vizinhanças de uma macropartícula de diâmetro $\sigma_p = 3,0$ nm imersa em soluções de eletrólitos assimétricos (tipo 1:2 e 2:1) com força iônica 1,0 M. (a) Na_2SO_4 , $\gamma = 0,10 \text{ Cm}^{-2}$; (b) Na_2SO_4 , $\gamma = -0,10 \text{ Cm}^{-2}$, (c) CaCl_2 , $\gamma = 0,10 \text{ Cm}^{-2}$, (d) CaCl_2 , $\gamma = -0,10 \text{ Cm}^{-2}$. Em todos os casos, a curva contínua representa a solução com a inclusão dos efeitos de correlação de tamanho, enquanto a curva tracejada representa a solução negligenciando esses efeitos ($T = 298,15 \text{ K}$ e $\sigma_+ = \sigma_- = 0,4 \text{ nm}$).

Essas diferenças estão associadas às maiores valência e polarizabilidade do íon sulfato em relação ao íon iodeto, fazendo com que a força da interação sulfato-partícula seja mais intensa que a da interação iodeto-partícula. Portanto, os íons sulfato sofrem mais acentuadamente com os efeitos de exclusão de volume por estarem forçados a se aproximar de modo mais intenso que os íons iodeto, nas vizinhanças da superfície.

Ademais, o efeito da força iônica deixa de ser importante dada a forte natureza da interação eletrostática, fazendo com que mesmo a baixas concentrações o sistema apresente efeitos de tamanho significativos.

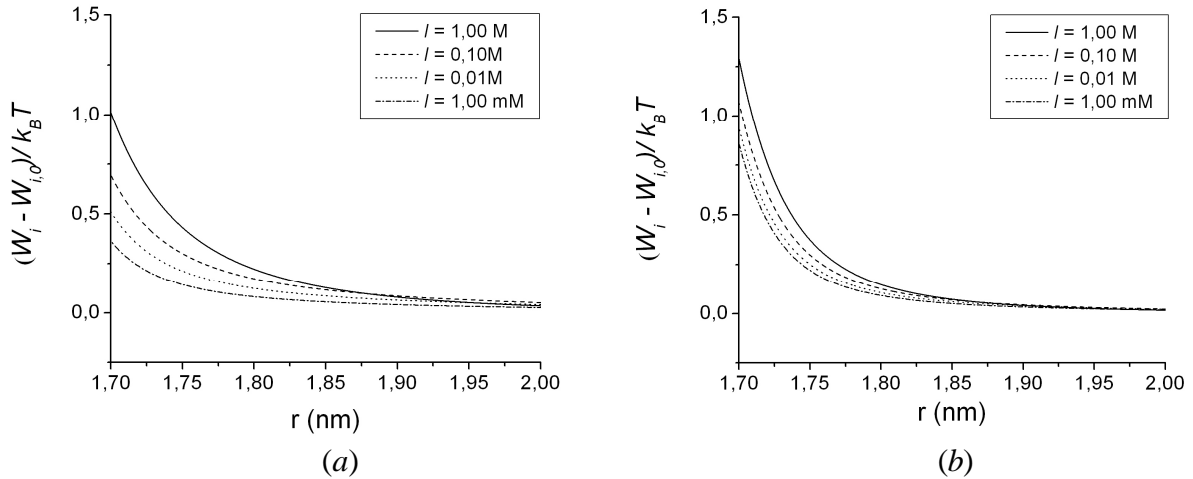


Figura 4.5. Perfil do termo de correlação de tamanho em torno de uma macropartícula coloidal ($\sigma_p = 3,0 \text{ nm}$, $\gamma = 0,10 \text{ Cm}^{-2}$) e sua dependência com a força iônica (I) para duas soluções eletrolíticas: (a) NaI , (b) Na_2SO_4 . Em todos os casos, r é a distância em relação ao centro da macropartícula ($T = 298,15 \text{ K}$ e $\sigma_+ = \sigma_- = 0,4 \text{ nm}$).

Alternativamente, pode-se modelar a macropartícula não mais com a carga (ou densidade superficial de carga) especificada, mas com o *potencial* especificado na superfície. Com este propósito, na Figura 4.6 apresentam-se os perfis de concentração para o NaCl e NaI , nas mesmas condições empregadas na Figura 4.2, porém agora com o potencial na superfície (Ψ_0) fixado em 30 mV (Figs. 4.6(a) e (c)) e -30 mV (Figs. 4.6(b) e (d)).

São observados os mesmos efeitos já apontados na Figura 4.2 no que diz respeito à influência da correlação de tamanho. Quando confrontados, os perfis apresentados nas Figuras 4.2 e 4.6 revelam-se muito similares, diferindo apenas sutilmente, mostrando que a especificação do potencial no valor de (-)30 mV é uma condição com ordem de grandeza próxima da especificação da densidade de carga em (-)0,1 C.m^{-2} . Assim, ao menos para os sistemas unidimensionais estudados nesta dissertação, ambas as especificações, que só diferem quanto à condição de contorno

utilizada na solução da equação de PBm, podem ser empregadas sem prejuízo à solução final, a depender das características do sistema a ser modelado.

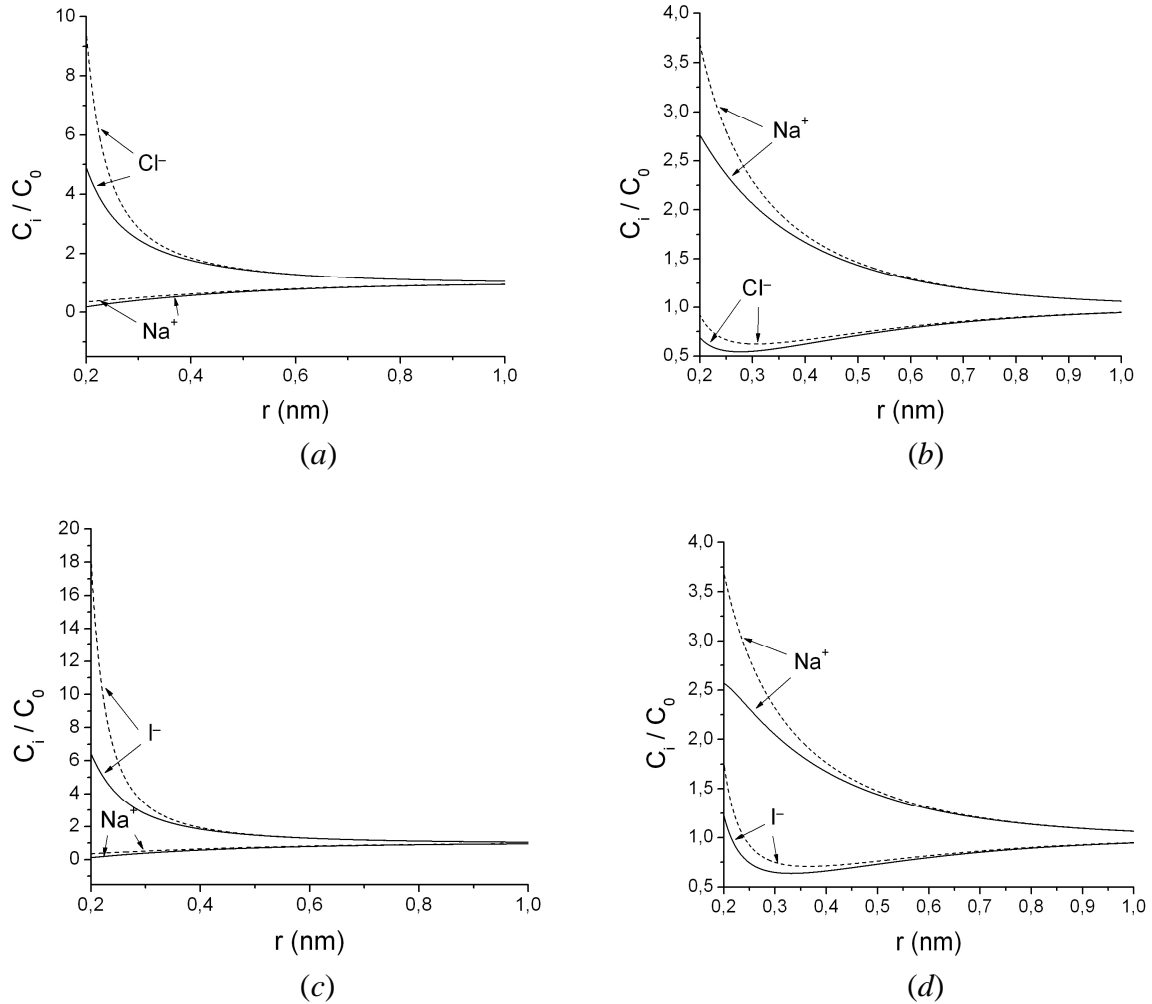


Figura 4.6. Perfis de concentração nas vizinhanças de uma macropartícula de diâmetro $\sigma_p = 3,0$ nm imersa em soluções de eletrólitos simétricos monovalentes com força iônica 1,0 M. (a) NaCl , $\Psi_0 = 30$ mV; (b) NaCl , $\Psi_0 = -30$ mV; (c) NaI , $\Psi_0 = 30$ mV; (d) NaI , $\Psi_0 = -30$ mV. Em todos os casos, a curva contínua representa a solução com a inclusão dos efeitos de correlação de tamanho, enquanto a curva tracejada representa a solução negligenciando esses efeitos ($T = 298,15$ K e $\sigma_+ = \sigma_- = 0,4$ nm).

O mesmo pode-se dizer da comparação entre as Figuras 4.4 e 4.7. Nesta, são apresentados os perfis de concentração para o Na_2SO_4 e CaCl_2 , em condições análogas às empregadas na Figura 4.4, exceto no que diz respeito a especificação do potencial

elétrico na superfície. Mais uma vez, as Figuras são muito similares, exceto pela influência razoavelmente superior dos efeitos de volume livre para o caso do potencial especificado.

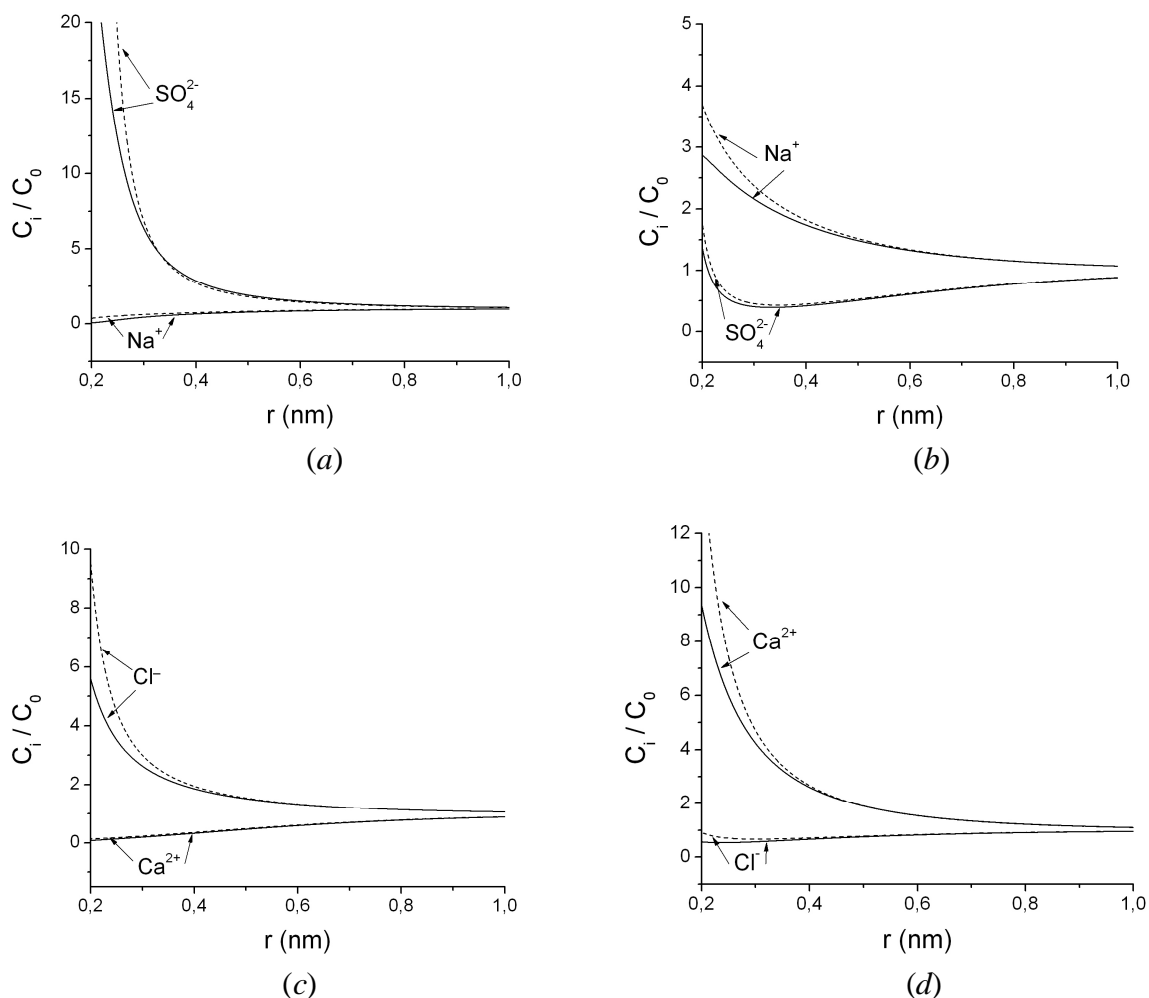


Figura 4.7. Perfis de concentração nas vizinhanças de uma macropartícula de diâmetro $\sigma_p = 3,0$ nm imersa em soluções de eletrólitos assimétricos (tipo 1:2 e 2:1) com força iônica 1,0 M. (a) Na_2SO_4 , $\Psi_0 = 30$ mV; (b) Na_2SO_4 , $\Psi_0 = -30$ mV; (c) $CaCl_2$, $\Psi_0 = 30$ mV; (d) $CaCl_2$, $\Psi_0 = -30$ mV. Em todos os casos, a curva contínua representa a solução com a inclusão dos efeitos de correlação de tamanho, enquanto a curva tracejada representa a solução negligenciando esses efeitos ($T = 298,15$ K e $\sigma_+ = \sigma_- = 0,4$ nm).

4.1.2 Placas paralelas

Nesta seção, calculam-se perfis de concentração iônica entre placas planas paralelas carregadas eletricamente imersas em um meio dielétrico contínuo formado por íons monovalentes ($NaCl$ e NaI) e divalentes (Na_2SO_4 e $CaCl_2$). A modelagem deste sistema é realizada de acordo com o que foi apresentado na Seção 3.4.2 do Capítulo 3.

Na Figura 4.8, apresentam-se os perfis para o $NaCl$ (Figuras 4.8(a) e (b)) e NaI (Figuras 4.8(c) e (d)), em torno de duas placas paralelas carregadas positiva e negativamente, separadas por uma distância $L = 1,5$ nm.

Nas Figuras 4.8(a) e 4.8(c), a densidade superficial de cargas (γ) é positiva e vale $0,01 \text{ Cm}^{-2}$ para ambas as placas, enquanto que nas Figuras 4.8(b) e 4.8(d), inverte-se o sinal da carga das placas ($\gamma = -0,01 \text{ Cm}^{-2}$), a fim de se verificar o comportamento de cada um dos íons como contra-íon.

O mesmo é feito na Figura 4.9, onde se apresentam os perfis para os eletrólitos assimétricos (Na_2SO_4 e $CaCl_2$), sob as mesmas condições da Figura 4.8, com intuito de avaliar a influência da maior valência dos íons SO_4^{2-} e Ca^{2+} nos resultados. Em ambas as figuras, as barras hachuradas representam a distância de máxima aproximação dos íons (x_{min}), ou distância de corte (*cutoff*), que, neste caso, corresponde ao raio iônico, ou seja, $x_{min} = \sigma_i / 2 = 0,2$ nm.

Os efeitos de correlação de tamanho, tanto na Figura 4.8, quanto em 4.9, são bastante sutis, de modo que são quase imperceptíveis as diferenças entre as curvas contínua (incluindo efeitos de volume livre) e tracejada (sem efeitos de volume livre). Percebe-se, como era de se esperar, efeitos de volume mais significativos nas regiões próximas à parede das placas, sobretudo no que se refere aos contra-íons que apresentam maior densidade nessa região. Em vista disso, na Figura 4.10(a) e (b) apresentam-se ampliações das regiões mais próximas a parede das Figuras 4.8(c) e 4.9(c), respectivamente. Ainda com a ampliação, os efeitos de volume livre revelam-se bastante modestos.

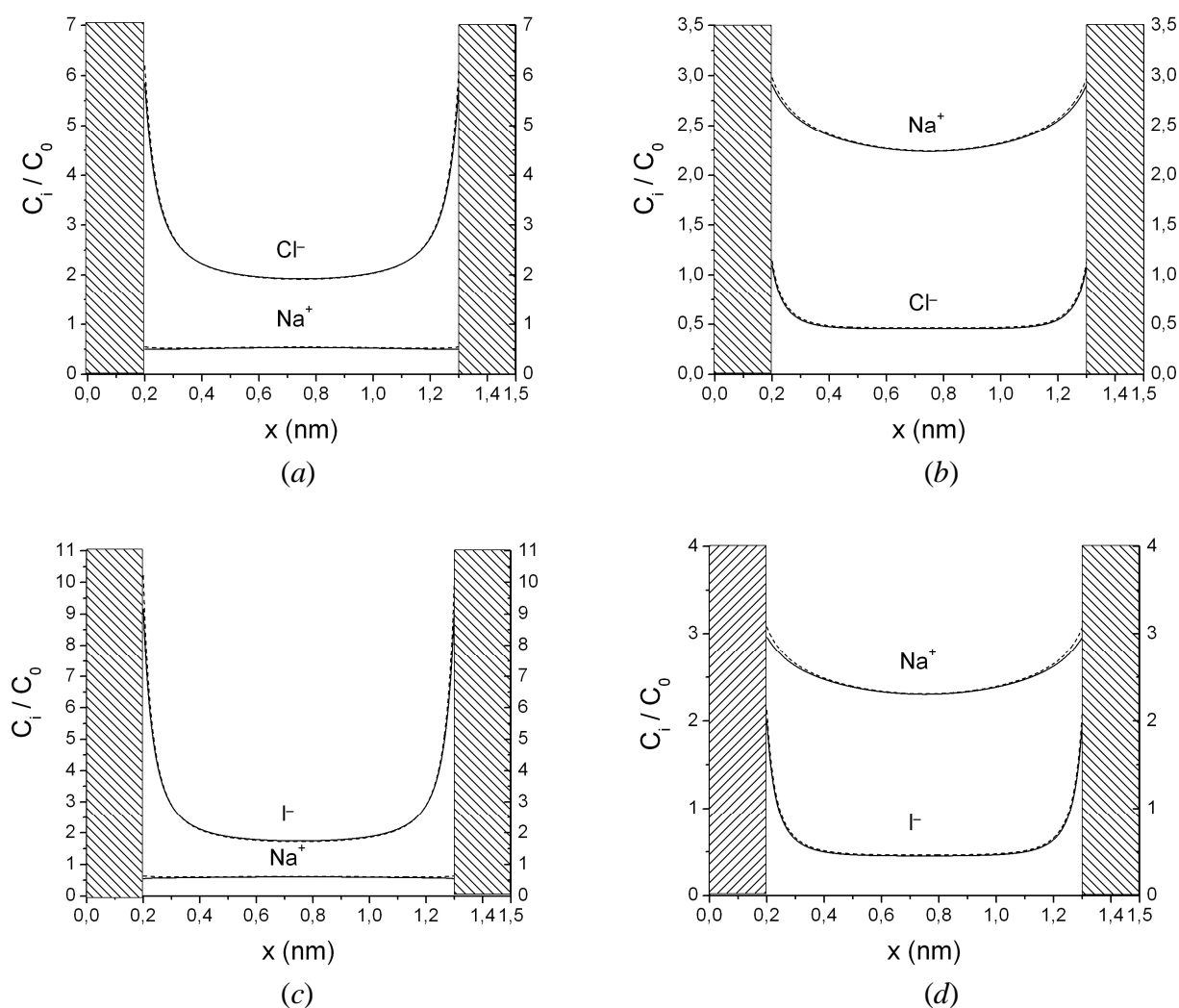


Figura 4.8. Perfis de concentração entre duas placas paralelas imersas em soluções de eletrólitos simétricos monovalentes com força iônica 0,1 M. (a) NaCl, $\gamma = 0,01 \text{ Cm}^{-2}$; (b) NaCl, $\gamma = -0,01 \text{ Cm}^{-2}$, (c) NaI, $\gamma = 0,01 \text{ Cm}^{-2}$, (d) NaI, $\gamma = -0,01 \text{ Cm}^{-2}$. Em todos os casos, a curva contínua representa a solução com a inclusão dos efeitos de correlação de tamanho, enquanto a curva tracejada representa a solução negligenciando esses efeitos. As barras hachuradas representam a distância de máxima aproximação dos íons (x_{min}) ($T = 298,15 \text{ K}$ e $\sigma_+ = \sigma_- = 0,4 \text{ nm}$).

Ademais, não são observadas diferenças significativas entre os perfis para os íons monovalentes (Fig. 4.8) e divalentes (Fig. 4.9), exceto pela maior atração dos íons divalentes com a parede, reflexo de sua maior carga efetiva e, pelo menos para o caso do ânion divalente (SO_4^{2-}), da maior polarizabilidade (maiores valores de B_i).

Para verificar a influência da intensidade da carga (γ) e do afastamento (L) das placas sobre os efeitos de volume livre, as Figuras 4.11 e 4.12 apresentam os perfis de concentração do íon sulfato (*contra-íon*) para diferentes densidades de carga (Figura 4.11) e afastamento entre as placas (Figura 4.12).

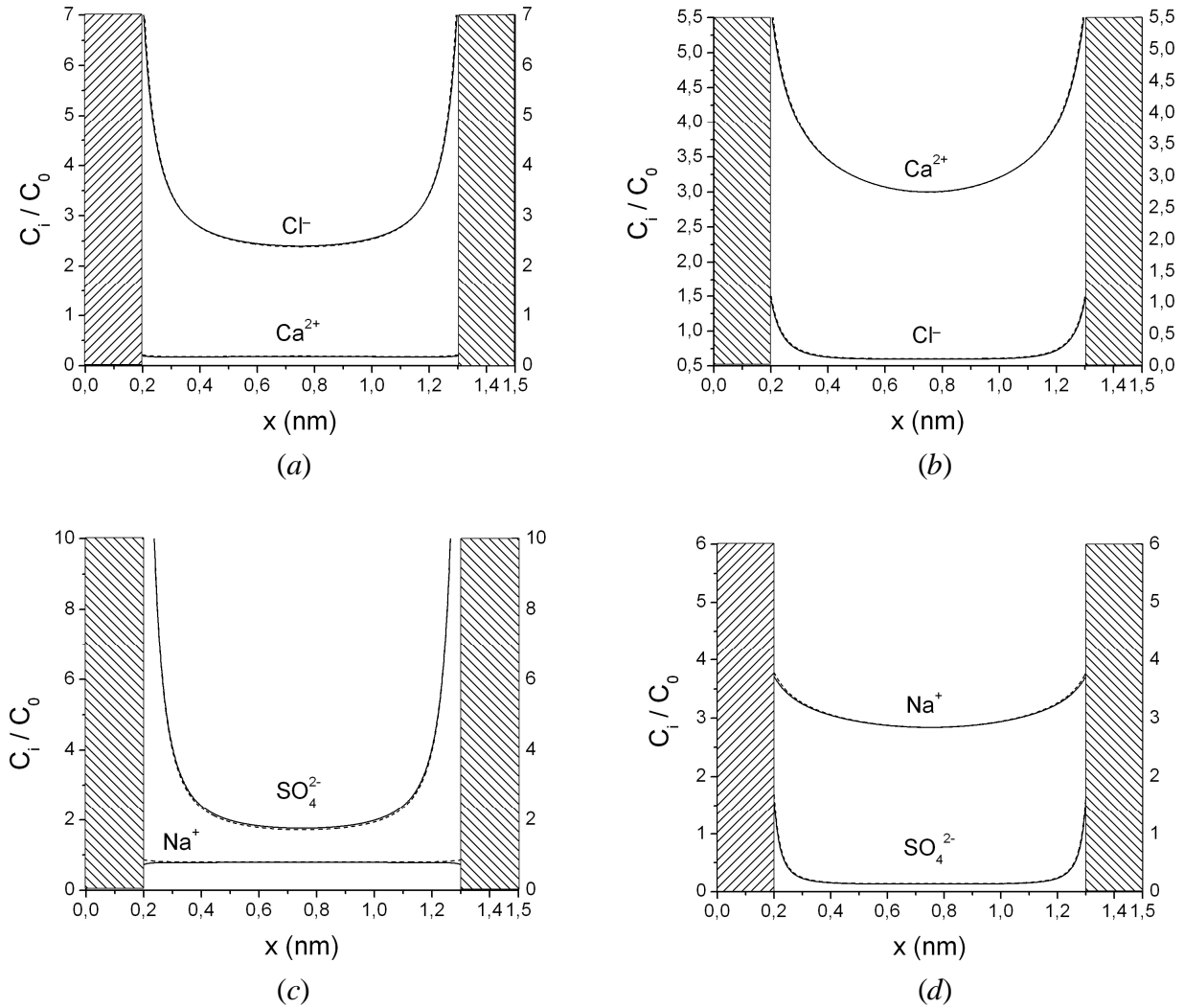


Figura 4.9. Perfis de concentração entre duas placas paralelas imersas em soluções de eletrólitos assimétricos (tipo 1:2 e 2:1) com força iônica 0,1 M. (a) Na_2SO_4 , $\gamma = 0,01 \text{ Cm}^{-2}$; (b) Na_2SO_4 , $\gamma = -0,01 \text{ Cm}^{-2}$, (c) CaCl_2 , $\gamma = 0,01 \text{ Cm}^{-2}$, (d) CaCl_2 , $\gamma = -0,01 \text{ Cm}^{-2}$. Em todos os casos, a curva contínua representa a solução com a inclusão dos efeitos de correlação de tamanho, enquanto a curva tracejada representa a solução negligenciando esses efeitos. As barras hachuradas representam a distância de máxima aproximação dos íons (x_{\min}) ($T = 298,15 \text{ K}$ e $\sigma_+ = \sigma_- = 0,4 \text{ nm}$).

Os resultados apresentados na Figura 4.11 mostram que a carga das placas exerce influência significativa nos perfis de concentração obtidos, sobretudo no que se refere aos efeitos de volume livre. Percebe-se nitidamente que estes efeitos são substancialmente maiores a $\gamma = 0,05 \text{ Cm}^{-2}$, em relação aos menores valores de γ considerados. Em contrapartida, a Figura 4.12 indica pouca influência da separação das placas seja no perfil de concentração ou nos efeitos de volume livre. Tais resultados estão condizentes com o que foi reportado por LIMA *et al.* (2009), que observaram relativa influência da carga das placas nos perfis de concentração iônica entre duas superfícies carregadas e uma dependência muito fraca desses mesmos perfis com a separação (L) entre as placas.

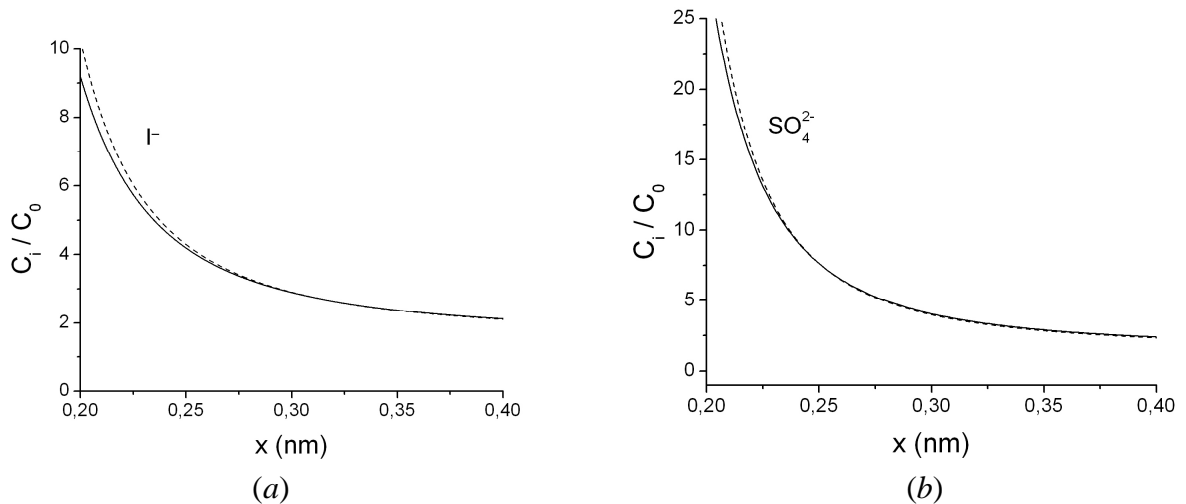


Figura 4.10. Ampliação de perfis de concentração dos contra-íons: (a) Γ^- (Figura 4.8c); (b) SO_4^{2-} (Figura 4.9c) ($T = 298,15 \text{ K}$ e $\sigma_+ = \sigma_- = 0,4 \text{ nm}$).

Apesar disso, era de se esperar que, ao grau de confinamento a que os íons estão submetidos nas condições das Figuras 4.8 e 4.9, isto é, com $L = 1,5 \text{ nm}$, os efeitos repulsivos devido ao tamanho dos íons fossem mais significativos.

Salienta-se, porém, que estes resultados podem estar deturpados devido a não inclusão dos efeitos de flutuações eletrostáticas locais (correlação eletrostática). Os efeitos de correlação eletrostática decorrem da interferência do campo elétrico localmente gerado pelos íons, que não são levados em conta na abordagem clássica de PB. Quando os íons são forçados a se aproximar uns dos outros, esses efeitos podem se tornar significativos.

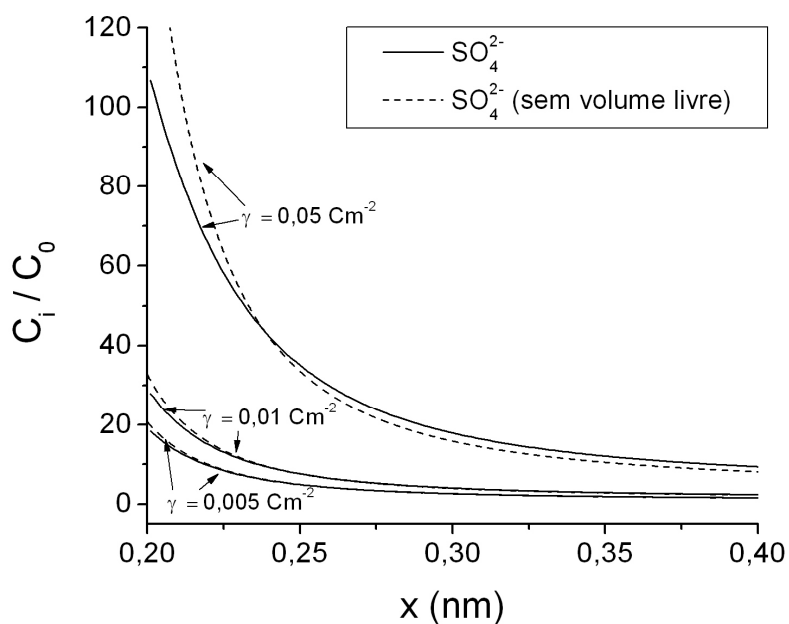


Figura 4.11. Perfis de concentração de íons sulfato (contra-íons) entre duas placas paralelas para diferentes densidades superficiais de carga (conforme figura) em uma solução com força iônica 0,1 M e a uma distância $L = 1,5$ nm. A curva contínua representa a solução com a inclusão dos efeitos de correlação de tamanho, enquanto a curva tracejada representa a solução negligenciando esses efeitos ($T = 298,15$ K e $\sigma_+ = \sigma_- = 0,4$ nm).

Por fim, nesta seção apresentaram-se os resultados para os diferentes sistemas modelados nesta dissertação (*esferas carregadas e placas planas carregadas*) para íons simétricos (em carga) monovalentes (*NaCl* e *NaI*) e assimétricos (em carga) divalentes (*Na₂SO₄* e *CaCl₂*), encarados como se tivessem um mesmo tamanho ($\sigma_i = 0,4$ nm). A seguir, apresentam-se resultados para íons de tamanhos distintos.

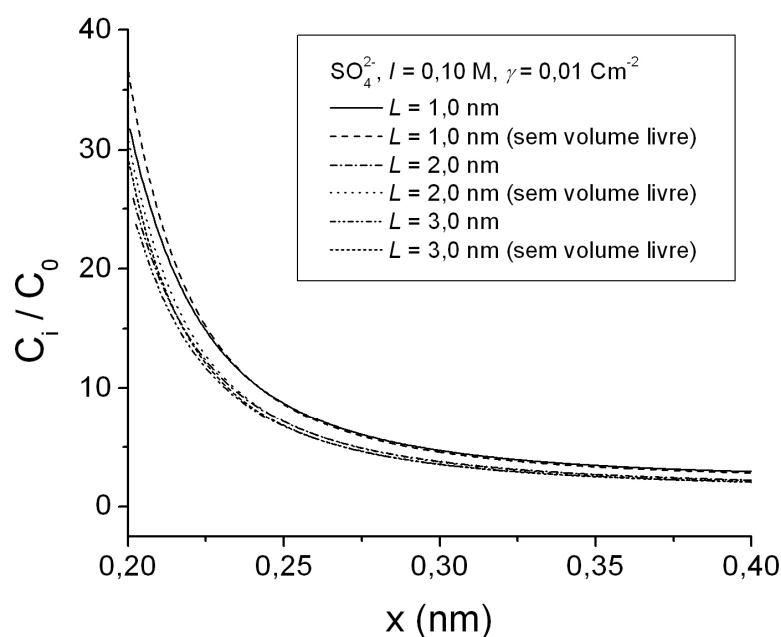


Figura 4.12. Perfis de concentração de íons sulfato (contra-íons) entre duas placas paralelas ($\gamma = 0,01 \text{ Cm}^{-2}$), separadas por diferentes distâncias L , conforme apresentado na figura, em uma solução com força iônica 0,1 M. A curva contínua representa a solução com a inclusão dos efeitos de correlação de tamanho, enquanto a curva tracejada representa a solução negligenciando esses efeitos ($T = 298,15 \text{ K}$ e $\sigma_+ = \sigma_- = 0,4 \text{ nm}$).

4.2. Sistemas assimétricos em tamanho

A estratégia apresentada na Seção 3.4 do Capítulo 3 foi empregada para estudar a influência do efeito de correlação de tamanho na modelagem da partícula coloidal esférica e de placas paralelas, agora considerando sistemas com íons de diferentes tamanhos (sistema assimétrico). A identificação correta dos raios iônicos em solução é de importância crucial na predição de propriedades do eletrólito, tais como seus coeficientes de atividade e série de Hofmeister (PARSONS *et al.*, 2009b). Diante disso, nesta dissertação são empregados tamanhos de íons o mais próximos possível da realidade física, correspondentes ao raio de esferas rígidas (*hard sphere radius*) usado para definição da região de exclusão de volume em cálculos de propriedades *bulk*, conforme sugerido por PARSONS e NINHAM (2009a) e por PARSONS *et al.* (2009b).

Os raios de esferas rígidas foram estimados por Parsons e colaboradores a partir do cálculo do volume da nuvem eletrônica dos íons, usando química quântica *ab initio* e atribuindo-se uma distribuição *Gaussiana* para a distribuição de cargas.

Por fim, seguindo o conceito de COLLINS (2004; 2006) para a distinção entre íons cosmotrópicos e caotrópicos, PARSONS *et al.* (2009b) adicionou aos íons cosmotrópicos o raio de 0,114 nm, correspondente ao raio de esfera rígida da molécula de água, já que os íons cosmotrópicos têm uma camada de hidratação fortemente ligada a sua estrutura. Dos íons listados na Tabela 4.3, enquadram-se nesta categoria o Na^+ e Ca^{2+} , entre os cátions, e somente o SO_4^{2-} , entre os ânions. Os cátions potássio e os ânions cloreto e iodeto são considerados caotrópicos. Os valores dos raios de esferas rígidas, sujeitos às considerações acima, dos íons empregados nessa seção encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Raios de esferas rígidas para diferentes cátions e ânions em água a 298 K (PARSONS e NINHAM, 2009a; PARSONS et al., 2009b).

<i>Ânions</i>	σ_- (nm)	<i>Cátions</i>	σ_+ (nm)
Cl^-	0,372	Na^+	0,362
I^-	0,466	K^+	0,354
SO_4^{2-}	0,732	Ca^{2+}	0,404

Ademais, as mesmas condições empregadas na seção anterior, Tabelas 4.1 e 4.2, são aqui utilizadas. A influência da assimetria no que diz respeito ao tamanho dos íons é avaliada a partir da análise dos perfis de concentração (ou de densidade) dos íons ao longo da dupla camada elétrica para diferentes eletrólitos com diferentes valências, para condições de carga especificada na superfície. Como se constatou na seção anterior a semelhança, ao menos para os sistemas unidirecionais estudados nessa dissertação, entre os resultados com carga e potencial especificados na superfície, restringiu-se a análise para sistemas com carga elétrica especificada. Mais uma vez, analisaram-se os perfis de densidade em torno de macropartículas coloidais e entre placas paralelas, nas mesmas condições empregadas na Seção 4.1.

Para ressaltar a importância da consideração de íons com tamanhos distintos, resultados assim obtidos (linhas contínuas) são confrontados com resultados considerando-se íons com mesmo tamanho (linhas tracejadas), para sistemas “reais”; quando se considera um eletrólito específico, cujos parâmetros B_i e σ_i são dados pelas

Tabelas 4.2 e 4.3, respectivamente; ou para sistemas hipotéticos, em que se desprezam os efeitos de especificidade iônica ($B_i = 0$) e se consideram tamanhos hipotéticos e bastante discrepantes para os íons.

Além disso, com a intenção de observar a influência dos efeitos de volume livre, são apresentados resultados para íons de tamanhos distintos, porém desprezando os termos de correlação de tamanho, isto é, $W_i = 0$ (linhas traço-ponto). Nestes sistemas, a influência do tamanho dos íons aparece apenas na superfície do coloide, já que, por hipótese, os íons não podem penetrar nesta mais que seu raio (x_{min}).

Devido à hipótese de impenetrabilidade dos íons na superfície do coloide e à diferença de tamanhos, conforme apresentado na Seção 3.4 do Capítulo 3, vai existir uma região entre os raios do menor e do maior íon em que somente o menor íon poderá adentrar, a qual se classifica como *região de exclusão*. Esta região será tanto maior quanto maior for a assimetria desses íons. Para explicitar essa região, em todas as figuras apresentadas nesta seção uma linha pontilhada vertical delimitará seu início.

4.2.1. *Partícula esférica carregada*

Nesta seção, apresentam-se os resultados da modelagem da macropartícula esférica ($\sigma_p = 3,0$ nm), em condições semelhantes às da seção 4.1.1. Na Figura 4.13, apresentam-se os perfis de concentração para um eletrólito monovalente hipotético, em que os efeitos de especificidade iônica são desprezados ($B_i = U_i = 0$), em detrimento da avaliação da assimetria de tamanhos dos íons. São comparados três diferentes sistemas: íons de tamanhos distintos com (linha contínua) e sem (linha traço-ponto) a inclusão dos efeitos de correlação de tamanho, e íons de mesmo tamanho com os efeitos de volume livre incluídos (linha tracejada).

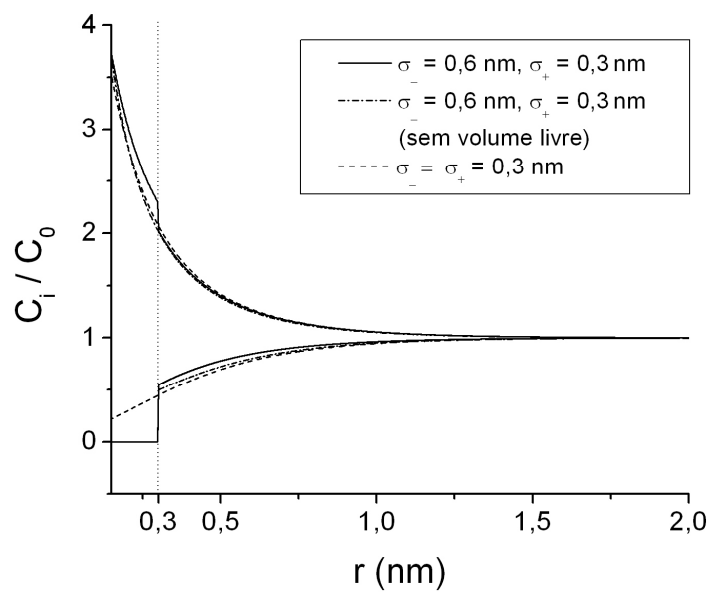
Os diâmetros dos íons são hipoteticamente estabelecidos como $\sigma_- = 0,6$ nm para o ânion, e $\sigma_+ = 0,3$ nm para o cátion. Justifica-se a maior dimensão dos ânions por estes serem de modo geral mais polarizáveis. No sistema simétrico, considera-se que o ânion tem o mesmo tamanho do cátion ($\sigma_- = \sigma_+ = 0,3$ nm). Para efeito da análise da assimetria, esses tamanhos são considerados suficientemente distintos, sem fugir demais da realidade física, visto que as dimensões dos íons se situam dentro da ordem de grandeza usual (vide Tabela 4.3). Assim, a região de exclusão do maior íon (neste caso,

o ânion) pode ser considerada suficientemente grande ($[\sigma_- - \sigma_+]/2 = 0,15 \text{ nm}$) para observarmos os efeitos da assimetria de tamanho dos íons.

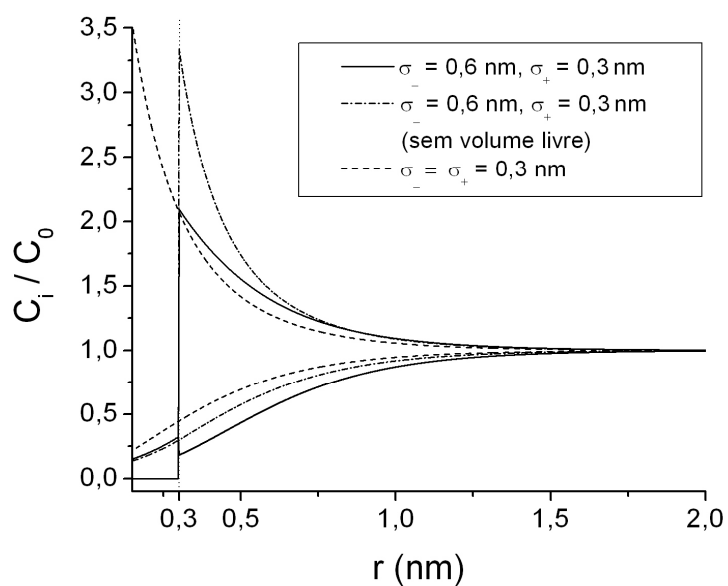
Na Figura 4.13(a), a partícula coloidal está carregada negativamente ($\gamma = -0,10 \text{ Cm}^{-2}$), logo o ânion (maior íon) é o co-íon. Observa-se que as curvas praticamente coincidem, exceto pela descontinuidade característica da solução a partir da região de exclusão, quando a concentração do ânion se anula para as curvas contínua e traço-ponto. Um pequeno aumento na concentração do contra-íon (cátion) é também observada a partir da região de exclusão para a curva contínua, devido ao efeito da ausência de ânions.

Entretanto, quando a partícula é carregada positivamente ($\gamma = 0,10 \text{ Cm}^{-2}$), como na Figura 4.13(b), o ânion passa a ser o contra-íon e os efeitos de tamanho são significativos. Da comparação entre as curvas contínua e tracejada, percebe-se uma razoável discrepância, tanto no caso do perfil do contra-íon (ânion) quanto do co-íon (cátion), agora ao longo de quase toda a dupla camada elétrica e não mais somente a partir da região de exclusão. Além disso, os efeitos de correlação de tamanho se mostram significativos, quando se comparam as curvas contínua e traço-ponto, observando-se a tendência já esperada de redução da densidade de íons nas proximidades da superfície, creditada aos efeitos de volume livre.

Resultados similares são observados na Figura 4.14, em que o ânion agora é divalente (tipo 1:2). As condições são idênticas às da Figura 4.13, exceto pela dupla valência do ânion (maior íon). Mais uma vez, os efeitos da assimetria de tamanho dos íons são pouco pronunciados na Figura 4.14(a), em que a partícula é carregada negativamente e o ânion é o co-íon. Já na Figura 4.14(b), quando a partícula é positivamente carregada (e o ânion é o contra-íon), os efeitos da assimetria de tamanho dos íons revelam-se ainda mais significativos em relação ao observado na Figura 4.13(b). Isto se dá pela bivalência do ânion, que promove uma maior atração deste à superfície, acentuando os efeitos de assimetria e de correlação de tamanho.



(a)



(b)

Figura 4.13. Perfis de concentração nas vizinhanças de uma macropartícula de diâmetro $\sigma_p = 3,0$ nm imersa em diferentes tipos de soluções de um eletrólito monovalente hipotético (tipo 1:1) com força iônica 1,0 M: íons de tamanhos distintos com (linha contínua) e sem (linha traço-ponto) efeitos de volume livre, e íons de mesmo tamanho com efeitos de volume livre (linha tracejada). Consideram-se duas densidades de carga distintas: (a) $\gamma = -0,10$ Cm⁻²; (b) $\gamma = 0,10$ Cm⁻². As linhas pontilhadas delimitam a distância de exclusão do maior íon ($T = 298,15$ K).

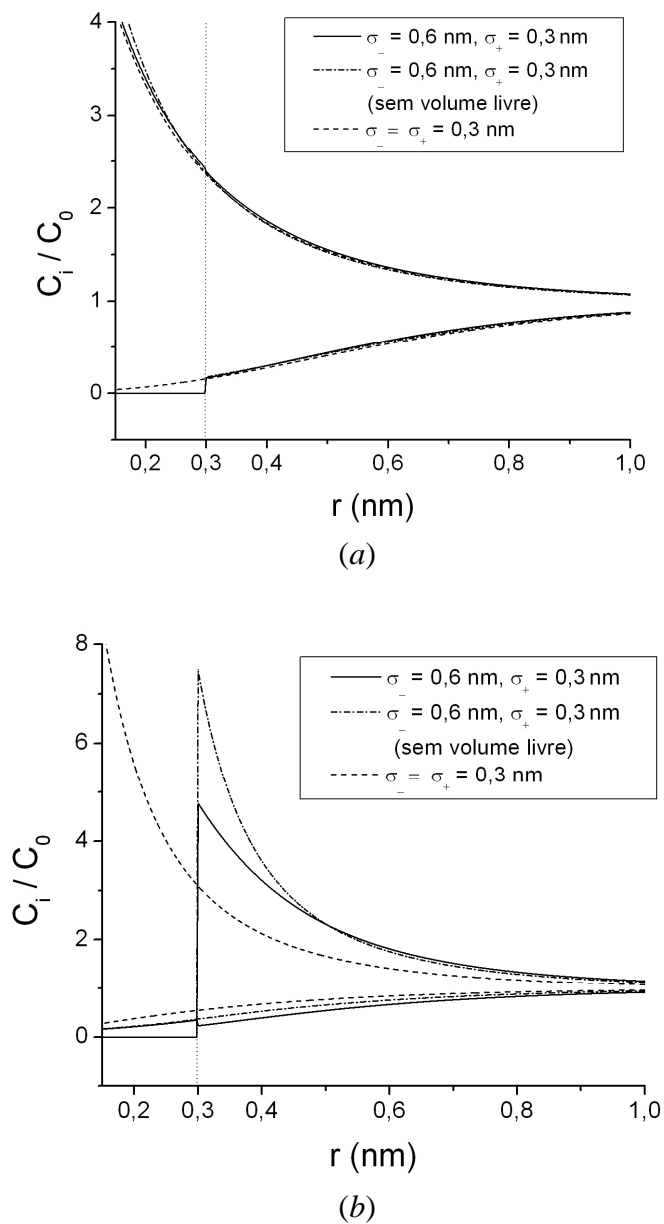


Figura 4.14. Perfis de concentração nas vizinhanças de uma macropartícula de diâmetro $\sigma_p = 3,0$ nm imersa em diferentes tipos de soluções de um eletrólito divalente hipotético (tipo 1:2) com força iônica 1,0 M: íons de tamanhos distintos com (linha contínua) e sem (linha traço-ponto) efeitos de volume livre, e íons de mesmo tamanho com efeitos de volume livre (linha tracejada). Consideram-se duas densidades de carga distintas: (a) $\gamma = -0,10$ Cm⁻²; (b) $\gamma = 0,10$ Cm⁻². As linhas pontilhadas delimitam a distância de exclusão do maior íon ($T = 298,15$ K).

A análise das Figuras 4.13 e 4.14 nos permite concluir, para íons hipotéticos: (i) exceto pela região de exclusão do maior íon, a assimetria de tamanho dos íons só é significativa quando o maior íon é o contra-íon; (ii) contra-íons divalentes são mais fortemente atraídos pela superfície, o que promove maiores efeitos de assimetria e de correlação de tamanhos em relação àqueles observados em contra-íons monovalentes. (iii) quando o maior íon é co-íon, considerar íons de tamanhos distintos não produz grande diferença nos perfis de densidade.

Feitas essas observações e verificada a relevância de se considerar íons de tamanhos distintos, nas Figuras 4.15 a 4.17 parte-se para uma análise mais realista de sistemas iônicos assimétricos conhecidos, agora considerando os efeitos de especificidade iônica e tamanhos dos íons mais próximos da realidade física. Nas Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 são apresentados os perfis de concentração para o NaI (tipo 1:1), Na_2SO_4 (tipo 1:2) e $CaCl_2$ (tipo 2:1), respectivamente, nas mesmas condições empregadas anteriormente para íons hipotéticos.

Algumas diferenças em relação aos íons hipotéticos são observadas. A inclusão dos potenciais não-eletrostáticos (atrativos) de dispersão iônica, derivados da teoria de Lifshitz, fornece uma contribuição atrativa à interação dos íons com a superfície. Assim, os contra-íons, naturalmente atraídos pela interação eletrostática, ganham uma contribuição atrativa adicional decorrente das forças de dispersão iônica, enquanto os co-íons diminuem (em alguns casos, até reverterem) a tendência de serem repelidos da superfície.

Essas evidências podem ser observadas na Figura 4.15(a), para partícula carregada negativamente. Ainda que a diferença de tamanho entre o I^- e Na^+ seja bem menor que a estabelecida para o eletrólito hipotético, os efeitos da assimetria e de correlação de tamanho dos íons são mais significativos que os observados na Figura 4.13(a), sobretudo em relação ao co-íon (I^-). O contra-íon (Na^+) exibe uma diferença um pouco mais sutil, já que seu potencial de dispersão é pouco intenso em relação ao do co-íon (I^-), como se pode constatar pelos valores dos parâmetros B_i da Tabela 4.2. O iodeto, inclusive, chega a apresentar um leve aumento de densidade nas proximidades da superfície. Portanto, a consideração de íons de tamanhos distintos já começa a ter um papel mais importante quando se leva em conta os efeitos de dispersão iônica, em adição os de volume livre.

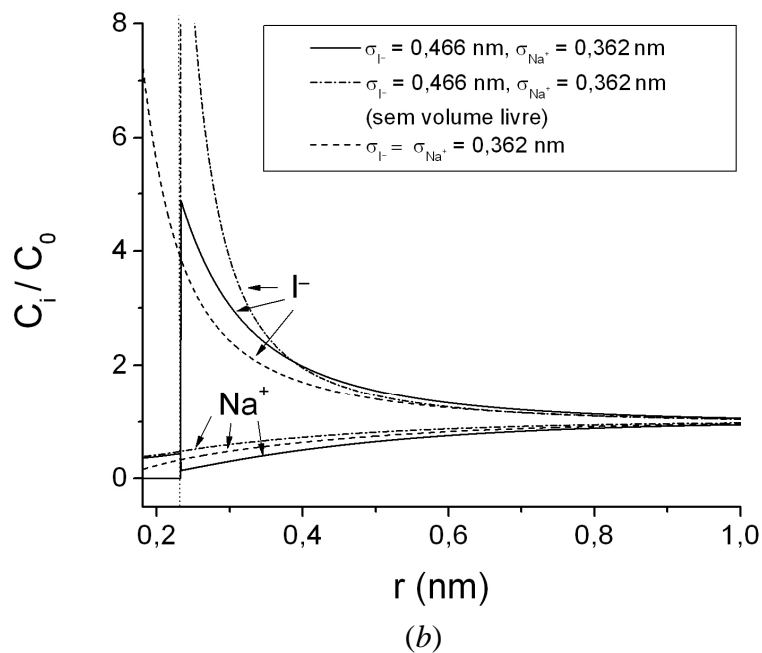
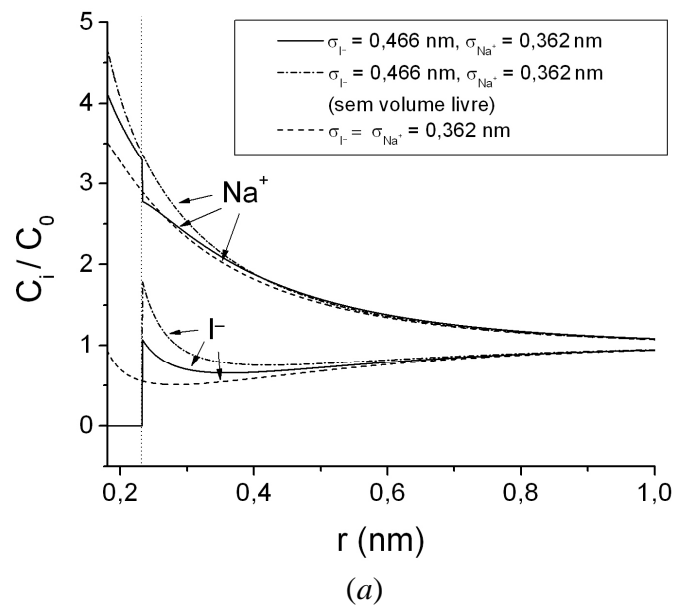


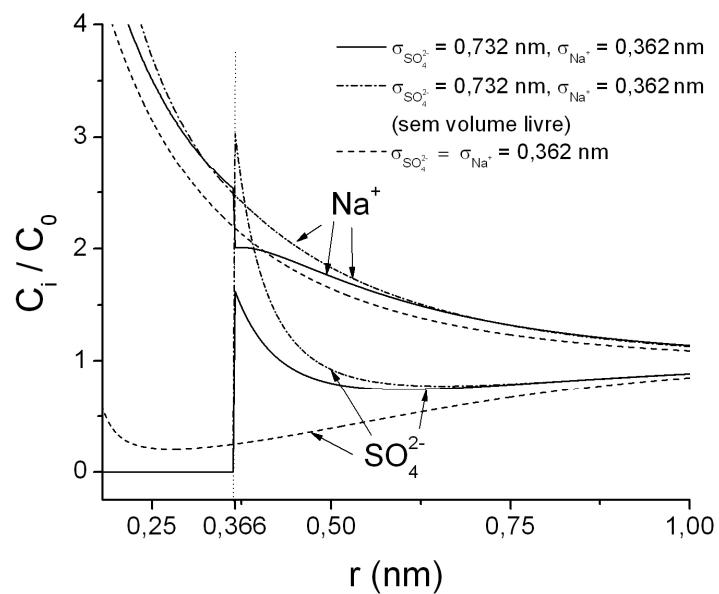
Figura 4.15. Perfis de concentração nas vizinhanças de uma macropartícula de diâmetro $\sigma_p = 3,0$ nm imersa em diferentes tipos de soluções de NaI com força iônica 1,0 M: íons de tamanhos distintos com (linha contínua) e sem (linha traço-ponto) efeitos de volume livre, e íons de mesmo tamanho com efeitos de volume livre (linha tracejada). Consideram-se duas densidades de carga distintas: (a) $\gamma = -0,10 \text{ Cm}^{-2}$; (b) $\gamma = 0,10 \text{ Cm}^{-2}$. As linhas pontilhadas delimitam a distância de exclusão do maior íon ($T = 298,15 \text{ K}$).

Em relação à Figura 4.15(b), são observadas diferenças ainda mais acentuadas entre as linhas contínua e tracejada, e entre as linhas contínua e traço-ponto, em relação às observadas na Figura 4.14(b). Mais uma vez os potenciais de dispersão favorecem o aumento da concentração de iodeto (contra-íon) e desfavorecem a repulsão dos íons sódio (co-íons), acentuando os efeitos de correlação e assimetria de tamanhos, ainda que a solução de iodeto de sódio seja relativamente pouco assimétrica.

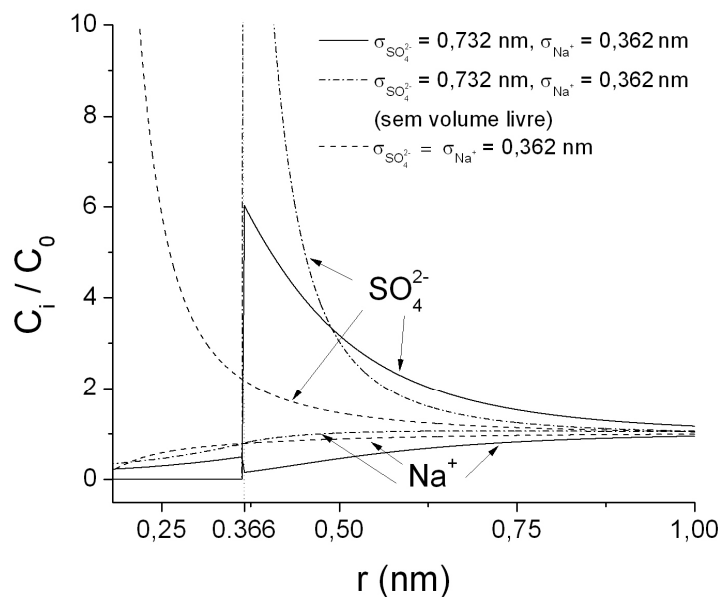
Na Figura 4.16 apresentam-se os resultados para o Na_2SO_4 , um eletrólito divalente do tipo 1:2 com grande assimetria de tamanho. O ânion sulfato reúne algumas propriedades que aumentam significativamente os efeitos da assimetria: a bivalência, o alto valor de seu coeficiente de dispersão e sua grande dimensão ($\sigma_{SO_4^{2-}} = 0,732$ nm) em relação ao íon sódio ($\sigma_{Na^+} = 0,362$ nm). Estas características fazem com que os perfis de densidade dos íons sulfato e sódio sejam bastante afetados pela correlação e diferença de tamanhos, dada a grande atração dos íons sulfato pela superfície, associada à longa região de exclusão, conforme se observa nas Figuras 4.16(a) e, sobretudo, na Figura 4.16(b), em que o sulfato é o contra-íon.

Por fim, para completar a análise das partículas esféricas carregadas, nas Figuras 4.17(a) e (b) apresentam-se os perfis de densidade para um eletrólito divalente (tipo 2:1), o $CaCl_2$. Ao contrário do que foi observado para o NaI e para o Na_2SO_4 , os efeitos de assimetria e correlação de tamanhos são bastante discretos. Embora os íons cálcio apresentem a bivalência, seus potenciais de dispersão iônica são pouco atrativos, quando comparados aos potenciais do iodeto, do sulfato e até do cloreto.

Ademais, a diferença nos tamanhos dos íons cálcio e cloreto é muito sutil, e a extensão da região de exclusão é bastante estreita. Por tudo isso, apesar de se tratar de um eletrólito divalente, o $CaCl_2$ exhibe efeitos de assimetria bem menos pronunciados que o NaI e o Na_2SO_4 , por exemplo, como é evidenciado na comparação entre as Figuras 4.15, 4.16 e 4.17.

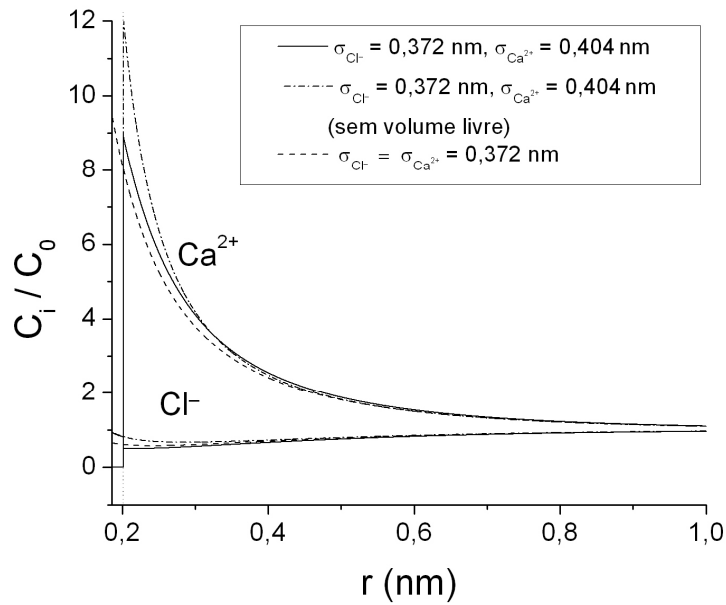


(a)

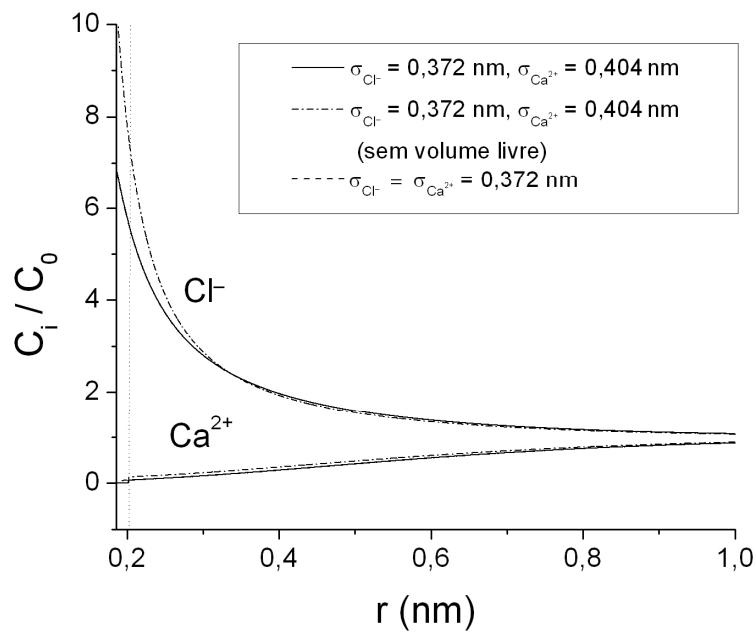


(b)

Figura 4.16. Perfis de concentração nas vizinhanças de uma macropartícula de diâmetro $\sigma_p = 3,0$ nm imersa em diferentes tipos de soluções de Na_2SO_4 com força iônica 1,0 M: íons de tamanhos distintos com (linha contínua) e sem (linha traço-ponto) efeitos de volume livre, e íons de mesmo tamanho com efeitos de volume livre (linha tracejada). Consideram-se duas densidades de carga distintas: (a) $\gamma = -0,10 \text{ Cm}^{-2}$; (b) $\gamma = 0,10 \text{ Cm}^{-2}$. As linhas pontilhadas delimitam a distância de exclusão do maior íon ($T = 298,15 \text{ K}$).



(a)



(b)

Figura 4.17. Perfis de concentração nas vizinhanças de uma macropartícula de diâmetro $\sigma_p = 3,0$ nm imersa em diferentes tipos de soluções de CaCl_2 com força iônica 1,0 M: íons de tamanhos distintos com (linha contínua) e sem (linha traço-ponto) efeitos de volume livre, e íons de mesmo tamanho com efeitos de volume livre (linha tracejada). Consideram-se duas densidades de carga distintas: (a) $\gamma = -0,10 \text{ Cm}^{-2}$; (b) $\gamma = 0,10 \text{ Cm}^{-2}$. As linhas pontilhadas delimitam a distância de exclusão do maior íon ($T = 298,15 \text{ K}$).

4.2.2. Placas paralelas

Nesta seção analisar-se-á a influência da assimetria de tamanhos dos íons quando submetidos ao campo elétrico formado por duas placas paralelas carregadas. As placas têm as mesmas características daquelas empregadas na Seção 4.1.2, isto é, estão separadas por uma distância $L = 1,5$ nm, carregadas eletricamente com densidade superficial de cargas $\gamma = 0,01 \text{ Cm}^{-2}$ e $-0,01 \text{ Cm}^{-2}$, e estão imersas em eletrólitos de natureza diversa, com força iônica 0,1 M.

Seguindo a mesma estratégia empregada na seção anterior, na Figura 4.18 apresentam-se os resultados para o eletrólito hipotético monovalente (tipo 1:1), com as mesmas características daquele utilizado na Figura 4.13, exceto no que diz respeito à força iônica. A seguir, a Figura 4.19 mostra os perfis de densidade para o eletrólito divalente hipotético (tipo 1:2), como na Figura 4.14, mas com força iônica 0,1 M.

Como na seção 4.1.2, as barras hachuradas nas Figuras que se seguem referem-se ao raio do menor íon, que delimita a região de máxima aproximação dos íons em relação à superfície (x_{min}). Já as linhas pontilhadas verticais delimitam a região de exclusão do maior íon, em que somente o menor íon pode adentrar.

Dito isso, nas Figuras 4.18(a) e (b) mostram os perfis de densidade para os íons tipo 1:1 submetidos à placas carregadas negativa ($\gamma = -0,01 \text{ Cm}^{-2}$) e positivamente ($\gamma = 0,01 \text{ Cm}^{-2}$), respectivamente. Os efeitos são similares aos observados na modelagem de esferas carregadas (Figura 4.13). Na Figura 4.18(a), as curvas contínua e tracejada diferem sutilmente, exceto pela região de exclusão e por uma leve translação vertical no perfil do contra-íon (cátion), o que indica pequena influência da assimetria de tamanho dos íons na solução da EPBm. A diferença entre as curvas contínua e traço-ponto quase não é observada, indicando pouca influência dos efeitos de volume livre nessas condições. Embora sutis, os efeitos de assimetria são mais intensos que os observados na modelagem da partícula esférica (Fig. 4.13a), sugerindo que o grau de confinamento dos íons no pequeno espaço entre as placas force a interação entre as duplas camadas e produza efeitos de assimetria mais acentuados.

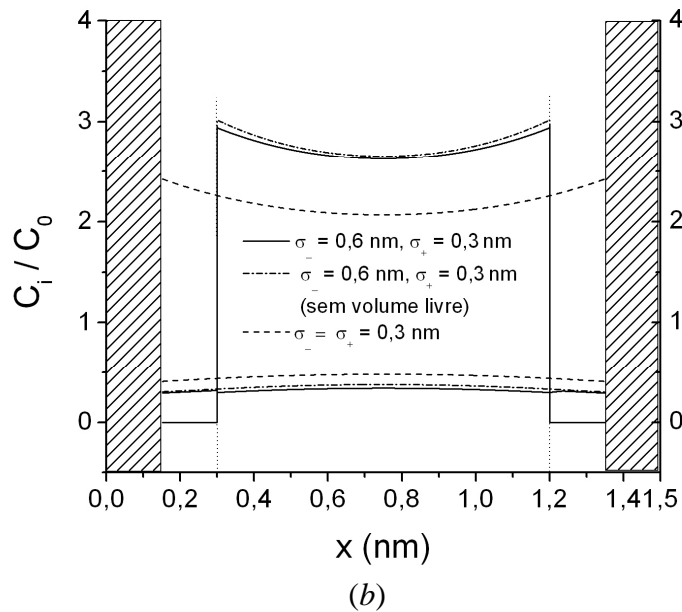
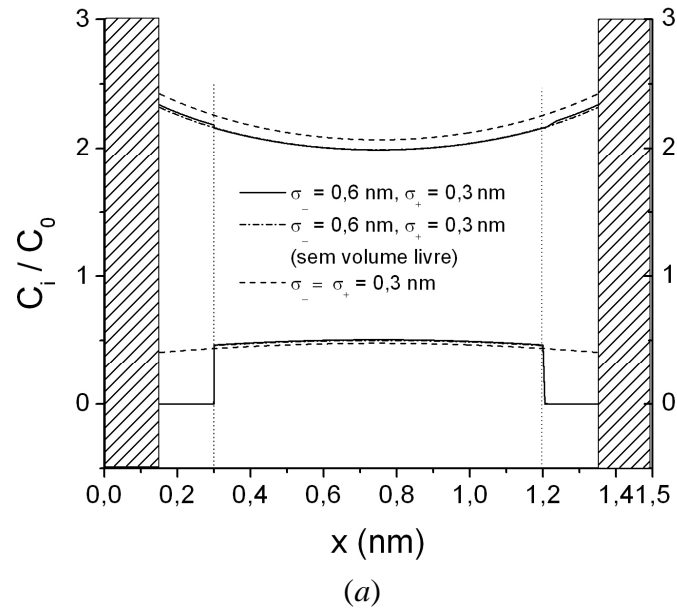


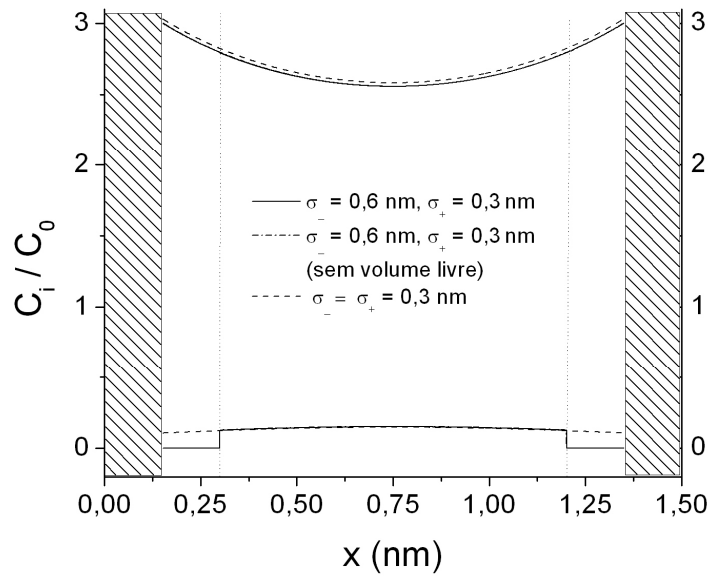
Figura 4.18. Perfis de concentração entre duas placas paralelas imersas em diferentes tipos de soluções de um eletrólito hipotético monovalente (tipo 1:1) com força iônica 0,1M: íons de tamanhos distintos com (linha contínua) e sem (linha traço-ponto) efeitos de volume livre, e íons de mesmo tamanho com efeitos de volume livre (linha tracejada). Consideram-se duas densidades de carga distintas: (a) $\gamma = -0,01\text{Cm}^{-2}$; (b) $\gamma = 0,01\text{Cm}^{-2}$. As barras hachuradas e as linhas pontilhadas delimitam a distância de máxima aproximação dos íons (x_{\min}) e a distância de exclusão do maior íon, respectivamente ($T = 298,15\text{ K}$).

Na Figura 4.18(b), como esperado, os efeitos de assimetria mostram-se mais intensos, o que reflete o fato do contra-íon agora ser o ânion (maior íon) que, tendendo a permanecer nas proximidades das placas, força ainda mais o co-íon a se afastar da parede. Assim, a linha contínua (diferentes tamanhos) está bem acima da linha tracejada (mesmos tamanhos) para o contra-íon, e abaixo desta, para o co-íon. Além disso, os efeitos de correlação de tamanhos são mais significativos, conforme identificado pela sutil diferença entre as linhas contínua e traço-ponto.

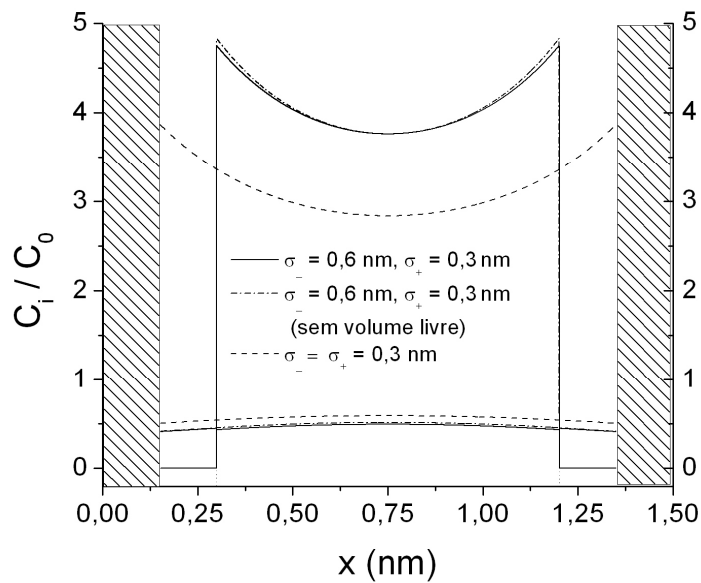
Os mesmos efeitos são observados nas Figuras 4.19(a) e (b). Como esperado, na Figura 4.19(a) os efeitos de assimetria são bastante discretos, enquanto em 4.19(b) estes são acentuados. Devido à bivalência do ânion (maior íon), quando este funciona como contra-íon (Fig. 4.19b), a atração pela parede é ainda mais intensa, e os efeitos da assimetria e correlação de tamanhos são mais acentuados que para o contra-íon monovalente (Figura 4.18b).

Uma vez verificada a importância da distinção dos tamanhos dos íons na solução da EPBm para sistemas iônicos hipotéticos com grande assimetria, parte-se para a análise de sistemas iônicos em condições mais próximas da realidade, em que são modelados os mesmos eletrólitos da seção anterior: NaI (tipo 1:1), Na_2SO_4 (tipo 1:2) e $CaCl_2$ (tipo 2:1), com parâmetros de dispersão e tamanhos especificados nas Tabelas 4.2 e 4.3, respectivamente.

As Figuras 4.20(a) e (b) mostram os perfis de densidade para o NaI . Na primeira, os efeitos de assimetria aparecem mais intensamente somente para o co-íon, o iodeto. Para o íon sódio, estes efeitos são bastante sutis. Conforme discutido na seção 4.1.1, isto se deve a conjunção de dois fatores, o maior tamanho do iodeto e, sobretudo, ao seu alto potencial (atrativo) de dispersão, que favorece, mesmo na condição de co-íon, o aumento de densidade nas vizinhanças da parede da placa. O mesmo pode ser dito da Figura 4.20(b), em que os efeitos de assimetria de tamanho são sutis para o Na^+ e razoavelmente intensos para o I^- .



(a)



(b)

Figura 4.19. Perfis de concentração entre duas placas paralelas imersas em diferentes tipos de soluções de um eletrólito hipotético divalente (tipo 1:2) com força iônica 0,1M: íons de tamanhos distintos com (linha contínua) e sem (linha traço-ponto) efeitos de volume livre, e íons de mesmo tamanho com efeitos de volume livre (linha tracejada). Consideram-se duas densidades de carga distintas: (a) $\gamma = -0,01\text{Cm}^{-2}$; (b) $\gamma = 0,01\text{Cm}^{-2}$. As barras hachuradas e as linhas pontilhadas delimitam a distância de máxima aproximação dos íons (x_{min}) e a distância de exclusão do maior íon, respectivamente ($T = 298,15\text{ K}$).

Nas Figuras 4.21(a) e (b), resultados para o Na_2SO_4 são apresentados. Da mesma maneira que nos perfis para a partícula esférica, os efeitos de assimetria e correlação de tamanhos são bastante significativos, dada a combinação da bivalência, alto valor do potencial de dispersão e à grande dimensão do íon sulfato, que confere uma grande distinção entre as linhas contínua e tracejada nas Figuras 4.21(a) e, sobretudo, na Figura 4.21(b), em que o sulfato aparece como contra-íon. Os efeitos para o íon sódio são mais sutis, mas mais intensos que os apresentados para o mesmo íon quando em solução com o iodeto (Figura 4.20).

A grande dimensão do íon iodeto faz com que sua região de exclusão ocupe boa parte da extensão do espaço entre as placas, acentuando as diferenças entre as abordagens simétrica (seção 4.1) e assimétrica (seção 4.2). Além disso, a diferença entre as curvas contínua e traço-ponto revelam a significativa influência dos efeitos de volume livre nas condições da Figura 4.21.

Por fim, nas Figuras 4.22(a) e (b) apresentam-se os resultados para o $CaCl_2$. Como a diferença de tamanhos entre o Ca^{2+} e o Cl^- é bem pequena, já era esperado que os efeitos de assimetria de tamanho fossem quase imperceptíveis, como pode ser observado pela quase indistinção entre as curvas contínua, tracejada e traço-ponto na Figura 4.22(b), em que o maior-íon, Ca^{2+} , é o co-íon. Na Figura 4.22(a), observa-se uma sutil diferença entre as linhas contínua e tracejada para o perfil de densidade do íon cálcio, que, como contra-íon bivalente, apresenta maior atração pelas placas, contribuindo para este sutil efeito. Ademais, as curvas são quase coincidentes e a região de exclusão é muito estreita, a ponto da abordagem assimétrica não produzir diferenças significativas na solução da EPBm nas condições estudadas.

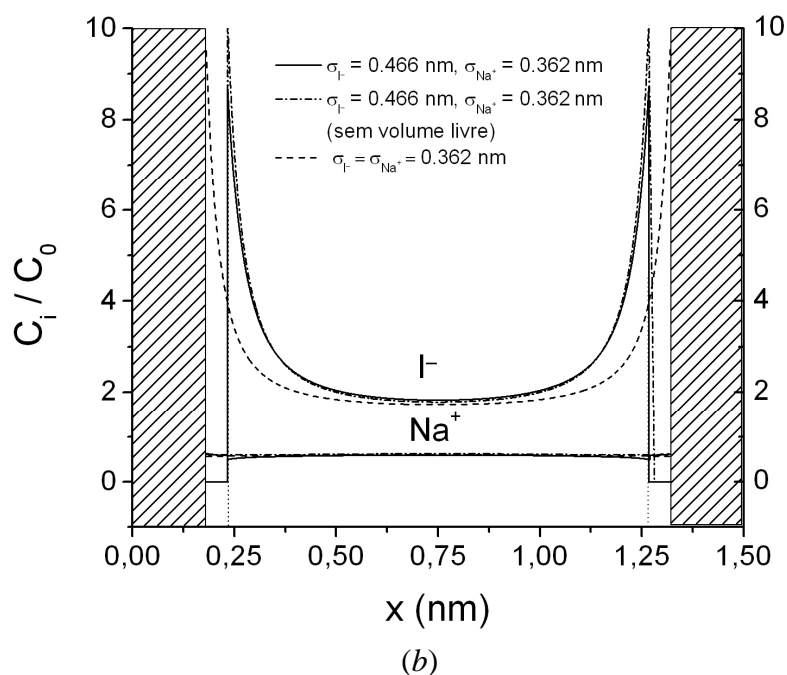
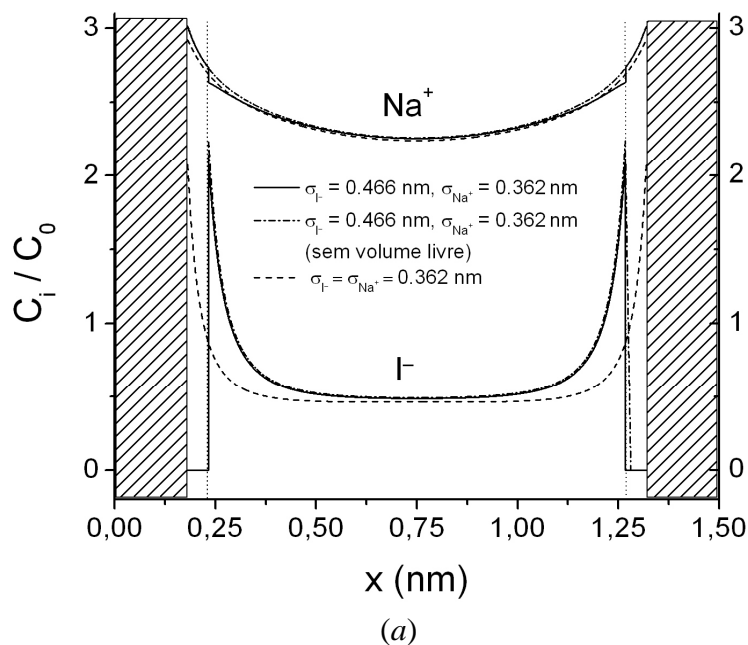


Figura 4.20. Perfis de concentração entre duas placas paralelas imersas em diferentes tipos de soluções de NaI com força iônica 0,1 M: íons de tamanhos distintos com (linha contínua) e sem (linha traço-ponto) efeitos de volume livre, e íons de mesmo tamanho com efeitos de volume livre (linha tracejada). Consideram-se duas densidades de carga distintas: (a) $\gamma = -0,01\text{Cm}^{-2}$; (b) $\gamma = 0,01\text{Cm}^{-2}$. As barras hachuradas e as linhas pontilhadas delimitam a distância de máxima aproximação dos íons (x_{min}) e a distância de exclusão do maior íon, respectivamente ($T = 298,15\text{ K}$).

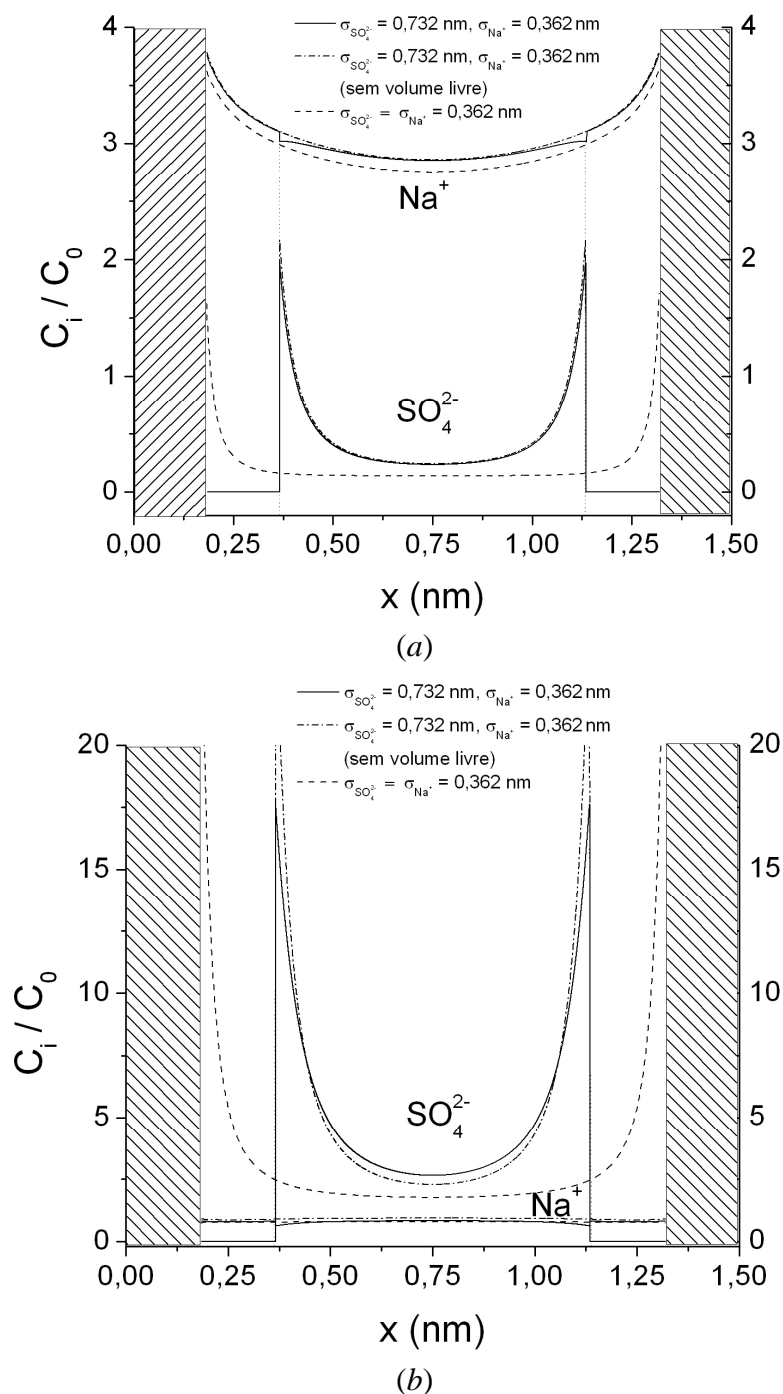


Figura 4.21. Perfis de concentração entre duas placas paralelas imersas em diferentes tipos de soluções de Na_2SO_4 com força iônica 0,1 M: íons de tamanhos distintos com (linha contínua) e sem (linha traço-ponto) efeitos de volume livre, e íons de mesmo tamanho com efeitos de volume livre (linha tracejada). Consideram-se duas densidades de carga distintas: (a) $\gamma = -0,01\text{Cm}^{-2}$; (b) $\gamma = 0,01\text{Cm}^{-2}$. As barras hachuradas e as linhas pontilhadas delimitam a distância de máxima aproximação dos íons (x_{\min}) e a distância de exclusão do maior íon, respectivamente ($T = 298,15\text{ K}$).

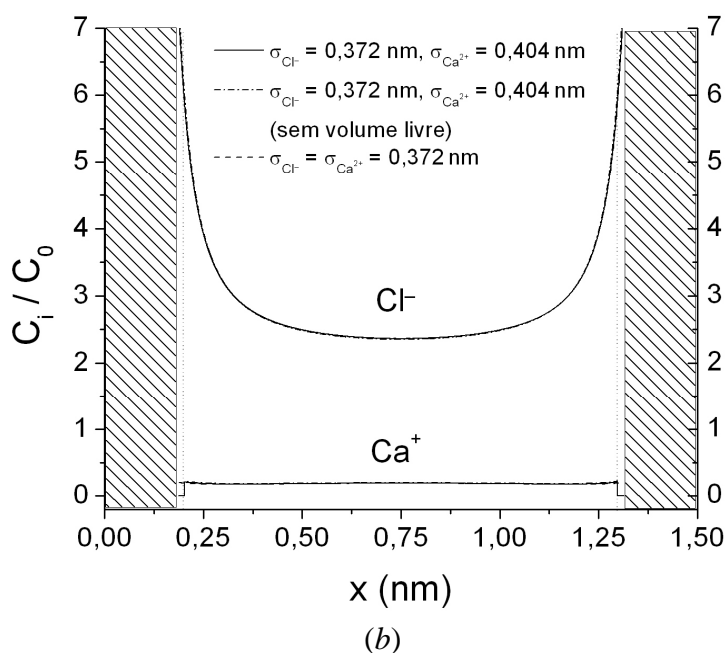
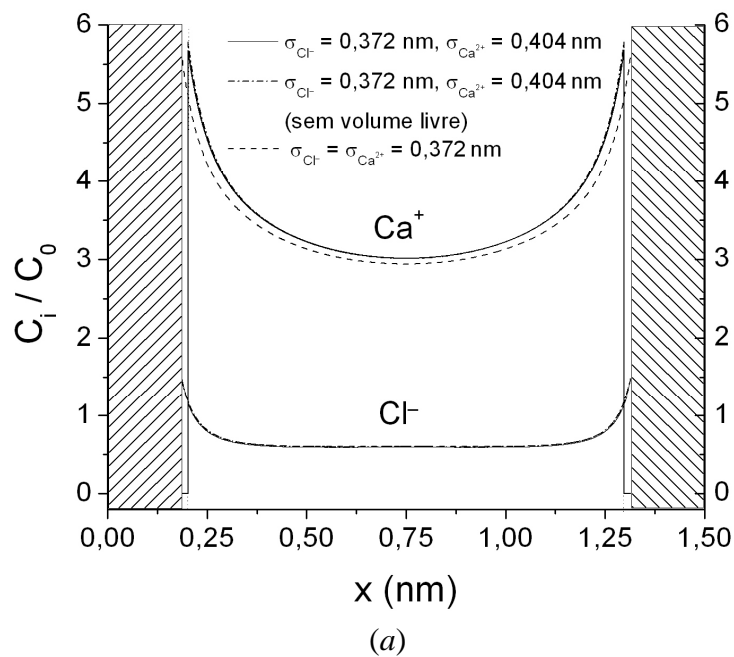


Figura 4.22. Perfis de concentração entre duas placas paralelas imersas em diferentes tipos de soluções de CaCl_2 com força iônica $0,1 \text{ M}$: íons de tamanhos distintos com (linha contínua) e sem (linha traço-ponto) efeitos de volume livre, e íons de mesmo tamanho com efeitos de volume livre (linha tracejada). Consideram-se duas densidades de carga distintas: (a) $\gamma = -0,01 \text{ Cm}^{-2}$; (b) $\gamma = 0,01 \text{ Cm}^{-2}$. As barras hachuradas e as linhas pontilhadas delimitam a distância de máxima aproximação dos íons (x_{\min}) e a distância de exclusão do maior íon, respectivamente ($T = 298,15 \text{ K}$).

4.3. Interação entre partículas coloidais: pressão entre placas

A abordagem apresentada na Seção 3.4.2 do Capítulo 3 foi empregada nesta seção para avaliação da interação entre placas paralelas. Para maior visualização da interação entre as duplas camadas em placas paralelas carregadas, em adição aos perfis de densidade apresentados nas Seções 4.1.2 e 4.2.2, são calculados os perfis de pressão entre placas submetidas aos mesmos eletrólitos e condições estudadas nos perfis das figuras apresentadas na Seção 4.2.2.

Com objetivo de avaliar os impactos da assimetria e correlação de tamanhos dos íons de acordo com o grau de confinamento a que estão submetidos, o comportamento da pressão é estudado para diferentes separações entre as placas (L), para os três sistemas considerados na seção anterior: íons de tamanhos distintos com (linha contínua) e sem (linha traço-ponto) efeitos de volume livre e íons de mesmo tamanho com correlação de tamanho (linha tracejada).

Inicia-se pelas Figuras 4.23(a) e (b), em que são apresentados os comportamentos da pressão entre placas para o mesmo sistema da Figura 4.18, isto é, o eletrólito hipotético monovalente, para placas carregadas negativa ($\gamma = -0,01 \text{ Cm}^{-2}$) e positivamente ($\gamma = 0,01 \text{ Cm}^{-2}$). Em ambas as figuras, as pressões para todos os sistemas na faixa de variação de L apresentada são sempre positivas, indicando predominância de efeitos repulsivos. Como esperado, à medida que L aumenta, a interação (superposição) entre as duplas camadas diminui, e a pressão entre as placas tende a se anular. Em contrapartida, à medida que L aumenta, o grau de confinamento dos íons tende a produzir efeitos repulsivos cada vez mais pronunciados.

As diferenças entre as curvas são muito sutis na Figura 4.23(a), o que corrobora com o que se observa na Figura 4.18(a), em que os efeitos de assimetria e correlação de tamanhos nos perfis de densidade dos íons são poucos significativos. Em contrapartida, na Figura 4.23(b), a linha contínua apresenta valores de pressão (a valores de L menores que 1,5 nm) levemente superiores aos da linha traço-ponto, mostrando a influência dos efeitos repulsivos de exclusão de volume promovidos pela inclusão da correlação de tamanhos. Além disso, a curva tracejada apresenta valores de pressão significativamente menos repulsivos que as curvas contínua e traço-ponto, indicando que os efeitos de assimetria de tamanho dos íons tendem a acentuar a repulsão entre as duplas camadas, o

que está de acordo com o observado na Figura 4.18(b), em que se observa o aumento da concentração do maior íon (ânion) na linha contínua em relação à tracejada, acentuando as interações de caráter repulsivo.

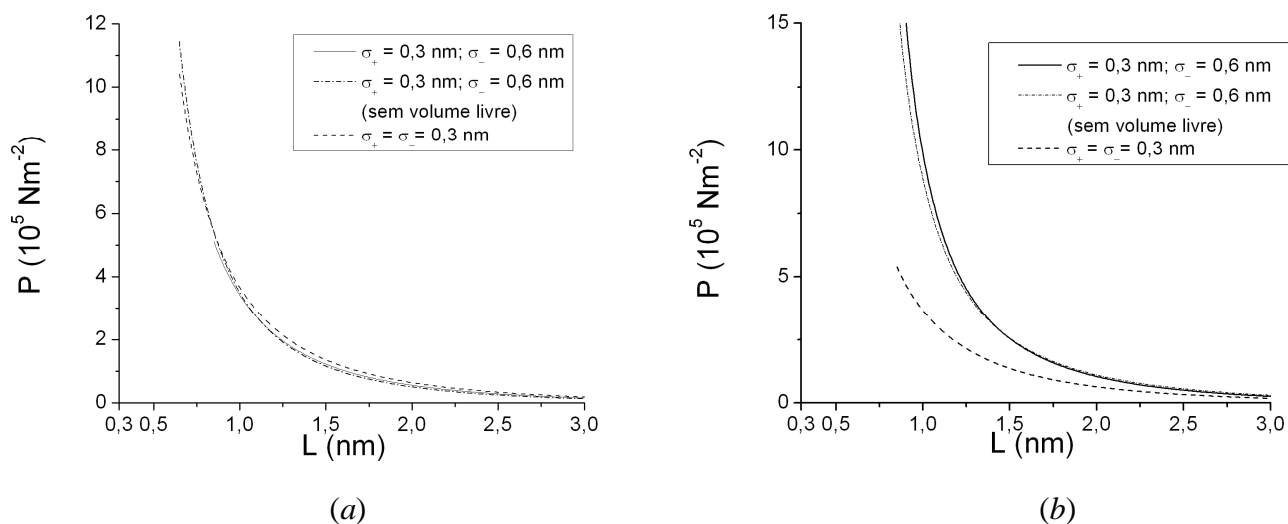


Figura 4.23. Perfis de pressão entre duas placas paralelas imersas em diferentes tipos de soluções de um sal monovalente hipotético (tipo 1:1) com força iônica 0,1 M a $T = 298,15 \text{ K}$: íons de tamanhos distintos com (linha contínua) e sem (linha traço-ponto) efeitos de volume livre, e íons de mesmo tamanho com efeitos de volume livre (linha tracejada). Consideram-se duas densidades de carga distintas: (a) $\gamma = -0,01 \text{ Cm}^{-2}$; (b) $\gamma = 0,01 \text{ Cm}^{-2}$.

Na Figura 4.24, analisa-se o comportamento da pressão para o eletrólito hipotético tipo 1:2. Apenas interações repulsivas (ou pressões positivas) são observadas. Na Figura 4.24(a), em que o ânion divalente é o co-íon, mais uma vez as pressões para os diferentes casos estudados são muito próximas, exibindo efeitos pouco significativos devido à assimetria de tamanhos dos íons. Já a Figura 4.24(b) exibe efeitos similares aos da Figura 4.23(b), indicando que, quando o contra-íon é o maior íon (neste caso, o ânion divalente), o efeito de assimetria de tamanhos passa a ter papel fundamental na análise da interação entre placas paralelas carregadas. Apesar disso, os efeitos de correlação de tamanhos se mostraram pouco pronunciados, como se pode inferir da pequena diferença entre as curvas contínua e traço-ponto nas Figuras 4.23 e 4.24.

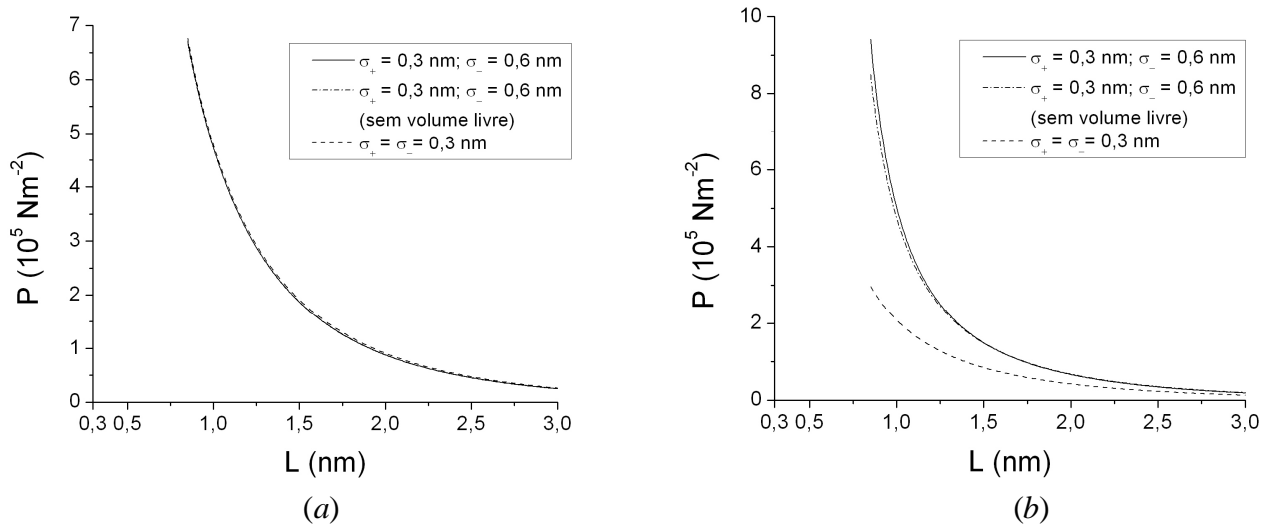


Figura 4.24. Perfis de pressão entre duas placas paralelas imersas em diferentes tipos de soluções de um sal divalente hipotético (tipo 1:2) com força iônica 0,1 M a $T = 298,15$ K: íons de tamanhos distintos com (linha contínua) e sem (linha traço-ponto) efeitos de volume livre, e íons de mesmo tamanho com efeitos de volume livre (linha tracejada). Consideram-se duas densidades de carga distintas: (a) $\gamma = -0,01\text{Cm}^{-2}$; (b) $\gamma = 0,01\text{Cm}^{-2}$.

A análise dos perfis de pressão se completa com a inclusão dos efeitos de especificidade iônica e emprego de tamanhos mais próximos da realidade física para os sais NaI (Figura 4.25), Na_2SO_4 (Figura 4.26) e CaCl_2 . (Figura 4.27). Nas Figuras 4.25(a), 4.26(a) e 4.27(a), em que as placas estão carregadas negativamente e os cátions são os contra-íons, as interações são sempre repulsivas, com ordens de grandeza similares e com pouca interferência do tamanho dos íons nos perfis obtidos, em um comportamento similar ao observado para os íons hipotéticos (Figuras 4.23a e 4.24a).

A situação muda completamente quando as placas estão positivamente carregadas. Apesar da Figura 4.27(b), em que o comportamento da pressão é similar ao observado para os íons hipotéticos (Figuras 4.23b e 4.24b), nas Figuras 4.25(b) e 4.26(b) surgem efeitos adicionais que a negligência dos efeitos de especificidade iônica não permitiu serem observados anteriormente.

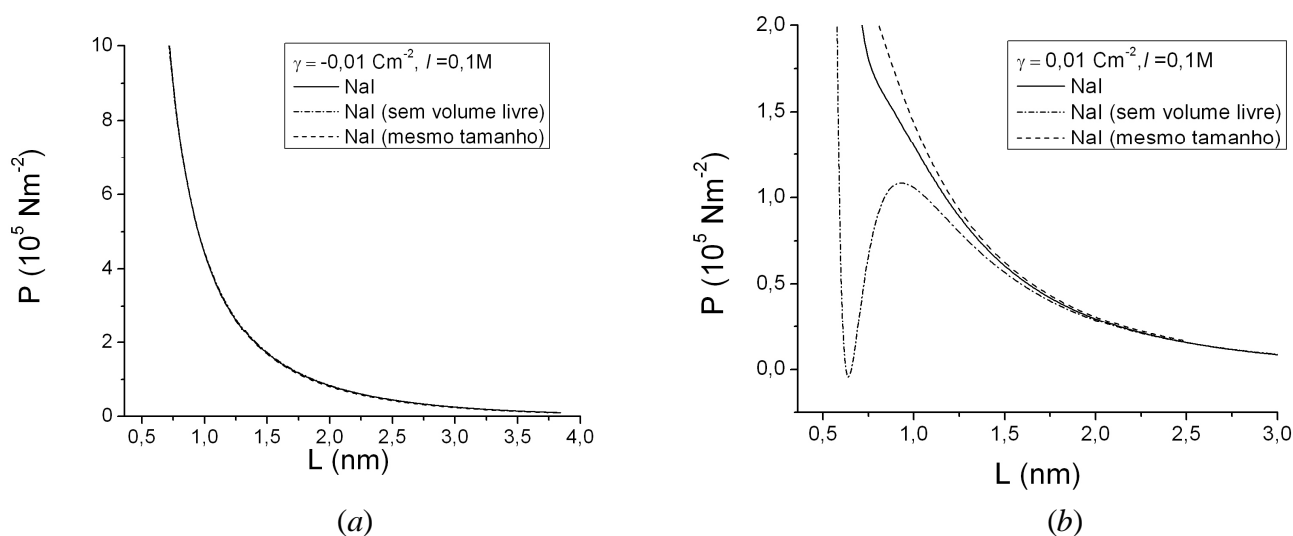


Figura 4.25. Perfis de pressão entre duas placas paralelas imersas em diferentes tipos de soluções de NaI com força iônica 0,1 M a $T = 298,15 \text{ K}$: íons de tamanhos distintos com (linha contínua) e sem (linha traço-ponto) efeitos de volume livre, e íons de mesmo tamanho com efeitos de volume livre (linha tracejada). Consideram-se duas densidades de carga distintas: (a) $\gamma = -0,01 \text{ Cm}^{-2}$; (b) $\gamma = 0,01 \text{ Cm}^{-2}$. Os tamanhos dos íons são os mesmos da Figura 4.20.

Na Figura 4.25(b), a curva traço-ponto, em que os tamanhos distintos dos íons são levados em conta apenas na superfície das placas, exibe um comportamento interessante decorrente da competição entre os efeitos eletrostáticos e não-eletrostáticos decorrentes dos potenciais íon-específicos. O comportamento da pressão para maiores valores de L segue a tendência padrão de crescimento monotônico dos efeitos repulsivos à medida que há a aproximação das placas, até que, a valores de L da ordem de 1 nm, esta tendência se reverte e a pressão diminui até se tornar negativa (atrativa), atingindo um mínimo quando as placas estão separadas por cerca de 0,65 nm. Essa tendência novamente se reverte e a pressão volta rapidamente a ser altamente repulsiva a L 's menores que 0,65 nm.

Embora com respaldo de outra abordagem um pouco mais sofisticada para contabilizar os potenciais íon-específicos, LIMA *et al.* (2009) observaram o mesmo comportamento para o perfil de pressão entre placas paralelas imersas em solução aquosa de iodeto de sódio nas mesmas condições aqui estudadas. Os autores justificam

este curioso comportamento a pequenas distâncias aproximação entre as placas como possível somente quando os efeitos eletrostáticos são fortemente compensados por interações mediadas pela água (“*water-mediated interactions*”), devido à competição entre a hidratação dos íons e o ordenamento das moléculas de água nas vizinhanças das superfícies. Os resultados obtidos nessa dissertação para íons com assimetria de tamanho reproduzem em parte essas interações, já que os raios iônicos estimados na Tabela 4.3 levam em conta a hidratação dos íons.

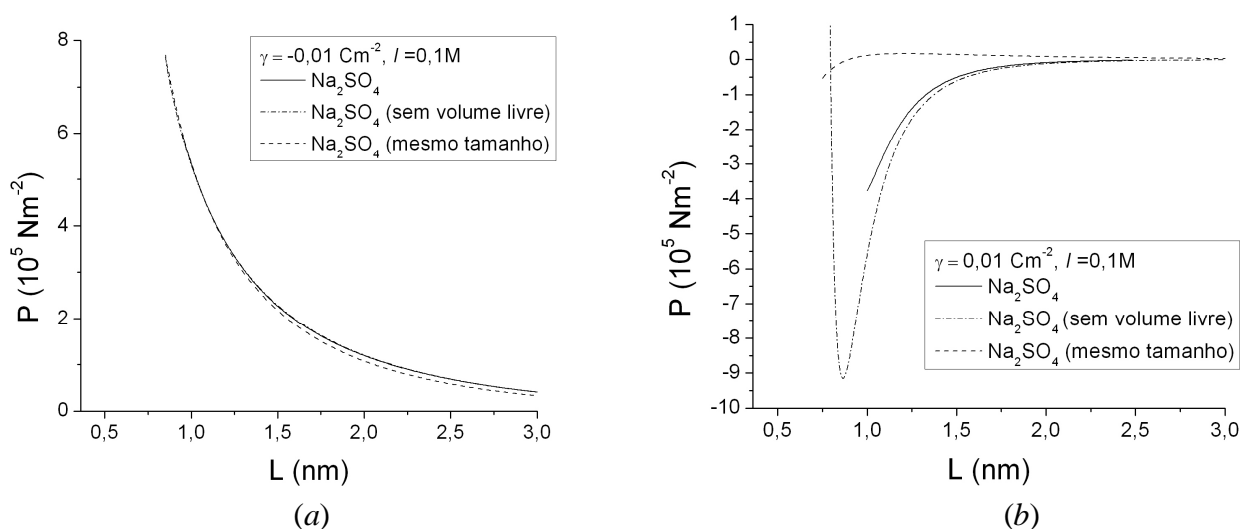


Figura 4.26. Perfis de pressão entre duas placas paralelas imersas em diferentes tipos de soluções de Na_2SO_4 com força iônica 0,1 M a $T = 298,15$ K: íons de tamanhos distintos com (linha contínua) e sem (linha traço-ponto) efeitos de volume livre, e íons de mesmo tamanho com efeitos de volume livre (linha tracejada). Consideram-se duas densidades de carga distintas: (a) $\gamma = -0,01\text{Cm}^{-2}$; (b) $\gamma = 0,01\text{Cm}^{-2}$. Os tamanhos dos íons são os mesmos da Figura 4.21.

As Figuras 4.28(a) e (b) apresentam os perfis de densidade correspondentes à curva traço-ponto da Figura 4.25(b) nas separações $L = 0,85$ nm e $L = 0,65$ nm, respectivamente. A interação é repulsiva ($P > 0$) a 0,85 nm, mas passa a ser atrativa ($P < 0$) a 0,65 nm. Uma possível explicação para este fenômeno pode estar relacionada à competição entre as duas placas por íons iodeto, que passam a ser atraídos por ambas as placas em L 's suficientemente pequenos, induzindo um caráter atrativo à interação.

Quando a correlação de tamanho é levada em conta, os efeitos repulsivos de exclusão de volume impedem o surgimento de interações atrativas e a pressão exibe o comportamento monotônico repulsivo usual, como observado nos perfis da linha contínua (íons de tamanhos distintos) e tracejada (íons de mesmo tamanho) na Figura 4.25(b).

Assim, quando incluídos os efeitos de correlação de tamanhos, com (linha contínua) ou sem (linha tracejada) assimetria de tamanho, a interação entre as placas é sempre repulsiva. Tais resultados estão em concordância com aqueles obtidos por WU *et al.* (1999), que apresentaram resultados de simulações de Monte Carlo para interações entre duas macropartículas esféricas em eletrólito monovalente (tipo 1:1), simétrico em tamanho, observando-se apenas interações de caráter repulsivo.

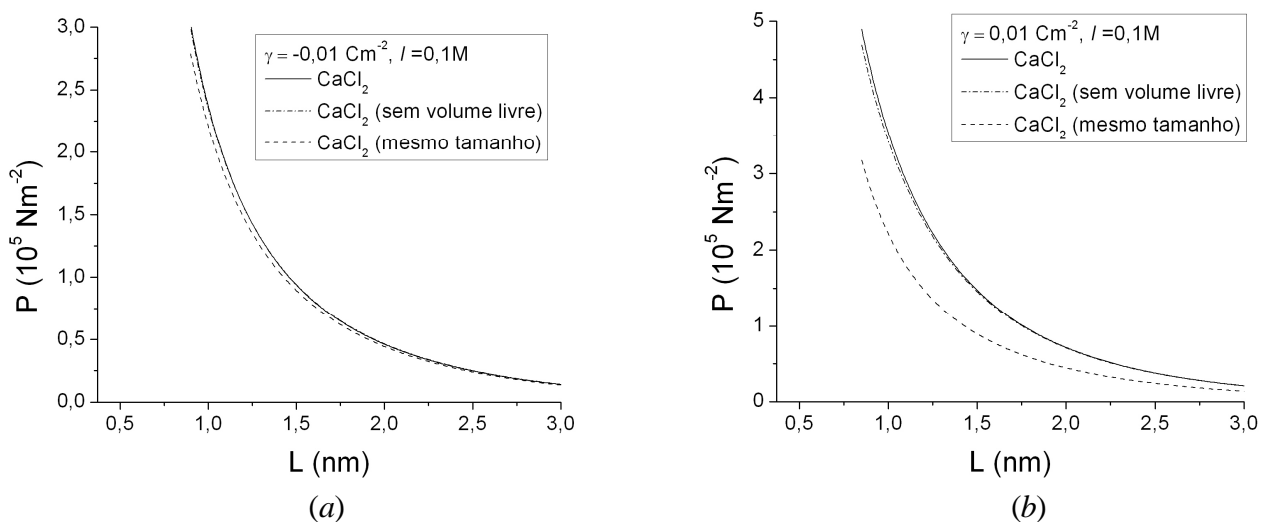


Figura 4.27. Perfis de pressão entre duas placas paralelas imersas em diferentes tipos de soluções de CaCl_2 com força iônica 0,1 M a $T = 298,15 \text{ K}$: íons de tamanhos distintos com (linha contínua) e sem (linha traço-ponto) efeitos de volume livre, e íons de mesmo tamanho com efeitos de volume livre (linha tracejada). Consideram-se duas densidades de carga distintas: (a) $\gamma = -0,01 \text{ Cm}^{-2}$; (b) $\gamma = 0,01 \text{ Cm}^{-2}$. Os tamanhos dos íons são os mesmos da Figura 4.22.

O caso da Figura 4.26(b) é ainda mais emblemático. A situação observada até aqui se reverte e as pressões são de caráter atrativo em grande parte das distâncias de separação entre as placas. A curva traço-ponto, em que não há efeitos de exclusão de

volume, apresenta aumento das interações atrativas à medida que as placas se aproximam, até atingir o valor máximo de atração (mínimo de pressão) a distância da ordem de 0,85 nm, quando a situação se reverte e a interação rapidamente se converte em repulsiva a maiores graus de confinamento (menores L 's).

Com objetivo de analisar mais a fundo esses efeitos, nas Figuras 4.29(a) e (b) foram traçados os perfis de densidade correspondentes à curva traço-ponto da Figura 4.26(b) nas separações $L = 0,85$ nm e $L = 0,75$ nm, respectivamente. A interação é atrativa a 0,85 nm ($P < 0$), mas passa a ser repulsiva a 0,75 nm ($P > 0$). Como o íon sulfato é muito grande, percebe-se que sobra pouco espaço para além de sua região de exclusão, de modo que se pode dizer que esses íons apresentam pouca mobilidade sobre a dupla camada, tendendo a permanecer adsorvidos sobre as superfícies das placas.

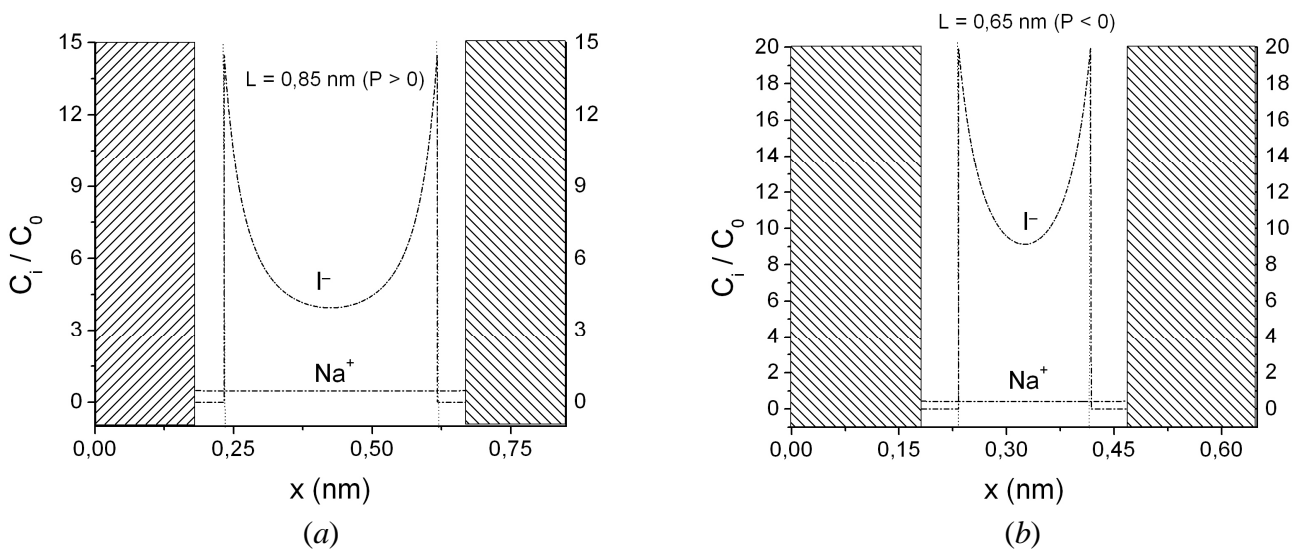


Figura 4.28. Perfis de concentração entre duas placas paralelas ($\gamma = 0,01$ Cm⁻²) imersas em solução de NaI com força iônica 0,1 M a $T = 298,15$ K com íons de tamanhos distintos sem efeitos de volume livre (linha traço-ponto). Os perfis correspondem às pressões quando as placas estão separadas por: (a) $L = 0,85$ nm; (b) $L = 0,65$ nm; nas mesmas condições da Figura 4.25(b)

Assim como foi observado para o iodeto, embora em menor grau, a competição entre íons sulfato pelas placas pode ser a grande responsável pela predominância das interações atrativas. As interações repulsivas só aparecem quando praticamente todo sulfato encontra-se adsorvido na superfície das placas e os íons sódio são repelidos do

espaço entre as placas pela neutralização das cargas, como pode ser observado na Figura 4.29(b), em que a concentração de sulfato chega a ser 200 vezes maior que o valor no seio da fase fluida. Para melhor visualização desta situação, na Figura 4.30 apresenta-se uma ampliação da estreita região da ordem de 0,025 nm que sobra para os íons sulfato (e o solvente) ocuparem entre as placas, reforçando a tese de que nesta situação não há mais mobilidade e estes íons já se encontram firmemente adsorvidos a cada uma das placas.

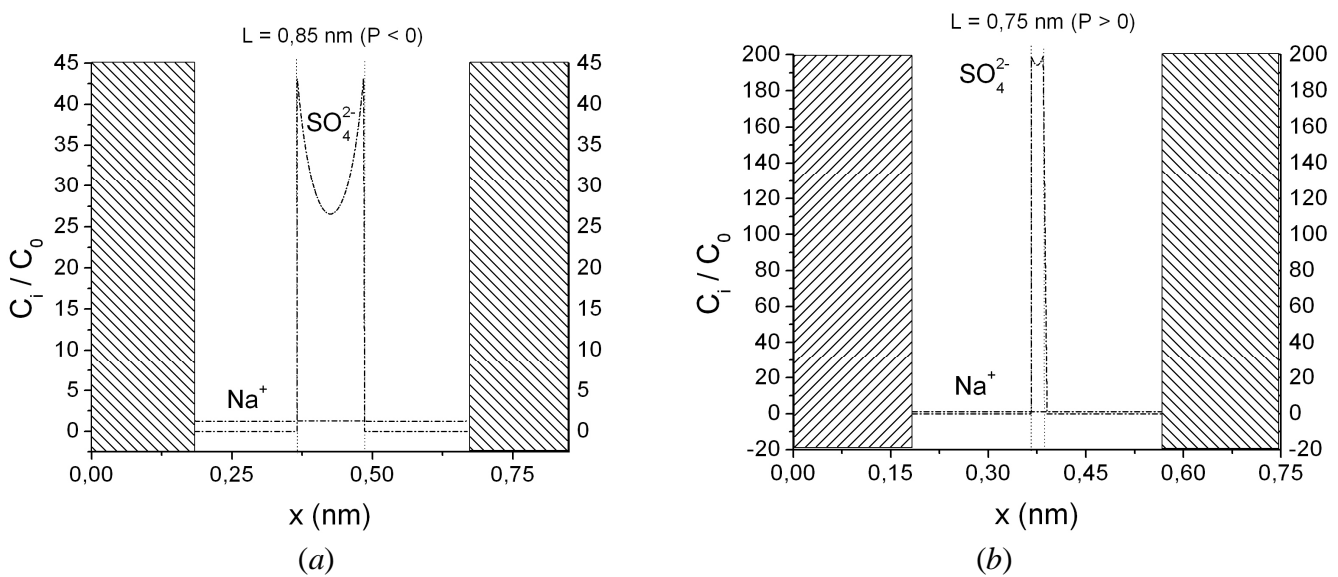


Figura 4.29. Perfis de concentração entre duas placas paralelas ($\gamma = 0,01 \text{ Cm}^{-2}$) imersas em solução de Na_2SO_4 com força iônica 0,1 M a $T = 298,15 \text{ K}$ com íons de tamanhos distintos sem efeitos de volume livre (linha traço-ponto). Os perfis correspondem às pressões quando as placas estão separadas por: (a) $L = 0,85 \text{ nm}$; (b) $L = 0,75 \text{ nm}$; nas mesmas condições da Figura 4.26(b)

O caráter atrativo da interação entre as placas aparece até mesmo quando os efeitos repulsivos de correlação de tamanhos são levados em conta, como pode ser observado na linha contínua da Figura 4.26(b). A convergência de uma solução para a EPBm a valores de L menores que 1 nm é bastante dificultada pela forte competição entre os efeitos atrativos de dispersão iônica e o grande efeito repulsivo de exclusão de volume provocado pelo confinamento dos íons, o que restringe a faixa da curva contínua até valores da ordem de 1 nm.

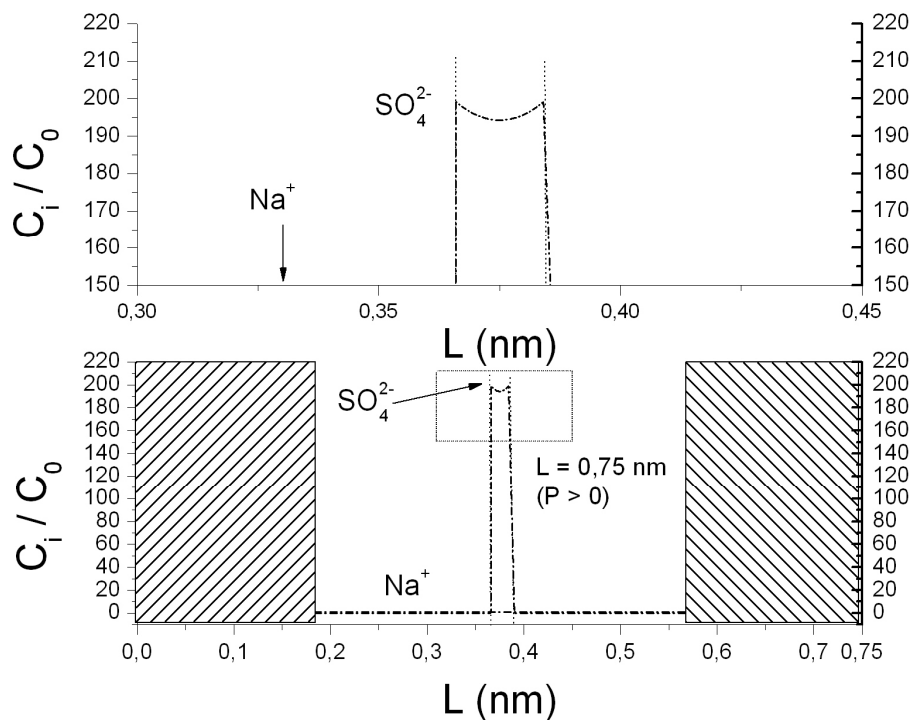


Figura 4.30. Ampliação da Figura 4.29b (quadro inferior). No quadro superior, é mostrada a região em destaque (retângulo pontilhado) no quadro inferior.

Já a curva tracejada, em que os efeitos de volume livre são contabilizados para íons de mesmo tamanho, o comportamento é completamente diverso das outras curvas, apresentando pressões ligeiramente positivas (repulsivas) até que, a separações menores que 1 nm, a pressão passa a diminuir até se tornar negativa (atrativa). Este estranho comportamento só reforça a necessidade de se considerar os íons de tamanhos distintos, sobretudo para um sistema tão assimétrico quanto o sulfato de sódio, sob o risco de se obter respostas sem significado físico.

Assim, ao se considerarem os efeitos de volume livre na abordagem de Poisson-Boltzmann, os tamanhos dos íons são parâmetros chave da modelagem, devendo ser cuidadosamente selecionados, a fim de se obterem respostas mais próximas da realidade física do problema.

Capítulo 5: Conclusão

Os resultados obtidos nesta dissertação mostraram que os efeitos de correlação de tamanhos, quando incluídos aos potenciais não-eletrostáticos adicionados à equação de Poisson-Boltzmann, podem produzir efeitos significativos nas respostas obtidas para a modelagem de sistemas coloidais em diferentes geometrias e configurações.

É proposta uma metodologia termodinamicamente consistente para inclusão dos efeitos de volume livre diretamente nos potenciais químicos de cada íon em solução, conduzindo a um sistema algébrico-diferencial, que pode ser resolvido numericamente por integradores numéricos consagrados sem manipulações algébricas adicionais.

O problema algébrico-diferencial constituído pela equação de Poisson-Boltzmann modificada (EPBm) e pelos termos de correlação de tamanho, que aparecem como restrições de primeira ordem, é resolvido numericamente por meio do método da diferenciação regressiva (método BDF), através do integrador numérico DASSL, implementado em linguagem Fortran. Para isso, recorre-se a um procedimento recursivo simples de busca direta das condições de contorno, reduzindo-se a solução da EPBm a um problema de valor inicial.

Os tamanhos dos íons foram levados em conta por meio de duas abordagens: uma mais simplista, em que os íons apresentam mesmos tamanhos (sistema simétrico), e outra mais realista, na qual os íons possuem diferentes tamanhos (sistema assimétrico), condizentes com a realidade física de cada íon. Foram estudadas duas diferentes geometrias para a partícula coloidal: *partícula coloidal esférica* e *placas planas paralelas*. Os perfis de densidade dos íons foram analisados para partícula imersa em diferentes eletrólitos monovalentes (hipotético tipo 1:1, NaI e $NaCl$) e divalentes (hipotético tipo 1:2, Na_2SO_4 e $CaCl_2$), sob diferentes condições, para melhor observação dos efeitos de assimetria e correlação de tamanhos.

Foi proposta uma metodologia de inclusão direta dos efeitos de correlação de tamanho para o cálculo da interação (pressão) entre placas planas, em que a energia livre do sistema recebe uma contribuição adicional decorrente dos efeitos de volume livre. Foram obtidos resultados condizentes com resultados teóricos e experimentais reportados na literatura, identificando-se que, de modo geral, os efeitos de correlação e assimetria de tamanhos são mais impactantes quando o maior íon é o contra-íon, e,

sobretudo, quando este é o ânion, normalmente mais polarizável. Observaram-se, inclusive, comportamentos relatados na literatura não previstos pela abordagem clássica de Poisson-Boltzmann, como a possibilidade de atração entre placas carregadas com mesmo sinal (Seção 4.3).

Assim, ficou clara a importância de se levar em conta os efeitos de exclusão de volume dos íons adequadamente na modelagem de sistemas coloidais. Nesse sentido, a correta seleção das dimensões dos íons é uma etapa fundamental, a fim de que se possam contabilizar os efeitos de assimetria de tamanho. No entanto, ainda existem muitas lacunas a serem preenchidas na área de ciência dos coloides e fenômenos de superfície. Métodos mais complexos, como simulação molecular e DFT (Teoria do Funcional de Densidade) tornam-se cada vez mais tangíveis, com o rápido crescimento da capacidade de processamento dos computadores, aliada às técnicas numéricas cada vez mais eficientes.

Como futuros desdobramentos da pesquisa desenvolvida nesta dissertação, destacam-se: a inclusão dos efeitos de correlação eletrostática (flutuações eletrostáticas locais) diretamente no potencial químico dos íons em solução, numa abordagem similar a que foi empregada para a correlação de tamanho; uso do sistema de coordenadas bi-esféricas para melhor caracterizar a interação entre partículas coloidais globulares; introdução do conceito de cargas fixas e móveis na equação de Poisson-Boltzmann, visando criar heterogeneidade na distribuição de cargas das partículas coloidais, num modelo mais próximo da realidade; estudo de adsorção de proteínas em superfícies sólidas por meio da equação de Poisson-Boltzmann modificada, incluindo-se a proteína como um eletrólito de grandes dimensões; cálculo de propriedades de transporte de partículas coloidais em soluções salinas com efeitos de assimetria; e a integração da solução da equação de Poisson-Boltzmann com o cálculo de energia livre de micelas iônicas, visando avaliar a estabilidade destas em diferentes soluções de eletrólitos.

Capítulo 6: Referências

- ALIJÓ, P. H. R., BISCAIA JR., E. C., TAVARES, F. W., *et al.*, 2010, “Modificação da Equação de Poisson-Boltzmann para descrever sistemas coloidais contendo ions de tamanhos diferentes”. *XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química/V Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada*, 2178-3659, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil, 19-22 Setembro.
- ATTARD, P., 1996, “Electrolytes and the Electric Double Layer”, *Advances In Chemical Physics*, v. 92, pp. 1-159.
- BIESHEUVEL, P. M., LYKLEMA, J., 2005, “Sedimentation diffusion equilibrium of binary mixtures of charged colloids including volume effects”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 17, n. 41, pp. 6337-6352.
- BIESHEUVEL, P. M., LEERMAKERS, F. A. M., COHEN STUART, M. A., 2006, “Self-consistent field theory of protein adsorption in a non-Gaussian polyelectrolyte brush”, *Physical Review E*, v. 73, n. 1, pp. 011802-1-9.
- BIESHEUVEL, P. M., VAN SOESTBERGEN, M., 2007, “Counterion volume effects in mixed electrical double layers”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 316, n. 2, pp. 490-499.
- BIKERMAN, J. J., 1942, “Structure and capacity of electrical double layer”, *Philosophical Magazine*, v. 33, n. 220, pp. 384-397.
- BORUKHOV, I., ANDELMAN, D., ORLAND, H., 1997, “Steric Effects in Electrolytes: A Modified Poisson-Boltzmann Equation”, *Physical Review Letters*, v. 79, n. 3, pp. 435-438.
- BOSTRÖM, M., WILLIAMS, D. R. M., NINHAM, B. W., 2001, “Specific Ion Effects: Why DLVO Theory Fails for Biology and Colloid Systems”, *Physical Review Letters*, v. 87, n. 16, pp. 168103-1-4.
- BOSTRÖM, M., WILLIAMS, D.R.M., NINHAM, B.W., 2002a, “Ion specificity of micelles explained by ionic dispersion forces”, *Langmuir*, v. 18, n. 16, pp. 6010-6014.

- BOSTRÖM, M., WILLIAMS, D.R.M., NINHAM, B.W., 2002b, "Influence of Hofmeister effects on surface pH and binding of peptides to membranes", *Langmuir*, v. 18, n. 22, pp. 8609-8615.
- BOSTRÖM, M., WILLIAMS, D.R.M., NINHAM, B.W., 2003, "Specific ion effects: why the properties of lysozyme in salt solutions follow a Hofmeister series", *Biophysical Journal*, v. 85, n. 2, pp. 686-694.
- BOSTRÖM, M., WILLIAMS, D. R. M., NINHAM, B.W., 2004, "Specific ion effects: role of salt and buffer in protonation of cytochrome c", *European Physical Journal. E, Soft Matter*, v. 13, n. 3, pp. 239-245.
- BOSTRÖM, M, TAVARES, F.W., FINET, S., *et al.*, 2005a, "Why forces between proteins follow different Hofmeister series for pH above and below pI", *Biophysical Chemistry*, v. 117, n. 3, pp. 115-122.
- BOSTRÖM, M., TAVARES, F.W., BRATKO, D., *et al.*, 2005b, "Specific ion effects in solution of globular proteins: Comparison between analytical models and simulation" *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 51, pp. 24489 - 24494.
- BOSTRÖM, M., LIMA, E. R. A., BISCAIA JR., E. C., *et al.*, 2009, "Anion Specific Partitioning in Two Phase Finite Volume Systems: Possible Implications for Mechanisms of Ion Pumps", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, n. 23, pp. 8124-8127.
- BOUBLIK, T., 1970, "Hard-Sphere Equation of State", *Journal of Chemical Physics*, v. 53, pp. 471-472.
- BUTT, H., GRAF, K., KAPPL, M., 2003, *Physics and Chemistry of Interfaces*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA.
- CARBONNAUX, C., RIES-KAUTT, M., DUCRUIX, A., 1995, "Relative effectiveness of various anions on the solubility of acidic Hypoderma lineatum collagenase at pH 7.2", *Protein Science*, v. 4, n. 10, pp. 2123-2128.
- CARNAHAN, N. F., STARLING, K. E., 1969, "Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres", *Journal of Chemical Physics*, v. 51, pp. 635-636.
- COLLINS, K., 2004, "Ions from the hofmeister series and osmolytes: effects on proteins in solution and in the crystallization process", *Methods*, v. 34, n. 3, pp. 300-311.

- COLLINS, K., 2006, "Ion hydration: implications for cellular function, polyelectrolytes, and protein crystallization", *Biophysical Chemistry*, v. 119, n. 3, pp. 271-281.
- DAVIS, H. T., 1996, *Statistical mechanics of phases, interfaces and thin films*, New York, Wiley-VCH.
- EDWARDS, S., WILLIAMS, D. R. M., 2004, "Double Layers and Interparticle Forces in Colloid Science and Biology: Analytic Results for the Effect of Ionic Dispersion Forces", *Physical Review Letters*, v. 92, n. 24, pp. 248303-1-4.
- EIGEN, M., WICKE, E., 1954, "The Thermodynamics of electrolytes at higher concentration", *Journal of Physical Chemistry*, v. 58, n. 9, pp. 702-714.
- EVANS, R., 1992, "Density functionals in the theory of nonuniform fluids". In: HENDERSON, D. (ed), *Fundamentals of inhomogeneous fluids*, pp. 85, New York, USA, Dekker.
- EVERETT, D. H., 1988, *Basic Principles of Colloid Science*. London, Royal Society of Chemistry.
- FORTUNY, M., GRAILLAT, C., MCKENNA, T. F., *et al.*, 2005, "Modeling the nucleation stage during batch emulsion polymerization", *AIChE Journal*, v. 51, n. 9, pp. 2521-2533.
- GRONBECH-JENSEN, N., BEARDK, M., PINCUS, P., 1998, "Interactions between charged spheres in divalent counterion solution", *Physica A*, v. 261, n. 1-2, pp. 74-81.
- HIEMENZ, P. C., RAJAGOPALAN, R., 1997, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. 3 ed., New York, Marcell Dekker.
- HUNTER, R. J., 1981, *Zeta Potential in Colloid Science*. London, Academic Press.
- IUPAC (1997), Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"), compilado por A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford. Disponível em: <http://goldbook.iupac.org> (2006), criado por M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; atualizações: A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. [doi:10.1351/goldbook](https://doi.org/10.1351/goldbook). Acesso em: 23 out. 2008.
- ISRAELACHVILI, J., 1992, *Intermolecular and surface forces*. 2 ed., London, Academic Press.

- JUNGWIRTH, P., TOBIAS, D. J., 2001, "Molecular structure of salt solutions: A new view of the interface with implications for heterogeneous atmospheric chemistry", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n. 43, pp. 10468-1072.
- KIRKWOOD, J. G., 1934, "On the Theory of Strong Electrolyte Solutions", *Journal of Chemical Physics*, v. 2, pp. 767-781.
- KJELLANDER, R., MARCELJA, S., 1984, "Double-Layer Interaction in the Primitive Model and the Corresponding Poisson-Boltzmann Description", *Chemical Physics Letters*, v. 112, n. 1, pp. 49-53.
- KJELLANDER, R., MARCELJA, S., 1986, "Correlation and image charge effects in electric double layers", *Journal of Physical Chemistry A*, v. 90, n. 7, pp. 1230-1232.
- KJELLANDER, R., AKESSON, T., JÖNSSON, B., *et al.*, 1992, "Double layer interactions in mono- and divalent electrolytes: A comparison of the anisotropic hypernetted chain theory and Monte Carlo simulations", *Journal of Chemical Physics*, v. 97, n. 2, pp. 1424-1431.
- KOTZ, J. C., TREICHEL, P.J., 1998, *Química e reações químicas*. Rio de Janeiro, LTC editora.
- KUNZ, W. HENLE, J., NINHAM, B. W., 2004, " 'Zur Lehre von der Wirkung der Salze' (about the science of the effect of salts): Franz Hofmeister's historical papers", *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, v. 9, n. 1-2, pp. 19-37.
- LEVINE, S., OUTHWAITE, C. W., 1978, "Comparison of Theories of the Aqueous Electric Double Layer at a Charged Plane Interface", *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II*, v. 74, pp. 1670-1689.
- LIMA, E. R. A., TAVARES, F. W., BISCAIA JR., E. C., 2007a, "Finite volume solution of the modified Poisson-Boltzmann equation for two colloidal particles", *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, n. 24, pp. 3174-3180.
- LIMA, E. R. A., BISCAIA JR., E. C., BOSTRÖM, M., *et al.*, 2007b, "Osmotic Second Virial Coefficients and Phase Diagrams for Aqueous Proteins from a Much-Improved Poisson-Boltzmann Equation", *Journal of Physical Chemistry*

- C, v. 111, n.43, pp. 16055-16059; ADDITIONS AND CORRECTIONS: v.112, n. 23, p. 8741.
- LIMA, E. R. A., BISCAIA JR., E. C., BOSTRÖM, M. *et al.*, 2007c, “Ion-Specific Forces between a Colloidal Nanoprobe and a Charged Surface”, *Langmuir*, v. 23, n. 14, pp. 7456-7458.
- LIMA, E. R. A., HORINEK, D., NETZ, R. R., *et al.*, 2008a, “Specific Ion Adsorption and Surface Forces in Colloid Science”, *Journal of Physical Chemistry B*, v.112, n. 6, pp. 1580-1585.
- LIMA, E. R. A., BOSTRÖM, M., SERNELIUS, B.E., *et al.*, 2008b, “Force between air-bubbles in electrolyte solution”, *Chemical Physics Letters*, v. 458, pp. 299-302.
- LIMA, E. R. A., 2008c, *Cálculo de Propriedades Físico-Químicas de Sistemas Coloidais via Equação de Poisson-Boltzmann*. Tese de D.Sc., PEQ - COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- LIMA, E. R. A., BOSTRÖM, M., BISCAIA JR., E. C., *et al.*, 2009, “Ion specific forces between charged self-assembled monolayers explained by modified DLVO theory”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 346, n. 1-3, pp. 11-15.
- LOEB, A. L., 1951, “An interionic attraction theory applied to the diffuse layer around colloid particles. I”, *Journal of Colloid Science*, v. 6, n. 1, pp. 75-91.
- LUE, L., ZOELLER, N., BLANKSCHTEIN, D., 1999, “Incorporation of Nonelectrostatic Interactions in the Poisson-Boltzmann Equation”, *Langmuir*, v. 15, n. 11, pp. 3726-3730.
- LYKLEMA, J., 1995, *Fundamentals of Colloid and Interface Science*. v. 2, London, Academic Press.
- MANSOORI, G. A., CARNAHAN, N. F., STARLING, K. E., *et al.*, 1971, “Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixture of Hard Spheres”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 54, n. 4, pp. 1523-1525.
- MASLIYAH, J. H., BHATTACHARJEE, S., 2006, *Electrokinetic and Colloid Transport Phenomena*. Hoboken, New Jersey, JohnWiley & Sons, Inc.

- MOON, P., SPENCER, D. E., 1961a, *Field Theory for Engineers*. New York, D. Van Nostrand Company, Inc.
- MOON, P., SPENCER, D. E., 1961b, *Field Theory Handbook*. Berlin, Springer-Verlag.
- MOREIRA, L. A., 2007, *Cálculo de Propriedades Físico-Químicas de Sistemas Coloidais via Equação de Poisson-Boltzmann: Efeito da Inclusão de Potenciais não-Eletrostáticos*. Dissertação de M.Sc., Escola de Química / UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- NINHAM, B. W., YAMINSKY, V., 1997, “Ion binding and ion specificity: The Hofmeister effect and Onsager and Lifshitz theories”, *Langmuir*, v. 13, n. 7, pp. 2097-2108.
- NINHAM, B.W., 1999, “On progress in forces since the DLVO theory”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 83, n. 1-3, pp. 1-17.
- OUTHWAITE, C. W., BHUIYAN, L. B., LEVINE, S., 1980, “Theory of the Electric Double Layer using a Modified Poisson-Boltzmann Equation”, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II*, v. 76, pp. 1388-1408.
- OUTHWAITE, C. W., BHUIYAN, L. B., 1983, “An Improved Modified Poisson-Boltzmann Equation in Electric-double-layer Theory”, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II*, v. 79, pp. 707-718.
- PARSONS, D. F., NINHAM, B. W., 2009a, “Ab Initio Molar Volumes and Gaussian Radii”, *Journal of Physical Chemistry A*, v. 113, n. 6, pp. 1141-1150.
- PARSONS, D. F., DENIZ, V., NINHAM, B. W., 2009b, “Nonelectrostatic interactions between ions with anisotropic *ab initio* dynamic polarisabilities”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 343, n. 1-3, pp. 57-63.
- PATEY, G.N. “Models for strongly polar liquids – the influence of molecular polarizability”, 1980, *Journal of Chemical Physics*, v. 72, n. 10, pp. 5763-5771.
- PETZOLD, L. R., 1983, “A Descriptions of DASSL: A differential/algebraic system solver” *Scientific Computing*, R.S. Stepleman *et al.*, 65-68, North-Holland, Amsterdam.

- PETZOLD, L. R., 1989, *Computing and Mathematics Research Division*, Lawrence Livermore National Laboratory, L316, PO Box 808, Livermore, CA 94559.
- PROBSTEIN, R. F., 2003, *Physicochemical Hydrodynamics, An Introduction*. 2 ed., New York, Wiley Interscience.
- RIES-KAUTT, M. M., DUCRUIX, A. F., 1989, “Relative effectiveness of various ions on the solubility and crystal growth of lysozyme”, *Journal of Biological Chemistry*, v. 264, n. 2, pp. 745- 748.
- SHAW, D. J., 1992, *Colloid & Surface Chemistry*. 4 ed., Eastbourne, Great Britain, Elsevier Science Ltd.
- SPARNAAY, M. J., 1958, “Corrections of the theory of the flat diffuse double layer”, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, v. 77, pp. 872–888.
- STANKOVICH, J., CARNIE, S. L., 1996, “Electrical Double Layer Interaction between Dissimilar Spherical Colloidal Particles and between a Sphere and a Plate: Nonlinear Poisson-Boltzmann Theory”, *Langmuir*, v. 12, n.6, 1453-1461.
- STERN, O., 1924, “Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht”, *Zeitschrift für Elektrochemie*, v. 30, pp. 508-516.
- TARDIEU, A., BONNETE, F., FINET, D.S., *et al.*, 2002, “Understanding salt or PEG induced attractive interactions to crystallize biological macromolecules”, *Acta Crystallographica Section D-Biological Crystallography*, v. 58, n. 10-1, pp. 1549-1553.
- TAVARES, F. W., BRATKO, D., BLANCH, H., *et al.*, 2004, “Ion-Specific Effects in the Colloid-Colloid or Protein-Protein Potential of Mean Force: Role of Salt-Macroion van der Waals Interactions”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 26, pp. 9228-9235.
- VOET, D., VOET, J. G., 1995, *Biochemistry*. 2 ed., New York, John Willey & sons, Inc.
- VOYUTSKY, S., 1978, *Colloid Chemistry*. Traduzido para o ingles por Brobov, N., Moscow, Mir Publishers.
- WICKE, E., EIGEN, M., 1952, “Über den Einfluss des Raumbedarfs von Ionen in Wassriger Lösung auf Ihre Verteilung im Elektrischen Feld und Ihre Aktivitätskoeffizienten”, *Zeitschrift für Elektrochemie*, v. 56, n. 6, pp. 551-561.

- WU, J. Z., BRATKO, D., BLANCH, H. W., *et al.*, 1999, “Monte Carlo simulation for the potential of mean force between ionic colloids in solutions of asymmetric salts”, *Journal of Chemical Physics*, v. 111, n. 15, pp. 7084-7094.
- WU, J. Z., BRATKO, D., BLANCH, H.W., *et al.*, 2000, “Interactions between oppositely charge micelles or globular proteins”, *Physical Review E*, v. 62, n. 4, pp. 5273-5280.
- WU, J. Z., LI, Z. D., 2007, “Density functional theory for complex fluids”, *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 58, pp. 85-112.