



**COPPE/UFRJ**

**CÁLCULO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE SISTEMAS COLOIDAIIS  
VIA EQUAÇÃO DE POISSON-BOLTZMANN**

Eduardo Rocha de Almeida Lima

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Evaristo Chalbaud Biscaia Junior  
Frederico Wanderley Tavares


Rio de Janeiro  
Novembro de 2008

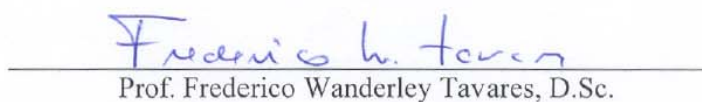
CÁLCULO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE SISTEMAS COLOIDAIIS  
VIA EQUAÇÃO DE POISSON-BOLTZMANN

Eduardo Rocha de Almeida Lima

TESE 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 DOUTOR EM CIÊNCIAS EM  
ENGENHARIA QUÍMICA.

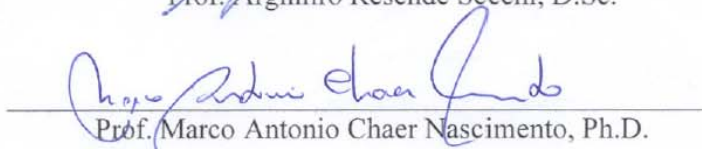
Aprovada por:

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

  
Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

  
Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

  
Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

  
Prof. Marco Antonio Chaer Nascimento, Ph.D.

  
Prof. Pedro de Alcântara Pessôa Filho, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

NOVEMBRO DE 2008

Lima, Eduardo Rocha de Almeida

Cálculo de Propriedades Físico-Químicas de Sistemas Coloidais via Equação de Poisson-Boltzmann / Eduardo Rocha de Almeida Lima. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2008.

IX, 144 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Evaristo Chalbaud Biscaia Junior

Frederico Wanderley Tavares

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2008.

Referências Bibliográficas: p.98-104.

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

A minha esposa, Carla,  
a meus pais, Walter e Vera,  
e a minha irmã, Paula,  
com amor e carinho.

## **Agradecimentos**

Agradeço à minha família pelo amor, carinho e apoio incondicionais.

A minha esposa e revisora Carla, pelo amor, carinho e companheirismo em todos os momentos.

Aos meus orientadores, Evaristo e Fred, pela orientação magistral, grande amizade, paciência, apoio e dedicação.

Ao Dr. Mathias Boström, que muito contribuiu com suas idéias brilhantes e inovadoras; a Dominik Horinek, Roland Netz, Werner Kunz, Drew Parsons e Viviane Deniz pelas sugestões e colaboração; aos Profs. John Prausnitz e Barry Ninham pelas sugestões e valiosa contribuição.

Aos amigos do LMSCP e do Laboratório de Termodinâmica e Simulação Molecular, pela amizade, pelo agradável ambiente de trabalho e inúmeras e valiosas discussões envolvendo não somente termodinâmica e métodos numéricos.

Aos professores pelo conhecimento transmitido e ao pessoal da secretária pelo profissionalismo.

À comunidade do PEQ pelo ambiente profícuo e de idéias efervescentes, garantindo o nível de excelência em ensino e pesquisa.

Às agências de fomento CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos os que contribuíram direta ou indiretamente com este trabalho, o meu muito obrigado!

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

## CÁLCULO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE SISTEMAS COLOIDAIIS VIA EQUAÇÃO DE POISSON-BOLTZMANN

Eduardo Rocha de Almeida Lima

Novembro/2008

Orientadores: Evaristo Chalbaud Biscaia Junior

Frederico Wanderley Tavares

Programa: Engenharia Química

Neste trabalho, as interações entre partículas coloidais são estudadas via equação de Poisson-Boltzmann (PB), modificada de tal forma a levar em conta interações não-eletrostáticas presentes entre íons e superfícies coloidais. Estas interações, desconsideradas na abordagem clássica, permitem prever a especificidade iônica verificada experimentalmente em muitos sistemas.

O método dos volumes finitos foi aplicado para resolver a equação de PB em coordenadas cartesianas, esféricas e bi-esféricas. Calculou-se a força entre partículas coloidais e entre proteínas globulares. A partir dessa força, calcularam-se algumas propriedades, como o potencial de campo médio e o segundo coeficiente do virial.

Em uma abordagem mais completa, incluem-se na equação de PB potenciais iônicos obtidos por simulação molecular. Tais potenciais incluem: potenciais de imagem, interações de van der Waals entre íons, água e substrato, e hidratação iônica. A consideração de eletrólitos mistos permite analisar a competição entre diferentes íons pela superfície. Esta competição pode gerar uma contribuição importante, até o presente momento desprezada, para bombas iônicas, como a bomba de sódio e potássio.

A resolução da equação de PB modificada, em uma geometria adequada permite obter resultados quantitativamente representativos e descrever sistemas com propriedades definidas em diferentes escalas.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

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

Eduardo Rocha de Almeida Lima

November/2008

Advisors: Evaristo Chalbaud Biscaia Junior

Frederico Wanderley Tavares

Department: Chemical Engineering

In this work, the interactions between colloidal particles are studied using a modified Poisson-Boltzmann (PB) equation that takes into account non-electrostatic interactions between ions and colloidal surfaces. These interactions neglected in the classical approach allow one to predict the ion specificity experimentally observed in many systems.

The finite volume method is applied to solve PB equation in cartesian, spherical and bispherical coordinates. The force between colloidal particles and between globular proteins is computed. From the force between the particles, several properties are obtained such as potential of mean force and second virial coefficient.

In a more complete approach ionic potentials obtained from molecular simulation are included in PB equation. Those potentials include: image potentials, van der Waals potentials between ions, water and substrate, and hydration. Considering mixed electrolytes, the ion competition for the surface is studied. This gives rise to a contribution until now neglected to ion pumps, such as sodium-potassium pump.

The solution of PB equation in an adequate geometry generates quantitatively representative results, which can be used to describe systems with properties defined in different scales.

# SUMÁRIO

<b>Capítulo 1: Introdução</b>	1
<b>1.1. Colóides e proteínas</b>	1
<b>1.2. Objetivos</b>	4
<b>1.3. Contribuições à literatura</b>	5
<b>1.4. Estrutura da Tese</b>	11
<b>Capítulo 2: Revisão Bibliográfica</b>	12
<b>2.1. Proteínas</b>	12
2.1.1. Estrutura das Proteínas	13
2.1.2. Solubilidade de Proteínas	15
2.1.3. Propriedades Ácido-Base: Modelo de Regulação na Superfície	17
<b>2.2. Interações entre Partículas Coloidais: Teoria DLVO</b>	19
<b>2.3. Especificidade Iônica: Efeitos de Hofmeister</b>	25
<b>2.4. Propriedades elétricas de sistemas coloidais</b>	27
2.4.1. Estrutura da Dupla Camada Elétrica	28
2.4.2. Teoria de Helmholtz-Perrin	29
2.4.3. Teoria de Gouy-Chapman	30
2.4.4. A Equação de Poisson-Boltzmann (PBE)	32
2.4.5. Teoria de Stern	38
<b>2.5. Coordenadas bi-esféricas</b>	42
<b>Capítulo 3: Métodos Numéricos e Computacionais</b>	47
<b>3.1. Aplicação do Método dos Volumes Finitos à Equação de Poisson-Boltzmann</b>	53
<b>3.2. Condições de Contorno</b>	55
<b>Capítulo 4: Modelagem de Sistemas Coloidais</b>	58
<b>4.1. Interações não-eletrostáticas</b>	58
4.1.1. Potenciais íon-partícula via teoria de Lifshitz	58
4.1.2. Potenciais iônicos obtidos por Simulação Molecular	60
<b>4.2. Formulação da Equação de Poisson-Boltzmann Modificada</b>	62
<b>4.3. Modelagem de Sistemas Bifásicos contendo micelas</b>	65
<b>Capítulo 5: Resultados e Discussão</b>	68
<b>5.1. Interações entre superfícies planas</b>	68
<b>5.2. Interações entre partículas coloidais esféricas</b>	78
<b>5.3. Interações entre proteínas globulares</b>	82
<b>5.4. Interações entre uma sonda coloidal e uma superfície carregada</b>	87



5.5. Estudo da partição de íons em sistemas bifásicos _____	91
5.6. Comparação entre potenciais de campo médio calculados via teoria de Lifshitz e potenciais obtidos por simulação molecular _____	93
<i>Capítulo 6: Conclusões e Perspectivas</i> _____	96
<i>Capítulo 7: Referências</i> _____	98
<i>Apêndice A: LIMA et al. (2008a)</i> _____	105
<i>Apêndice B: LIMA et al. (2008b)</i> _____	112
<i>Apêndice C: LIMA et al. (2008c)</i> _____	118
<i>Apêndice D: LIMA et al. (2007a)</i> _____	123
<i>Apêndice E: LIMA et al. (2007b)</i> _____	131
<i>Apêndice F: LIMA et al. (2007c)</i> _____	138
<i>Apêndice G: Resolução de Sistemas Algébricos Lineares Tridiagonais: Algoritmo de Thomas</i> _____	142

# Capítulo 1: Introdução

---

## *1.1. Colóides e proteínas*

Os colóides estão presentes na vida cotidiana, na natureza e em inúmeros processos industriais. A ciência dos colóides se ocupa com sistemas nos quais um ou mais componentes apresentam pelo menos uma de suas dimensões dentro do intervalo de 1nm a 1 $\mu$ m (SHAW, 1975), uma ampla faixa de tamanhos. Coloquialmente, diz-se que as dispersões coloidais são intermediárias entre as soluções verdadeiras e os sistemas heterogêneos, em casos onde as partículas dispersas são maiores do que as moléculas, mas não suficientemente grandes para se depositar pela ação da gravidade.

Em 1860, o químico britânico Thomas Graham descobriu que substâncias como o amido, a gelatina, a cola e a albumina do ovo difundiam-se muito lentamente quando colocadas em água, ao contrário de outras substâncias como o açúcar e o sal de cozinha. Além disso, aquelas substâncias eram muito diferentes destas no que se refere à difusão através de membranas delgadas: enquanto as moléculas de açúcar, por exemplo, difundiam-se com facilidade através de muitas membranas, as moléculas grandes que constituíam o amido, a gelatina, a cola e a albumina não se difundiam. Graham descobriu, também, que estas últimas substâncias aparentemente não se cristalizavam, enquanto era fácil cristalizar o açúcar, o sal de cozinha e outros materiais que formavam soluções verdadeiras (KOTZ e TREICHEL, 1998). Sabe-se, hoje, que ainda que haja algumas dificuldades, partículas de natureza coloidal podem ser cristalizadas, e que não há, na realidade, fronteira nítida entre as soluções verdadeiras e os sistemas coloidais (MOREIRA, 2007). Para denominar a nova classe identificada, Graham propôs o termo colóide (do grego *kolla*, que significa cola).

Os colóides têm, em geral, características específicas, como possuir massa elevada e apresentar elevada relação área/volume de partícula. Nas superfícies de separação (interfaces) entre a fase dispersa e o meio de dispersão, manifestam-se fenômenos de superfície característicos, tais como efeitos de adsorção e dupla camada elétrica, fenômenos estes, de grande importância na determinação de propriedades físico-químicas do sistema como um todo.

Embora o uso de colóides e sistemas coloidais seja milenar e sua identificação seja centenária, teorias e abordagens quantitativas desses sistemas e de suas interações vêm se desenvolvendo e evoluindo nos últimos tempos. A teoria da dupla camada elétrica foi pioneira na tentativa do tratamento quantitativo baseado na equação de Poisson-Boltzmann (PB). A teoria DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) vem fundamentando grandes discussões e estruturando importantes progressos, há várias décadas. Foi desenvolvida por Derjagin e Landau (1941) e independentemente por Verwey e Overbeek (1948). A teoria clássica DLVO foi um grande avanço na época de sua formulação, uma vez que aborda as interações eletrostáticas e de dispersão entre macro-partículas como interações de mesma magnitude (MOREIRA, 2007).

Dentre os sistemas coloidais mais pesquisados recentemente, destacam-se sistemas envolvendo proteínas. O termo proteína deriva do grego *proteíos*, que significa “que tem prioridade”, “o mais importante”. As proteínas desempenham funções tão importantes às células, que seu papel central nos processos biológicos foi reconhecido desde os primórdios da bioquímica (VOET e VOET, 1995).

As proteínas são biopolímeros de aminoácidos interligados por ligações peptídicas, descritas mais detalhadamente na Seção 2.1. Foram reconhecidas como uma classe distinta de moléculas biológicas no século XVIII, por Antoine Fourcroy e colaboradores, distinguindo-se de outras moléculas naquela época por sua capacidade de coagular ou flocular mediante tratamento com calor ou ácidos.

A dificuldade de purificação de misturas contendo proteínas foi um grande obstáculo ao seu estudo pelos primeiros bioquímicos. Assim, os primeiros estudos foram realizados com proteínas que podiam ser purificadas em grandes quantidades, como as proteínas presentes no sangue, ovo de galinha (lisozima, por exemplo), toxinas e enzimas metabólicas obtidas de cavalos.

Durante os anos de 1880 a 1890, 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 a especificidade iônica. Por mais de 100 anos, esses efeitos não foram reproduzidos por teorias de soluções ou da química dos colóides (como a teoria clássica DLVO). Apenas recentemente algum progresso tem sido alcançado neste sentido (KUNZ *et al.*, 2004).

O estudo da coagulação de proteínas é de suma importância para a indústria bioquímica e para a medicina. Em especial, 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. Um modelo que permita descrever satisfatoriamente tais sistemas é de grande valia para o projeto e análise de processos envolvendo sistemas bioquímicos.

A estabilidade de sistemas coloidais e protéicos envolve um equilíbrio complexo entre as interações eletrostáticas e as não-eletrostáticas agindo entre suas partículas. No estudo destas interações, torna-se imprescindível o conhecimento da estrutura da dupla camada de íons formada nas proximidades da superfície de partículas coloidais. A dupla camada elétrica será descrita formalmente na Seção 2.4.

A teoria apresentada nesta tese pode ser aplicada aos mais diversos sistemas coloidais, não só a sistemas contendo proteínas, aqui abordados, mas também, a emulsões poliméricas (Fortuny *et al.*, 2005), diversas emulsões presentes na indústria petroquímica (água em óleo, óleo em água, ar em água contendo traços de óleo), forças medidas pelo microscópio de força atômica, técnicas de controle de crescimento microbiano, dentre outros.

De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry – União Internacional de Química Pura e Aplicada*), as forças de van der Waals (em homenagem ao cientista holandês Johannes Diderik van der Waals) são forças atrativas ou repulsivas entre moléculas (ou 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:

- ✓ 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 London), que em geral são as mais importantes, especialmente para moléculas mais polarizáveis.

Nesta tese, interações “não-eletrostáticas” são introduzidas como potenciais energéticos na equação de Poisson-Boltzmann. Há controvérsias quanto à denominação deste tipo de interações. Uma nomenclatura comum na ciência dos colóides, utilizada pelo grupo do Professor Barry Ninham (e outros) há mais de 40 anos, denomina as

interações calculadas via teoria de Lifshitz de interações de dispersão ou interações de van der Waals. O Prof. Ninham e alguns de seus alunos e ex-alunos participaram como colaboradores em grande parte dos trabalhos publicados resultantes das pesquisas desenvolvidas nesta tese. Assim, nos artigos publicados (apresentados nos Anexos A a F), seguiu-se esta nomenclatura tipicamente utilizada pelo grupo.

No entanto, nesta tese, por questões de padronização e para evitar confusão, optou-se por utilizar o termo “potencial de campo médio íon-partícula coloidal”, para descrever o potencial não-eletrostático entre o íon e a superfície coloidal, (a) calculados via teoria de Lifshitz ou (b) obtidos por simulação molecular.

Assim sendo, no decorrer do presente texto, o termo “interações não-eletrostáticas” será utilizado para designar interações de caráter “não coulombiano”, ou seja, interações eletrodinâmicas, que não sejam originárias de cargas ou dipolos permanentes (excluem-se as forças puramente eletrostáticas). Além disso, o termo “potencial de campo médio ion-partícula” será utilizado para designar interações não-eletrostáticas calculadas pela teoria de Lifshitz ou por simulação molecular. 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 PB clássica.

## *1.2. Objetivos*

O objetivo geral desta tese é estudar os efeitos de Hofmeister através do cálculo de interações presentes entre partículas coloidais, a fim de determinar propriedades macroscópicas de tais sistemas.

Mais especificamente, objetiva-se:

- ✓ Propor uma abordagem, baseada na termodinâmica, para calcular as interações entre superfícies planas e esféricas;
- ✓ Calcular a pressão devido à dupla camada entre duas placas carregadas imersas em diferentes soluções eletrolíticas;
- ✓ Calcular a força de interação entre partículas coloidais esféricas imersas em diferentes soluções eletrolíticas;
- ✓ Estudar a coagulação de proteínas, calculando propriedades físico-químicas de tais sistemas;

- ✓ Estudar as forças de interação envolvidas em medições quando efetuadas por um microscópio de força atômica;
- ✓ Estudar a competição entre íons por uma superfície coloidal imersa em solução de eletrólito misto;
- ✓ Estudar a partição de íons em sistemas bifásicos.

### *1.3. Contribuições à literatura*

Com a finalidade de atingir os objetivos descritos na Seção 1.2, vários estudos foram realizados. Uma medida inequívoca do interesse demonstrado pela comunidade científica da área é o número de contribuições decorrentes desta pesquisa: dez artigos foram elaborados, sendo sete artigos já publicados em periódicos internacionais, dois artigos submetidos a periódicos internacionais de grande circulação e ainda um artigo com caráter de revisão submetido aos Anais da Academia Brasileira de Ciências. Além disso, foram escritos dois capítulos de livro – um nacional e um internacional –, também com um escopo de revisão, a serem publicados no ano de 2009. Foram apresentados e publicados dois trabalhos completos em anais de congressos internacionais e um em congresso nacional. O trabalho da presente tese foi também divulgado na forma de conferências em dois *workshops* internacionais e dois nacionais. Estas contribuições à literatura serão descritas resumidamente nesta seção e mais detalhadamente no decorrer da tese. Algumas delas estão disponíveis na íntegra nos Apêndices A a F.

Muitos sistemas coloidais podem ser satisfatoriamente descritos por meio da interação entre superfícies planas. Mesmo superfícies esféricas podem ser aproximadas por superfícies planas, quando o raio das partículas for muito grande se comparado com a espessura da dupla camada (comprimento de Debye) e com a distância entre as partículas. A esta aproximação dá-se o nome de aproximação de Derjaguin (CARNIE *et al.*, 1994).

Vários artigos na literatura utilizaram a aproximação de Derjaguin, juntamente com a teoria DLVO, e representaram um significativo avanço. No entanto, a teoria DLVO não é suficiente para prever a especificidade iônica verificada experimentalmente em sistemas coloidais. NINHAM e colaboradores demonstram que as polarizabilidades dos íons e conseqüentemente as interações íon-superfície são importantes na determinação da especificidade iônica. NINHAM e YAMINSKY (1997) apontam uma falha na teoria DLVO, por tratar as forças eletrostáticas e não-

eletrostáticas de formas distintas, como se estas fossem independentes. Uma abordagem mais adequada deveria incluir ambas as interações na mesma equação, de forma auto-consistente. Para tanto, é necessário modificar a equação não-linear de Poisson-Boltzmann, considerando também interações não-eletrostáticas de tal forma que a especificidade iônica surja espontaneamente, conforme descrito na Seção 4.2 desta tese.

Uma alternativa para considerar tais interações consiste em adicionar um termo de energia não-eletrostática que leve em conta a polarizabilidade dos íons e as propriedades dielétricas do meio aquoso e das partículas coloidais (TAVARES *et al.*, 2004a). MOREIRA (2007) utilizou esta abordagem, resolvendo a equação de Poisson-Boltzmann modificada, em geometria plana.

Introduzindo na equação de PB potenciais íon-específicos não-eletrostáticos, calculados de acordo com a teoria de Lifshitz, juntamente com um modelo de adsorção com regulação de cargas na superfície, demonstrou-se que efeitos de especificidade iônica podem estar presentes mesmo a baixas concentrações de eletrólito (BOSTRÖM, LIMA *et al.*, 2008a).

Outra alternativa mais específica é incluir potenciais iônicos não-eletrostáticos baseados em resultados provenientes de simulações moleculares disponíveis na literatura (HORINEK e NETZ, 2007; DANG, 2002). Esta abordagem permite incluir efeitos importantes como interações de van der Waals, hidratação iônica e potencial de imagem, o que resulta em um modelo mais completo e específico para cada sistema estudado, contando com a praticidade e eficiência computacional da teoria de Poisson-Boltzmann. Mais informações sobre esta abordagem encontram-se no artigo de LIMA *et al.* (2008a), publicado na revista *Journal of Physical Chemistry B*, apresentado na íntegra no Apêndice A. Nesse artigo, a metodologia descrita foi aplicada a dois sistemas distintos: duas monocamadas auto-estruturadas (*self assembled monolayers - SAM*) e duas bolhas de ar interagindo em meio aquoso, contendo diferentes sais. Tal metodologia pode ser estendida a outros sistemas, desde que se disponha de dados de simulação molecular relativos aos potenciais iônicos correspondentes.

Esta mesma técnica foi utilizada para estudar a adsorção de co-íons, bem como a competição entre íons por uma superfície hidrofóbica eletricamente neutra, imersa em uma solução eletrolítica mista contendo NaCl e NaI (LIMA *et al.* 2008b). Esse trabalho foi publicado na revista *Langmuir* e encontra-se disponível na íntegra no Apêndice B.

A referida técnica foi utilizada ainda para demonstrar a importância do uso de funções dielétricas – constantes dielétricas não uniformes ou locais – no estudo da

interação entre duas bolhas de ar (LIMA *et al.*, 2008c), em um artigo publicado no periódico *Chemical Physics Letters* e apresentado no Apêndice C. Ainda utilizando a mesma abordagem, estudou-se a interação entre monocamadas hidrofóbicas eletricamente carregadas, mostrando a influência da densidade de carga da superfície na adsorção de co-íons e contra-íons em um sistema constituído por duas superfícies planas. Um artigo contendo os resultados deste estudo (LIMA *et al.*, 2008d) foi submetido ao periódico *Colloids and Surfaces A*.

Os resultados descritos resumidamente até aqui, utilizando geometria plana, serão apresentados detalhadamente na Seção 5.1.

Na maioria dos trabalhos encontrados na literatura, os sistemas coloidais são descritos por equações expressas em coordenadas retangulares. Porém, nem sempre estas coordenadas são adequadas para a descrição real do sistema. Em sistemas coloidais contendo partículas esféricas, os efeitos da curvatura da superfície coloidal nem sempre podem ser desconsiderados. Neste caso, o sistema de coordenadas mais apropriado ao problema em questão é o sistema de coordenadas bi-esféricas (MOON e SPENCER, 1961, CARNIE *et al.*, 1994, STANKOVICH e CARNIE, 1996). As coordenadas bi-esféricas são parametrizadas em torno de duas esferas, adaptando-se automaticamente ao sistema contendo duas partículas coloidais esféricas. Esse sistema de coordenadas é detalhado na Seção 2.5.

No artigo disponível no Apêndice D (LIMA *et al.*, 2007a), publicado na revista *Physical Chemistry Chemical Physics*, descreve-se a aplicação do método dos volumes finitos (apresentado no Capítulo 3 desta tese) em coordenadas bi-esféricas à equação de PB modificada. Neste caso, tal equação é modificada de acordo com a teoria de Lifshitz, de tal forma a considerar interações não-eletrostáticas entre diferentes íons e ambas as superfícies esféricas. Neste artigo, as formas clássica e modificada da equação de Poisson-Boltzmann são resolvidas para dois tipos de condições de contorno: potencial constante e densidade de carga constante na superfície das partículas coloidais. A aplicação do método dos volumes finitos à equação de PB expressa em coordenadas bi-esféricas é uma contribuição inovadora e original desta pesquisa.

Dentre os inúmeros sistemas coloidais de interesse que podem ser abordados utilizando a geometria bi-esférica, destacam-se os sistemas protéicos. O estudo da estabilidade de sistemas envolvendo proteínas é importante para processos de separação, para a biotecnologia e a para a medicina. A coagulação de proteínas tem sido apontada como a causa de algumas doenças, como por exemplo, catarata.



Conforme descrito na Seção 1.1, proteínas são polímeros cujos monômeros são denominados aminoácidos. Os aminoácidos podem ser classificados em ácidos, básicos ou neutros. As proteínas globulares são proteínas solúveis em água, cujos grupos ácidos e básicos ionizam-se em meio aquoso, conferindo-lhes certa densidade de carga em função do pH do meio.

NINHAM e PASEGIAN (1971) apresentam um modelo de regulação de cargas na superfície que permite simular a variação de carga na superfície de proteínas com o pH de acordo com os grupos ácidos e básicos presentes nas mesmas. Neste modelo, a carga originada da ionização desses grupos é considerada uniformemente distribuída na superfície da proteína. A Figura 1.1 mostra a curva de titulação para a lisozima e para a albumina do soro bovino (BSA), de acordo com o modelo de regulação na superfície, em função do pH superficial, que depende do pH do meio e do potencial eletrostático na superfície. As curvas da Figura 1.1 foram traçadas a partir dos resultados gerados pela implementação do método de regulação, que foi utilizado no estudo de proteínas solúveis considerado nesta tese. Cabe ressaltar que as proteínas globulares serão tratadas de forma bastante simplificada, como esferas regulares contendo cargas uniformemente distribuídas. Além disso, sabe-se que a configuração espacial da proteína é alterada com a mudança do pH e nem sempre todos os grupos ionizáveis estarão disponíveis. Logo, este modelo pode superestimar a carga superficial em alguns casos.

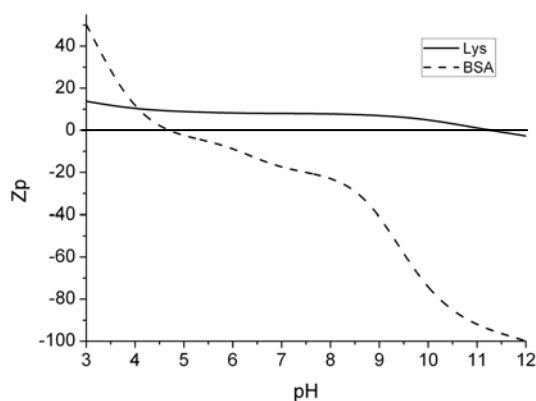


Figura 1.1. Curva de titulação para a lisozima (Lys – linha contínua) e para a BSA (linha tracejada).  $Z_p$  corresponde ao número de cargas presentes na superfície da proteína em função do pH na superfície (que corresponde ao pH da solução para baixas concentrações de íons).

Utilizando o modelo de regulação na superfície juntamente com a equação de Poisson-Boltzmann modificada, em coordenadas bi-esféricas, tem-se um modelo que

permite estudar a interação entre duas proteínas globulares em diferentes eletrólitos. A partir dessas interações, calculam-se o potencial de campo médio e o segundo coeficiente osmótico do viral, que permite comparar os resultados obtidos com dados experimentais obtidos por osmometria em membrana, sedimentação e espalhamento de luz. No artigo de LIMA *et al.* (2007b), disponível na íntegra no Apêndice E, este modelo é aplicado a um sistema contendo a proteína lisozima em meio aquoso, mostrando que tal modelo é suficiente para descrever sistemas contendo eletrólitos do tipo 1:1 até uma concentração de 0.5 mol/L. Neste artigo, os diagramas de fases para tais sistemas são construídos com base na teoria da perturbação de primeira ordem (TAVARES *et al.*, 2004b). Publicado em uma edição especial da revista *Journal of Physical Chemistry C*, em homenagem ao 70º aniversário do Prof. Keith Gubbins, este artigo contou com a co-autoria do Prof. John Prausnitz, do Dr. Mathias Boström, além dos orientadores Frederico Tavares e Evaristo Biscaia.

As coordenadas bi-esféricas permitem ainda caracterizar outra geometria bastante importante para a ciência dos colóides: um plano e uma esfera. Esta geometria mostra-se adequada ao estudo da interação entre uma partícula coloidal e uma membrana densa, além de poder ser aplicada ao estudo de forças medidas em um microscópio de força atômica (*Atomic Force Microscope – AFM*), utilizando uma nano-sonda cuja ponta consiste em uma partícula coloidal, interagindo com uma superfície plana a ser analisada no microscópio. O trabalho de LIMA *et al.* (2007c), publicado na revista *Langmuir*, utiliza a equação de PB modificada para investigar o efeito da especificidade iônica entre uma nano-sonda interagindo com uma superfície plana carregada. Este trabalho é apresentado no Apêndice F.

Em outra abordagem, resolvendo a equação de Poisson-Boltzmann em coordenadas esféricas, em um modelo de rede, simulou-se um sistema bifásico, com uma fase contendo micelas (lipídios) imersas em um eletrólito, e a outra fase contendo somente eletrólito. Demonstrou-se a ocorrência de uma partição entre íons, confirmando a tendência verificada experimentalmente por LAGI *et al.* (2007). Os íons mais polarizáveis tendem a se acumular na fase micelar, que possui uma grande área de adsorção de íons. Os resultados deste estudo foram apresentados em um artigo (BOSTRÖM, LIMA *et al.*, 2008b) submetido ao periódico *Journal of Physical Chemistry B*.

Os resultados obtidos nesta tese e publicados nos artigos supracitados foram compilados e rediscutidos, juntamente com outros trabalhos de autoria de Tavares,

Boström *et al.* em um artigo de revisão (LIMA, *et al.* 2008e) submetido aos *Anais da Academia Brasileira de Ciências*.

Para divulgar a pesquisa realizada nesta tese foram elaborados ainda dois capítulos de livro: um capítulo intitulado “Modelagem Computacional de Sistemas Coloidais” (LIMA *et al.*, 2008f), no livro “Modelagem Computacional em Materiais”, a ser publicado pela *Editora Ciência Moderna Ltda*; e um capítulo intitulado “Modifying the Poisson-Boltzmann approach to model specific ion effects” (BOSTRÖM, LIMA, *et al.* 2008c), no livro “Specific Ion Effects in Nature & Technology”, a ser publicado pela editora *World Scientific Publishing Co*.

Foram publicados ainda os seguintes trabalhos completos em congressos: “Cálculo de Propriedades de Sistemas Coloidais via equação de Poisson-Boltzmann: Uma Abordagem Termodinâmica” (LIMA *et al.*, 2008g), publicado no XVII Congresso Nacional de Engenharia Química – COBEQ 2008, onde a abordagem termodinâmica do cálculo da força entre partículas coloidais é destacada; “Ion-Specific Potential of Mean Force Between Two Aqueous Proteins” (LIMA *et al.*, 2008h), publicado no ESCAPE 18 (*18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 2008*), em Lyon, França, no qual uma nova abordagem é proposta para a integração da expressão da força entre duas partículas, utilizando o próprio método dos volumes finitos; “Force Between Two Similar and Two Dissimilar Charged Globular Proteins” (LIMA *et al.*, 2007d), publicado no PPEPPD 2007 (*Eleventh International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design*), que apresenta o cálculo da força também para duas partículas (proteínas globulares) de tamanhos diferentes.

Diferentes aspectos do presente trabalho, foram também apresentados nas seguintes palestras:

- ✓ “A Modified Poisson-Boltzmann Theory that accounts for Ion Specificity”, no *workshop* “Ion Specific Phenomena in Physics, Chemistry and Biology”, realizado em Munich, em 2008, contando com a presença de especialistas na área de colóides e proteínas. Este encontro foi uma ótima oportunidade para divulgar o trabalho realizado e fazer novos contatos internacionais que certamente resultarão em novas e promissoras pesquisas científicas;
- ✓ “Ion-Specific Thermodynamics Properties For Aqueous Proteins”, apresentada pelo Prof. Frederico Tavares em 2007, no simpósio da IUTAM sobre materiais porosos e ciência dos colóides, organizado pelo LNCC, em

Petrópolis (LIMA *et al.*, 2007e), onde parte dos resultados obtidos nesta tese foram apresentados juntamente com os resultados de outras pesquisas realizadas anteriormente pelo grupo.

- ✓ “Modelagem computacional de sistemas coloidais”, apresentada pelo Prof. Frederico Tavares em 2008 no Workshop de Nanotecnologia organizado pela COPPE/UFRJ, contextualizando este trabalho na importante área de nanotecnologia;
- ✓ “Cálculo de Propriedades Físico-Químicas de Sistemas Coloidais”, proferida no Colóquio Anual de Engenharia Química 2008, onde o trabalho foi apresentado à comunidade do PEQ/COPPE/UFRJ.

Uma divulgação adicional do trabalho realizado foi feita em uma nova enciclopédia *online* denominada “Scirus topic pages”, onde foi adicionado um tópico sobre efeitos de Hofmeister, contendo referências a alguns dos principais trabalhos publicados pelo grupo (BOSTRÖM, LIMA *et al.*, 2008d).

#### *1.4. Estrutura da Tese*

No Capítulo 2, apresenta-se uma revisão bibliográfica dos temas de maior importância relacionados à presente tese, sendo esta complementada por revisões mais específicas, presentes nas contribuições apensadas (ver introduções dos artigos apresentados nos Apêndices A a F).

O Capítulo 3 trata dos métodos numéricos e computacionais utilizados na resolução dos modelos propostos. Destaque especial é dado à descrição do método dos volumes finitos, utilizado nesta tese na resolução numérica da equação de Poisson-Boltzmann em diferentes geometrias.

A modelagem desenvolvida nesta tese para os diferentes sistemas abordados é apresentada no Capítulo 4.

O Capítulo 5 apresenta os resultados mais importantes obtidos nesta tese. Grande parte dos resultados já publicados é apresentada na íntegra nos Apêndices A a F, que constituem as mais importantes contribuições desta tese à literatura, até o momento.

As conclusões desta tese, bem como as perspectivas para a área de sistemas coloidais e fenômenos de interface são apresentadas no Capítulo 6.

Por fim, as referências bibliográficas são listadas no Capítulo 7.

## Capítulo 2: Revisão Bibliográfica

---

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura vigente, tratando dos principais temas abordados nesta tese. A Seção 2.1 trata de algumas propriedades das proteínas. A Seção 2.2 discute a descrição das interações entre partículas pela teoria DLVO, enquanto que a Seção 2.3 descreve os efeitos de especificidade iônica (efeitos de Hofmeister), não previstos pela teoria DLVO. A Seção 2.4 versa sobre as propriedades elétricas de sistemas coloidais, descrevendo as principais teorias clássicas utilizadas no estudo da dupla camada elétrica de íons. Por fim, a Seção 2.5 apresenta o sistema de coordenadas bi-esféricas, utilizado nos capítulos seguintes para estudar diferentes sistemas coloidais.

### 2.1. Proteínas

Todos os organismos vivos contêm milhares de diferentes proteínas, com uma variedade de funções. O papel essencial que as proteínas desempenham nos processos biológicos foi reconhecido desde os primórdios da bioquímica (VOET e VOET, 1995).

As funções desempenhadas pelas proteínas em um organismo podem ser classificadas em (KOOLMAN e RÖHM, 1996): estabelecimento e manutenção da estrutura, transporte, proteção e defesa, controle e regulação, catálise, movimento e armazenamento.

As proteínas são biopolímeros constituídos por monômeros chamados aminoácidos, os quais são unidades que contêm sempre um grupo amina e um grupo carboxila. A análise de um vasto número de proteínas de todas as possíveis fontes mostrou que todas as proteínas são constituídas basicamente por 20 aminoácidos comuns (VOET e VOET, 1995). Estes, por sua vez, são classificados em:

- ✓ *Aminoácidos não-essenciais*: aqueles que o organismo considerado (normalmente, o humano) pode sintetizar.
- ✓ *Aminoácidos essenciais*: são aqueles que o organismo não é capaz de sintetizar, mas requer para o seu funcionamento. Dessa forma, pode adquiri-los somente pela ingestão de alimentos vegetais ou animais.

- ✓ *Aminoácidos condicionalmente essenciais*: aqueles que são essenciais apenas em determinadas situações patológicas ou em organismos jovens e em desenvolvimento. Estes aminoácidos são normalmente fonte de divisão entre os cientistas, havendo os que os consideram como essenciais e os que não os consideram essenciais.

Dependendo do pH do meio, os aminoácidos podem agir como ácidos ou bases, sendo, portanto, compostos anfóteros. Esta dependência será discutida na Seção 2.1.3, que trata do modelo de regulação na superfície.

Os aminoácidos se polimerizam, ao menos conceitualmente, por meio da eliminação de moléculas de água. A ligação resultante é denominada ligação peptídica. Por isso, as proteínas são também denominadas polipeptídios. Estes polipeptídios são formados por cerca de 40 a 4000 aminoácidos e, como a massa média de um aminoácido é de aproximadamente 110 Da, a massa molar resultante é de 4 a mais de 440 kDa (VOET e VOET, 1995). A lisozima, por exemplo, possui uma massa molar de 14 kDa.

As proteínas possuem simultaneamente cargas (localizadas) positivas e negativas, sendo assim chamados de *zwitterions* (íons híbridos ou bipolares). Uma simplificação comum consiste em considerar a distribuição de cargas uniforme na superfície da proteína, como considerado no modelo utilizado nesta tese e apresentado por LIMA *et al.* (2007b), artigo apresentado no Apêndice E. Esta simplificação pode levar a erros consideráveis, principalmente em se tratando de sais contendo íons polivalentes. Porém, para íons monovalentes, pode ser uma simplificação razoável, como demonstrado por LIMA *et al.* (2007b).

Um grupo de proteínas de particular interesse nesta tese são as proteínas globulares, descritas no próximo item.

### 2.1.1. *Estrutura das Proteínas*

As proteínas podem ter 4 tipos de estrutura, dependendo do tipo de aminoácidos que possui, do tamanho da cadeia e da configuração espacial da cadeia polipeptídica. Estas estruturas são (VOET e VOET, 1995):

- *Estrutura primária:* é dada pela seqüência de aminoácidos ao longo da cadeia polipeptídica. É o nível estrutural mais simples. São específicas para cada proteína, sendo geralmente determinadas geneticamente.
- *Estrutura secundária:* é dada pelo arranjo espacial de aminoácidos próximos entre si na seqüência primária da proteína. É o último nível de organização das proteínas fibrosas, mais simples estruturalmente. Ocorre graças à possibilidade de rotação das ligações entre os carbonos  $\alpha$  dos aminoácidos e seus grupamentos amina e carboxila. Os tipos principais de arranjo secundário regular são a alfa-hélice e a folha-beta.
- *Estrutura terciária:* resulta do enrolamento da hélice ou da folha pregueada, sendo mantido por ligações de hidrogênio e bissulfito. Esta estrutura tridimensional confere atividade biológica às proteínas.
- *Estrutura quaternária:* algumas proteínas podem ter duas ou mais cadeias polipeptídicas. Essa configuração tridimensional dada pelo arranjo das cadeias é a estrutura quaternária. Um dos principais exemplos de estrutura quaternária é a hemoglobina. Sua estrutura é formada por quatro cadeias polipeptídicas.

As *proteínas fibrosas* são moléculas alongadas, nas quais a estrutura dominante é a secundária. Muitas proteínas fibrosas têm função estrutural (proteínas presentes na pele, tendões, ossos), outras têm funções motoras, como as dos músculos. Estas proteínas dificilmente se cristalizam. Em vez disso, associam-se paralelamente em fibras (VOET e VOET, 1995).

As proteínas solúveis são, em geral, estruturalmente mais complexas que as proteínas fibrosas, proteínas estruturais insolúveis, de cadeia alongada. As solúveis têm a forma aproximadamente esférica, sendo, por isso, chamadas de *proteínas globulares* (KOOLMAN E RÖHM, 1996).

As proteínas globulares têm uma estrutura tridimensional (conformação) bem desenvolvida, a qual é essencial para sua função biológica. Compreendem um grupo bastante diversificado de proteínas. Enzimas e proteínas transportadoras e receptoras de hormônios são proteínas globulares. As proteínas globulares podem conter alfa-hélices, folhas-beta, ou ainda combinações de ambas.

Inacreditavelmente, medidas termodinâmicas indicam que as proteínas são apenas ligeiramente estáveis em condições fisiológicas. A energia livre necessária para desnaturar uma proteína é da ordem de 40 kJ/mol, apenas o dobro da energia requerida para quebrar uma ligação de hidrogênio. Isso porque as proteínas resultam de um delicado balanço entre forças que se compensam (forças eletrostáticas, ligações de hidrogênio e forças hidrofóbicas).

Assim, quando as proteínas são aquecidas, suas propriedades conformacionais mudam abruptamente em uma estreita faixa de temperatura. Neste caso, a sua estrutura entra em colapso, resultando em uma cadeia de forma aleatória, sem função biológica. Este fenômeno é conhecido como *desnaturação*. Outras condições que podem levar à desnaturação são: variações de pH além do limite de ionização dos aminoácidos, alterando a distribuição de cargas e interferindo nas ligações de hidrogênio; presença de detergentes, que podem interferir em suas ligações hidrofóbicas.

### 2.1.2. Solubilidade de Proteínas

A maior parte dos sistemas contendo proteínas são também sistemas coloidais. Assim, solubilidade de proteínas está diretamente relacionada à estabilidade de colóides e pode ser estudada por meio de teorias de dupla camada elétrica.

Os diversos grupos ácido-base presentes nas proteínas fazem de sua solubilidade dependente da concentração de íons dissolvidos, da polaridade do solvente, do pH do meio e da temperatura do sistema. Diferentes tipos de proteínas, em geral, precipitam em condições bastante diversas, o que facilita sua purificação (*VOET e VOET, 1995*).

O estudo da solubilidade de proteínas é de suma importância para processos de separação e purificação, e para a medicina e a bioquímica. A solubilidade de proteínas é apontada inclusive como a causa de algumas doenças, como já comentado no Capítulo 1.

Os principais efeitos relacionados à solubilidade de proteínas são descritos resumidamente a seguir (*VOET e VOET, 1995*):

a) *Efeito da concentração de sais*: a solubilidade de proteínas é uma função bastante sensível da concentração de sais dissolvidos no meio (ver Figura 2.1). No entanto, como mostrado na Figura 2.1, a solubilidade a uma dada força iônica varia com o tipo de íons



presentes em solução. Esta especificidade iônica será abordada na Seção 2.3, sobre efeitos de Hofmeister.

A baixas concentrações, a solubilidade geralmente aumenta com a concentração de sais. Este fenômeno, conhecido como “*salting in*”, explica-se pela blindagem fornecida pelos contra-íons adicionais presentes com o aumento da concentração, já que a baixas concentrações, as partículas estão a uma distância maior que o tamanho da dupla camada elétrica.

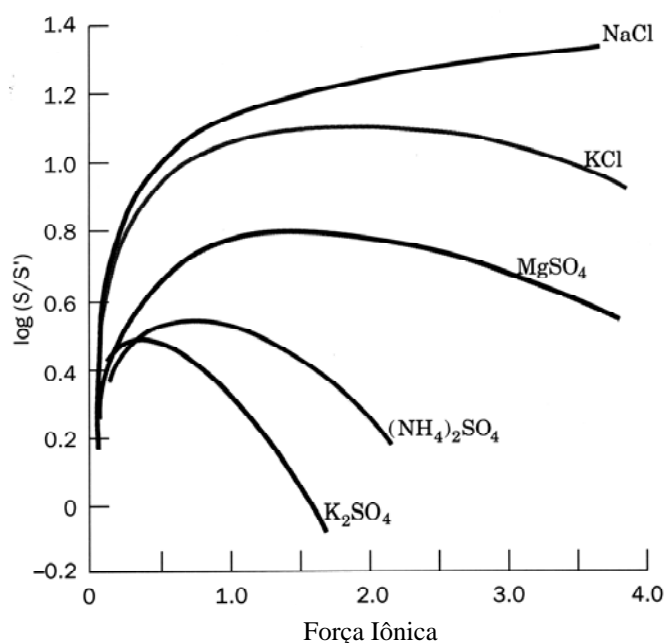


Figura 2.1. Solubilidade da carboxi-hemoglobina em seu ponto isoelétrico em função da força iônica e do tipo de íon.  $S$  e  $S'$  são, respectivamente, a solubilidade da proteína em solução salina e em água pura (VOET e VOET, 1995).

Já a altas concentrações, a solubilidade de proteínas, assim como da maioria das substâncias, diminui com o aumento da força iônica do meio. Este efeito, conhecido como *salting out*, ocorre em princípio devido à competição por moléculas de solvatação entre íons e outros solutos, levando ao decréscimo da atividade do solvente. Assim, as interações soluto-soluto tornam-se mais fortes que as interações soluto-solvente. Outra explicação baseia-se na diminuição da espessura da dupla camada elétrica ocasionada pelo aumento da concentração de sais (teoria de Gouy-Chapman).

b) *Efeito da presença de solventes orgânicos*: solventes miscíveis em água, como acetona e etanol, são bons agentes precipitantes de proteínas. Isso porque suas

constantes dielétricas mais baixas diminuem o poder de solvatação da solução, facilitando a precipitação. A diminuição da constante dielétrica por adição de solvente também aumenta a diferença no *salting out* de diferentes proteínas. Assim, essas duas técnicas podem ser combinadas para separar proteínas.

c) *Efeito do pH*: as proteínas geralmente têm numerosos grupos ionizáveis, com uma grande variedade de valores de pK. Assim, em um pH característico para cada proteína, suas cargas positivas e negativas se compensam, resultando em uma carga total nula. Este pH é chamado de *ponto isoelétrico* (pI). Neste ponto, os efeitos eletrostáticos se anulam, o que facilita a precipitação. Assim, espera-se que a solubilidade de uma determinada proteína em função do pH atinja um mínimo em torno de seu pI. A precipitação isoelétrica costuma ser combinada com a técnica de *salting out* em processos de separação. O efeito do pH será abordado também na seção seguinte.

d) *Efeito da temperatura*: A maioria das proteínas é solúvel à temperatura ambiente e sua solubilidade tende a aumentar à medida que se eleva a temperatura até 40 a 50°C. Além destas temperaturas a proteína começa a desnaturar e a solubilidade diminui.

### 2.1.3. Propriedades Ácido-Base: Modelo de Regulação na Superfície

Aminoácidos e proteínas possuem notáveis propriedades ácido-base. Cada aminoácido tem sempre dois ou três grupos ácido-base ionizáveis (um grupo amina, um grupo carboxila e, em alguns casos, um grupo lateral ionizável). Ao formar uma proteína, alguns destes grupos – grupos laterais e terminais – ficam livres, podendo ser ionizados.

Assim, a valores muito baixos de pH, os grupos ácidos e básicos de uma proteína estão totalmente protonados, o que confere uma carga positiva à molécula. À medida que o pH aumenta, a proteína perde prótons, como um ácido poliprótico, e torna-se menos positiva, até atingir seu ponto isoelétrico (pI). Para valores de pH maiores que pI, a carga média da proteína torna-se cada vez mais negativa, dada a perda de íons  $H^+$ . Este efeito foi mostrado nas curvas de titulação da Figura 1.1.

Um modelo simplificado, mas bastante eficaz apresentado por NINHAM e PARSEKIAN (1971) tem sido bastante utilizado na literatura (LIMA *et al.*, 2007b,

MOREIRA, 2007, MOREIRA *et al.*, 2006, BOSTRÖM *et al.*, 2003, BOSTRÖM *et al.*, 2005 e referências citadas nestes artigos). Neste modelo, considera-se uma superfície uniformemente carregada com carga líquida determinada através de um sistema de regulação de cargas, sendo a carga média de uma proteína resultante do equilíbrio ácido-base em solução aquosa. A carga de cada resíduo de aminoácido passível de ionização é regulada em função do pH nas proximidades da superfície protéica, que depende do potencial eletrostático obtido pela resolução da equação de Poisson-Boltzmann.

Grupos básicos, como a lisina ( $pKa=10.9$ ), fornecem contribuições positivas à carga total da proteína. A carga média de um grupo básico é dada por (MOREIRA *et al.*, 2005):

$$ez_+^i = \frac{e[H^+]_s}{[H^+]_s + K_a^i}, \quad (2.1a)$$

em que  $[H^+]_s = 10^{-pH} \exp\left(-\frac{e\psi}{kT}\right)$  é a concentração de íons  $H^+$  na superfície da proteína, sendo o potencial eletrostático  $\psi$  determinado de forma auto-consistente por meio da equação de PB. A resolução da equação de PB, por sua vez depende da condição de contorno fornecida pelo modelo de regulação de cargas. Logo, há uma interdependência entre a equação de PB e o modelo de regulação, demandando um processo iterativo de resolução.

A dissociação de grupos sem carga, como o ácido glutâmico ( $pKa=4.3$ ), contribui negativamente para a carga total da proteína. A carga média de um grupo ácido é:

$$ez_-^i = \frac{-eK_a^i}{[H^+]_s + K_a^i}. \quad (2.1b)$$

A carga média da proteína é a soma da carga de todos os grupos ácidos e básicos presentes na mesma:

$$Q_p = \sum_{\text{básicos}} ez_+^i + \sum_{\text{ácidos}} ez_-^i. \quad (2.2)$$

Assim, a densidade de carga superficial usada como condição de contorno (Eq. 2.16) para a equação de Poisson-Boltzmann (Eqs. 2.12 e 4.11) é obtida dividindo a carga média pela área superficial da proteína. Para uma superfície esférica, tem-se:

$$\sigma = \frac{Q_p}{4\pi r_p^2}, \quad (2.3)$$

sendo  $r_p$  o raio da partícula esférica (proteína globular).

As Equações (2.1a e 2.1b) são obtidas a partir das reações de dissociação de cada grupo.

## *2.2. Interações entre Partículas Coloidais: Teoria DLVO*

A caracterização dos sistemas coloidais passa pela descrição das forças intermoleculares entre as macro-partículas em solução. Estas interações chamadas não-covalentes ou intermoleculares são interações físicas. Em uma interação física, moléculas atraem-se ou repelem-se, sem que ocorra quebra ou formação de novas ligações químicas. As energias envolvidas em tais tipos de interações são muito menores que aquelas envolvidas em processos reativos.

As forças entre duas partículas em solução (forças de campo médio) podem ser relacionadas ao potencial de campo médio, que por sua vez tem relação direta com a energia livre do sistema (em algum nível de média de um conjunto estatístico). Embora o segundo coeficiente do virial reflita as interações entre as moléculas de proteína e a sua determinação possa fornecer valiosas informações sobre o diagrama de fases e separações de fases de sistemas contendo proteínas, este parâmetro é de difícil determinação experimental (MOREIRA, 2007).

O estudo das interações entre as partículas não é um tópico recente. Desde o início do século XIX, as forças entre partículas têm sido alvo de estudos e teorias. Em 1831, Poisson afirmou que nas proximidades de uma interface em um meio líquido deveria haver um perfil não uniforme (de densidade, orientação) induzido pelas interações das moléculas do líquido com a interface (NINHAM, 1999). Após um longo caminho de estudos e teorias, muitas vezes conflitantes e polêmicas, a teoria DLVO forneceu à ciência dos colóides e de superfície os fundamentos de um modelo quantitativo para as interações entre macro-partículas. 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).

As interações coulombianas da dupla camada têm origem nas interações elétricas das partículas carregadas. A força destas interações é diretamente proporcional à quantidade de carga e inversamente proporcional ao quadrado da distância que as separa.

Assim como as interações coulombianas, as forças de van der Waals têm origem nas interações elétricas das partículas. Porém, enquanto a natureza das interações coulombianas da dupla camada é puramente eletrostática e 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).

Em 1873, van der Waals postulou a existência das forças intermoleculares, que ficaram conhecidas pelo seu nome. Fritz London (1930) descreveu a natureza destas forças e as atribuiu ao movimento (flutuações) dos elétrons dentro das moléculas. As interações de van der Waals decorrentes especificamente das flutuações das nuvens eletrônicas nas moléculas, ficaram conhecidas com os nomes de forças de London, forças de flutuação de cargas. Estas forças desempenham um papel importante em todos os fenômenos intermoleculares. Assim, a interação total entre duas superfícies quaisquer tem sempre que incluir as interações de van der Waals.

Diferentemente das interações coulombianas, o potencial de interação de van der Waals é altamente insensível a variações na concentração do eletrólito e pH do meio, podendo ser considerada constante a uma dada distância, em primeira aproximação. Além disso, essas interações tendem a predominar a pequenas distâncias, pois trata-se de uma lei de potências ( $W \propto 1/r^n$ ), enquanto as interações de dupla camada permanecem finitas quando a distância tende a zero (ISRAELACHVILI, 1992).

As interações diretas entre duas superfícies devido às forças de van der Waals são quantificadas pela teoria de Hamaker (1937), que juntamente com Bradley (1932), Derjaguin (1934) e de Boer (1936), muito contribuíram para o entendimento das forças entre corpos macroscópicos (ISRAELACHVILI, 1992).

Esses dois tipos de forças (coulombianas e de van der Waals) são a base da teoria DLVO que, há mais de meio século, vem sendo utilizada na descrição quantitativa do comportamento de dispersões coloidais. Nesta teoria, a estabilidade de colóides é tratada em termos do potencial de campo médio entre duas partículas

coloidais. A teoria envolve estimativas da energia de atração de van der Waals e da energia de repulsão (superposição da dupla camada elétrica), ambas em termos da distância interpartículas macroscópicas.

A Figura 2.2 mostra os vários tipos de potenciais de interação que podem existir entre duas superfícies ou partículas coloidais devido à combinação dessas duas forças.

De acordo com a teoria DLVO, dependendo da concentração de eletrólito e da carga ou potencial na superfície, as seguintes situações podem ocorrer (ISRAELACHVILI, 1992):

(i) Para superfícies altamente carregadas imersas em eletrólito diluído, há uma forte repulsão de longo alcance, cujo pico situa-se entre 1 e 4 nm, na chamada barreira energética (Figura 2.2a).

(ii) Em soluções mais concentradas há um significativo mínimo secundário, geralmente acima de 3 nm, a uma distância um pouco maior que a barreira energética (Figura 2.2, quadro superior). O mínimo de energia à distância de contato é chamado de mínimo primário. Em partículas coloidais, ainda que o mínimo termodinâmico ocorra no contato entre as partículas, a barreira energética pode ser muito alta para ser superada em um período razoável de tempo. Quando isso ocorre, as partículas podem estabilizar-se (coagular) em um mínimo secundário ou permanecer totalmente dispersas em solução. Neste último caso, o colóide é dito cineticamente estável.

(iii) Para superfícies com baixa densidade de carga, a barreira energética será muito mais baixa (Fig. 2.2c). Isto leva a uma agregação lenta, conhecida como coagulação ou floculação. Acima de uma determinada concentração, conhecida como concentração crítica de coagulação, a barreira energética fica abaixo do eixo  $W = 0$  (Fig 2.2d) e as partículas coagulam rapidamente. Neste caso, o colóide é dito instável.

(iv) Quando a carga superficial aproxima-se de zero, a curva de interação aproxima-se da curva de van der Waals, e as superfícies atraem-se a qualquer distância.

Essa discussão apresentada por ISRAELACHVILI (1992) (itens i-iv) baseia-se em uma visão cinética, que leva em conta somente o potencial de interação entre duas partículas, desconsiderando importantes efeitos entrópicos do sistema como um todo. Em uma visão mais termodinâmica a ser abordada nesta tese de doutorado, além do efeito de energia, leva-se em conta também o efeito entrópico da presença de inúmeras partículas no meio. Assim, a estabilidade de um sistema coloidal é explicada principalmente pelo favorecimento entrópico da dispersão das partículas coloidais no meio, em complemento às questões cinéticas.

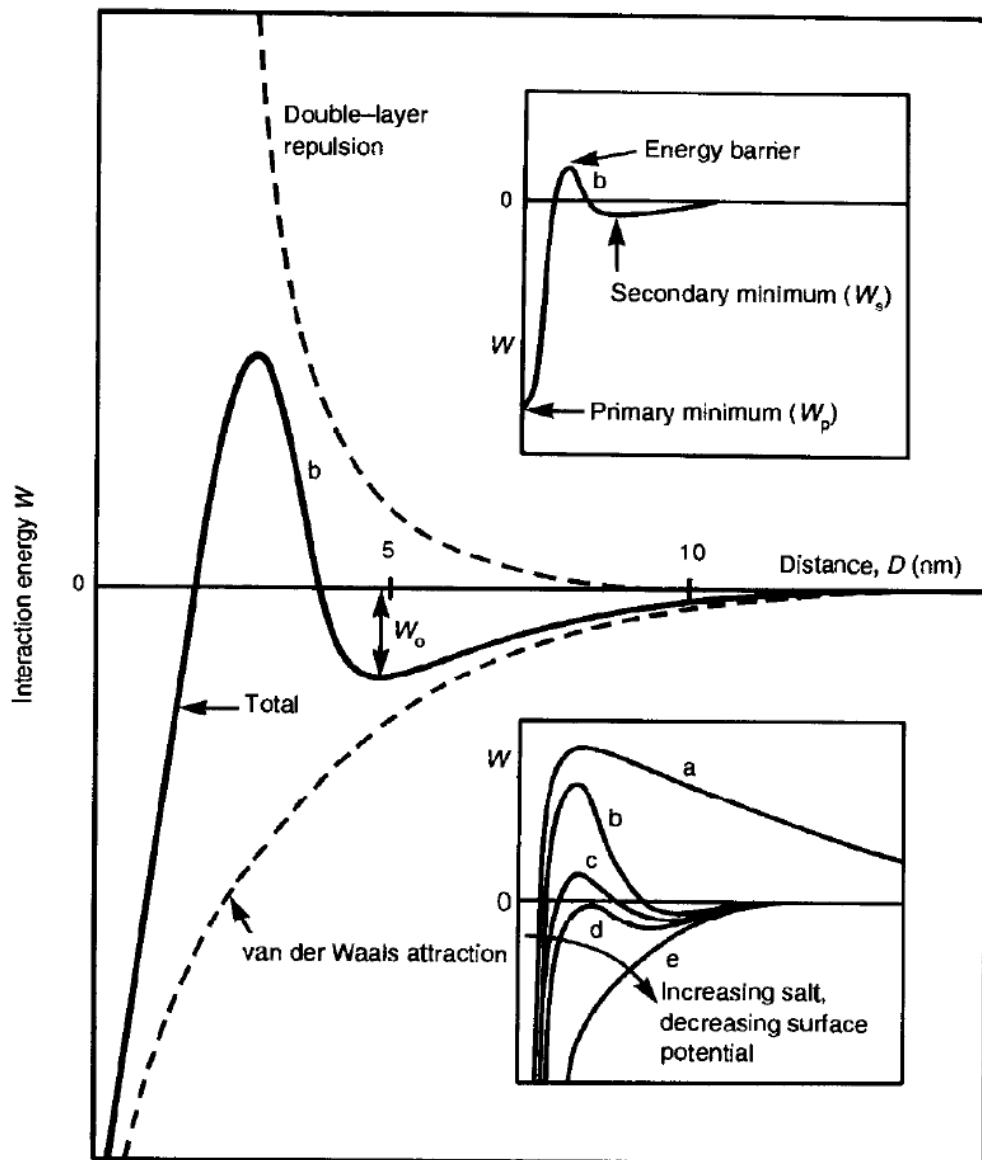


Figura 2.2. Interações consideradas na teoria DLVO em função da distância. Diferentes tipos de potenciais resultantes são mostrados. (a) Superfícies repelem-se fortemente; pequenas partículas coloidais permanecem estáveis. (b) Superfícies atingem o equilíbrio “estável” em um pequeno mínimo secundário, se este for profundo o suficiente; colóides permanecem cineticamente estáveis. (c) Superfícies atingem um mínimo secundário; colóides coagulam lentamente. (d) Concentração crítica de coagulação. As superfícies podem permanecer no mínimo secundário ou aderir umas às outras; colóides coagulam rapidamente. (e) Superfícies e colóides coalescem rapidamente (Fonte: ISRAELACHVILI, 1992).

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:

$$W = W^{el} + W^{Ham} + W^{hs}, \quad (2.4)$$

Na Eq. (2.4),  $W^{hs}$  é a energia potencial de esfera rígida (exclusão de volume);  $W^{el}$  é a energia de repulsão (ou atração) 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 esfera rígida  $W^{hs}$  é dada por:

$$W^{hs} = \begin{cases} \infty, & \text{para } r < r_i + r_j \\ 0, & \text{para } r \geq r_i + r_j \end{cases}, \quad (2.5)$$

sendo  $r$  a distância centro-a-centro entre as partículas  $i$  e  $j$ .

Já o potencial de interação eletrostática entre duas partículas, na ausência de sal dissolvido no meio, é dado por:

$$W^{el} = \frac{z_i z_j e^2}{\epsilon \epsilon_0 r}. \quad (2.6)$$

Na presença de um eletrólito,  $W^{el}$  é obtido pela solução da equação de Poisson-Boltzmann (Seção 2.4.4).

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

$$W^{Ham}(x_{ij}) = -\frac{H_{ij}}{6} \frac{r_i r_j}{(r_i + r_j)} \frac{1}{[r - (r_{pi} + r_{pj})]}, \quad \text{para } x \geq r_{pi} + r_{pj}. \quad (2.7)$$

em que  $H_{ij}$  é 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 2.3). Outra expressão mais sofisticada para o cálculo de  $W^{Ham}$  é utilizada por LIMA *et al.* (2007b) (Apêndice E) e referências citadas no artigo.



Tendências qualitativas previstas pela teoria DLVO – como o efeito *salting out* e efeito do pH – foram verificadas experimentalmente para várias proteínas em diversas condições de solução. No entanto, a teoria possui limitações inerentes ao modelo, tanto por hipóteses simplificadoras ou por limitações intrínsecas, quanto por negligência de outras forças, normalmente chamadas de não-DLVO (MOREIRA, 2007).

Uma limitação da teoria DLVO é o uso da equação de Poisson-Boltzmann linearizada para descrever as interações entre macro-partículas de sistemas coloidais. Esta teoria trata os íons em solução como cargas pontuais que interagem uns com os outros e com a macro-partícula (proteína) apenas através de um potencial eletrostático médio, e não leva em consideração efeitos como as correlações entre íons, interações não-eletrostáticas entre íons, ou ainda, as interações de imagem em interfaces não carregadas.

PATEY (1980) e, posteriormente, KJELLANDER e MARCELJA (1984) demonstraram a possibilidade teórica de atração entre partículas coloidais com cargas superficiais suficientemente altas através da inclusão de correlações íon-íon, o que não pode ser previsto pela equação de PB clássica. Simulações computacionais indicam que o potencial de campo médio entre duas esferas rígidas similarmente carregadas imersas em uma solução eletrolítica pode ser atrativo (GRONBECH-JENSEN et al., 1998; WU et al., 1999). E ainda, o potencial de campo médio entre partículas opostamente carregadas pode ser repulsivo (WU et al., 2000). Estes efeitos possuem importantes implicações na estabilidade e no comportamento de fases de soluções coloidais e não são descritos pela equação de Poisson-Boltzmann em sua forma clássica (MOREIRA, 2007).

Uma revisão sobre a utilização da teoria de Poisson-Boltzmann em contraste com outras abordagens para o estudo de sistemas coloidais é fornecida no artigo de LIMA *et al.* (2007a) (Apêndice D).

Outras duas simplificações da teoria DLVO consistem em considerar que as interações de van der Waals 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 macro-partículas (TAVARES *et al.*, 2004a).

Para uma discussão sobre limitações e mesmo inconsistências existentes na teoria de DLVO, bem como propostas para suprir tais limitações, o leitor pode referir-se ao Apêndice A (LIMA *et al.*, 2008a e referências citadas no artigo).

### 2.3. Especificidade Iônica: Efeitos de Hofmeister

A teoria DLVO é insuficiente para descrever a especificidade iônica comumente observada experimentalmente. No entanto, efeitos de especificidade iônica encontram-se disseminados por diversos campos da ciência como biologia, bioquímica, química e engenharia química. O primeiro pesquisador a estudar, sistematicamente, este efeito foi Hofmeister em 1887, que observou a habilidade de interação dos íons com o meio e formulou uma série de íons conhecida como série liotrópica ou série de Hofmeister (Tabela 2.1), a qual 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 uma série de artigos suas observações a respeito da “habilidade” de diferentes sais em precipitar proteínas.

Tabela 2.1. Sequência de íons segundo a série de Hofmeister

<i>cátions monovalentes</i>	$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$
<i>cátions divalentes</i>	$Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$
<i>ânions monovalentes</i>	$Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^- < SCN^-$

Hofmeister atesta que as interações entre proteínas são mais afetadas por alguns sais do que por outros. A presença de solutos dissolvidos causa uma mudança distinta na estrutura e nas propriedades da água líquida (MOREIRA, 2007). Na Figura 2.1, pode-se observar como a solubilidade de uma proteína em meio aquoso é afetada em função da concentração e do tipo de sal em solução.

Esta maior ou menor capacidade de provocar a precipitação de proteínas está diretamente relacionada à polarizabilidade dos íons em solução, bem como às propriedades dielétricas do meio. Assim sendo, uma teoria bastante adequada para prever as interações responsáveis por essa especificidade iônica é a teoria de Lifshitz.

Lifshitz ignora a estrutura atômica e a natureza discreta do solvente, considerando que as forças entre partículas sejam tratadas em um meio contínuo, onde as propriedades como a constante dielétrica e o índice de refração dos corpos são definidos. Nota-se, então, que a teoria de Lifshitz considera cada meio (partículas e

meios) como contínuo e homogêneo, sendo seu uso mais adequado quando as superfícies estão mais afastadas que dimensões moleculares.

A teoria de Lifshitz pode ser utilizada para calcular a constante de Hamaker, característica das interações de campo médio entre diferentes partículas no meio aquoso (ver Eq. 2.7).

Na teoria DLVO, considera-se apenas o potencial de campo médio entre macro-partículas (Hamaker), desprezando o potencial de campo médio entre íons e macro-partículas. Deste modo, a teoria não pode explicar porque dois sais de mesma valência (NaCl e NaI, por exemplo) afetam os sistemas coloidais de forma diferente.

Depois de um século de estudos e diversas pesquisas sobre especificidade iônica, investigando a efetividade relativa de vários íons sobre a solubilidade da lisozima a pH 4,5, RIES-KAUTT E DUCRUIX (1989) revelaram que os ânions eram os principais responsáveis pelos efeitos observados, e ainda, que estes seguiam ordem inversa da série de Hofmeister. Este estudo foi relevante, pois, a lisozima corresponde à proteína originalmente estudada por Hofmeister (MOREIRA, 2007). Certo tempo depois, o mesmo grupo demonstrou que a ordem direta para a lisozima se dá em valores de pH maiores que o ponto isoelétrico da proteína (CARBONNAUX *et al.*, 1995).

JUNGWIRTH E TOBIAS (2001) demonstraram a existência de consideráveis efeitos de Hofmeister na tensão superficial da água, na presença de solutos. Os trabalhos supracitados do grupo de Ducruix, juntamente com os trabalhos de simulação do grupo de Jungwirth foram responsáveis pelo chamado ressurgimento de Hofmeister, pois a partir de então, este tema passou a ser amplamente pesquisado.

Desde então, vários pesquisadores têm investigado a especificidade iônica para diferentes proteínas e diversas condições de pH por metodologias experimentais (TARDIEU *et al.*, 2002). No campo teórico, BOSTRÖM *et al.* (2002, 2003, 2004, 2005) 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, sendo incluídas na equação de PB (ver seção 2.5, sobre a equação de PB modificada). BOSTRÖM *et al.* indicam que a inclusão das forças de van der Waals atuantes entre íons e macro-partículas, e dos efeitos íon-específicos de solvatação explicam grande parte dos efeitos de especificidade iônica e corroboram a série proposta por Hofmeister.

Nesta tese, propõe-se o uso generalizado da série de Hofmeister, não somente em sistemas envolvendo proteínas, como os abordados por Hofmeister, mas em

quaisquer sistemas que apresentem especificidade iônica, isto é, sistemas que apresentem uma ou mais propriedades dependentes do tipo de íon em solução. Nesta definição generalizada, a série de Hofmeister depende não somente do pH do meio, mas de outros parâmetros, como carga superficial, concentração de íons e distância entre partículas.

Duas diferentes estratégias são utilizadas para a inclusão de interações não-eletrostáticas na equação de PB: inclusão de potenciais de campo médio íon-partícula, calculados pela teoria de Lifshitz, e inclusão direta de potenciais ion-partícula obtidos por simulação molecular. Ambas as técnicas são descritas na Seção 4.1 e a inclusão das mesmas na equação de PB é discutida na Seção 4.2.

#### *2.4. Propriedades elétricas de sistemas coloidais*

O fato de que as partículas de um sistema disperso possuem carga elétrica foi descoberto por F. Reuss, em 1808, utilizando 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).

No caso de uma dispersão de partículas eletricamente carregadas em água, 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). A força motriz para o movimento relativo entre as fases é a força elétrica que surge pela aplicação do potencial elétrico.

Um fenômeno inverso à eletroforese ocorre na sedimentação de partículas em um líquido como, por exemplo, areia em água, onde um potencial de sedimentação é gerado (efeito Dorn). 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.

As cargas das partículas dispersas em sistemas coloidais têm origem na formação de uma dupla camada de íons em sua superfície, devido a uma adsorção seletiva de um dos íons do eletrólito ou devido à ionização de suas moléculas superficiais. Como exemplos, podem-se citar:

- ✓ Adsorção seletiva: cristais de  $AgI$  em solução fraca de  $KI$ , em que os íons  $I^-$  completam a estrutura do  $AgI$ , sendo adsorvidos e os íons  $K^+$  (contra-íons) permanecem em solução, próximos à superfície;
- ✓ Ionização:  $SiO_2$  em água. Neste sistema, as moléculas da superfície reagem com a água, formando  $H_2SiO_3$ , sendo que os íons silicato ( $SiO_3^{2-}$ ) permanecem na superfície e os íons  $H^+$  passam para a solução.

Como discutido na Seção 2.1.3, as proteínas adquirem carga elétrica principalmente por ionização dos grupos carboxila e amina, resultando nos íons  $COO^-$  e  $NH_3^+$ .

A carga superficial em partículas coloidais pode ser adquirida por meio da adsorção de íons. Superfícies em contato com meio aquoso têm maior tendência a se tornarem negativamente carregadas. Isso porque os cátions geralmente estão mais hidratados que os ânions e assim tendem a continuar no seio da fase, enquanto os ânions, menos hidratados (menos volumosos) e mais polarizáveis, têm uma maior tendência em serem adsorvidos na superfície.

Superfícies que estejam previamente carregadas (por ionização, por exemplo) normalmente mostram uma tendência preferencial em adsorver contra-íons, quando as interações eletrostáticas predominam. É possível que a adsorção desses contra-íons cause uma inversão da carga superficial. As superfícies hidratadas (proteínas e polissacarídeos) adsorvem íons com menor facilidade que superfícies hidrofóbicas (lípidos).

Substâncias iônicas podem ainda adquirir carga superficial em virtude da dissolução desigual de íons que a compõem.

A teoria da dupla camada elétrica, utilizada para explicar os fenômenos eletrocinéticos, supõe sistemas coloidais diluídos, com uma fase sólida suspensa em meio líquido.

#### 2.4.1. Estrutura da Dupla Camada Elétrica

O conceito de dupla camada elétrica refere-se à dupla camada formada nas proximidades de superfícies eletricamente carregadas. Esta consiste em uma camada de íons firmemente ligados à fase sólida dispersa (cargas fixas na superfície), chamados íons determinantes do potencial, e uma quantidade equivalente de íons carregados com

carga oposta, os contra-íons, dispersos na fase fluida, próximos à interface, neutralizando esse excesso de cargas na superfície sólida. Os íons dispersos na fase fluida que possuam a mesma carga dos íons determinantes do potencial são chamados de co-íons. A carga da superfície influencia a distribuição dos íons em sua proximidade: os contra-íons são atraídos pela superfície e os co-íons são repelidos para longe (VOYUTSKY, 1978).

Em uma abordagem simplificada, a dupla camada pode ser considerada plana. Esta simplificação só pode ser feita se a espessura da dupla camada for muito pequena se comparada com o raio de curvatura da superfície das partículas coloidais ou dos capilares.

Em princípio, a carga na superfície da fase sólida é suposta uniformemente distribuída. Há um equilíbrio dinâmico entre os contra-íons e os íons livres do mesmo sinal no seio da solução (fora da dupla camada). Assim, a dupla camada não é estática. A fase dispersa é considerada contínua e seu efeito sobre a dupla camada é determinado por sua constante dielétrica.

As teorias de dupla camada elétrica abordam a distribuição dos íons e, portanto, a magnitude do potencial elétrico nas vizinhanças da superfície carregada. Essas teorias diferem entre si quanto à interpretação da estrutura da camada de contra-íons.

O tratamento quantitativo da dupla camada elétrica representa um problema extremamente difícil e, em alguns aspectos, ainda não resolvido. Algumas simplificações e aproximações costumam ser feitas, a fim de permitir que a teoria seja desenvolvida.

As teorias descritas a seguir são ditas contínuas, pois consideram o solvente como um meio contínuo com certa constante dielétrica, ignorando a natureza molecular do mesmo.

#### *2.4.2. Teoria de Helmholtz-Perrin*

Nesta teoria, a dupla camada é comparada a um capacitor de placas, em que uma das placas está conectada diretamente à superfície sólida, enquanto a outra, que possui carga oposta, está na fase líquida, a uma pequena distância da primeira placa, como apresentado na Figura 2.3.

O perfil do potencial resultante é linear e varia abruptamente ao longo da estreita dupla camada. A densidade de carga na superfície  $\sigma$  pode ser determinada pela fórmula:

$$\sigma = \frac{C}{A_s} \psi_0 = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{\delta} \psi_0, \quad (2.8)$$

em que  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo;  $\varepsilon$  é a constante dielétrica relativa do meio,  $\psi_0$  é a diferença de potencial entre a fase sólida dispersa e a solução;  $\delta$  é a distância entre as placas (espessura da dupla camada);  $C$  é a capacitância correspondente e  $A_s$  é a área superficial das placas.

Esta abordagem é apenas de importância histórica, pois não é suficiente para descrever várias características dos fenômenos eletrocinéticos.

A maior falha desta teoria é que a espessura da dupla camada é considerada muito pequena, da ordem do diâmetro molecular. Além disso, a teoria de Helmholtz-Perrin prevê que a diferença de potencial total é igual ao potencial eletrocinético, os quais são comprovadamente diferentes (VOYUTSKY, 1978).

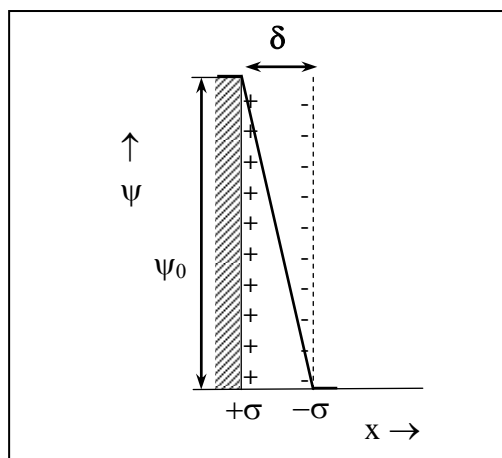


Figura 2.3. Dupla Camada elétrica de Helmholtz e Perrin e curva de potencial correspondente.

#### 2.4.3. Teoria de Gouy-Chapman

Proposta independentemente por Gouy (1910) e Chapman (1913), esta teoria considera uma camada difusa de contra-íons, eliminando muitas das falhas da teoria anterior.

As hipóteses simplificadoras consideradas neste modelo podem ser sintetizadas da seguinte forma (VOYUTSKY, 1978):

- ✓ Assume-se que a superfície é plana, de extensão infinita e uniformemente carregada;
- ✓ Assume-se que os íons da camada difusa sejam cargas puntiformes distribuídas de acordo com a distribuição de Boltzmann;
- ✓ Assume-se que 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;

- ✓ Assume-se a existência de um único eletrólito simétrico de carga  $z$ . Esta suposição facilita a dedução e não acarreta grandes perdas, pois a carga do co-íon é relativamente de pouca importância.

Segundo esta teoria, os contra-íons não estão concentrados apenas na interface, mas dispersos pela fase líquida a certa distância da interface. O campo elétrico da fase sólida atrai uma quantidade equivalente de contra-íons o mais perto possível da interface. Por outro lado, devido à agitação térmica dos íons, estes tendem a permanecer dispersos na fase líquida. Esta combinação de forças leva à formação de uma dupla camada formada pela superfície carregada e pelo excesso de contra-íons sobre co-íons, distribuídos de forma difusa no meio líquido, neutralizando a carga da superfície.

A ação do campo elétrico prevalece nas proximidades da interface e, conforme a distância em relação à interface aumenta, o campo elétrico diminui e os íons tornam-se cada vez mais dispersos, devido à energia térmica, até que a concentração dos mesmos se iguale à do seio da fase. Nesta camada difusa, se estabelece um equilíbrio dinâmico. Os co-íons são repelidos pela fase sólida, tendendo a se distanciar da interface. Estes efeitos combinados levam a uma distribuição de potencial na camada difusa (VOYUTSKY, 1978).

O perfil do potencial elétrico é não-linear, pois os contra-íons, que compensam a carga da superfície, 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 2.4a.

Como mostrado na Fig. 2.4b, as concentrações de co-íons e contra-íons também variam exponencialmente com a distância à superfície, alcançando valores iguais no seio da fase fluida, para eletrólitos simétricos. A espessura da dupla camada, denominada comprimento de Debye, é expressa por  $\kappa^{-1}$ .

Como a difusão dos contra-íons é determinada pela dispersão térmica, todos os contra-íons devem estar concentrados junto à fase sólida à medida que a temperatura do sistema tender ao zero absoluto. Assim, a teoria de Helmholtz-Perrin torna-se um caso particular da teoria de Gouy-Chapman, quando  $T \rightarrow 0$ .

Pode-se fazer uma analogia e entre a distribuição dos contra-íons por ação do campo elétrico da superfície sólida com a distribuição das moléculas gasosas na atmosfera por ação do campo gravitacional terrestre, onde a densidade diminui exponencialmente à medida que a distância em relação à superfície aumenta.



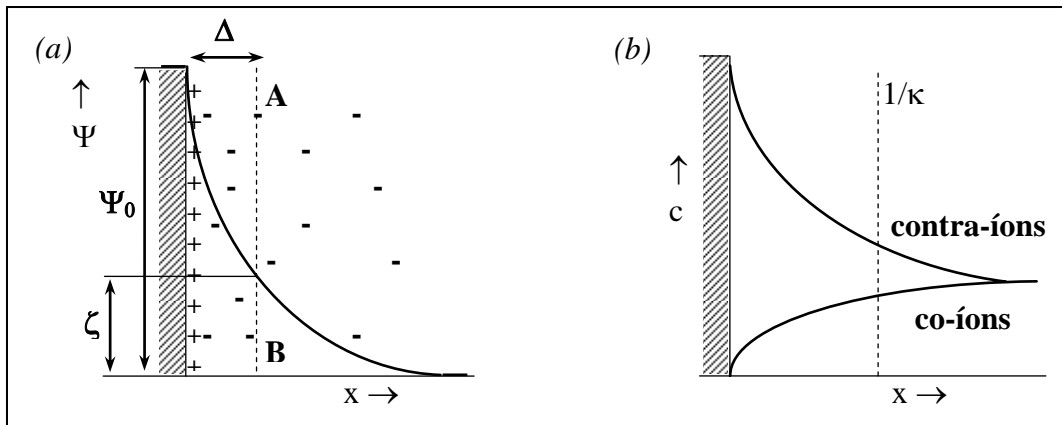


Figura 2.4 (a) Dupla Camada elétrica de Gouy-Chapman e curva de potencial correspondente; (b) Dependência da concentração dos íons com a distância  $x$ , segundo a teoria de Gouy-Chapman.

Portanto, a teoria de Gouy-Chapman considera que a concentração de íons varia com a distância em relação à superfície de acordo com a distribuição de Boltzmann. Além disso, utilizando a equação de Poisson, que relaciona a densidade volumétrica de carga  $\rho$  com o potencial eletrostático  $\psi$ , chega-se à equação de Poisson-Boltzmann, que será desenvolvida na Seção 2.4.4.

#### 2.4.4. A Equação de Poisson-Boltzmann (PB)

Nesta seção, será considerada a abordagem de Gouy-Chapman para a dedução da equação de PB. Considera-se que a concentração de íons varia com a distância em relação à superfície de acordo com a *distribuição de Boltzmann*, sendo afetada pelo potencial eletrostático e pela temperatura, conforme discutido na seção anterior. Assim, temos:

$$c_i = c_{i,0} \exp\left(\frac{-ez_i\psi(x)}{k_B T}\right), \quad (2.9)$$

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 infinitamente grande da fase sólida (no seio do fluido,  $\psi_\infty = 0$ );  $e = 1,6021 \cdot 10^{-19}$  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. O sub-índice "0" será usado para identificar os valores das propriedades no estado de referência, ou seja, a uma distância infinita da superfície (ou no reservatório de referência). A Figura 2.4b mostra a

dependência da concentração dos íons com a distância à superfície, em que  $1/\kappa$  é a espessura da dupla camada, a partir da qual a energia térmica passa a predominar sobre o potencial eletrostático.

O produto  $ez_i\psi$  representa o trabalho necessário para transferir um íon do seio da solução ( $\psi_\infty = 0$ ) para o ponto em que o potencial é igual a  $\psi$ ; o produto  $k_B T$  representa a energia térmica.

O potencial eletrocinético, também conhecido como potencial  $\zeta$  (zeta), corresponde ao potencial no plano de cisalhamento, 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 eletromose. O potencial zeta é medido experimentalmente e, a partir do mesmo, pode-se estimar o valor do potencial na superfície.

Se um eletrólito é adicionado ao sistema, a camada difusa se contrai porque a mesma quantidade de contra-íons é necessária para neutralizar a carga superficial, enquanto a densidade de carga aumenta. Assim, com o aumento da concentração de sal, o potencial zeta e a espessura da dupla camada elétrica diminuem. Quando a quantidade de eletrólito adicionado for suficientemente grande, a camada difusa reduz-se a uma camada monoiônica, assumindo a forma da dupla camada de Helmholtz-Perrin. Neste caso, o potencial zeta é nulo.

A capacidade de um íon em diminuir a espessura da dupla camada elétrica depende, principalmente, de sua valência e de seu tamanho (que influencia em sua polarizabilidade e facilidade em ser hidratado).

A *equação de Poisson*, que relaciona a densidade volumétrica de carga  $\rho$  com o potencial eletrostático  $\psi$ , pode ser escrita da seguinte forma:

$$\varepsilon_0 \nabla \cdot (\varepsilon \nabla \psi) = -\rho, \quad (2.10)$$

sendo  $\varepsilon_0$  a permissividade do vácuo e  $\varepsilon$  a constante dielétrica do meio, que pode ser considerada uniforme, como na teoria de Gouy-Chapman, ou função da posição no espaço, em uma abordagem mais realística (LIMA *et al.* 2008a, 2008c, Apêndices A e C).

Quando não há cargas elétricas envolvidas, o lado direito da Equação (2.10) anula-se, fazendo com que a equação de Poisson reduza-se à conhecida Equação de Laplace.

Havendo cargas elétricas envolvidas, a densidade volumétrica de carga  $\rho$  é representada por:

$$\rho = e \sum_i z_i c_i. \quad (2.11)$$

Substituindo esta expressão para a densidade de carga na equação de Poisson (Eq. 2.10) e utilizando a distribuição de Boltzmann (Eq. 2.9) para expressar a concentração de íons, obtém-se a equação de Poisson-Boltzmann, dada por:

$$\varepsilon_0 \nabla \cdot (\varepsilon \nabla \psi) = -e \sum_i z_i c_{i,0} \exp\left(\frac{-e z_i \psi}{k_B T}\right). \quad (2.12)$$

As condições de contorno comumente associadas à Equação (2.12) são de dois tipos:

- ✓ Potencial especificado na superfície:

Neste caso, considerando uma única superfície sólida, tem-se:

$$\psi(x) \Big|_{\text{superfície}} = \psi_0, \quad (2.13a)$$

$$\psi(x) \Big|_{x \rightarrow \infty} = \psi_\infty = 0, \quad (2.13b)$$

sendo  $\psi_0$  o potencial na superfície.

Para duas superfícies:

$$\psi(x) \Big|_{\text{superfície1}} = \psi_{01}, \quad (2.14a)$$

$$\psi(x) \Big|_{\text{superfície2}} = \psi_{02}, \quad (2.14b)$$

sendo  $\psi_{01}$  e  $\psi_{02}$  os potenciais nas superfícies 1 e 2, respectivamente.

✓ Densidade de carga  $\sigma$  especificada na superfície:

Neste caso, considerando uma única superfície sólida, tem-se:

$$(\varepsilon \nabla \psi)|_{\text{superfície}} = -\frac{\sigma}{\varepsilon_0}, \quad (2.15a)$$

$$\nabla \psi(x)|_{x \rightarrow \infty} = 0. \quad (2.15b)$$

Aqui, a condição de contorno (2.15a) pode ser obtida, em uma aproximação grosseira, do modelo de Helmholtz-Perrin, uma vez que, em uma condição limite, para valores muito próximos à superfície, este modelo torna-se razoável.

Para duas superfícies:

$$[(\varepsilon \cdot \nabla \psi)|_{\text{superfície1}}] \cdot \vec{n} = -\frac{\sigma_1}{\varepsilon_0}, \quad (2.16a)$$

$$[(\varepsilon \cdot \nabla \psi)|_{\text{superfície2}}] \cdot \vec{n} = -\frac{\sigma_2}{\varepsilon_0}, \quad (2.16b)$$

em que  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  são as densidades de carga nas superfícies 1 e 2, respectivamente;  $\vec{n}$  é o vetor unitário normal à superfície correspondente.

Por conveniência numérica, escreve-se a Equação (2.12) na forma adimensional como:

$$\nabla \cdot (\bar{\varepsilon} \nabla y) = -\frac{\sum_i z_i c_{i,0} \exp(-z_i y)}{\sum_i c_{i,0} z_i^2}, \quad (2.17)$$

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

Na Equação (2.17), todas as variáveis espaciais estão adimensionadas pelo fator  $\kappa$ , dado por:

$$\kappa^2 = \frac{e^2 \sum c_{i,0} z_i^2}{\varepsilon_w \cdot \varepsilon_0 \cdot k_B T}, \quad (2.18)$$

em que  $\kappa^{-1}$  é o comprimento 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. (2.18), esta deve ser multiplicada pelo número de Avogadro.

Considerando um eletrólito simétrico do tipo  $z:z$  e constante dielétrica uniforme ( $\bar{\varepsilon} = 1$ ), tem-se:

$$\nabla^2 \varphi = \frac{\exp(\varphi) - \exp(-\varphi)}{2} = \sinh(\varphi), \quad (2.19)$$

sendo  $\varphi = ze\psi / k_B T = zy$ .

A conhecida equação de Debye-Hückel consiste na linearização da solução da equação de Poisson-Boltzmann. Portanto, para obtê-la, basta linearizar o termo exponencial da Equação (2.19), obtendo:

$$\nabla^2 \varphi = \varphi, \quad (2.20)$$

sendo a solução correspondente dada por:

$$\psi(x) = \psi_0 \exp(-\kappa \cdot x). \quad (2.21)$$

A Equação (2.21) resulta em valores razoáveis somente para potenciais baixos, pois é a solução da equação de PB linearizada, e muitas informações importantes são perdidas nesta linearização.

Para uma única superfície plana,  $\varepsilon$  uniforme e eletrólito simétrico do tipo  $z:z$ , a equação de Poisson-Boltzmann (Eq. 2.12) pode ser resolvida analiticamente. A solução analítica correspondente é (VOYUTSKY, 1978; MOREIRA, 2007):

$$\psi(x) = \frac{2k_B T}{ez} \ln \left[ \frac{1 + \gamma \exp(-\kappa \cdot x)}{1 - \gamma \exp(-\kappa \cdot x)} \right], \quad (2.22)$$

sendo

$$\gamma = \operatorname{tgh}\left(\frac{ez\psi_0}{4k_B T}\right) = \frac{\exp\left(\frac{ez\psi_0}{2k_B T}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ez\psi_0}{2k_B T}\right) + 1} \quad (2.23)$$

e

$$\kappa^2 = \frac{2.c_0(z e)^2}{\varepsilon.\varepsilon_0.k_B.T}. \quad (2.24)$$

Neste caso, pode-se relacionar o potencial na superfície  $\psi_0$  com a densidade de carga na superfície  $\sigma$  da seguinte forma:

$$\sigma = -\int_0^\infty \rho dx = \int_0^\infty zec_0 \left[ \exp\left(\frac{ze\psi(x)}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{-ze\psi(x)}{k_B T}\right) \right] dx. \quad (2.25)$$

$$\sigma = 2zec_0 \int_0^\infty \left[ \operatorname{senh}\left(\frac{ze\psi(x)}{k_B T}\right) \right] dx. \quad (2.26)$$

Resolvendo a Equação (2.26) para a expressão do potencial obtida em (2.22), resulta (VOYUTSKY, 1978):

$$\sigma = \sqrt{8N_A c_0 \varepsilon \varepsilon_0 k_B T} \operatorname{senh}\left(\frac{ze\psi_0}{2k_B T}\right). \quad (2.27)$$

Essa equação é conhecida como *Equação de Grahame*, válida para uma única placa, eletrólito simétrico e constante dielétrica uniforme. Para potenciais baixos, essa expressão reduz-se a:

$$\sigma = \varepsilon \varepsilon_0 \kappa \psi_0, \quad (2.28)$$

que está totalmente de acordo com a Equação (2.8), pois  $1/\kappa$  é a espessura da dupla camada. Neste caso, a capacitância é a mesma do capacitor de placas, como proposto por Helmholtz e Perrin.

Na abordagem apresentada até aqui, ignoram-se todos os tipos de forças, exceto aquelas derivadas de forças de Coulomb.

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 porque contra-íons diferentes afetam diferentemente a dupla-camada, mesmo que possuam a mesma valência.

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.

Mesmo assim, a teoria de Poisson-Boltzmann seguindo a abordagem de Gouy-Chapman descreve a dupla camada em eletrólitos surpreendentemente bem, uma vez que os erros apontam em direções opostas e se compensam (VOYUTSKY, 1978).

Uma revisão mais detalhada sobre a teoria da dupla camada elétrica e, especialmente, sobre a equação de PB é fornecida na introdução do artigo LIMA *et al.* (2007a), apresentado no Apêndice D. Neste artigo, discute-se a aplicação da equação de Poisson-Boltzmann a 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.

Outra alternativa para transpor algumas dessas limitações é a teoria de Stern, apresentada na seção seguinte.

#### 2.4.5. Teoria de Stern

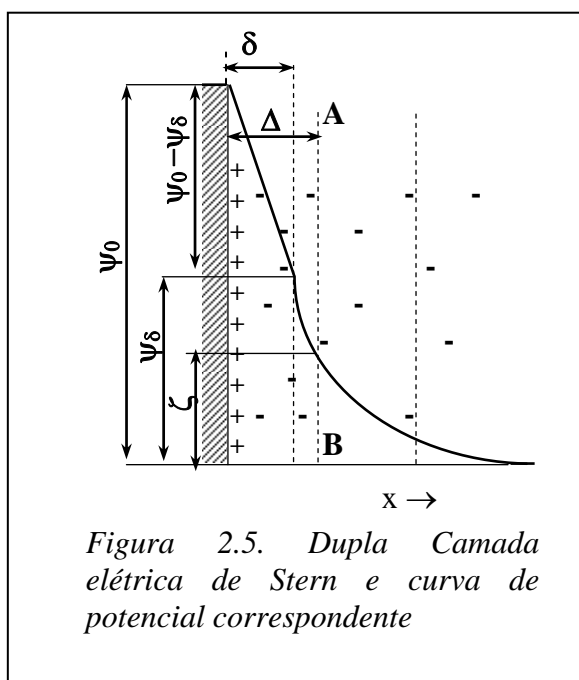
Esta teoria foi proposta por Stern em 1924, combinando as idéias de Gouy-Chapman e de Helmholtz-Perrin. Nesta teoria, Stern admite que os íons possuem dimensões finitas e, conseqüentemente, os centros iônicos não podem estar a uma distância maior que um raio iônico, em relação à superfície. Além disso, Stern leva em conta interações específicas não-eletrostáticas dos íons com a superfície, mas na forma de interação química.

Segundo Stern, as primeiras camadas de íons estão ligadas à superfície sob ação tanto de forças iônicas como de forças de adsorção, a uma distância  $\delta$ , como previsto pela teoria de Helmholtz-Perrin, formando a camada de adsorção ou camada de Stern.

Os demais íons necessários para compensar a carga dos íons determinantes do potencial estão na parte difusa da dupla camada, de acordo com as mesmas considerações de Gouy-Chapman. Esta camada é denominada camada difusa ou camada de Gouy. O esquema proposto pela teoria de Stern é ilustrado na Figura 2.5.

O potencial total  $\psi_0$  é composto pelo potencial  $\psi_\delta$  da parte difusa da dupla camada, somado à diferença de potencial entre as placas do capacitor ( $\psi_0 - \psi_\delta$ ).

Permanece ainda não muito clara a localização do plano de cisalhamento (AB). Alguns autores consideram que este coincide com o plano que separa as regiões de Helmholtz-Perrin e Gouy-Chapman, mas em geral, o plano de cisalhamento localiza-se um pouco mais afastado da superfície, pois uma certa quantidade de solvente e mesmo co-íons pode estar ligada à superfície. Conseqüentemente, o potencial  $\zeta$  será um pouco menor que  $\psi_\delta$ .



A adsorção de uma substância tensoativa não iônica fará com que a superfície de cisalhamento se localize a uma distância relativamente grande do plano de Stern, e fará com que o potencial  $\zeta$  seja consideravelmente menor que  $\psi_\delta$ . A adição de eletrólitos leva à contração da camada difusa e aumenta o número de íons adsorvidos. Neste caso, o potencial  $\zeta$  diminui.

De acordo com esta teoria, a distribuição dos íons depende fortemente da natureza (valência) dos contra-íons.

Se os contra-íons possuírem a mesma valência, a espessura da dupla-camada e o número de íons adsorvidos dependem da polarizabilidade e da hidratação desses íons, propriedades estas dependentes do raio iônico.

Uma grande polarizabilidade favorece a contração da dupla camada devido ao aumento das forças de adsorção.

Para íons de mesma carga, a hidratação iônica diminui conforme o raio iônico 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  $\zeta$  aumenta nos cátions do  $Li^+$  para o  $Cs^+$ , e nos ânions do  $F^-$  para o  $I^-$ . A Figura 2.6 mostra a dependência do potencial  $\zeta$  com o raio iônico  $r$ , considerando partículas negativas em suspensão em uma solução aquosa contendo contra-íons mono e divalentes. A seqüência mostrada na Fig. 2.6 corresponde exatamente à mesma seqüência proposta por Hofmeister para a precipitação proteínas (Tabela 2.1, Seção 2.3).

Nesta teoria, a densidade de carga ( $\sigma$ ) na superfície do sólido é igual, em valor absoluto, à soma da densidade de carga ( $\sigma_1$ ) dos íons na camada de adsorção com a densidade de carga ( $\sigma_2$ ) dos íons na camada difusa:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2, \quad (2.29)$$

Para calcular  $\sigma_1$ , Stern usa um método similar ao empregado para a isoterma de adsorção de Langmuir. Assim, obtêm-se seguintes equações:

$$\Gamma_i = \Gamma_{i,\max} \frac{c_{i,0} \exp\left(\frac{\theta_i - ez_i\psi_\delta}{k_B T}\right)}{c_{i,0} \exp\left(\frac{\theta_i - ez_i\psi_\delta}{k_B T}\right) + K_{ads}}, \quad (2.30)$$

em que  $\Gamma_i$  é número de íons  $i$  adsorvidos por unidade de área;  $\theta_i$  é a energia de adsorção específica do íon;  $K_{ads}$  é a constante de adsorção.

O termo  $ez_i\psi_\delta$  é o potencial elétrico de adsorção (ver Fig.2.5). Logo, o numerador do termo exponencial é o potencial total de adsorção, isto é, o trabalho necessário para transferir um íon da solução para a superfície adsorvente. Assim, a carga da camada de adsorção é dada por:

$$\sigma_1 = e \sum z_i \Gamma_i, \quad (2.31)$$

sendo  $\Gamma_i$  dado pela Equação (2.30).

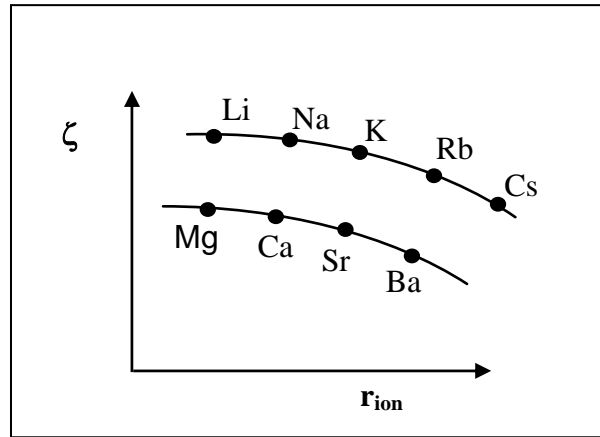


Figura 2.6. Potencial  $\zeta$  em função do raio iônico  $r_{ion}$ . ( VOYUTSKY, 1978)

Para o cálculo de  $\sigma_2$  em um sistema contendo uma única placa, utiliza-se a Equação (2.27), substituindo  $\psi_0$  por  $\psi_\delta$ :

$$\sigma_2 = \sqrt{8c_0\epsilon\epsilon_0RT} \sinh\left(\frac{ze\psi_\delta}{2RT}\right). \quad (2.32)$$

Quando a solução é diluída, a estrutura da dupla camada aproxima-se mais do modelo de Gouy-Chapman, pois  $\sigma_2$  decresce mais rapidamente; quando a concentração aumenta, a estrutura se aproxima mais do modelo de Helmholtz-Perrin.

Mesmo quando não houver adsorção específica ( $\theta_i = 0$ ),  $\sigma_1$  não se anula, indicando que os contra-íons estão sendo adsorvidos pela ação de forças eletrostáticas.

A teoria de Stern permite explicar porque o sinal do potencial eletrocínético pode mudar quando íons polivalentes de carga oposta são introduzidos no sistema. Esses íons adentram a camada de adsorção e 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 eletrostáticas e à grande polarizabilidade desses íons (VOYUTSKY, 1978).

Dessa forma, a teoria de Stern apresenta maior concordância com os resultados experimentais, mas apresenta várias limitações: o potencial de adsorção é considerado independente da concentração; o conceito de plano de cisalhamento não é muito claro; a Equação (2.32) só é válida para uma única superfície plana isolada; considera-se que o potencial não-eletrostático só tem influência na camada de Stern, quando na realidade essa influência diminui de forma rápida, mas suavemente à medida que se aumenta a

distância à superfície. Além disso, o modelo não explica as séries de Hofmeister e como estas podem depender do pH do meio.

Os artigos apresentados nos Apêndices A a F, bem como referências citadas nos mesmos, trazem alternativas consistentes e menos empíricas para abordar as forças não-eletrostáticas. O Capítulo 4 sintetiza os conceitos envolvidos nesses artigos.

## 2.5. Coordenadas bi-esféricas

O sistema de coordenadas bi-esféricas  $(\eta, \theta, \varphi)$  corresponde a uma parametrização em torno de dois pontos, obtida girando o sistema de coordenadas bipolares em torno do eixo x.

Neste sistema, a coordenada  $\eta$  está relacionada ao raio da esfera e  $\theta$  ao ângulo entre um ponto no espaço e os dois focos do sistemas de coordenadas, localizados no eixo z (ver Figura 2.7).

As superfícies com  $\eta$  constante são esferas, enquanto as superfícies com  $\theta$  constante têm o formato de uma maçã (*apple shaped*) para  $\theta < \pi/2$ , e de um pinhão (*spindle shaped*) para  $\theta > \pi/2$ . Superfícies com  $\varphi$  constante são semi-planos, como apresentado na Figura 2.7.

Em um problema tridimensional, admitindo simetria em relação ao eixo z, pode-se reduzir o sistema de coordenadas a duas dimensões. Considerando apenas as dimensões  $\eta$  e  $\theta$ , tem-se o sistema de coordenadas bipolares.

Este sistema pode ser utilizado para abordar problemas envolvendo duas esferas – Apêndices D e E – ou uma esfera e uma placa – Apêndice F – (sendo a placa aproximada pela superfície de uma esfera de raio infinito,  $\eta = 0$ ).

Nesse sistema de coordenadas, o valor de  $\eta_0$  correspondente à superfície de uma esfera de raio  $r$ , sendo obtido pela fórmula:

$$\cosh(\eta_0) = \frac{d}{r}, \quad (2.33)$$

sendo  $d$  a distância entre os centros das esferas.

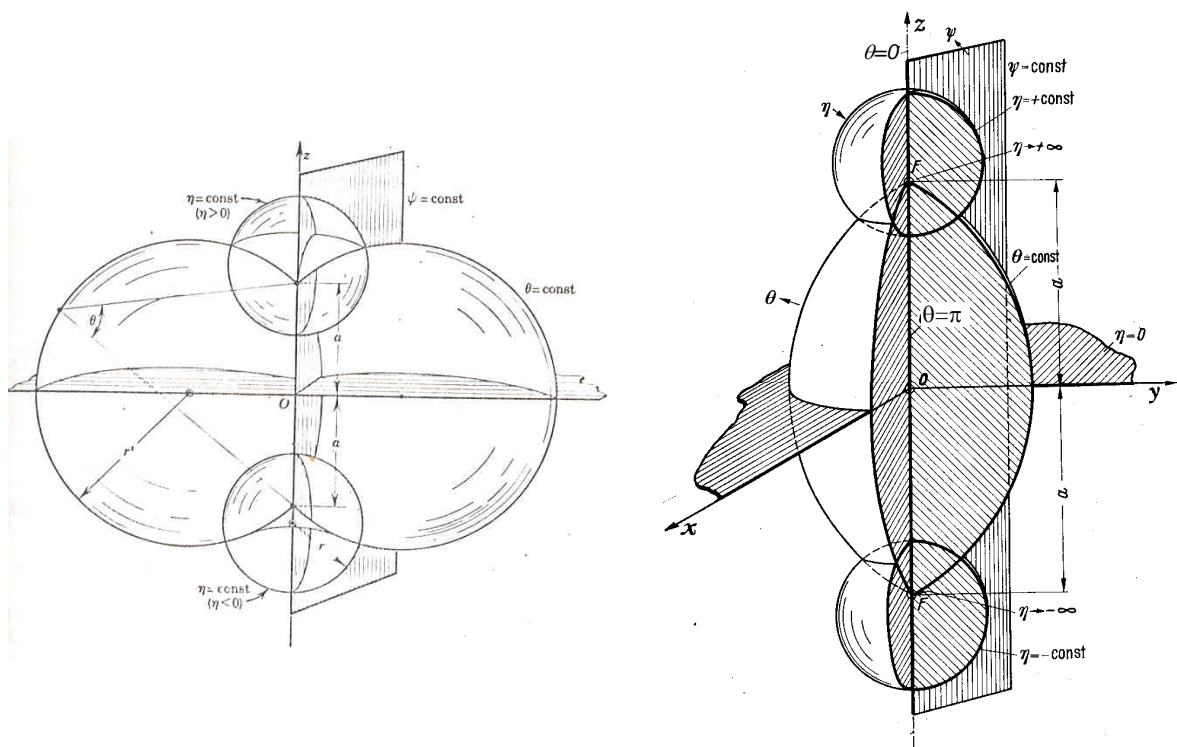


Figura 2.7. Sistema de Coordenadas Bi-esféricas. Fontes: MOON e SPENCER (1961a); MOON e SPENCER (1961b)

Assim, quanto maior o valor de  $\eta_0$ , menor o raio da esfera. Valores  $\eta = \pm\infty$  caracterizam pontos sobre o eixo  $z$  em  $z = \pm a$  (ver Fig. 2.7), e  $\eta = 0$  corresponde a uma esfera de raio infinito, cuja superfície é aproximadamente um plano (plano  $xy$ , em  $z=0$ ). Isto permite estudar também uma esfera interagindo com uma superfície plana utilizando estas coordenadas.

Tomando o eixo  $z$  como eixo de rotação para o sistema bi-esférico, têm-se as seguintes equações:

$$x = \frac{a \cdot \sin \theta}{\cosh \eta - \cos \theta}, \quad (2.34)$$

$$y = \frac{a \cdot \cos \theta}{\cosh \eta - \cos \theta}, \quad (2.35)$$

$$z = \frac{a \cdot \sinh \eta}{\cosh \eta - \cos \theta}, \quad (2.36)$$

sendo  $a = r \sinh(\eta_0)$ , para duas esferas idênticas.

O domínio do sistema é dado por  $-\infty \leq \eta \leq \infty$  e  $0 \leq \theta \leq \pi$ .

Valores positivos de  $\eta$  estão associados a esferas cujos centros estão localizados acima do plano  $xy$ , e valores negativos a centros abaixo do mesmo.

Valores de  $\eta$  entre  $-\eta_0$  e  $\eta_0$  correspondem à região fora das esferas, enquanto  $\eta < -\eta_0$  corresponde ao interior da primeira esfera e  $\eta > \eta_0$  corresponde ao interior da segunda esfera.

Para o caso especial de  $\theta = \pi/2$ , tem-se uma esfera de raio  $a$  e para  $\theta = \pi$ , tem-se um segmento de reta de comprimento  $2a$ .

Este sistema de coordenadas mostra-se bastante adequado ao tratamento de um problema envolvendo duas esferas, uma vez que, converte o complexo domínio entre as esferas em um simples domínio retangular. Além disso, a malha resultante privilegia a região entre as esferas, como mostrado na Figura 2.8, região esta de maior importância, onde ocorrem as variações mais significativas de potencial.

O operador de Laplace bidimensional, em coordenadas bi-esféricas, a ser utilizado na equação da Poisson-Boltzmann é dado por:

$$\nabla^2 \psi = \frac{(\cosh \eta - \cos \theta)^3}{a^2 \sin \theta} \left[ \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{\sin \theta}{\cosh \eta - \cos \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \frac{1}{\cosh \eta - \cos \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right) \right]. \quad (2.37)$$

Apesar de as coordenadas bi-esféricas serem, em princípio, parametrizadas em torno de duas esferas idênticas, é possível utilizar tais coordenadas para duas esferas de raios distintos. Para tanto, deve-se seguir o procedimento utilizado por STANKOVICH e CARNIE (1996) e LIMA *et al.* (2007d). Neste caso, considerando duas esferas de tamanhos diferentes (ver Fig. 2.8), torna-se necessário encontrar novos parâmetros  $(a, \eta_{01}, \eta_{02})$  em coordenadas bi-esféricas relacionados aos raios das partículas  $(r_{S1}, r_{S2})$  e à distância entre as superfícies  $h$ . Estes novos parâmetros estão relacionados a  $r_{S1}, r_{S2}$  e  $h$  por meio das seguintes equações:

$$-\frac{a}{\sinh(\eta_{01})} = r_{S1}, \quad (2.38)$$

$$\frac{a}{\sinh(\eta_{02})} = r_{s2}, \quad (2.39)$$

$$\frac{a}{\tanh(\eta_{02})} - \frac{a}{\tanh(\eta_{01})} = r_{s1} + r_{s2} + h, \quad (2.40)$$

sendo  $\eta_{01}$  e  $\eta_{02}$  os valores de  $\eta$  na superfície das esferas de raios  $r_{s1}$  e  $r_{s2}$ , respectivamente.

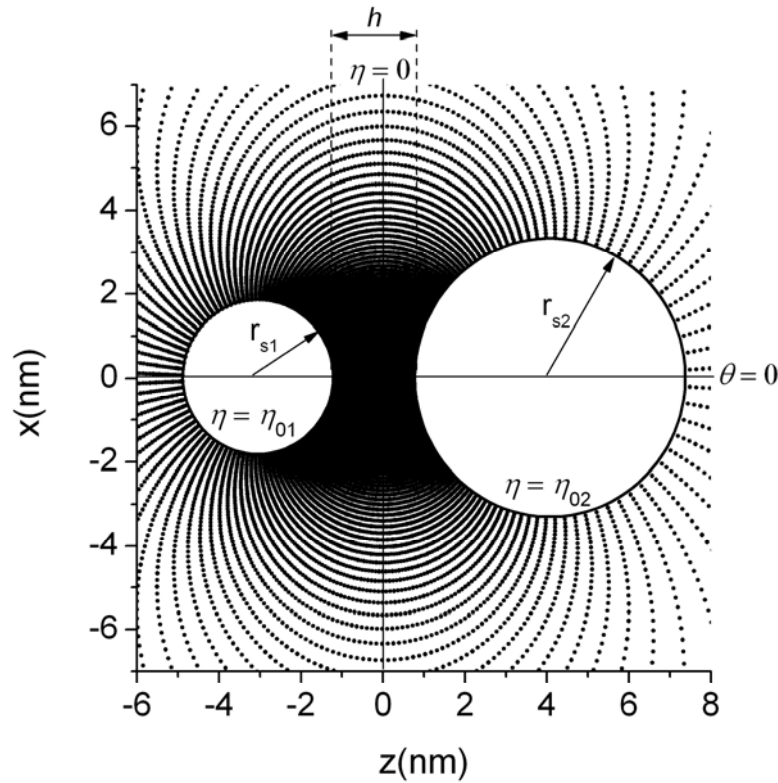


Figura 2.8. Malha gerada ao redor de duas esferas de raios  $r_{s1}$  e  $r_{s2}$ .  
Fonte: LIMA et al. (2007d).

Os parâmetros  $a$ ,  $\eta_{01} < 0$  e  $\eta_{02} > 0$  podem ser obtidos pela resolução simultânea das Eqs. (2.38-2.40) pelo método de Newton-Raphson.

A formulação da equação de Poisson-Boltzmann em coordenadas bi-esféricas é apresentada por CARNIE et al. (1994) e no Apêndice D, no artigo de LIMA et al. (2007a). A aplicação deste mesmo sistema de coordenadas a uma esfera e uma placa é apresentada por STANKOVICH e CARNIE (1996) e no Apêndice F, no artigo de LIMA et al. (2007c).

Mais informações sobre as coordenadas bi-esféricas podem ser encontradas em MOON e SPENCER (1961a); MOON e SPENCER (1961b); LIMA *et al.* (2007a); CARNIE *et al.* (1994); STANKOVICH e CARNIE (1996).

## Capítulo 3: Métodos Numéricos e Computacionais

---

O método dos volumes finitos (MVF) foi desenvolvido basicamente para resolver problemas de valores de contorno e problemas de valores iniciais compostos pela solução de sucessivos problemas de valores de contorno.

Este método é muitas vezes confundido com o método das diferenças finitas pelo fato de que, em vários casos, as equações discretizadas obtidas por ambos os métodos são iguais. Entretanto, os dois métodos têm bases de formulação bastante distintas. Enquanto o método de diferenças finitas tem uma dedução puramente matemática, a partir das aproximações de derivadas usando séries de Taylor, a formulação do método de volumes finitos tem base física, tornando-o bastante popular entre cientistas e engenheiros (MALISKA, 2004).

A maioria dos modelos matemáticos utilizados em problemas de Engenharia Química é baseada nos princípios de conservação de uma dada grandeza ao longo de um processo.

Quando esses princípios são expressos matematicamente para uma região infinitesimal, obtém-se uma equação diferencial chamada equação de conservação da grandeza envolvida. Para a conservação de massa no escoamento de um fluido, por exemplo, a equação da continuidade é obtida.

Em geral, as equações de conservação apresentam termos que representam o acúmulo, o transporte advectivo, o transporte difusivo e a geração de uma dada grandeza. Considerando o caso tridimensional, tais equações podem ser escritas na seguinte forma geral:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u\phi) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v\phi) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho w\phi) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\Gamma \frac{\partial\phi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\Gamma \frac{\partial\phi}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\Gamma \frac{\partial\phi}{\partial z}\right) + S, \quad (3.1)$$

em que  $\phi$  é a grandeza conservada,  $\Gamma$  é a difusividade desta grandeza e  $S$  é o termo de geração ou termo fonte. A Equação (3.1) é válida também para outros sistemas de coordenadas além do cartesiano, bastando para isto interpretar as variáveis  $(x, y, z)$  como sendo as coordenadas do outro sistema e considerar  $S$  como a soma do termo de



geração com todos os outros termos existentes na equação de conservação original que não se enquadrem nem na forma de termos de transporte e nem na de termo de acúmulo. Por isso, o termo  $S$  pode desempenhar um papel essencial, englobando termos de importância na equação original.

A forma dada pela Eq. (3.1) para a equação de conservação é chamada de forma conservativa ou forma divergente, na qual os termos relativos aos fluxos advectivos aparecem dentro das derivadas em relação às coordenadas espaciais.

A discretização de uma equação de conservação pelo método dos volumes finitos tem por objetivo dividir o domínio de cálculo em certo número de subdomínios, nos quais a lei de conservação seja obedecida, dentro de um determinado grau de aproximação. Essa aproximação pode ser obtida de duas formas: utilização do balanço da propriedade conservada para cada um dos subdomínios ou integração da equação de conservação, na forma conservativa, no volume do subdomínio. Evidentemente, ambos os métodos levam ao mesmo resultado, pois a equação de conservação se originou de um balanço da propriedade em um volume finito. Usualmente, é mais fácil obter a equação aproximada por meio da integração da equação de conservação na forma divergente, já que muitas grandezas têm balanços bastante complexos.

Como exemplo para a aplicação do método dos volumes finitos para o caso bidimensional, considera-se inicialmente a equação geral de um problema difusivo bidimensional transiente:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\Gamma \frac{\partial\phi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\Gamma \frac{\partial\phi}{\partial y}\right) + S. \quad (3.2)$$

A equação de Poisson-Boltzmann, objeto de estudo desta tese, corresponde a uma forma estacionária da Eq. (3.2), para quaisquer coordenadas utilizadas ou potenciais considerados, como descrito posteriormente na Seção 3.1.

Para obter as equações aproximadas, o domínio do problema é dividido em volumes elementares. A Figura 3.1 mostra o volume elementar P e seus vizinhos para o caso bidimensional, em que “E”, “W”, “N” e “S” referem-se aos vizinhos a leste (*east*), oeste (*west*), norte (*north*) e sul (*south*), respectivamente. Os sub-índices “e”, “w”, “n” e “s”, por sua vez, representam a fronteira entre o volume P e seu respectivo vizinho.

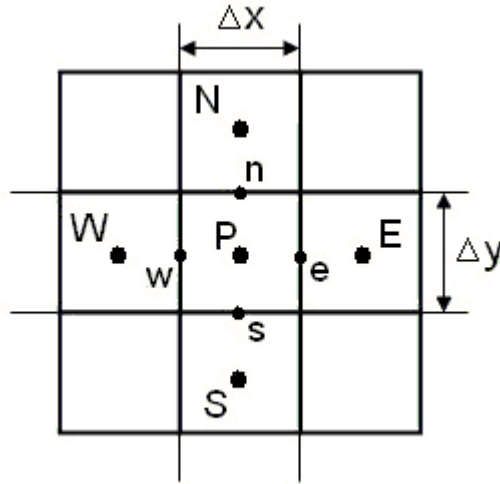


Figura 3.1. Volume elementar 2D e seus vizinhos (Fonte: Maliska, 2004).

Em cada um dos volumes elementares, realiza-se a integração da Equação (3.2) na forma conservativa no espaço e no tempo, resultando:

$$\int_s^e \int_w^e (\rho\phi)_t^{t+\Delta t} dx dy = \int_t^{t+\Delta t} \int_s^n \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_w^e dy dt + \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_s^n dx dt + \int_t^{t+\Delta t} \int_s^e \int_w^e S dx dy dt . \quad (3.3)$$

Empregando a convenção de não usar sobrescrito para o tempo  $t + \Delta t$  e usar o sobrescrito “o” para o nível de tempo  $t$ , e considerando o integrando como a média representativa dentro do volume, obtém-se (MALISKA, 2004):

$$\int_s^e \int_w^e (\rho\phi)_t^{t+\Delta t} dx dy = (\rho_P \phi_P - \rho_P^0 \phi_P^0) \Delta x \Delta y . \quad (3.4)$$

Nas demais integrais, adota-se a abordagem totalmente implícita, em que a propriedade é avaliada sempre no instante final de tempo  $t + \Delta t$ . Assim, o termo obtido na Equação (3.4) é a única ligação entre dois níveis temporais adjacentes (MALISKA, 2004).

O termo fonte  $S$  é linearizado em torno do ponto central do volume considerado, resultando:

$$S = S_P \phi_P + S_c , \quad (3.5)$$

sendo  $S_c$  e  $S_p$  coeficientes dependentes dos valores da propriedade  $\phi$  na iteração anterior. Esta linearização será tratada mais detalhadamente na Seção 3.1, onde este método é aplicado à equação de Poisson-Boltzmann.

Assim, realizando as demais integrações, resulta:

$$(\rho_p \phi_p - \rho_p^0 \phi_p^0) \Delta x \Delta y = \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_w^e \Delta y \Delta t + \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_s^n \Delta x \Delta t + (S_p \phi_p + S_c) \Delta x \Delta y \Delta t. \quad (3.6)$$

Deve-se agora escolher a função de interpolação espacial para a propriedade  $\phi$ , uma vez que a mesma precisa ter suas derivadas avaliadas nas interfaces do volume de controle. Para o caso em que somente efeitos de difusão estejam presentes, é natural escolher uma função linear, como por exemplo, diferenças centrais. Dessa forma, as derivadas nas interfaces são expressas por:

$$\begin{aligned} \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_w &= \Gamma_w \frac{\phi_p - \phi_w}{\Delta x_w}, & \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_e &= \Gamma_e \frac{\phi_e - \phi_p}{\Delta x_e} \\ \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_s &= \Gamma_s \frac{\phi_p - \phi_s}{\Delta y_s}, & \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_n &= \Gamma_n \frac{\phi_n - \phi_p}{\Delta y_n} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Aplicando estes resultados na Equação (3.6), resulta:

$$\begin{aligned} \frac{(\rho_p \phi_p - \rho_p^0 \phi_p^0)}{\Delta t} \Delta x \Delta y &= \left( \Gamma_e \frac{\phi_e - \phi_p}{\Delta x_e} - \Gamma_w \frac{\phi_p - \phi_w}{\Delta x_w} \right) \Delta y + \left( \Gamma_n \frac{\phi_n - \phi_p}{\Delta y_n} - \Gamma_s \frac{\phi_p - \phi_s}{\Delta y_s} \right) \Delta x \\ &\quad + (S_p \phi_p + S_c) \Delta x \Delta y \end{aligned} \quad (3.8)$$

Finalmente, rearranjando a Equação (3.8), obtém-se:

$$A_p \phi_p = A_e \phi_e + A_w \phi_w + A_n \phi_n + A_s \phi_s + B_p, \quad (3.9)$$

em que os coeficientes são dados por:

$$A_e = \frac{\Gamma_e}{\Delta x_e} \Delta y, \quad (3.10)$$

$$A_w = \frac{\Gamma_w}{\Delta x_w} \Delta y, \quad (3.11)$$

$$A_n = \frac{\Gamma_n}{\Delta y_n} \Delta x, \quad (3.12)$$

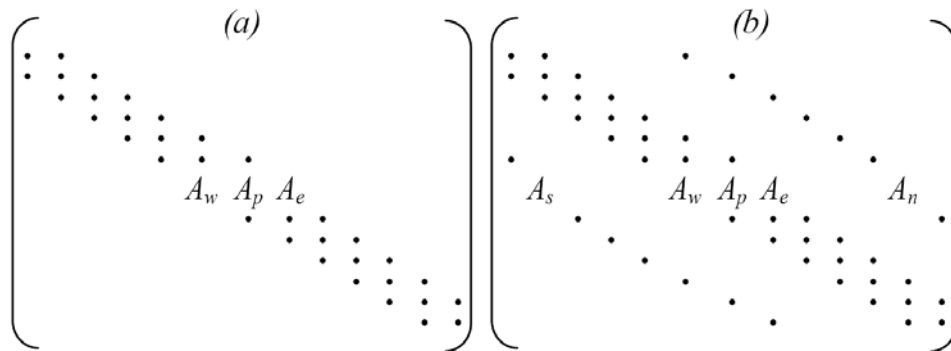
$$A_s = \frac{\Gamma_s}{\Delta y_s} \Delta x, \quad (3.13)$$

$$B_p = A_p^o \phi_p^o + S_c \Delta x \Delta y, \quad (3.14)$$

$$A_p^o = \frac{\rho^o}{\Delta t} \Delta x \Delta y, \quad (3.15)$$

$$A_p = A_e + A_w + A_n + A_s + \frac{\rho}{\Delta t} \Delta x \Delta y - S_p \Delta x \Delta y. \quad (3.16)$$

Cada volume elementar gera uma equação como a apresentada em (3.9). Assim, para o caso unidimensional, considerando-se  $N_v$  volumes elementares, tem-se um sistema tridiagonal de dimensão  $N_v$  versus  $N_v$  a ser resolvido para cada iteração no tempo, como apresentado na Figura 3.2a.



Figuras 3.2. Estrutura da matriz dos coeficientes para problemas (a) unidimensional e (b) bidimensional (Fonte: MALISKA, 2004)

Já para o caso bidimensional, a cada linha ou coluna de volumes elementares, é preciso resolver um sistema tri ou pentadiagonal, dependendo da abordagem adotada. Neste caso, é necessário que se efetuem várias iterações até que se obtenha uma solução que satisfaça simultaneamente a todos os sistemas lineares gerados. Caso se decida adotar uma abordagem onde a propriedade em volumes adjacentes à linha ou coluna em que se efetuam os balanços seja considerada constante, obtém-se um sistema tridiagonal, como no caso unidimensional (Figura 3.2a). Se, no entanto, deseja-se considerar a propriedade variável também nos volumes adjacentes, o sistema linear obtido é pentadiagonal (Figura 3.2b). A abordagem tridiagonal resulta em um maior

número de iterações. Cada iteração, no entanto, tem menor custo computacional, pois o sistema tridiagonal pode ser resolvido diretamente pelo algoritmo de Thomas (Apêndice G). A abordagem pentadiagonal, por sua vez, resulta em um menor número de iterações, pois um maior número de variáveis é atualizado a cada iteração. Todavia, o custo computacional de cada iteração aumenta, dado o aumento do número de variáveis e da complexidade do sistema linear.

Mais informações sobre o método dos volumes finitos podem ser encontradas em MALISKA (2004) e PINTO e LAGE (2001).

Segundo MALISKA (2004), a maior parte do tempo computacional necessário para a aplicação do Método dos Volumes Finitos concentra-se na solução de sistemas lineares de equações. Isso justifica investimentos na qualidade do método a ser utilizado para resolver os sistemas lineares.

Para o cálculo envolvendo matrizes esparsas, como as obtidas neste trabalho, uma alternativa consiste no uso da linear álgebra de matrizes esparsas, que trabalha com os termos não nulos das matrizes (SAAD, 2003). Outra alternativa é utilizar os chamados métodos iterativos, que também só trabalham com os termos não nulos da matriz de coeficientes e permitem que a mesma seja atualizada com maior frequência, facilitando a convergência quando se trabalha com equações que possuam termos não-lineares (MALISKA, 2004). Esta segunda técnica foi utilizada na presente tese.

Os métodos iterativos requerem uma estimativa inicial para dar início ao processo de resolução. Para o caso bi-dimensional, um dos métodos mais populares é o método linha a linha. O método iterativo utilizado nesta tese é o método ADA (*Alternating Directions Algorithm*). Neste método, o domínio bi ou tri-dimensional é varrido linha a linha e coluna a coluna, até a convergência. A cada iteração, utiliza-se o algoritmo de Thomas ou TDMA (*TriDiagonal Matrix Algorithm*), para resolver o sistema tridiagonal correspondente à respectiva linha ou coluna.

O algoritmo de Thomas, utilizado nesta tese, realiza a eliminação Gaussiana apenas dos elementos não nulos, sem pivotamento algum. As equações básicas para a aplicação do algoritmo são apresentadas no Apêndice G.

Cabe ressaltar que a metodologia de volumes finitos utilizada nesta tese, baseada naquela apresentada por MALISKA (2004), não é única: a integração no tempo não é necessária, resultando no método das linhas; a linearização do termo fonte também não

é necessária, desde que se aplique o teorema do valor médio, mantendo o termo  $S$  inalterado. Além disso, aproximações de ordem superior para os fluxos nas fronteiras entre os volumes elementares podem ser utilizadas. Uma boa alternativa para resolver sistemas esparsos é utilizar o sub-espço de Krylov, que torna o procedimento de resolução mais rápido para este tipo de sistema (SAAD, 2003).

### *3.1. Aplicação do Método dos Volumes Finitos à Equação de Poisson-Boltzmann*

A equação de Poisson-Boltzmann é uma equação diferencial parcial elíptica de segunda ordem. Em uma equação elíptica, qualquer alteração em um determinado ponto do domínio afeta as regiões adjacentes em cada dimensão. Efeitos difusivos e de pressão são efeitos elípticos.

Tornando a considerar a equação de Poisson-Boltzmann em sua forma adimensional definida na Seção 2.4.4 e comparando-a com a forma estacionária da Eq. (3.2), podem-se identificar os termos  $\Gamma$  e  $S$  correspondentes. A Tabela 3.1 apresenta tais termos obtidos mediante a aplicação do método dos volumes finitos à resolução numérica da equação de Poisson-Boltzmann, em diferentes geometrias (LIMA *et al.*, 2007a). Nos exemplos apresentados nesta tabela, considera-se um único eletrólito simétrico, como na Eq. (2.19). A extensão do método para eletrólitos assimétricos ou mistos é automática, bastando utilizar a Eq. (2.17). Nota-se que o termo  $S$  corresponde ao lado direito da equação de PB com o sinal invertido, enquanto que o termo  $\Gamma$  origina-se do Laplaciano, expresso no sistema de coordenadas considerado.

Na Tabela 3.1,  $U_+$  e  $U_-$  são os potenciais não-eletrostáticos referentes a cátions e ânions, respectivamente, para a equação de PB modificada, apresentada no Capítulo 4. Para a geometria esférica, o segundo termo do lado direito da Eq. (3.1) é nulo, devido à simetria em  $\theta$ . Para coordenadas bi-esféricas e bi-cilíndricas, o parâmetro  $a$  é definido como na Seção 2.7. Por simetria, nos sistemas de coordenadas bi-esféricas e bi-cilíndricas, os termos correspondentes às variações na direção da terceira coordenada se anulam em todos os problemas abordados nesta tese, sendo por isso omitidos.

Tabela 3.1. Coeficientes do MVF aplicado à equação de Poisson-Boltzmann em diferentes sistemas de coordenadas. (LIMA et al., 2007a), com e sem a inclusão de potenciais não-eletrostáticos ( $U$ ).

Coordenadas	Variáveis Independentes	$\Gamma$	$S$
Retangulares	$(x, y)$	1	$-\sinh(\varphi)$
Esféricas	$(r, \theta)$	$r^2$	$-r^2 \sinh(\varphi)$
Bi-esféricas	$(\eta, \theta)$	$\frac{\sin \theta}{\cosh \eta - \cos \theta}$	$-\frac{a^2 \sin \theta}{(\cosh \eta - \cos \theta)^3} \cdot \sinh(\varphi)$
Bi-cilíndricas	$(\tau, \lambda)$	1	$-\frac{a^2}{(\cosh \tau - \cos \lambda)^2} \cdot \sinh(\varphi)$
Retangulares com $U$	$(x, y)$	1	$-\frac{(e^{\varphi-U_-} - e^{-\varphi-U_+})}{2}$
Bi-esféricas com $U$	$(\eta, \theta)$	$\frac{\sin \theta}{\cosh \eta - \cos \theta}$	$-\frac{a^2 \sin \theta}{(\cosh \eta - \cos \theta)^3} \cdot \frac{(e^{\varphi-U_-} - e^{-\varphi-U_+})}{2}$

Durante o procedimento de resolução do sistema algébrico não-linear resultante, a linearização iterativa do termo fonte  $S$  em torno do ponto central (P) de cada volume finito resulta na Eq. (3.5). Neste caso, os coeficientes  $S_p$  e  $S_c$  podem ser obtidos considerando os dois primeiros termos da expansão em série de Taylor do lado direito da equação de PB em torno do valor do potencial no centro do volume elementar, na iteração anterior ( $\varphi_p^*$ ). Assim, para coordenadas retangulares, tem-se:

$$S = -\sinh(\varphi_p) \cong -\sinh(\varphi_p^*) - (\varphi_p - \varphi_p^*) \cosh(\varphi_p^*). \quad (3.17)$$

Logo,

$$S_c = \varphi_p^* \cosh(\varphi_p^*) - \sinh(\varphi_p^*), \quad (3.18)$$

$$S_p = -\cosh(\varphi_p^*), \quad (3.19)$$

sendo  $\varphi_p^*$  o valor potencial eletrostático adimensional no ponto central  $P$ , calculado na iteração anterior.

Para a equação de PB modificada pela inclusão de potenciais não-eletrostáticos, em coordenadas retangulares, seguindo o mesmo procedimento, tem-se

$$S_c = \varphi_p^* \left[ \frac{\exp(\varphi_p^* - U_-) + \exp(-\varphi_p^* - U_+)}{2} \right] - \left[ \frac{\exp(\varphi_p^* - U_-) - \exp(-\varphi_p^* - U_+)}{2} \right], \quad (3.20)$$

$$S_p = -\frac{\exp(\varphi_p^* - U_-) + \exp(-\varphi_p^* - U_+)}{2}. \quad (3.21)$$

Para os demais casos apresentados na Tabela 3.1, o processo de linearização é o mesmo.

Uma vez obtidos os coeficientes  $S_p$  e  $S_c$ , utiliza-se a forma estacionária das Equações (3.9-3.16) para construir o sistema linear tridiagonal a ser resolvido recursivamente pelo método de Thomas (Apêndice G). Cada coeficiente da matriz é obtido em função do valor do potencial eletrostático na iteração anterior. Esse procedimento é repetido iterativamente, alternando-se a varredura entre linhas e colunas da malha gerada, até que a convergência seja atingida. A solução deste sistema, após a convergência do método, corresponde à solução da equação não-linear de Poisson-Boltzmann.

### 3.2. Condições de Contorno

A Equação (3.9) foi deduzida para um volume elementar interno. Todos os volumes internos possuem equações aproximadas idênticas. Para obter o sistema completo de equações, é necessário obter as equações para os volumes que contêm as condições de contorno.

Existem diversas formas de aplicação das condições de contorno. Uma delas é criar uma malha onde os pontos centrais dos volumes de controle periféricos fiquem sobre a fronteira. Este procedimento dá origem a meio-volumes de controle perto da fronteira e a volumes internos inteiros, resultando em uma não uniformidade dos volumes, o que pode criar dificuldades na estrutura computacional para problemas bi e tridimensionais. Além disso, quando o valor da propriedade  $\phi$  é conhecido na fronteira, esse procedimento leva à não-observância dos balanços de conservação.

Outra forma de aplicar as condições de contorno é o uso de volumes fictícios que contenham as informações contidas nas condições de contorno, transmitindo-as aos



volumes de fronteira por meio dos balanços de conservação. A técnica é de fácil implementação. Contudo, a desvantagem é a criação de novas variáveis, aumentando a dimensão do sistema linear. Para um problema bi-dimensional com uma malha 15x15, por exemplo, o número de variáveis aumenta de 225 para 285, correspondendo a um aumento de cerca de 30%. A situação se agrava para problemas tridimensionais.

Dessa forma, o procedimento mais adequado, devido ao seu embasamento físico e à possibilidade de generalização para sistemas coordenados mais complexos, é realizar a integração das equações de conservação também para os volumes de fronteira, da mesma forma como realizado para os volumes internos, obedecendo às condições de contorno do problema. Assim, não há aumento no número de equações e as condições de contorno ficam embutidas nas equações para os volumes de fronteira.

Considere-se a Figura 3.3, onde o volume de fronteira  $P$  é mostrado. Procedendo a integração da equação geral para problemas difusivos em uma dimensão para este volume elementar e aplicando diferenças centrais, exatamente como realizado para obter a Equação (3.8), resulta:

$$\frac{(\rho_P \phi_P - \rho_P^0 \phi_P^0)}{\Delta t} \Delta x = q_f'' + \left( \Gamma_e \frac{\phi_E - \phi_P}{\Delta x_e} \right) + (S_P \phi_P + S_c) \Delta x. \quad (3.22)$$

A extensão da Equação (3.22) para problemas bidimensionais, como o considerado na Seção 3.1 é direta e automática, bastando considerar os fluxos nas direções norte e sul. Nesta equação,  $q_f''$  representa o fluxo da propriedade  $\phi$  na fronteira, que deve ser equacionado conforme a condição de contorno existente.

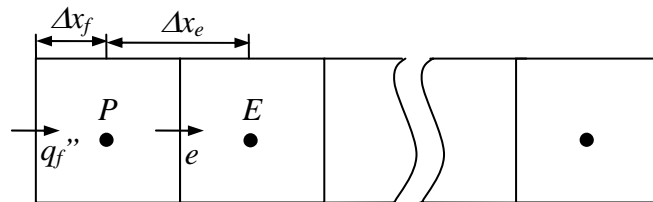


Figura 3.3. Condição de contorno com volumes inteiros (MALISKA, 2004)

Para problemas puramente difusivos, dois tipos de condições de contorno são possíveis:

✓ *Propriedade prescrita*: neste caso, o valor de  $q_f''$  é dado por:

$$q_f'' = \Gamma_f \frac{\phi_f - \phi_P}{\Delta x_f}, \quad (3.23)$$

em que  $\phi_f$  é valor da propriedade especificado na fronteira.

✓ *Fluxo Prescrito*. Neste caso, o valor de  $q_f''$  deve ser substituído pelo valor prescrito do fluxo. Assim:

$$q_f'' = -\Gamma_f \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x=x_f} \quad (3.24)$$

Na modelagem de sistemas coloidais via equação de Poisson-Boltzmann, quando o potencial eletrostático é especificado na superfície, utiliza-se a Eq. (3.23) e, quando a densidade de carga superficial é especificada, utiliza-se a Eq. (3.24).

Neste capítulo, a aplicação do método dos volumes finitos à equação de PB foi discutida. Mais informações sobre este método numérico estão disponíveis no livro de MALISKA (2004).

Outros métodos de resolução de equações diferenciais são comumente aplicados à resolução da equação de Poisson-Boltzmann, tais como método dos elementos finitos, método das diferenças finitas e colocação ortogonal. O método dos volumes finitos mostrou-se bastante adequado à resolução da equação de PB, apesar de praticamente não ser utilizado na literatura para resolver esta equação.

## Capítulo 4: Modelagem de Sistemas Coloidais

---

Neste capítulo, descrevem-se diferentes técnicas utilizadas nesta tese para a modelagem de sistemas coloidais. O principal foco está na introdução de potenciais não-eletrostáticos na equação de PB. A Seção 4.1 discute diferentes formas de expressar tais potenciais analiticamente, enquanto que a Seção 4.2 trata da formulação da equação de PB modificada pela inclusão de tais potenciais. A Seção 4.3 aborda um modelo de células, utilizado no estudo da partição de íons em sistemas bifásicos, onde uma das fases apresenta maior área disponível para a adsorção de íons.

### *4.1. Interações não-eletrostáticas: Teoria de Lifshitz e Potenciais obtidos por Simulação molecular*

Nesta seção, serão descritas duas formas de expressar as interações não-eletrostáticas a serem introduzidas na equação de PB: potenciais de campo médio íon-partícula calculados pela teoria de Lifshitz e potenciais iônicos de campo médio obtidos por simulação molecular.

#### *4.1.1. Potenciais íon-partícula via teoria de Lifshitz*

Para calcular o 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 macro-partícula esférica (ISRAELACHVILI, 1992):

$$U_i = -\frac{B_i}{(r-r_p)^3 \left[ 1 + \frac{(r-r_p)^3}{2r_p^3} \right]}, \quad \text{para } r \geq r_{ion} + r_p. \quad (4.1)$$

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 centro do íon e o centro da

partícula coloidal. Esta expressão para o potencial de interação ion-colóide foi usada por LIMA *et al.* (2007a, 2007b, 2007c) e nos resultados apresentados nas Seções 5.2 a 5.6.

Para a interação entre um íon e uma superfície plana, tem-se

$$U_i = -\frac{B_i}{x^3}, \quad \text{para } x \geq r_i, \quad (4.2)$$

em que  $x$  é a distância perpendicular do centro do íon à superfície. Esta expressão foi utilizada em LIMA *et al.* (2007c) e nas Seções 5.4 e 5.6.

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

$$\frac{B_i}{k_B T} = \frac{\alpha_i(0)}{4\varepsilon_w(0)} \left( \frac{\varepsilon_m(0) - \varepsilon_w(0)}{\varepsilon_m(0) + \varepsilon_w(0)} \right) + \frac{h}{4\pi k_B T} \int_{\nu_{\min}}^{\infty} \frac{\alpha_i(\nu)}{\varepsilon_w(\nu)} \left( \frac{\varepsilon_m(\nu) - \varepsilon_w(\nu)}{\varepsilon_m(\nu) + \varepsilon_w(\nu)} \right) d\nu, \quad (4.3)$$

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

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

$$\alpha(\nu) = \frac{\alpha(0)}{1 + (\nu/\nu^I)^2} \quad (4.4)$$

e

$$\varepsilon(\nu) = 1 + \frac{n^2 - 1}{1 + (\nu/\nu^I)^2}, \quad (4.5)$$

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

No Capítulo 5, discutir-se-á um modelo em que os coeficientes de dispersão são calculados utilizando polarizabilidades expressas em função de frequências imaginárias por meio de cálculos de química quântica *ab initio*, que contém, em princípio, todos os modos de contribuição (ADAMOVIC E GORDON, 2005).

#### 4.1.2. Potenciais iônicos obtidos por Simulação Molecular

Uma forma bastante atual de potencializar a equação de Poisson-Boltzmann consiste em introduzir, na equação, potenciais de campo médio (ou interações iônico-colóide) obtidos por simulação molecular (HORINEK E NETZ, 2007).

Estes potenciais iônicos são introduzidos na equação de PB na forma de funções interpoladoras que expressam o potencial de campo médio entre o íon e a superfície coloidal, em função da distância entre o centro o íon e a superfície coloidal.

Para o caso de monocamadas auto-estruturadas (*Self Assembled Monolayers*) – superfícies hidrofóbicas e eletricamente neutras, constituídas por uma camada de moléculas sobre um substrato, neste caso  $C_{20}H_{42}$  sobre ouro – a função obtida é (HORINEK E NETZ, 2007):

$$\frac{U(x)}{k_B T} = \frac{A}{(x-x')^{12}} - \frac{B}{(x-x')^8} + C_1(x-C_2)e^{-C_3(x-C_2)^2} + D_1e^{-D_3(x-D_2)^2}, \quad (4.6)$$

em que  $U$  é o potencial de campo médio e os parâmetros  $A$ ,  $B$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  e  $x'$  para os íons sódio, brometo, cloreto e iodeto são apresentados por HORINEK e NETZ (2007). Estes potenciais são expressos em função da distância na Figura 4.1a.

Tais potenciais incluem diversos efeitos, como potencial de imagem, hidratação e interações de van der Waals entre os íons, água e superfície. No entanto, estes são obtidos por meio de simulações a diluição infinita e não levam em conta efeitos de correlação eletrostática entre íons – influência do campo elétrico de um íon sobre seus vizinhos –, que se tornam importantes a altas concentrações de íons. Logo, deve-se tomar cuidado ao utilizar esses potenciais para sistemas com alta concentração de eletrólito. De qualquer forma, esta também é uma limitação da equação de PB clássica e da equação modificada por meio da inclusão de potenciais iônicos via teoria de Lifshitz.

Outro dado bastante importante, obtido por simulação molecular e introduzido na equação de Poisson-Boltzmann nesta tese, é a função dielétrica, isto é, o uso de uma constante dielétrica não-uniforme, cujo valor depende da posição no espaço. O valor da constante dielétrica em cada ponto foi obtido por meio de dados de simulação de densidade, considerando que a densidade e a constante dielétrica são propriedades altamente correlacionadas. A expressão utilizada também para o caso de monocamadas auto-estruturadas foi:

$$\varepsilon(x) = \varepsilon_{SAM} + \rho_{wSAM}(x)(\varepsilon_w - \varepsilon_{SAM}), \quad (4.7)$$

em que  $\varepsilon(x)$  é a constante dielétrica não uniforme (função dielétrica),  $\varepsilon_{SAM}$  é a constante dielétrica da monocamada,  $\varepsilon_w$  é a constante dielétrica da água e  $\rho_{wSAM}$  é o perfil de densidade obtido por simulação molecular (LIMA, *et al.*, 2008a; HORINEK E NETZ, 2007). A função dielétrica, para o caso da interface água-monocamada é apresentada na Figura 4.1b. Percebe-se que o valor da função dielétrica varia muito nas proximidades da interface. Esta variação é desconsiderada na abordagem clássica.

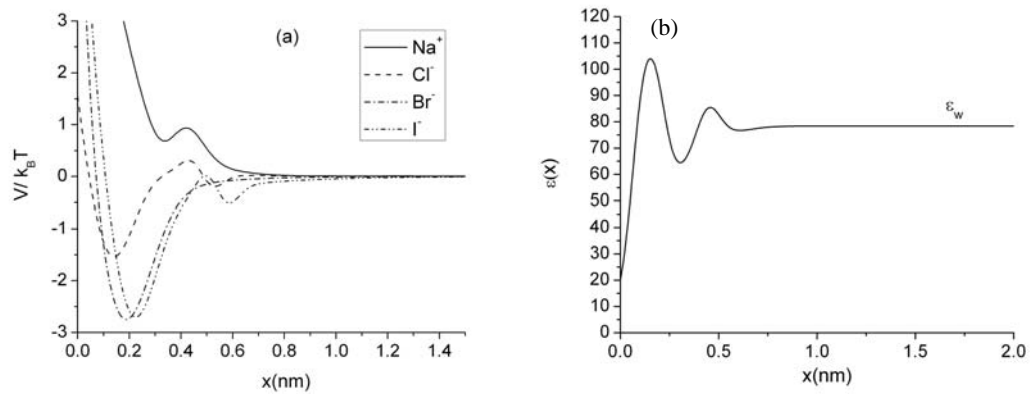


Figura 4.1. (a) Potenciais de campo médio para diferentes íons e (b) constante dielétrica local, como funções da distância, para íons interagindo com uma monocamada auto-estruturada (LIMA *et al.*, 2008a; HORINEK e NETZ, 2007).

Dessa forma, o uso do potencial iônico via simulação molecular e da constante dielétrica local permitem expressar na equação de PB a estrutura das moléculas de água

circundam (hidratam) os íons e o substrato. Tal estrutura é considerada não de forma individual (átomo a átomo), como na dinâmica molecular, mas de forma contínua, por meio de funções espaciais, como aquelas apresentadas nas Eqs. 4.6 e 4.7. Os potenciais de hidratação e a polarizabilidade dos íons – também incluída nos potenciais iônicos – são apontados como as principais fontes de efeitos de especificidade iônica (efeitos de Hofmeister).

Esta abordagem foi utilizada em alguns artigos publicados como frutos desta tese: LIMA *et al.* (2008a, 2008b, 2008c) para estudar interações entre monocamadas hidrofóbicas e entre bolhas de ar. Mais informações sobre esta técnica são encontradas na Seção 5.1 e nos referidos artigos, bem como em referências citadas nos mesmos.

#### 4.2. Formulação da Equação de Poisson-Boltzmann Modificada

Com a finalidade de considerar outros tipos de interação além das eletrostáticas na equação de Poisson-Boltzmann, deve-se expressar a lei de distribuição de Boltzmann (Eq. 2.9) em uma forma mais genérica. Esta expressão vem da igualdade de potenciais químicos (BOSTRÖM, LIMA *et al.*, 2008c) e fornece a distribuição de íons em equilíbrio, em um campo de força:

$$c_i = c_{i,0} \exp\left(-\frac{E_i - E_{i,0}}{k_B T}\right), \quad (4.8)$$

em que  $E_{i,0}$  é a energia potencial do íon  $i$  no seio da fase fluida (ou no reservatório);  $E_i$  é a energia potencial do íon  $i$  em função de sua posição no espaço.

Considerando que os potenciais de interação sejam aditivos, de tal forma que a presença de um determinado potencial não influencie diretamente na ação de outro, o potencial total é obtido através da soma dos potenciais. Assim, a energia potencial de um íon em um elemento de volume é dada por (MOREIRA, 2007; Ninham, 1999):

$$E_i = z_i e \psi + \sum_j E_{i,j}, \quad (4.9)$$

em que  $E_{i,j}$  é a  $j$ -ésima contribuição energética não-eletrostática referente ao íon  $i$ .

As interações não-eletrostáticas podem ser, por exemplo, interações de van der Waals entre o íon  $i$  e a superfície, de imagem, de hidratação, dentre outras. Estes potenciais são funções previamente definidas no espaço, de acordo com os conceitos físicos envolvidos (ver Seção 4.1). MOREIRA (2007) estudou a influência desses diferentes potenciais em diferentes sistemas coloidais, mostrando que estes são relevantes para explicar alguns fenômenos, como adsorção de partículas coloidais e tensão superficial de soluções eletrolíticas.

Considerando que, no seio da fase fluida, todos os potenciais tendem a zero (estado de referência), pode-se substituir o potencial total pela soma destes potenciais, obtendo assim uma expressão mais geral da distribuição de Boltzmann:

$$c_i = c_{i,0} \exp \left( - \frac{z_i e \psi + \sum_j E_{i,j}}{k_B T} \right). \quad (4.10)$$

A equação de Poisson-Boltzmann modificada é obtida por meio da aplicação da Eq.(4.10) em conjunto com as Eqs.(2.10) e (2.11), resultando em

$$\varepsilon_0 \nabla \cdot (\varepsilon \nabla \psi) = -e \sum_i z_i c_{i,0} \exp \left( - \frac{z_i e \psi + \sum_j E_{i,j}}{k_B T} \right). \quad (4.11)$$

Note que, se as interações não-eletrostáticas  $E_{i,j}$  forem desconsideradas, a Eq.(4.10) reduz-se à Eq.(2.9). Assim, a equação de Poisson-Boltzmann em sua forma clássica (Eq. 2.12) é um caso particular da equação modificada (Eq. 4.11).

Com o rápido desenvolvimento da capacidade de processamento dos computadores, avanços significativos têm ocorrido na aplicação de dinâmica molecular e simulações de Monte Carlo para descrição das interações eletrostáticas na química dos colóides e de superfícies. Entretanto, a solução da equação de Poisson-Boltzmann ainda é uma ferramenta importante para o cálculo de interações de sistemas coloidais, pois permite integrar diferentes escalas (desde a escala nanométrica até a escala macroscópica). Embora as limitações da abordagem de Poisson-Boltzmann sejam bem



conhecidas, como, por exemplo, a aproximação de campo médio e a consideração de cargas pontuais, muitos estudos têm demonstrado concordância da solução da equação de Poisson-Boltzmann tanto com simulações moleculares (BOSTRÖM *et al.*, 2005b) quanto com resultados experimentais (LIMA *et al.*, 2007c). Normalmente, os desvios dos resultados de Poisson-Boltzmann ocorrem a altas concentrações iônicas, altas densidades de carga na superfície ou contra-íons de maior valência (divalentes e trivalentes) (MOREIRA, 2007).

Nesta tese, o cálculo da força de interação entre partículas (ou pressão entre placas) é realizado com base em conceitos termodinâmicos (LIMA *et al.*, 2008g). As expressões obtidas são equivalentes e geram os mesmos resultados que aquelas utilizadas na literatura, com base em conceitos do eletromagnetismo.

A partir dos perfis de potencial eletrostático e da distribuição de íons calculados por meio da resolução da equação de PB, pode-se calcular a energia livre ( $A$ ) do sistema para uma configuração fixa de macro-íons, com base na termodinâmica (LIMA *et al.*, 2008a):

$$A - A^* = \frac{e}{2} \int \psi \sum_i c_i z_i dV + \int \sum_i c_i U_i dV + k_B T \int \sum_i c_i \left[ \ln \left( \frac{c_i}{c_{0,i}} \right) - 1 \right] dV, \quad (4.12)$$

em que  $A^*$  é a energia livre do estado de referência.

O primeiro termo do lado direito da Eq. (4.12) é a contribuição eletrostática (termo de energia) à energia livre; o segundo termo é a contribuição dos potenciais (de energia) não-eletrostáticos, e o terceiro termo corresponde à contribuição entrópica.

A força de campo médio entre as partículas coloidais pode, então, ser calculada pela diferenciação da energia livre em relação à distância  $L$  entre as partículas:

$$F = -\frac{\partial A}{\partial L} = -\frac{\partial (A - A^*)}{\partial L}. \quad (4.13)$$

No caso de superfícies planas, a Eq.(4.12) adquire a forma:

$$\frac{A - A^*}{\text{área}} = \frac{e}{2} \int_{x_{\min}}^{L-x_{\min}} \psi \sum_i c_i z_i dx + \int_{x_{\min}}^{L-x_{\min}} \sum_i c_i U_i dx + k_B T \int_{x_{\min}}^{L-x_{\min}} \sum_i c_i \left[ \ln \left( \frac{c_i}{c_{0,i}} \right) - 1 \right] dx, \quad (4.14)$$

sendo  $A/\text{área}$  a energia livre por unidade de área,  $x_{\min}$  a distância mínima entre íons e superfícies (distância de corte, discutida na Seção 5.1) e  $L$  a distância entre as superfícies.

Assim, a pressão (referente à força de campo médio) entre as placas devido à dupla camada é dada por (LIMA, 2008a; EDWARDS e WILLIAMS, 2004)

$$P = -\frac{\partial}{\partial L} \left( \frac{A - A^*}{\text{área}} \right). \quad (4.15)$$

Como demonstrado por LIMA *et al.* (2008a), essas expressões (Eqs. 4.12 a 4.15) são equivalentes às expressões utilizadas na literatura, baseadas em conceitos do eletromagnetismo (EDWARDS e WILLIAMS, 2004). A vantagem da abordagem baseada em conceitos termodinâmicos é a obtenção das mesmas expressões, bastando incorporar no cálculo da concentração os mesmos termos incluídos na equação de PB (Eq.4.11) e efetuar a integração do volume de acordo com a geometria do problema.

A partir da energia livre e da força de campo médio entre partículas, são obtidas propriedades termodinâmicas importantes, como o potencial de campo médio e o segundo coeficiente do virial (ver a Seção 5.3 da tese e o artigo de LIMA *et al.*, 2007b, Apêndice E).

### 4.3. Modelagem de Sistemas Bifásicos contendo micelas

Um experimento bastante interessante realizado por LAGI *et al.* (2007) estudou a partição de íons entre duas fases lipídicas, uma pobre e outra rica em lipídios. O sistema estudado consiste em dispersões aquosas de dioctanoil-fosfatidilcolina (diC<sub>8</sub>PC), que apresenta duas fases a baixas temperaturas. A fase superior consiste em uma solução diluída, enquanto a fase inferior consiste em uma solução (coloidal) micelar de lipídios altamente viscosa. A adição de sais de sódio à solução resultou na

partição dos íons, com determinados íons tendendo a se acumular em uma das fases. Esta partição de íons mostrou-se bastante dependente do tipo de ânion adicionado. Os resultados experimentais sugerem que este efeito de especificidade iônica está diretamente relacionado à polarizabilidade dos íons.

Com a finalidade de modelar e explicar tal fenômeno, propõe-se o modelo a seguir (BOSTRÖM, LIMA *et al.*, 2008).

Consideram-se duas fases, conforme apresentado na Figura 4.2. Para simplificar, a fase superior é considerada totalmente livre de micelas, contendo somente solução eletrolítica, enquanto a fase 2 contém micelas (partículas coloidais) imersas na mesma solução. Considera-se que o sistema esteja suficientemente diluído, de tal forma que as micelas mantenham-se a uma distância que impeça a interação entre suas respectivas duplas camadas. Assim, tem-se um modelo de células, cujo tamanho é dado pelo diâmetro da micela somado ao tamanho da dupla camada elétrica formada pelos íons em solução. A equação de PB modificada é resolvida para cada uma dessas células, a fim de obter o perfil de concentração de cada tipo de íon nas vizinhanças de uma micela.

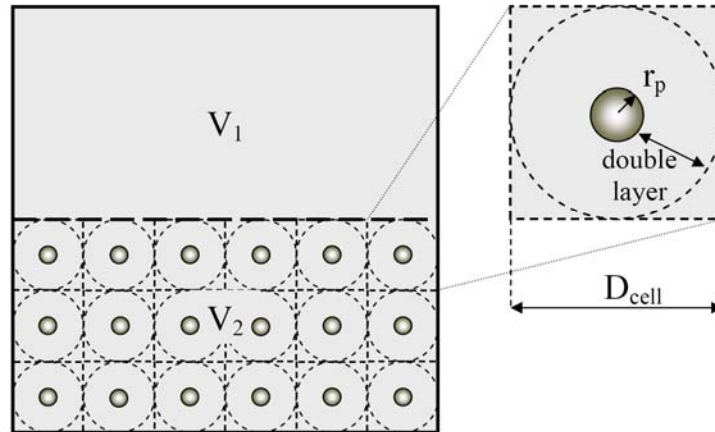
Considera-se que o número de íons presentes no sistema é fixo e conhecido *a priori*. Para tanto, realiza-se um balanço de íons, dado pela seguinte equação:

$$N_{i,0} = c_{i,0} \left[ \left( V_t - N_{cell} \frac{4}{3} \pi \cdot R_{cell}^3 \right) + 4\pi \cdot N_{cell} \int_{r_p}^{R_{cell}} \exp\left(\frac{-\varphi e z_i - U_i}{k_B T}\right) r^2 dr \right], \quad (4.16)$$

em que  $V_t = V_1 + V_2$  é o volume total do sistema;  $N_{cell}$  é o número de micelas presentes na fase 2;  $r_p$  é o raio de uma micela (partícula coloidal);  $R_{cell} = D_{cell} / 2$  é o raio da célula no modelo.

O primeiro termo do lado direito da Equação (4.16) corresponde a íons afastados das micelas, no qual as interações não-eletrostáticas não têm qualquer influência (fora da dupla camada). A integral no segundo termo refere-se a íons próximos às micelas. Nesta região, há uma concentração de íons maior que na fase livre de micelas, devido às interações não-eletrostáticas entre íons e micelas. Este excesso de íons é subtraído do seio da fase fluida (*bulk*) por meio do balanço da Eq. (4.16). A concentração *bulk*  $c_{i,0}$  é determinada resolvendo o sistema formado pelas Eqs. (4.11 e 4.16) iterativamente, considerando que a superfície de cada micela é eletricamente neutra e utilizando o

modelo apresentado na Seção 4.1.1 (potenciais de campo médio íon-partícula calculados via teoria de Lifshitz) para as interações não-eletrostáticas.



*Fig.4.2. Modelo micelar: a fase 1 (livre de micelas) contém apenas solução eletrolítica, enquanto a fase 2 contém micelas imersas na mesma solução. O número total de íons é definido a priori (BOSTRÖM, LIMA et al., 2008).*

Uma vez resolvido o sistema de equações, tem-se um perfil espacial de concentração de íons que permite contabilizar a partição dos mesmos nas duas fases e comparar o resultado obtido com o experimento de LAGI *et al.* (2007).

Mais informações sobre este modelo são fornecidas no artigo de BOSTRÖM, LIMA *et al.* (2008).

Os modelos apresentados neste capítulo foram utilizados para estudar diferentes sistemas coloidais, cujos resultados são apresentados no Capítulo 5.

## Capítulo 5: Resultados e Discussão

---

Neste capítulo, os principais resultados obtidos na presente tese são apresentados e discutidos de forma concisa. Os resultados são agrupados de acordo com o sistema abordado em cada seção. Há uma clara conexão entre esses sistemas: são todos sistemas coloidais passíveis de serem estudados à luz da equação de Poisson-Boltzmann, modificada e potencializada de diferentes formas, dependendo do sistema considerado.

Discussões mais específicas e detalhadas sobre cada sistema podem ser encontradas nos artigos publicados (Apêndices A a F). Todos os resultados apresentados nestes artigos foram obtidos a partir do programa computacional desenvolvido em linguagem Fortran para esta tese, o qual utiliza o método dos volumes finitos para resolver a equação de Poisson-Boltzmann modificada.

A Seção 5.1 trata de dois sistemas abordados utilizando a geometria plana: interações entre duas monocamadas e entre duas bolhas de ar (supondo que o raio das bolhas seja muito maior que o raio dos íons), ambos os sistemas estudados mediante a inclusão de potenciais iônicos obtidos por simulação molecular na equação de PB. A Seção 5.2 trata da interação entre duas esferas e a Seção 5.3 da interação entre proteínas globulares. A Seção 5.4 estuda a interação entre uma esfera e uma placa. Na Seção 5.5, utiliza-se um modelo de células, no qual a equação de PB é resolvida para cada célula em coordenadas esféricas. Nas Seções 5.2 a 5.5, interações não-eletrostáticas calculadas via teoria de Lifshitz são incluídas na equação de PB. Por fim, a Seção 5.6 traz uma comparação entre os resultados obtidos com as duas abordagens utilizadas nesta tese para a inclusão de potenciais não-eletrostáticos na equação de PB.

### *5.1. Interações entre superfícies planas*

A estratégia apresentada na Seção 4.1.2 – inclusão de potenciais iônicos obtidos por simulação molecular na equação de PB – foi utilizada para abordar dois diferentes

problemas: estudo da interação entre duas monocamadas auto-estruturadas e entre duas bolhas de ar.

A Figura 5.1 apresenta um esquema representativo de tal estratégia. Cada íon interage com a superfície coloidal por meio do potencial eletrostático ( $\psi$ ) e dos potenciais não-eletrostáticos ( $U_i$ ). A estrutura do solvente é expressa pela constante dielétrica não-uniforme ou local (função dielétrica). Assim, os íons “percebem” a superfície coloidal e as moléculas de água que o circundam por meio dos potenciais de interação e da função dielétrica. Informações sobre a hidratação dos íons estão presentes tanto nos potenciais não-eletrostáticos quanto na função dielétrica, ambos obtidos por dinâmica molecular. São estas interações que definem a distribuição dos íons nas proximidades das superfícies. Quanto maior a alteração na distribuição dos íons devido à presença das superfícies, maior a contribuição da dupla camada elétrica na força de interação entre as mesmas.

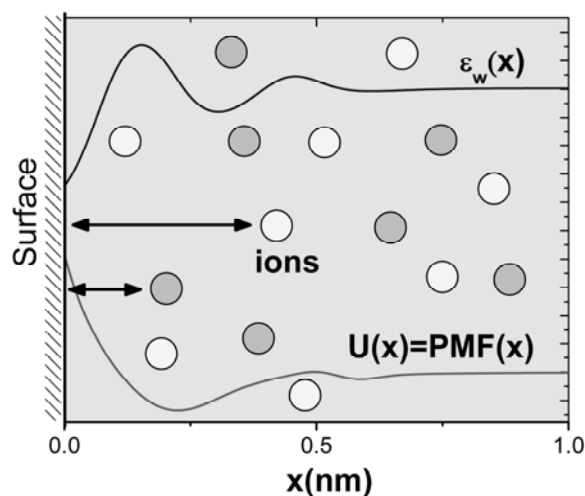


Figura 5.1. Íons em solução nas proximidades de uma superfície coloidal. Cada íon apresenta interações eletrostáticas ( $\psi$ ) e não-eletrostáticas ( $U$ ) com a superfície. A estrutura do solvente é expressa no modelo por meio da função dielétrica ( $\epsilon_w$ ). (BOSTRÖM, LIMA *et al.*, 2008c).

A Figura 5.2 apresenta a pressão (ou força por unidade de área) entre as superfícies, em função da distância, para ambos os sistemas abordados (LIMA *et al.*, 2008a).

As expressões para o cálculo da energia livre e da pressão (ou força) de interação, baseadas em conceitos termodinâmicos propostas nesta tese (Eqs. 4.14 e 4.15), foram comparadas com as expressões comumente utilizadas na literatura (EDWARDS e WILLIAMS, 2004), fornecendo exatamente os mesmos resultados em todos os cálculos realizados.

Os resultados são apresentados para duas monocamadas auto-estruturadas (*self assembled monolayers*) e duas bolhas de ar (desconsiderando os efeitos de curvatura), interagindo em diferentes eletrólitos. A fim de considerar a variação das propriedades dielétricas nas proximidades e mesmo através das interfaces, utilizou-se uma constante dielétrica local (não uniforme), baseada em dados de densidade local obtidos também por simulação molecular.

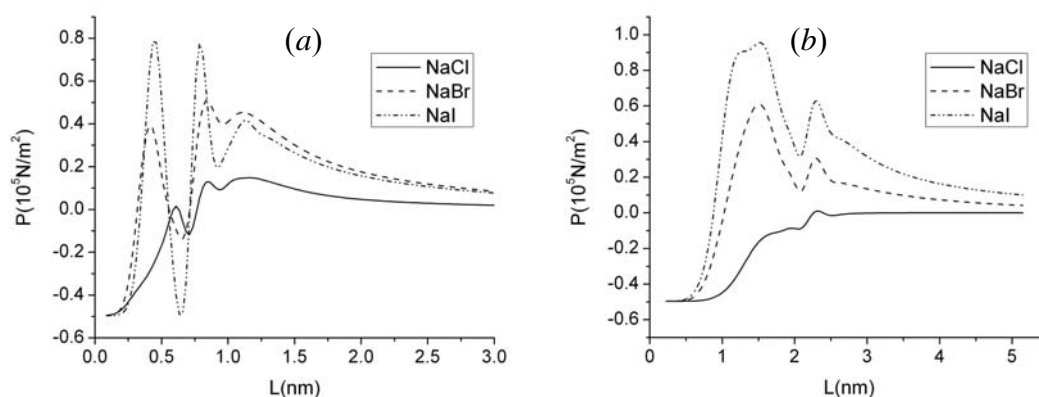


Figura 5.2. Pressão (a) entre duas monocamadas auto-estruturadas (SAM) e (b) entre duas bolhas de ar interagindo em diferentes eletrólitos: NaCl (linha contínua), NaBr (linha tracejada) e NaI (traço-ponto), em função da distância entre as superfícies a 298.15K e concentração de 0.01 M no seio da fase fluida.

Os resultados apresentados na Figura 5.2 mostram alta especificidade iônica em ambos os casos, revelando inclusive inversões da série de Hofmeister com a variação da distância entre as superfícies.

Para explicar os resultados obtidos para a pressão entre as placas, perfis de concentração foram obtidos a diferentes distâncias, demonstrando como a distribuição de

íons varia nas proximidades das superfícies. Estes perfis são apresentados na Figura 5.3 para monocamadas hidrofóbicas a uma distância de 2.4 nm.

A distâncias maiores que 0.8 nm para monocamadas auto-estruturadas e a qualquer distância para as bolhas de ar, a pressão torna-se mais repulsiva na ordem  $\text{NaCl} < \text{NaBr} < \text{NaI}$ , seguindo a série inversa de Hofmeister, em que quanto mais polarizável o íon em solução, mais repulsiva a interação entre as superfícies. Esta tendência está de acordo com pressões osmóticas experimentais reportadas por PETRACHE *et al.* (2006) para duas membranas hidrofílicas lipídicas neutras. Este comportamento pode ser explicado da seguinte forma: como não há interação eletrostática direta entre íons e superfícies (as superfícies são neutras), as interações de curto alcance de van der Waals predominam, e a concentração de íons cresce rapidamente nas proximidades das superfícies (podendo ser interpretado como uma adsorção de ânions), como apresentado na Figura 5.3 para uma distância fixa. Observa-se que as interações não-eletrostáticas dão origem a camadas de adsorção carregadas negativamente nas proximidades de ambas as superfícies, conferindo carga elétrica às mesmas, o que resulta em uma pressão de dupla camada repulsiva. Íons mais polarizáveis, como o iodeto, apresentam maior capacidade de adsorção, fazendo com que a pressão entre as superfícies seja ainda mais repulsiva para esses íons.

Na Figura 5.2, verifica-se que quando a distância entre as superfícies tende a zero, a pressão entre as placas tende sempre a um valor constante, independente do tipo do íon ou até mesmo da superfície em questão:  $P = -0.496 \text{ bar}$  em todos os casos. Para explicar este comportamento, recorre-se à fórmula utilizada na literatura para o cálculo da pressão entre as placas (EDWARDS e WILLIAMS, 2004):

$$P = k_B T \sum_i [c_i(L/2) - c_{0,i}] - 2 \sum_i \int_{x_{\min}}^{L/2} c_i \frac{dU_i}{dL} dx. \quad (5.1)$$

Esta fórmula pode ser desenvolvida analiticamente a partir da Eq. (4.15) apresentada no capítulo anterior e é aplicável até mesmo a duas placas diferentes.

Quando a distância entre as superfícies tende a zero, a concentração de íons entre as mesmas também tende a zero, pois o efeito de exclusão devido ao tamanho do íon está



incluído nos potenciais utilizados neste modelo, logo  $c_i = 0$ . Substituindo na Eq. (5.1), obtém-se:

$$\lim_{L \rightarrow 0} P = -k_B T \sum_i c_{0,i} = -0.496,$$

para  $T = 298.15$  K e  $c_{0,i} = 0.01$  mol/L, para ambos os íons.

Fisicamente, esta pressão atrativa é decorrente da pressão exercida pelos íons presentes na região externa às placas (reservatório com concentração  $c_{0,i}$ ), dada a ausência de íons entre as mesmas. Utilizando uma linguagem coloquial, pode-se dizer que os íons externos “empurram” as placas uma contra a outra, dando origem a uma pressão negativa (atração) entre as mesmas. Deve-se lembrar que a força atrativa direta entre as placas (potencial de Hamaker) não foi incluída nesta análise. A inclusão do potencial de Hamaker tornaria a interação entre as placas ainda mais atrativa.

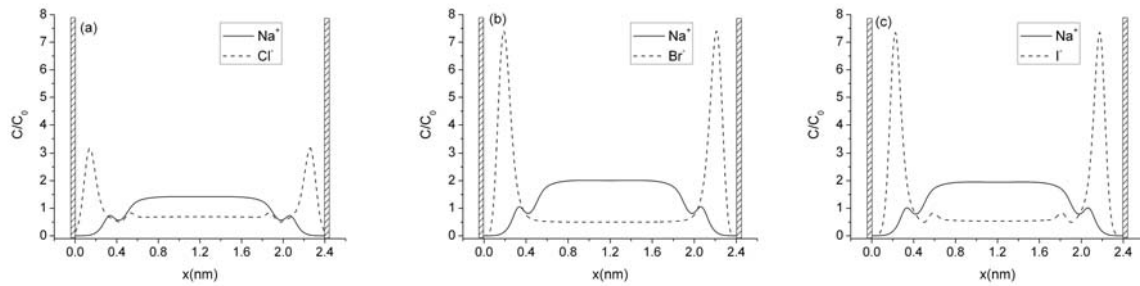


Figura 5.3. Perfis de concentração de íons entre duas monocamadas auto-estruturadas a uma distância  $L = 2.4$  nm, imersas em soluções contendo 0.1M de (a) NaCl, (b) NaBr, (c) NaI. As barras hachuradas representam as monocamadas (LIMA, et al. 2008a).

A análise dos resultados para distâncias menores que 8 nm é bem mais complexa, pois a constante dielétrica e os potenciais oscilam muito com a posição nesta região, dados os efeitos dos inúmeros potenciais levados em conta na simulação (ver potenciais e constante dielétrica, apresentados na Figura 4.1). Como apresentado por LIMA et al. (2008a), para menores distâncias de separação, a concentração de ânions nas proximidades das superfícies é menor, fazendo com que o excesso de sódio entre as placas seja suficiente

para blindar a repulsão eletrostática. Assim, as interações atrativas de van der Waals e hidratação passam a dominar.

Os resultados apresentados nas Figuras (5.1, 5.2 e 5.3) foram incluídos no artigo intitulado “*Specific Ion Adsorption and Surface Forces in Colloid Science*”, apresentado na íntegra no Apêndice A, o qual foi publicado na revista *Journal of Physical Chemistry B*. Neste artigo, apresentam-se perfis de concentração de íons para monocamadas auto-estruturadas a diferentes distâncias, perfis referentes ao sistema contendo bolhas de ar, além da pressão entre as superfícies em função da distância e ainda uma análise do efeito da concentração de eletrólito neste estudo.

A inclusão de dados de simulação molecular na equação de PB foi utilizada também para analisar a influência da carga da superfície. Neste caso, considerou-se uma monocamada carregada, imersa em solução de eletrólito misto, contendo NaCl e NaI.

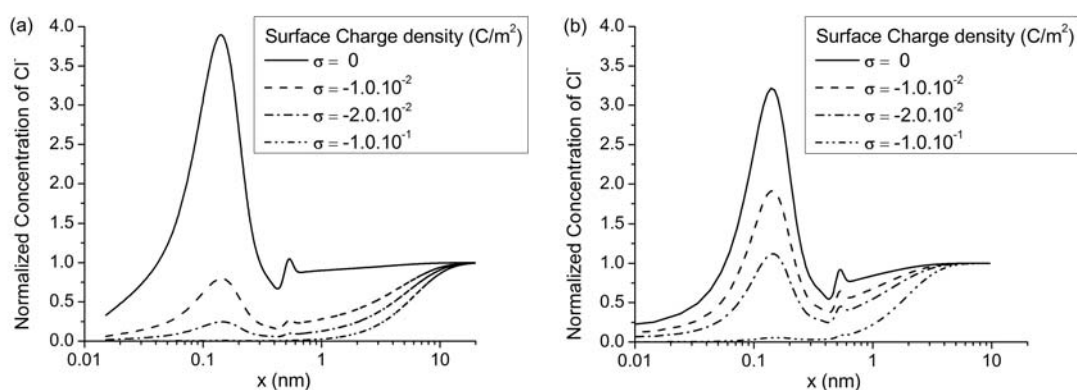


Figura 5.4. Perfis de concentração ( $c_i(x)/c_{i,0}$ ) de íons cloreto nas proximidades de uma SAM imersa em soluções de (a) 10 mM e (b) 100 mM. Os resultados demonstram a influência da carga da superfície (LIMA et al., 2008b).

Na Figura 5.4, considerando uma densidade de carga  $\sigma = -0.01 \text{ C/m}^2$  (linha tracejada), observa-se que, para uma concentração *bulk* de 10 mM, o primeiro pico de concentração de cloreto é quase igual à concentração *bulk*, enquanto, para 100 mM, o pico atinge o dobro da concentração *bulk*. A razão para esta aparente contradição é uma competição entre a força eletrostática repulsiva e a força atrativa dos potenciais não-eletrostáticos, ambas agindo entre a superfície negativa e os ânions. A baixas concentrações

de eletrólito, a força repulsiva é predominante. A concentrações de interesse biológico ou maiores, as interações não-eletrostáticas íon-específicas são preponderantes, devido à blindagem das forças puramente eletrostáticas. Essa preponderância gera os efeitos de Hofmeister, identificados pela primeira vez na década de 1880, e favorece a adsorção de ânions a superfícies negativas. Este fato não foi assimilado com naturalidade pela comunidade científica da época. Sabe-se que esta adsorção de co-íons torna-se mais importante a altas concentrações e decresce com o aumento da densidade de carga negativa na superfície (LIMA *et al.*, 2008b).

Adicionando agora um segundo sal à solução (NaI) e considerando uma superfície eletricamente neutra, para facilitar a análise e evitar superposição de efeitos, estudou-se a competição entre diferentes íons por uma mesma superfície plana. Os resultados são apresentados na Figura 5.5.

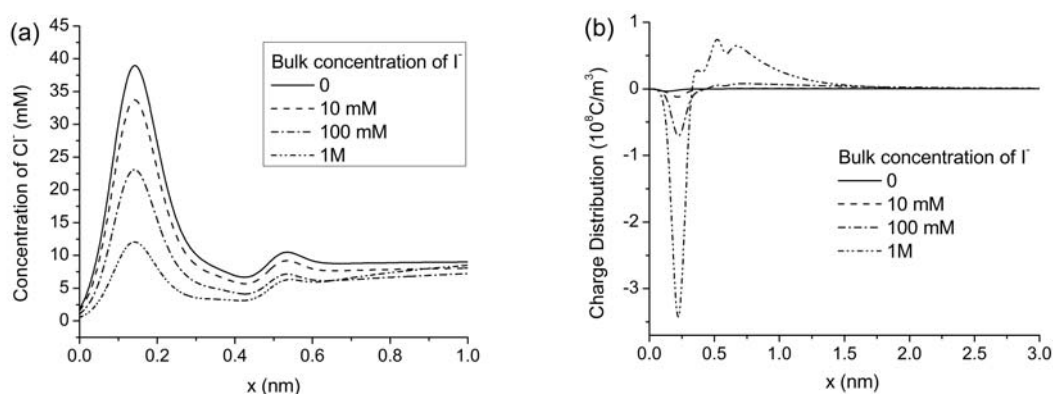


Figura 5.5. Competição entre íons nas proximidades de uma superfície eletricamente neutra, imersa em eletrólito misto. A concentração “bulk” de NaCl é mantida fixa a 10 mM e 4 diferentes concentrações de NaI são consideradas: 0 (linha contínua), 10 mM (linha tracejada), 100 mM (traço-ponto), 1M (traço-ponto-ponto). São apresentados (a) o perfil de concentração de íons cloreto e (b) a distribuição de densidade de carga nas proximidades da superfície (LIMA *et al.*, 2008b).

A Figura 5.5a mostra a influência da concentração de iodeto no perfil de concentração de cloreto. Nota-se claramente que a adição de íons iodeto diminui a adsorção de íons cloreto à superfície. O iodeto, por ser mais polarizável, adsorve preferencialmente à

superfície, tornando-a negativamente carregada, o que tende a repelir os íons cloreto. A correlação entre os íons, não considerada neste modelo, certamente ampliaria este efeito. Pode-se traçar um paralelo entre os resultados apresentados nas Figuras 5.4 e 5.5. Em ambos os casos, o aumento da densidade de carga na superfície tende a afastar os íons cloreto, por repulsão eletrostática, reduzindo o pico de concentração próximo à superfície.

A Figura 5.5b mostra inequivocamente a formação da dupla camada elétrica. A distribuição de densidade de carga apresenta uma região negativa bem próxima à superfície, que corresponde a uma camada de ânions adsorvidos à mesma (pico negativo), seguida de uma camada de cátions em solução, que neutraliza a primeira. Como esperado, o aumento da concentração de iodeto leva a um aumento da densidade de carga negativa do pico de adsorção.

Os resultados das Figuras 5.4 e 5.5 foram publicados na revista *Langmuir*, em um artigo intitulado “*Co-Ion and Ion Competition Effects: Ion Distributions Close to a Hydrophobic Solid Surface in Mixed Electrolyte Solutions*” (LIMA *et al.*, 2008b; Apêndice B). Neste artigo, análises semelhantes são realizadas em outras condições.

Este mesmo efeito da densidade de carga na adsorção de co-íons é mostrado para a interação entre duas monocamadas na Figura 5.6 (LIMA *et al.*, 2008d). Uma vez mais, o aumento da densidade de carga negativa na superfície leva a um afastamento dos ânions em relação às superfícies.

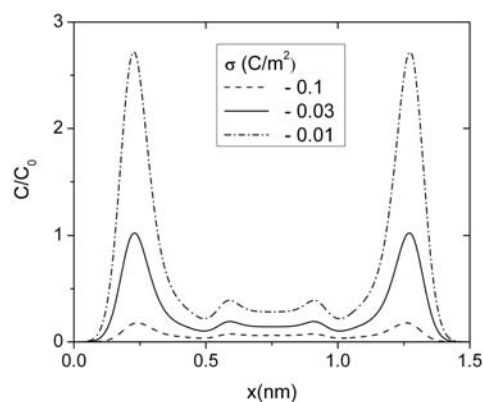


Figura 5.6. Perfil de concentração de íons iodeto (co-íons) entre duas monocamadas (SAM) carregadas, imersas em solução contendo 0.1M de NaI, a uma distância  $L = 1.5\text{nm}$  (LIMA *et al.*, 2008d).

Em modelos como a equação de PB, nos quais o solvente é considerado um meio contínuo, as informações sobre a estrutura do solvente são armazenadas na constante dielétrica do meio ( $\epsilon$ ). Assim, a constante dielétrica é um parâmetro importante em tais modelos e mudanças em seu valor podem resultar em comportamentos diferentes.

Em todas as abordagens clássicas apresentadas no Capítulo 2, supõe-se que a constante dielétrica seja uniforme para cada meio, ou seja, considera-se um mesmo valor em qualquer posição no espaço. No entanto, sabe-se que o valor da constante dielétrica varia com a posição, especialmente nas proximidades da interface entre dois meios.

Assim, o sistema contendo duas bolhas de ar foi novamente abordado para estudar a influência de diferentes abordagens para a constante dielétrica do meio (LIMA *et al.*, 2008c) na força entre as superfícies coloidais.

A Figura 5.7 mostra a variação da constante dielétrica entre duas superfícies água-ar. Nota-se que ocorre uma variação significativa nas proximidades da interface, a uma distância – aqui chamada de distância de corte – que é da mesma ordem de grandeza do tamanho dos íons.

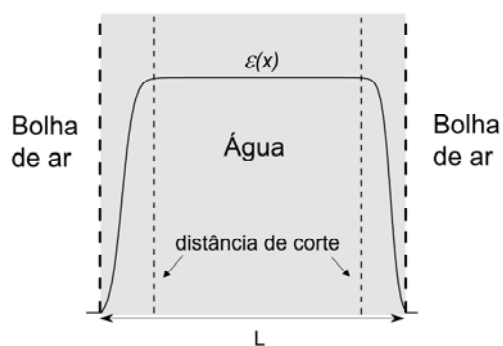


Figura 5.7. Função dielétrica  $\epsilon(x)$  entre duas superfícies água-ar (LIMA *et al.*, 2008c).

A Figura 5.8 mostra os resultados de pressão entre as superfícies para três diferentes estratégias de cálculo da constante dielétrica.

A estratégia comumente utilizada na literatura supõe constante dielétrica uniforme, sem considerar qualquer distância de corte. Esta estratégia corresponde à linha tracejada na Figura 5.8. Percebe-se que tal estratégia pode levar a erros consideráveis, quando comparada com o uso da constante dielétrica local (linha contínua), podendo inclusive

fornecer o sinal incorreto da pressão entre as superfícies, prevendo atração, quando na realidade ocorre repulsão. Isso acontece para  $L=2.2\text{ nm}$ , por exemplo.

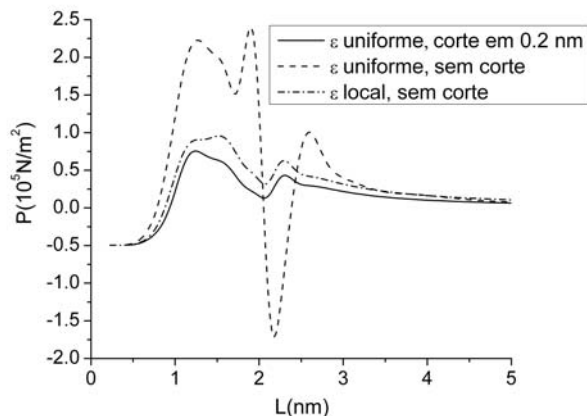


Figura 5.8. Pressão entre duas bolhas de ar interagindo em soluções contendo  $0.01M$  de  $NaI$ , à temperatura de  $298.15\text{ K}$ . Comparam-se três diferentes abordagens para a constante dielétrica local (LIMA et al., 2008c).

Uma estratégia simples, que pode corrigir parcialmente tais erros, consiste em considerar uma distância de corte, isto é, uma distância limite mínima em relação à interface, a partir da qual supõe-se que nenhum íon pode estar presente (ver Figura 5.7). Neste caso, a expressão utilizada no cálculo da pressão é integrada somente entre esses valores de corte, e não de uma superfície até a outra, como na abordagem clássica. O valor de corte utilizado foi de  $0.2\text{ nm}$ , inspirado no tamanho médio dos íons. Desta forma, admite-se que nenhum íon penetra na interface. Assim, como o íon pode chegar no máximo até a interface (sem penetrá-la), a distância mínima entre seu centro e a interface é igual ao seu raio. Esta abordagem exclui do cálculo a região onde os maiores erros ocorrem, devido à mudança no valor da constante dielétrica, como mostrado na Figura 5.7.

A terceira e mais completa abordagem consiste em considerar uma constante dielétrica local, isto é, uma função dielétrica, cujo valor é calculado em cada ponto, em função da densidade do solvente naquele ponto. Os dados de densidade são obtidos por dinâmica molecular (HORINEZ e NETZ, 2007) e utilizados diretamente no cálculo da constante dielétrica, como apresentado na Seção 4.1.2, Eq. (4.7). Neste caso não há

necessidade de considerar uma distância de corte, sendo possível inclusive deixar que os íons penetrem na interface, de acordo com o valor da constante dielétrica e do potencial de interação íon-interface. Quanto maior o valor da constante dielétrica, maior a capacidade do solvente de se reestruturar para acomodar o íon, diminuindo a energia do sistema. Assim, os íons tendem a se solubilizar em meios com maior constante dielétrica.

Na Figura 5.7, nota-se que o valor da função dielétrica na interface varia abruptamente, mas de forma contínua, desde o valor da constante dielétrica da água (78.5) até o valor correspondente ao ar (1).

Do resultado apresentado na Figura 5.8 conclui-se que, sempre que for possível, deve-se utilizar constante dielétrica local na modelagem de sistemas coloidais e, quando esses dados não estiverem disponíveis, deve-se introduzir uma distância limite para os cálculos, baseada no tamanho dos íons.

As Figuras 5.7 e 5.8 foram publicadas em uma carta intitulada “*Forces between air-bubbles in electrolyte solution*”, no periódico “*Chemical Physics Letters*” (LIMA *et al.*, 2008c, Apêndice C).

Cabe ressaltar que em todos os resultados apresentados até aqui, neste capítulo, utilizou-se constante dielétrica local (não-uniforme).

Por fim, ainda utilizando a geometria plana, BOSTRÖM, LIMA *et al.* (2008a) estudaram a interação entre duas bicamadas lipídicas. Com o uso de um modelo não específico de adsorção em sítios (do tipo *Langmuir*) aliado à equação de PB modificada mediante a inclusão de potenciais de campo médio íon-partícula, demonstrou-se que os efeitos de especificidade iônica estão presentes até mesmo a baixas concentrações de eletrólito (2mM).

## 5.2. Interações entre partículas coloidais esféricas

As coordenadas bi-esféricas apresentadas na Seção 2.7 foram utilizadas para o estudo da interação entre duas partículas coloidais esféricas. A fim de validar o modelo, bem como o programa computacional desenvolvido, resolveu-se inicialmente a equação de PB clássica em torno de duas partículas esféricas, com potencial eletrostático especificado

na superfície. A Figura 5.9 apresenta o perfil de concentração de cátions – ditos não-polarizáveis, pois foram obtidos a partir da equação de PB clássica resolvida em sua forma adimensional, para eletrólito simétrico (Eq. 2.19), sem considerar a polarizabilidade dos íons – nas proximidades de duas partículas esféricas iguais com raios adimensionais  $\kappa r_{s1} = \kappa r_{s2} = 10.0$ , uma distância adimensional  $\kappa h = 10.0$ , cujas superfícies apresentam um potencial eletrostático  $\phi_1^0 = \phi_2^0 = 2.0$ , em que  $\kappa$  é o inverso do comprimento de Debye, como apresentado na Seção 2.4.4 (Eq. 2.18) e  $\phi = ze\psi/k_B T$  é o potencial adimensional definido na mesma seção.

Na Figura 5.9, a concentração de eletrólito é de 1M, a fim de comparar resultados aqui obtidos com os reportados por BOWEN E SHARIF (1997) para a força entre as partículas. Em todos os sistemas estudados nesta seção, a temperatura é de 298.15K.

Conforme esperado, como a equação clássica leva em conta somente as interações eletrostáticas, a concentração de cátions diminui nas proximidades das partículas carregadas positivamente e tende à concentração *bulk* (1 mol/L) para regiões distantes das duas esferas.

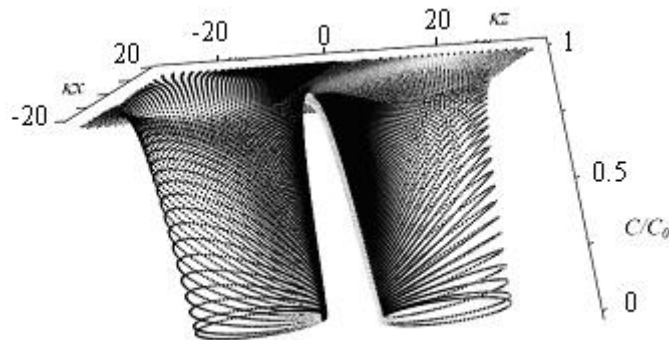


Figura 5.9. Perfil de concentração de cátions não-polarizáveis em torno de duas partículas coloidais iguais, com os potenciais  $\psi_1^0 = \psi_2^0 = 2.0$  especificados na superfície, raios  $\kappa r_{s1} = \kappa r_{s2} = 10.0$ , a uma distância  $\kappa h = 10.0$ , imersos em uma solução eletrolítica de concentração 1M (LIMA *et al.*, 2007a).

Para o cálculo da contribuição eletrostática à força entre as partículas, em coordenadas bi-esféricas, utilizou-se a seguinte equação (LIMA *et al.*, 2007a, STANKOVICH e CARNIE, 1996):



$$f = 2\pi \int_0^\pi \left\{ \left[ \frac{a^2(\cosh(\psi)-1)}{(\cosh(\eta)-\cos(\theta))^2} + \frac{1}{2} \left( \left( \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right)^2 - \left( \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right)^2 \right) \right] \right. \\ \left. \times [1 - \cosh(\eta)\cos(\theta)] + \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \sinh(\eta)\sin(\theta) \right\} \frac{\sin(\theta)d\theta}{\cosh(\eta)-\cos(\theta)} \quad (5.2)$$

sendo  $f$  a força adimensional, que para duas esferas, calculada no plano médio entre as superfícies ( $\eta = 0$ ),  $a = \kappa r_s \sinh(\eta_0)$ . A força dimensional  $F$  pode ser obtida pela equação  $F = \varepsilon \varepsilon_0 (kT/e)^2 f$ .

Para o sistema da Figura 5.9, mas considerando  $\kappa h = 1.0$ , a força obtida por meio da Eq. (5.2) foi  $f = 62.89$  ( $= 20.01\pi$ ), o mesmo valor reportado por BOWEN e SHARIF (1997) e referências citadas no artigo.

Resolvendo agora a equação de PB modificada (Eq. 4.11) mediante inclusão de potenciais não eletrostáticos íon-partícula (Seção 4.1.1), em coordenadas bi-esféricas, obtém-se o perfil tridimensional do potencial eletrostático, a partir do qual se calcula a distribuição específica de cada íon em torno das duas partículas, de acordo com a Eq. (4.10). A Figura 5.10 apresenta o perfil de concentração de íons iodeto em torno de duas partículas esféricas, com mesmo raio e densidades de carga de sinais opostos (ver artigo LIMA, *et al.*, 2007a).

Devido à pequena distância entre as esferas ( $\kappa h = 0.5$ ), ambos os potenciais de superfície variam consideravelmente devido à presença da outra partícula. Este efeito é ainda maior em se tratando da distribuição de íons. A força neste caso é  $f = -1.06$ , e só não é mais atrativa devido à presença de íons indesejáveis nas proximidades de cada superfície, gerando uma contribuição repulsiva à força. No caso da Figura 5.10, a partícula positiva impõe a presença de maior quantidade de íons negativos nas proximidades da partícula negativa. Os potenciais não-eletrostáticos contribuem ainda mais para este efeito.

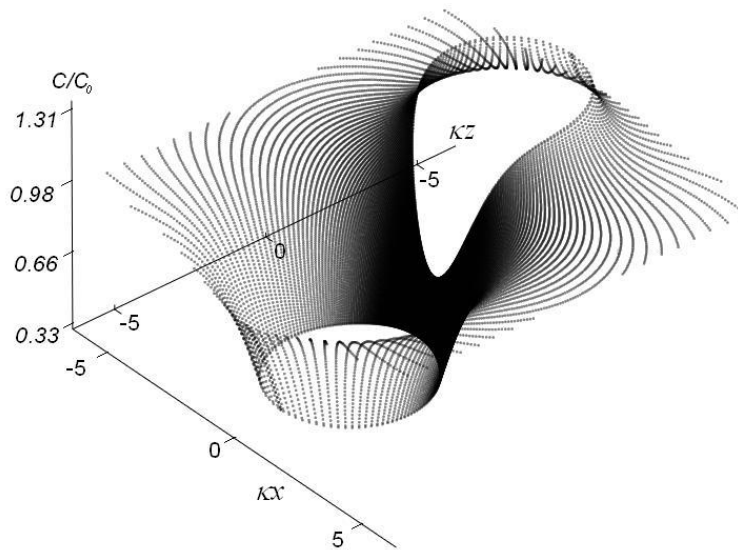


Figura 5.10. Perfil de concentração de íons iodeto em torno de duas partículas coloidais com densidades de carga  $\sigma_1 = -0.03C/m^2$  e  $\sigma_2 = 0.01C/m^2$  interagindo em solução aquosa de NaI 0.1M (LIMA et al., 2007a).

A Figura 5.11 apresenta a força em função da distância entre as superfícies das partículas para o mesmo sistema da Figura 5.10.

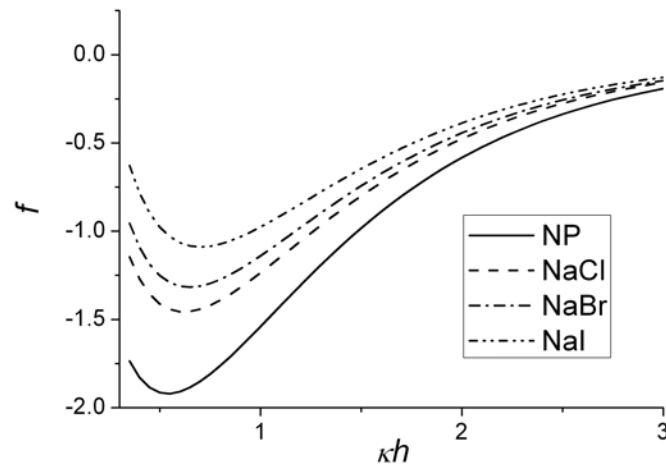


Figura 5.11. Força não-dimensional entre duas partículas coloidais nas mesmas condições da Figura 5.10, em função da distância adimensional  $\kappa h$  entre as superfícies das partículas. Consideram-se quatro diferentes eletrólitos: NP (não-polarizável), NaCl, NaBr e NaI (LIMA et al., 2007a).

Percebe-se uma grande especificidade iônica para a força entre as partículas, com resultados consideravelmente diferentes dos previstos pela equação de PB clássica (íons NP). A ordem de atração obtida segue a série inversa de Hofmeister: íons mais polarizáveis favorecem menos a coagulação das partículas. Note que os contra-íons de uma partícula – que adsorvem em quantidades maiores para íons mais polarizáveis, devido às forças não-eletrostáticas – são os co-íons da outra partícula. Logo, quando as partículas estão mais próximas, há uma contribuição importante das forças não-eletrostáticas devido à presença de uma maior quantidade de co-íons próximos a ambas as partículas coloidais.

As Figuras 5.9 a 5.11 pertencem ao artigo intitulado “*Finite volume solution of the modified Poisson-Boltzmann equation for two colloidal particles*”, apresentado na íntegra no Apêndice D, que foi publicado na revista *Physical Chemistry Chemical Physics* (PCCP). Neste artigo outras análises semelhantes são realizadas e apresentam-se detalhes numéricos do método dos volumes finitos apresentado no Capítulo 3 desta tese, generalizando sua aplicação à equação de PB em diferentes geometrias.

### 5.3. Interações entre proteínas globulares

O artigo intitulado “*Osmotic Second Virial Coefficients and Phase Diagrams for Aqueous Proteins from a Much-Improved Poisson-Boltzmann Equation*”, apresentado na íntegra no Apêndice E, foi publicado na revista *Journal of Physical Chemistry C*.

Neste artigo, utiliza-se o sistema de coordenadas bi-esféricas em conjunto com o modelo de regulação na superfície (NINHAM e PARSEKIAN, 1971) para simular a lisozima, uma proteína globular bastante estudada, desde os artigos pioneiros de Hofmeister, no final do século XIX.

A força devido à dupla camada elétrica obtida a partir da solução da equação de PB, modificada a fim de levar em conta as interações não-eletrostáticas entre íons e superfícies, corresponde à contribuição eletrostática indireta e aos efeitos indiretos devido às interações não-eletrostáticas íon-proteína. A partir desta força, calcula-se o potencial de campo médio devido à dupla camada:

$$\frac{W^{PB}}{k_B T} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T \sigma}{e^2} \int_{\infty}^{R/\sigma} f \cdot d\left(\frac{R}{\sigma}\right), \quad (5.3)$$

sendo  $\sigma$  o diâmetro da proteína.

Calculam-se também a contribuição de esfera dura  $W^{hs}$  (efeito direto) e a contribuição devido à interação de campo médio (MOON *et al.*, 2000a) direta entre duas proteínas globulares  $W^{Ham}$  (interação de Hamaker). Somando estas três contribuições, obtém-se o potencial de campo médio total entre duas proteínas (MOON *et al.*, 2000b; BOSTRÖM *et al.*, 2006):

$$W = W^{PB} + W^{Ham} + W^{hs}, \quad (5.4)$$

Este potencial  $W$  é então utilizado para calcular o segundo coeficiente osmótico do virial, por meio da integração em relação à distância  $R$  entre os centros das proteínas:

$$B = \frac{N_A}{2M^2} \int_0^{\infty} (1 - e^{-W(R)/k_B T}) 4\pi R^2 dR, \quad (5.5)$$

em que  $M$  é a massa molar da proteína (14kDa para a lisozima). O segundo coeficiente do virial está relacionado à interação entre dois corpos. Análises de estabilidade baseadas neste coeficiente desconsideram as interações entre três ou mais corpos.

A Figura 5.12 apresenta uma comparação entre o segundo coeficiente do virial teórico e dados experimentais reportados na literatura.

Nota-se uma razoável concordância entre os resultados obtidos com o modelo aqui apresentado e aqueles reportados na literatura (ver referências no artigo apresentado na íntegra no Apêndice E), até uma concentração de 0.5M, para uma constante de Hamaker igual a  $8k_B T$  (valores entre 5 e  $10k_B T$  são utilizados na literatura para proteínas típicas). Cabe ressaltar que não foi realizado qualquer ajuste de parâmetros na modelagem utilizada. Todos os parâmetros utilizados foram obtidos da literatura com base em propriedades físico-químicas independentes.

Nota-se, pela Figura 5.12, que o aumento da concentração de eletrólito diminui o valor do segundo coeficiente do virial, facilitando a coagulação das proteínas.

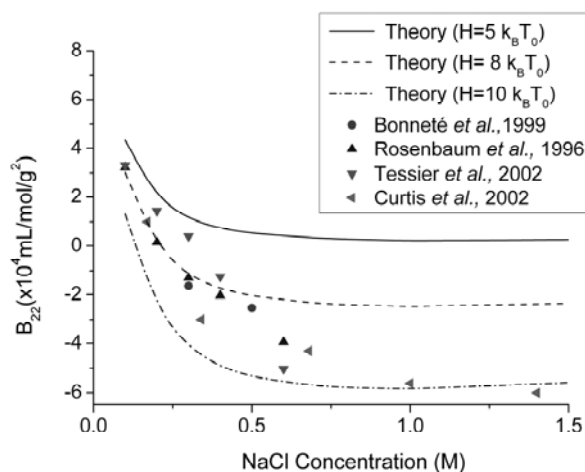


Figura 5.12. Comparação entre o segundo coeficiente do virial teórico para interações entre lisozimas em soluções de NaCl, com  $\text{pH} = 4.5$  e  $298.15\text{K}$  com dados experimentais reportados na literatura (LIMA et al. 2007b, Apêndice E).

Calculou-se também o segundo coeficiente do virial em função do pH do meio. O efeito da variação de pH foi contabilizado através do modelo de regulação na superfície (ver Seção 2.1.3). A Figura 5.13 mostra o segundo coeficiente do virial em função do pH para a lisozima imersa em diferentes eletrólitos a uma concentração de 0.3M.

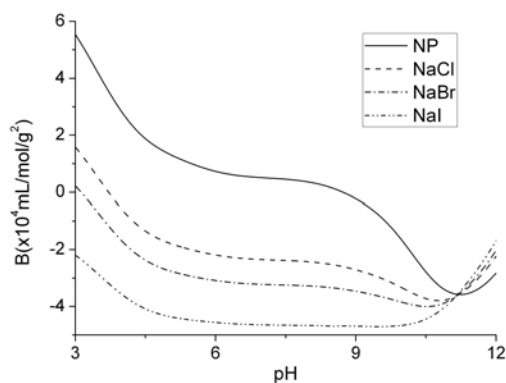


Figura 5.13. Segundo coeficiente do virial em função do pH para lisozima imersa em diferentes eletrólitos: NP (não polarizável); NaCl, NaBr e NaI a uma concentração de 0.3 mol/L (LIMA et al. 2007b, Apêndice E).

Percebe-se a inversão da série de Hofmeister em torno do ponto isoelétrico da lisozima ( $pI = 11.2$ ). Uma grande especificidade iônica é prevista em decorrência das interações de campo médio entre íons e superfícies consideradas no modelo. Pela solução da equação de PB clássica, que considera somente efeitos eletrostáticos, nota-se que o valor mínimo para o segundo coeficiente do virial ocorre no  $pI$ , neste ponto a carga global da proteína é nula e a repulsão eletrostática é minimizada. Este é o valor de  $pH$  a ser utilizado quando se deseja facilitar a coagulação de proteínas. Conforme apresentado na literatura (PRAUSNITZ, 2003) existe uma faixa de  $B$  – chamada janela de cristalização – para a qual a proteína precipitará na forma de cristal. Acima desse valor, a proteína não precipita e abaixo dessa faixa, a proteína forma sólido amorfo.

Por fim, no artigo de LIMA *et al.*, (2007b) são apresentados diagramas de fase para lisozima em soluções aquosas de NaCl e NaI, calculados a partir da teoria da perturbação de primeira ordem (TAVARES, *et al.*, 2004b), cuja discussão está fora do escopo desta tese.

O mesmo modelo foi utilizado para calcular as interações entre duas proteínas diferentes: lisozima e BSA (albumina do soro bovino). A malha gerada em coordenadas bi-esféricas para este problema foi apresentada no Capítulo 2, Figura 2.8. Esta figura mostra que tais coordenadas são bastante adequadas ao estudo de sistemas envolvendo duas esferas, uma vez que dão mais ênfase (conferem maior número de pontos) à região mais importante do domínio – a região entre as esferas – onde as maiores variações de potencial ocorrem. Além disso, o sistema de coordenadas bi-esféricas transforma o complexo domínio apresentado na Figura 2.8 em um simples domínio retangular.

A Figura 5.14 apresenta o perfil de concentração de íons iodeto nas proximidades das proteínas. Os diâmetros das partículas são: 3.3 nm para a lisozima e 6.26 nm para a BSA.

A análise da curva de titulação para lisozima e para BSA (Figura 1.1, Seção 1.3), gerada pelo modelo de regulação na superfície (Seção 2.1.3), facilita a análise da Figura 5.14.

De acordo com a Figura 1.1, em  $pH = 4.5$ , ambas as proteínas possuem densidades de carga globais positivas. Logo, espera-se que a concentração de ânions aumente nas

proximidades das mesmas, como ocorre na Figura 5.14. Porém, a densidade de carga da lisozima é maior, o que explica a maior concentração de ânions ao redor desta. Na Figura 1.1 observa-se que o ponto isoelétrico da lisozima é 11.2 e da BSA é 4.6.

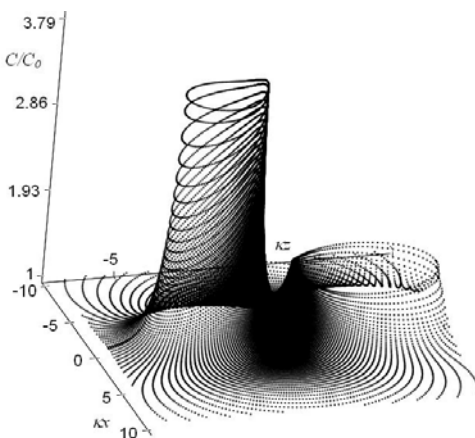


Figura 5.14. Perfil de concentração de íons  $I^-$  em torno de duas proteínas diferentes: lisozima e BSA para uma distância centro-a-centro igual a  $1.5 \cdot (\sigma_1 + \sigma_2) = 14.34 \text{ nm}$ ,  $\text{pH} = 4.5$  e  $T = 298.15 \text{ K}$  (LIMA et al., 2007d).

A força entre as duas partículas foi calculada por meio da Eq. 5.2., em que no cálculo do parâmetro  $a = \kappa r_s \sinh(\eta_0)$ , utiliza-se o valor de  $\eta_0$  que corresponde à esfera menor – neste caso a lisozima – em torno da qual é feita a parametrização do sistema.

A Figura 5.15 apresenta a força adimensional  $f$  entre as duas partículas em função do pH para diferentes eletrólitos. Os pontos isoelétricos de ambas as proteínas são indicados por setas. Embora existam dois pontos isoelétricos (um para cada proteína), existe apenas uma inversão da série de Hofmeister. Esta inversão ocorre em um pH intermediário entre os dois pontos isoelétricos.

A baixos valores de pH, ambas as proteínas apresentam carga positiva. Logo, a força de interação é positiva (repulsiva). Na região entre os pontos isoelétricos das proteínas, temos BSA com carga global negativa e lisozima positiva, resultando em uma força atrativa. Acima do ponto isoelétrico (pI) da lisozima, a força volta a ser repulsiva. As interações eletrostáticas são predominantes e não há diferenças muito significativas nas forças de interação para diferentes eletrólitos.

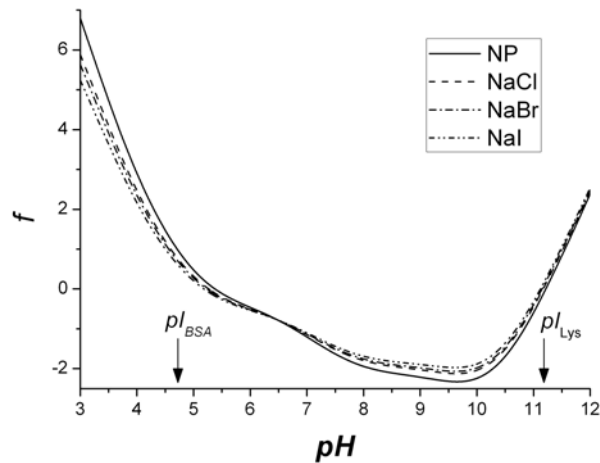


Figura 5.15. Força adimensional entre uma lisozima e uma BSA interagindo em diferentes eletrólitos com concentração 0.1 mol/L a uma distância centro-a-centro fixa igual a  $(\sigma_1 + \sigma_2) \cdot 0.74317 = 7.1 \text{ nm}$  (LIMA et al., 2007d).

#### 5.4. Interações entre uma sonda coloidal e uma superfície carregada

O mesmo algoritmo de resolução da equação de PB pelo método dos volumes finitos, em coordenadas bi-esféricas foi usado para resolver a equação nas proximidades de uma esfera e uma placa. Neste caso, o objetivo foi analisar o efeito do sal presente em solução sobre as medidas realizadas em um microscópio de força atômica (*Atomic Force Microscope – AFM*).

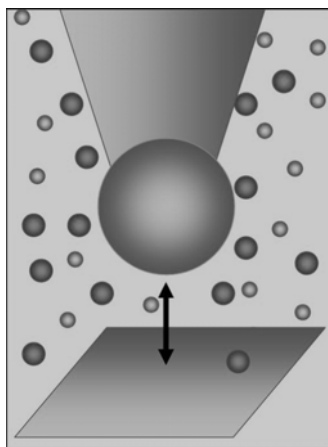
Neste caso, o domínio do problema é modificado: no caso de duas esferas o domínio do problema, em coordenadas bi-esféricas, varia de  $\eta_{01} < 0$  até  $\eta_{02} > 0$ , como discutido na Seção 2.5, enquanto para uma esfera e uma placa, o domínio varia de  $\eta_{01} < 0$  até  $\eta_{02} = 0$ , em que zero corresponde a um plano, isto é, a superfície de uma esfera de raio infinito. Neste caso, o cálculo da força continua sendo feito através da Eq. (5.2), porém agora em  $\eta = \eta_{01} / 2$ , que corresponde à meia distância entre a esfera e a placa. O domínio em  $\theta$  é sempre o mesmo:  $0 \leq \theta \leq \pi$ .



A fim de validar o algoritmo desenvolvido, este foi utilizado para resolver a equação de PB clássica entre uma esfera e uma placa e os resultados obtidos concordam exatamente com aqueles reportados por STANKOVICH e CARNIE (1996).

Uma vez validado o algoritmo, resolveu-se a equação de PB modificada, entre uma esfera e uma placa, uma geometria importante para o estudo das forças medidas por AFM, na qual a esfera seria a ponta de uma nano-sonda e a placa seria a superfície analisada, imersa em diferentes eletrólitos, como esquematizado na Figura 5.16.

Os resultados obtidos foram publicados na revista *Langmuir*, no artigo intitulado “*Ion-Specific Forces between a Colloidal Nanoprobe and a Charged Surface*”, apresentado na íntegra no Apêndice F.



*Figura 5.16. Sonda de um microscópio de força atômica analisando uma superfície plana imersa em solução eletrolítica. As esferas correspondem a cátions (menores) e ânions (maiores).*

A Figura 5.17 apresenta o perfil tridimensional de concentração para uma nano-sonda (partícula coloidal) com 100 nm de raio, carregada positivamente, interagindo com uma superfície plana de carga negativa, em uma solução eletrolítica de concentração 0.1mol/L. A distância entre as superfícies é de aproximadamente 0.5 nm.

Dada a pequena distância entre as superfícies, há uma grande mudança no potencial de uma superfície devido à presença da outra, levando a uma grande variação na distribuição dos íons. Por interações eletrostáticas, os ânions mostrados na Figura 5.17 tendem a aproximar-se da esfera positivamente carregada e afastar-se da placa negativa.

Este efeito leva a uma contribuição positiva à força de interação para pequenas distâncias devido à presença de íons indesejáveis nas proximidades de cada superfície, como comentado na seção anterior para duas esferas.

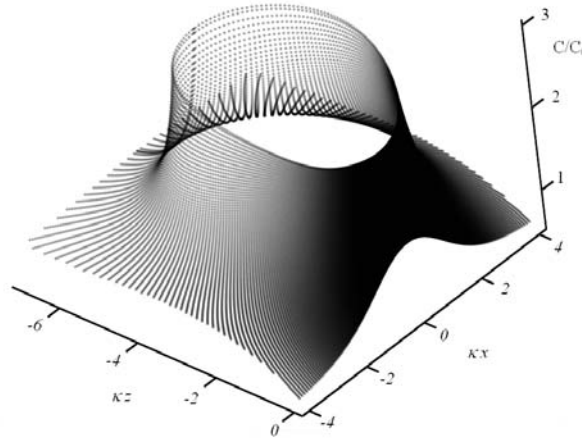


Figura 5.17. Perfil de concentração de ânions não-polarizáveis nas vizinhanças de uma esfera com densidade de carga  $\sigma_s = 0.03C/m^2$  e uma placa com densidade de carga  $\sigma_p = -0.01C/m^2$  (LIMA *et al.*, 2007c).

A força média para o mesmo sistema da Figura 5.17, calculada de acordo com a Eq.5.2, para  $\eta = \eta_{01}/2$  é apresentada na Figura 5.18 em função da distância entre as superfícies.

Mais uma vez, os efeitos de Hofmeister estão presentes, principalmente para pequenas distâncias entre as superfícies. A ordem de atração entre as superfícies em diferentes eletrólitos segue a série direta de Hofmeister, em que os íons mais polarizáveis, como o iodeto, resultam em forças mais atrativas. Como mostrado por LIMA *et al.* (2007c), invertendo o sinal das cargas em uma das superfícies, inverte-se também a série obtida.

A Figura 5.19 mostra a influência da densidade de carga superficial na força de interação. Mantendo a carga da esfera fixa e igual a  $0.03 C/m^2$ , a uma distância fixa de  $2nm$  entre as superfícies, varia-se a densidade de carga da superfície plana desde  $-0.05 C/m^2$  até zero, obtendo-se uma inversão da série de Hofmeister em  $-0.0075 C/m^2$ , devido às interações de campo médio introduzidas na equação de PB modificada.

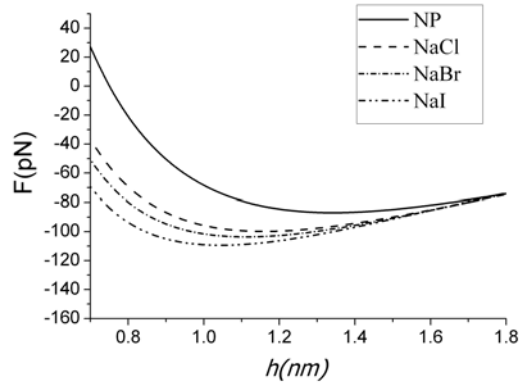


Figura 5.18. Força entre uma esfera de raio 100 nm e densidade de carga  $\sigma_s = 0.03C/m^2$  e uma superfície plana com densidade de carga  $\sigma_p = -0.01C/m^2$ , interagindo em diferentes soluções com concentração 0.1 mol/L (LIMA et al., 2007c).

Demonstra-se assim que a identidade dos íons em solução é de grande relevância à força medida pelo microscópio de força atômica.

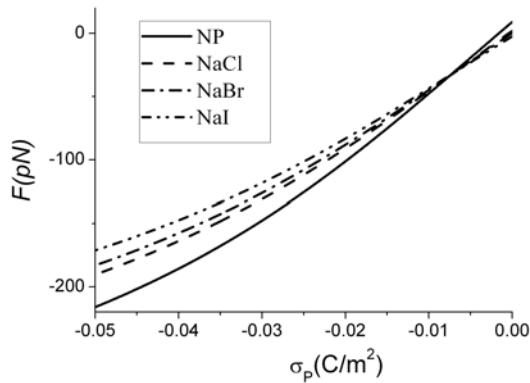


Figura 5.19. Força entre uma esfera com 100 nm de raio e densidade de carga superficial de  $\sigma_s = 0.03C/m^2$ , a uma distância fixa de  $h = 2nm$  em relação a uma placa. Mostra-se a variação da força  $F$  em função da densidade de carga da placa para diferentes eletrólitos.

### 5.5. Estudo da partição de íons em sistemas bifásicos

Com a finalidade de reproduzir os resultados experimentais reportados por LAGI *et al.* (2007) para a partição de íons entre duas fases lipídicas contendo micelas, propôs-se um modelo de rede, em que cada célula é constituída por uma micela e sua respectiva dupla camada elétrica de íons, conforme discutido na Seção 4.3.

Para determinar a distribuição dos íons em cada célula do modelo, resolveu-se a equação de PB modificada pela adição de interações de campo médio, de acordo com o modelo de Lifshitz (Seção 4.4.1). Neste caso, porém, os coeficientes de dispersão foram calculados utilizando polarizabilidades expressas em função de frequências imaginárias por meio de cálculos de química quântica *ab initio* (ADAMOVIC e GORDON, 2005) efetuados pelo Dr. Drew Parsons. Nos estudos anteriores (TAVARES *et al.*, 2004a), usou-se um modelo mais simples para calcular as frequências características, estimadas a partir do potencial de ionização do íon (em água). Em princípio, as polarizabilidades *ab initio* contêm todas as frequências características do sistema (BOSTRÖM, LIMA *et al.*, 2008).

Nos resultados apresentados a seguir, utilizou-se o modelo de TAVARES *et al.* (2004a) para calcular a constante dielétrica das partículas coloidais, assim como descrito na Seção 4.1.1, Eq. (4.5). Porém, para a descrição do espectro dielétrico da água, diferentes modelos foram utilizados: modelo baseado no potencial de ionização do íon (ver Seção 4.1.1; TAVARES *et al.*, 2004a), e modelo de múltiplos modos (NIR, 1977), deduzido a partir de dados experimentais, com múltiplos módulos e, portanto, supostamente mais precisos que os modelos de potenciais de ionização de único modo.

As polarizabilidades efetivas obtidas por cálculos *ab initio* fornecem valores maiores para os coeficientes de dispersão, como apresentado na Tabela 5.1. A razão para o aumento nos valores de  $B$  é que o modelo *ab initio* prevê maiores contribuições em altas frequências para todos os íons estudados. Desta forma, os efeitos de interações não-eletrostáticas previstos por estes modelos são mais pronunciados. A descrição das propriedades dielétricas do solvente também influencia, porém em menor escala (BOSTRÖM, LIMA *et al.*, 2008).

O sistema bifásico apresentado na Seção 4.1.1 foi simulado utilizando o modelo de rede proposto na mesma seção. Os coeficientes de dispersão apresentados na última linha

da Tabela 5.1 – modelo de NIR (1977) para a água e polarizabilidades *ab initio* – foram utilizados. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.20, sendo comparados com os resultados experimentais reportados por LAGI *et al.* (2007).

Tabela 5.1. Coeficientes de dispersão  $B_i (10^{-50} \text{ Jm}^3)$  utilizados nos cálculos da Figura 5.20.

Modelo	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
TAVARES <i>et al.</i> (2004a)	-0.454	-3.576	-4.438	-5.712
Colóide de TAVARES <i>et al.</i> (2004a), água de NIR (1977), polarizabilidades <i>ab initio</i> .	-0.5744	-7.765	-8.71	-13.433

Demonstrou-se assim a ocorrência de uma partição de íons, confirmando a tendência verificada experimentalmente. Os íons mais polarizáveis tendem a se acumular na fase micelar, que possui uma grande área de adsorção de íons.

Estes resultados deram origem a um artigo (BOSTRÖM, LIMA *et al.*, 2008b) recentemente submetido ao periódico *Journal of Physical Chemistry B*.

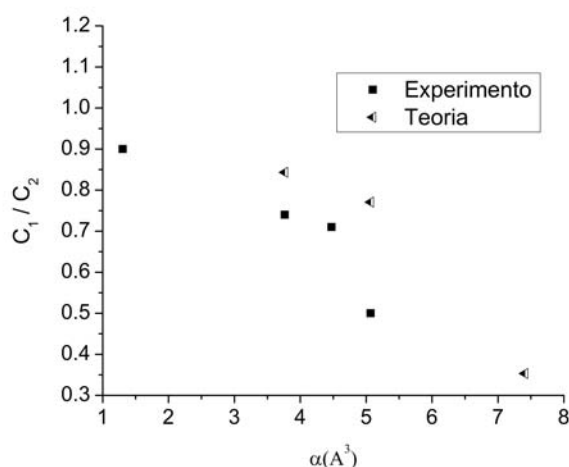


Figura 5.20. Variação da razão entre as concentrações de ânions nas fases superior ( $C_1$ ) e inferior ( $C_2$ ) em função das polarizabilidades dos íons. Os resultados teóricos obtidos são comparados com os resultados experimentais reportados por LAGI *et al.* (2007).

O mesmo efeito de partição de íons discutido nesta seção pode dar origem a uma contribuição até agora não considerada na teoria da bomba iônica de sódio e potássio. Desta forma, o íon potássio, mais polarizável, tenderia a se acumular no interior da célula, onde há maior área de adsorção, em proteínas e outros compostos presentes nas organelas, enquanto o sódio seria expulso para o meio extracelular, por repulsão eletrostática. Desta forma, a adsorção física devido a interações não-eletrostáticas entre íons e superfícies intracelulares geraria uma contribuição considerável à partição de íons entre os meios intracelular e extracelular, até agora explicada exclusivamente pela teoria da bomba de sódio e potássio, baseada no trabalho de bombeamento desempenhado por proteínas altamente especializadas. A modelagem muito mais complexa desse sistema será realizada em trabalhos futuros.

### *5.6. Comparação entre potenciais de campo médio calculados via teoria de Lifshitz e potenciais obtidos por simulação molecular*

As duas estratégias utilizadas para introduzir interações não-eletrostáticas na equação não linear de Poisson-Boltzmann apresentadas na Seção 4.1 possuem fundamentos bastante distintos. Enquanto a primeira abordagem baseia-se na teoria de Lifshitz e leva em conta os potenciais de campo médio entre íons e superfícies, a segunda abordagem utiliza potenciais de campo médio entre íons e superfície obtidos por simulação molecular.

Assim sendo, é de vital interesse para esta tese investigar como estes diferentes potenciais influenciam a força entre superfícies hidrofóbicas eletricamente neutras, comparando os resultados obtidos para ambas as abordagens.

Os potenciais de simulação foram obtidos para diluição infinita, isto é, um único íon próximo a uma interface. Logo, estes potenciais não incluem efeitos de correlação de tamanho entre íons, nem a blindagem eletrostática exercida pelos demais íons em seu potencial de imagem. Por outro lado, os potenciais obtidos via teoria de Lifshitz não incluem a estrutura das moléculas de água que circundam o íon, nem os efeitos de correlação. Isto significa que ambas as estratégias possuem limitações, que terão maior ou menor importância, dependendo do sistema estudado.

A Figura 5.21 apresenta os potenciais de campo médio calculados de acordo com o mesmo modelo utilizado na Seção 5.5, com polarizabilidades *ab initio* (BOSTRÖM, LIMA, *et al.* 2008b), e os potenciais de campo médio obtidos por simulação molecular (HORINEK e NETZ, 2007; LIMA *et al.*, 2008a) para os íons  $\text{Na}^+$  e  $\Gamma$ , nas proximidades de uma superfície hidrofóbica eletricamente neutra.

Nota-se uma grande diferença entre os potenciais calculados para o sódio, sendo o potencial de campo médio obtido por simulação molecular (PMF) repulsivo e o potencial obtido pela teoria de Lifshitz (NES) atrativo e de menor magnitude. Esta diferença está no fato de interações não eletrostáticas, como potenciais de hidratação e imagem (considerados apenas nos potenciais obtidos via simulação molecular) serem importantes para o íon sódio. No entanto, para o iodeto, os potenciais são semelhantes (exceto pela oscilação característica do PMF) em especial a partir da distância de 0.2 nm, distância de corte (reta vertical pontilhada) normalmente utilizada nos cálculos envolvendo potenciais obtidos pela teoria de Lifshitz. Assim, espera-se que, para sistemas cujos efeitos sejam dominados pela presença dos íons iodeto, os resultados obtidos sejam semelhantes em ambas as abordagens.

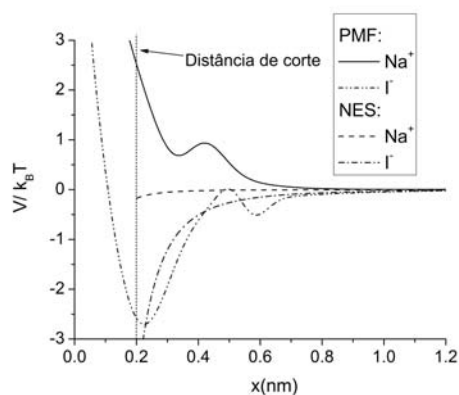


Figura 5.21. Potenciais não eletrostáticos via teoria de Lifshitz (NES) e potenciais de campo médio (PMF) obtidos por simulação molecular para os íons  $\text{Na}^+$  e  $\Gamma$ , nas proximidades de uma superfície hidrofóbica eletricamente neutra.

A Figura 5.22 apresenta a pressão entre as duas superfícies hidrofóbicas neutras, predita por ambos os modelos. Percebe-se uma ótima concordância para distâncias maiores que 1.2 nm, em ambas as concentrações consideradas (0.01M e 0.1M). Isto demonstra que, para o sistema em questão, as interações de van der Waals entre íons e superfícies

predominam frente a outras interações não-eletrostáticas, como potenciais de hidratação e imagem.

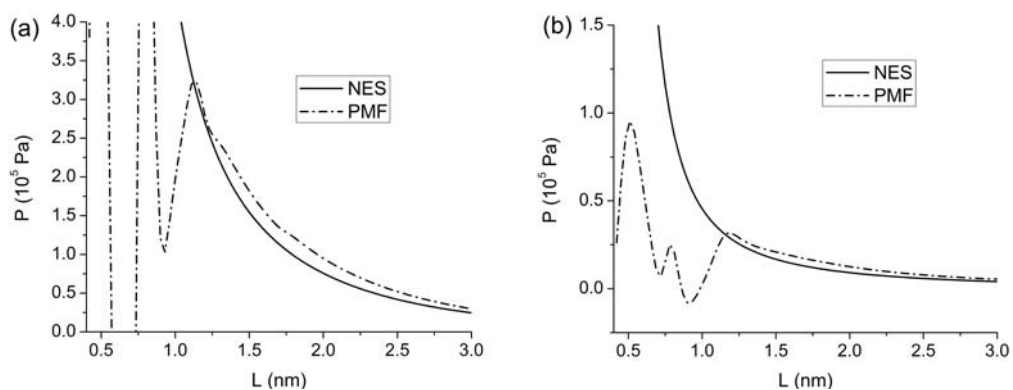


Figura 5.22. Pressão em função da distância entre duas superfícies hidrofóbicas neutras em imersas diferentes concentrações de NaI: (a) 0.1M e (b) 0.01M. Duas abordagens são utilizadas para os potenciais não-eletrostáticos: potenciais (NES) calculados a partir da teoria de Lifshitz e potenciais de campo médio (PMF) calculados por simulação molecular.

As diferenças entre os resultados obtidos pelas duas abordagens aumentam quando a distância entre as superfícies é pequena. Neste caso, até mesmo o uso da teoria DLVO modificada é questionável.

Este resultado mostra que o modelo proposto por NINHAM E YAMINSKY (1997) para efeitos de especificidade iônica baseado na teoria de Lifshitz funciona bem e que os potenciais de dispersão podem explicar, em parte, os efeitos de Hofmeister.

Ambas as teorias comparadas nesta seção foram usadas com sucesso na predição de várias tendências verificadas experimentalmente, como mostram alguns dos resultados apresentados nesta tese. A concordância entre duas teorias tão distintas aumenta ainda mais a confiabilidade dos resultados obtidos.



## Capítulo 6: Conclusões e Perspectivas

---

Com base nos resultados obtidos na presente tese, conclui-se que a equação de Poisson-Boltzmann pode ser muito útil para integrar múltiplas escalas, especialmente quando modificada pela inclusão de potenciais não-eletrostáticos.

Nesta tese, dois tipos de potenciais não-eletrostáticos entre íons e superfícies coloidais foram incluídos com sucesso na equação de Poisson-Boltzmann: potenciais de campo médio íon partícula, calculados de acordo com a teoria de Lifshitz, e potenciais de campo médio íon-partícula, obtidos por simulação molecular.

Os resultados mostram que a inclusão de tais potenciais leva a um aumento significativo da abrangência da equação, permitindo prever os efeitos de especificidade iônica amplamente presentes na física, na química e na biologia.

A equação de Poisson-Boltzmann modificada foi resolvida utilizando o método dos volumes finitos em diferentes geometrias, o qual se mostrou bastante adequado para este fim. As rotinas de cálculo utilizadas foram implementadas em Fortran e desenvolvidas especialmente para esta tese.

Por meio de uma abordagem termodinâmica, algumas propriedades de sistemas coloidais foram calculadas, tais como força de campo médio, potencial de campo médio e segundo coeficiente do virial. Obtiveram-se vários resultados condizentes com resultados teóricos e experimentais reportados na literatura. Foram estudados vários sistemas coloidais de interesse científico e industrial, tais como sistemas contendo proteínas globulares, medidas de força via microscópio de força atômica, sistemas água-ar, superfícies hidrofóbicas e partição de íons em sistemas lipídicos bifásicos. Inúmeros outros sistemas podem ser estudados com esta mesma metodologia, como emulsões poliméricas; várias emulsões envolvendo água, óleo e ar presentes na indústria petroquímica; partição de íons em sistemas bifásicos contendo membranas, dentre outros.

Mostrou-se a importância do uso de geometrias mais adequadas para o estudo das interações entre partículas, como a geometria bi-esférica, utilizada para estudar a interação entre partículas esféricas. Ficou clara também a importância do uso de constantes dielétricas locais. O estudo da competição entre íons demonstrou a relação entre a adsorção seletiva de determinados íons e as interações não-eletrostáticas entre íons e superfícies, em uma teoria auto-consistente de dupla camada, prevendo inclusive

a adsorção de co-íons em determinados sistemas. Mostrou-se ainda a possibilidade de inversão da série de Hofmeister por meio da variação de: pH, cargas superficiais e distância entre partículas.

Esta tese constitui um passo na direção do entendimento das interações entre partículas coloidais e dos efeitos de Hofmeister. No entanto, ainda há muito a ser feito. Muitos outros passos importantes ainda estão por vir, tanto no campo teórico, quanto no campo experimental, nesta área abrangente e em franca expansão que constitui a ciência de colóides e fenômenos de superfície.

Métodos teóricos mais complexos, como simulação molecular e DFT (*Teoria do Funcional da Densidade*) tornam-se cada vez mais tangíveis. O uso de técnicas híbridas parece ser uma importante alternativa, onde as vantagens de diferentes métodos se somam, como na abordagem aqui apresentada, onde potenciais obtidos por dinâmica molecular foram introduzidos na equação de Poisson-Boltzmann, aliando o baixo custo computacional da teoria DLVO com a riqueza de detalhes fornecida pela dinâmica molecular. Com esta técnica híbrida, foram obtidos resultados macroscópicos, que ainda não podem ser obtidos utilizando somente dinâmica molecular (por limitações computacionais).

No caminho que se estende adiante, conceitos físico-químicos e termodinâmicos devem ser aplicados de forma criteriosa, a fim de se obter resultados cada vez mais precisos. O rápido aumento da capacidade de processamento dos computadores é um trunfo valiosíssimo que deve ser explorado ao máximo com o intuito de alavancar os estudos na área. Do ponto de vista experimental, novas técnicas surgem constantemente, fornecendo evidências sólidas a serem utilizadas no estabelecimento de novas teorias e aprimoramento das teorias vigentes.

Futuros desdobramentos da pesquisa realizada nesta tese seriam: aplicação da modelagem de sistemas bifásicos (Seção 4.3) a uma hemácia, calculando uma contribuição adicional à bomba de sódio e potássio; integração no volume da expressão para a energia livre, em coordenadas bi-esféricas, em substituição às expressões usadas para calcular a força neste sistema de coordenadas; introdução de um termo repulsivo de correlação de tamanho na equação de Poisson-Boltzmann, baseado na teoria da perturbação; uso de potenciais iônicos obtidos por simulação molecular para o íon  $H^+$  (ainda não disponíveis na literatura), permitindo prever a influência do pH também neste modelo; estudos envolvendo o segundo coeficiente osmótico do virial cruzado, para duas proteínas distintas.

## Capítulo 7: Referências

---

- ADAMOVIĆ, I., GORDON, M., 2005, “Solvent effects on the S(N)2 reaction: Application of the density functional theory-based effective fragment potential method” *Molecular Physics*, v. 103, pp. 379-387; trabalhos mais recentes estão sendo desenvolvidos por Parsons, D. F.; Ninham B. W., 2008.
- BOSTRÖM, M., WILLIAMS, D.R.M., NINHAM, B.W., 2002a, “Ion specificity of micelles explained by ionic dispersion forces” *Langmuir*, v. 18, 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, 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, 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*, v. 13, 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, 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, pp. 24489 - 24494.
- BOSTRÖM, M., TAVARES, F. W., NINHAM, B. W., *et al.*, 2006, “Effect of salt identity on the phase diagram for a globular protein in aqueous electrolyte solution”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, pp. 24757-24760.
- BOSTRÖM, M., LIMA, E. R. A., TAVARES, F. W., *et al.*, 2008a, “The influence of ion binding and ion specific potentials on the double layer pressure between charged bilayers at low salt concentrations”, *Journal of Chemical Physics*, v. 128, pp. 135104-1-4.

- BOSTRÖM, M., LIMA, E. R. A., BISCAIA JR., E. C., *et al.*, 2008b, “Anion Specific Partitioning in Two Phase Finite Volume Systems: Possible Implications for Mechanisms of Ion Pumps”, *Journal of Physical Chemistry B*, submetido para publicação.
- BOSTRÖM, M., LIMA, E. R. A., BISCAIA JR., E. C., *et al.*, 2008c, “Modifying the Poisson-Boltzmann approach to model specific ion effects”, In: Kunz, W. (ed), *Specific Ion Effects in Nature & Technology*, 1 ed., World Scientific Publishing Corporation, em revisão.
- BOSTRÖM, M., LIMA, E. R. A., BISCAIA JR., *et al.*, 2008d, “Hofmeister Effects”, *Scirus topic pages*, Disponível em : [http://topics.scirus.com/Hofmeister\\_Effects.html](http://topics.scirus.com/Hofmeister_Effects.html). Acesso em: 23 out. 2008.
- BOWEN, W. R. E SHARIF, A. O., 1997, “Adaptive Finite-Element Solution of the Nonlinear Poisson–Boltzmann Equation: A Charged Spherical Particle at Various Distances from a Charged Cylindrical Pore in a Charged Planar Surface”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 187, pp. 363-374.
- 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, pp. 2123.
- CARNIE, S. L., CHAN, D. Y. C., STANKOVICH, J., 1994, “Computation of Forces between Spherical Colloidal Particles: Nonlinear Poisson-Boltzmann Theory”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 165, 116-128.
- CHANDLER D, WEEKS JD, ANDERSEN HC., 1983, “Van der Waals picture of liquids, solids, and phase transformations”, *Science*, v. 220, pp. 787-794.
- DANG, L. X., 2002, “Computational study of ion binding to the liquid interface of water”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, pp.10388-10394.
- 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.
- FORTUNY, M., GRAILLAT, C., MCKENNA, T. F. *et al.*, 2005, “Modeling the nucleation stage during batch emulsion polymerization”, *AIChE Journal*, v. 51, pp. 2521-2533.

- GRONBECH-JENSEN, N., BEARDK, M., PINCUS, P., 1998, “Interactions between charged spheres in divalent counterion solution” *Physica A*, v. 261, pp. 74-81.
- HOHENBERG P, KOHN, W., 1964, “Inhomogeneous electron gas”, *Physical Reviews*, v. 136, pp. B864-B871.
- HORINEK, D., NETZ, R. R., 2007, “Specific Ion Adsorption at Hydrophobic Solid Surfaces”, *Physical Review Letters*, aceito para publicação.
- 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. 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, pp. 10468-1072.
- KJELLANDER, R., MARCELJA, S., 1984, “Correlation and image charge effects in electric double layers”, *Chemical Physics Letters*, v. 112, pp. 49-53.
- KOHN, W., SHAM, L. J., 1965, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, *Physical Reviews*, v. 140, pp. A1133-A1138.
- KOOLMAN, J., RÖHM, K-H, 1996, *Color Atlas of Biochemistry*, traduzido para o inglês por Schuller, K., New York, Thieme Medical Publishers, Inc.
- 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, pp. 19-37.
- LAGI, M., LO NOSTRO, P., FRATINI, E. *et al.*, P., 2007, “Insights into Hofmeister Mechanisms: Anion and Degassing Effects on the Cloud Point of Dioctanoylphosphatidylcholine/Water Systems”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 111, pp. 589-597.

- 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, 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, pp. 16055-16059; ADDITIONS AND CORRECTIONS: v.112, 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, pp. 7456-7458.
- LIMA, E. R. A., BISCAIA JR., E. C., BOSTROM, M. *et al.*, 2007d, “Force Between Two Similar and Two Dissimilar Charged Globular Proteins”. In: *Proceedings of Eleventh International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design – PPEPPD* Hersonissos, Creta, May.
- LIMA, E. R. A., BISCAIA JR., E. C., TAVARES, F.W., 2007e, “Ion-Specific Thermodynamics Properties For Aqueous Proteins”. In: *Proceedings of the IUTAM Symposium on Swelling and Shrinking of Porous Materials: From Colloid Science to Poro-Mechanics*, LNCC, Petrópolis – RJ.
- 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, pp. 1580-1585.
- LIMA, E. R. A., BOSTRÖM, M., HORINEK, D. *et al.*, 2008b, “Co-Ion and Ion Competition Effects: Ion Distributions Close to a Hydrophobic Solid Surface in Mixed Electrolyte Solutions”, *Langmuir*, v. 24, pp. 3944-3948.
- LIMA, E. R. A., BOSTRÖM, M., SERNELIUS, B.E. *et al.*, 2008c, “Force between air-bubbles in electrolyte solution”, *Chemical Physics Letters*, v. 458, pp. 299-302.
- LIMA, E. R. A., BOSTRÖM, M., BISCAIA JR., E. C. *et al.*, 2008d, “Ion Specific Forces between Charged Self-Assembled Monolayers Explained by Modified DLVO Theory”, *Colloids and Surfaces A*, submetido para publicação.

- LIMA, E. R. A., BISCAIA JR., E. C., BOSTRÖM, M. *et al.*, 2008e, “Ion-Specific Thermodynamical Properties of Aqueous Proteins”, *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, submetido para publicação.
- LIMA, E. R. A., BISCAIA JR., E. C., TAVARES, F. W., 2008f, “Modelagem Computacional de Sistemas Coloidais”, In: Platt, G. M., Bastos, I. N., Rocha, M., Henderson, N. (eds), *Modelagem Computacional em Materiais*, 1 ed., Rio de Janeiro, Editora Ciência Moderna Ltda, em revisão.
- LIMA, E. R. A., BOSTROM, M., BISCAIA JR., E. C. *et al.*, 2008g, “Cálculo de Propriedades de Sistemas Coloidais via Equação de Poisson-Boltzmann: Uma Abordagem Termodinâmica”. In: *XVII COBEQ*, Recife, v. 1. p. 765-772.
- LIMA, E. R. A. , TAVAVES, F. W., BISCAIA JR., E. C. 2008h, “Ion-Specific Potential of Mean Force Between Two Aqueous Proteins”. In: *18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE 18*, Lion/França, ELSEVIER, v. 1., pp. 865-870.
- MALISKA, C. R., 2004, *Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*, 2 ed., Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
- MCQUARRIE, D.A., 1976, *Statistical Mechanics*, New York, Halliday Lithograph Co.
- 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.
- MOON, Y. U., ANDERSON, C. O., BLANCH, H. W. *et al.*, 2000a, “Osmotic pressures and second virial coefficients for aqueous saline solutions of lysozyme”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 168, pp. 229-239.
- MOON, Y. U., CURTIS, R. A., ANDERSON, C. O. *et al.*, 2000b, “Protein-protein interactions in aqueous ammonium sulfate solutions. Lysozyme and bovine serum albumin (BSA)”, *Journal of Solution Chemistry*, v.29, pp. 699-717.

- MOREIRA, L. A., BOSTRÖM, M., NINHAM, B. W. *et al.*, 2006, “Hofmeister effects: Why protein charge, pH titration and protein precipitation depend on the choice of background salt solution”, *Colloids and Surfaces A*, v. 282-283, pp. 457-463.
- 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., PARSEGHIAN, V. A., 1971, “Electrostatic potential between surfaces bearing ionizable groups in ionic equilibrium with physiologic saline solution”, *Journal of Theoretical Biology*, v. 31, pp. 405-428.
- NINHAM, B. W., YAMINSKY, V., 1997, “Ion binding and ion specificity: The Hofmeister effect and Onsager and Lifshitz theories”, *Langmuir*, v. 13, pp. 2097-2108.
- NINHAM, B.W., 1999, “On progress in forces since the DLVO theory”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 83, pp. 1-3.
- NIR, S., 1977, “van der Waals Interactions between Surfaces of Biological Interest”, *Progress in Surface Science*, v. 8, pp.1-58.
- OXTOBY, D. W., 2002, “Density functional methods in the statistical mechanics of materials”, *Annual Review of Materials Research*, v. 32, pp. 39-52.
- PATEY, G.N. “Models for strongly polar liquids – the influence of molecular polarizability”, 1980, *Journal of Chemical Physics*, v. 72, pp. 5763-5771.
- PETRACHE, H. I., ZEMB, T., BELLONI, L. *et al.*, 2006, “Salt screening and specific ion adsorption determine neutral-lipid membrane interactions”, *Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A*, v. 103, pp. 7982-7987.
- PINTO, J.C., LAGE, P. L. C., 2001, *Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química*, Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais Ltda.
- RIES-KAUTT, M., DUCRUIX, A., 1989, “Relative effectiveness of various ions on the solubility and crystal growth of lysozyme”, *Journal of Biological Chemistry*, v. 264, pp. 745- 748.
- SAAD, Y, 2003, *Iterative methods for sparse linear systems*, 2 ed., Philadelphia, SIAM.



- SHAW, D. J., 1992, *Colloid & Surface Chemistry*. 4 ed., Eastbourne, Great Britain, Elsevier Science Ltd.
- 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, 1453-1461.
- 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, pp. 1549-1553.
- TAVARES, F. W., BRATKO, D., BLANCH, H. *et al.*, 2004a, “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, pp. 9228-9235.
- TAVARES, F. W., BRATKO, D., STRIOLO, A. *et al.*, 2004b, “Phase diagrams for charged dipolar colloids in aqueous solution with orientation-averaged pair potentials” *Journal of Chemical Physics*, v. 120, pp. 9859-9869.
- TAVARES, F.W., PRAUSNITZ, J.M., 2004, “Analytic calculation of phase diagrams for solutions containing colloids or globular proteins” *Colloid and Polymer Science*, v. 282, 620-632.
- 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.
- 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, pp. 7084-7094.
- WU, J.Z., BRATKO, D., BLANCH, H.W. *et al.*, 2000, “Interactions between oppositely charge micelles or globular proteins”, *Physical Review*, v. 62, pp. 5273-5280.
- ZHANG, J., DRECHSLER, A., GRUNDKE, K. *et al.*, 2004, “A simple and practical approach to implement the general Poisson–Boltzmann equation of symmetric and asymmetric electrolytes for electrical double layer interactions”, *Colloids and Surfaces A*, v. 242, pp. 189-193.

## APÊNDICE A

Lima, E. R. A., Horinek, D., Netz, R. R., Biscaia Jr., E. C., Tavares, F. W., Kunz, W., Boström, M., 2008, “Specific Ion Adsorption and Surface Forces in Colloid Science”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, pp. 1580-1585.

## ARTICLES

## Specific Ion Adsorption and Surface Forces in Colloid Science

E. R. A. Lima,<sup>†,‡</sup> D. Horinek,<sup>§</sup> R. R. Netz,<sup>§</sup> E. C. Biscaia,<sup>‡</sup> F. W. Tavares,<sup>†</sup> W. Kunz,<sup>||</sup> and M. Boström<sup>\*,||,⊥</sup>

*Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, CEP 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, Programa de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, Physik Department, Technische Universität München, 85748 Garching, Germany, Institute of Physical and Theoretical Chemistry, University of Regensburg, D-93040 Regensburg, Germany, and Division of Theory and Modeling, Department of Physics, Chemistry and Biology, Linköping University, SE-581 83 Linköping, Sweden*

*Received: October 8, 2007; In Final Form: November 12, 2007*

Mean-field theories that include nonelectrostatic interactions acting on ions near interfaces have been found to accommodate many experimentally observed ion specific effects. However, it is clear that this approach does not fully account for the liquid molecular structure and hydration effects. This is now improved by using parametrized ionic potentials deduced from recent nonprimitive model molecular dynamics (MD) simulations in a generalized Poisson–Boltzmann equation. We investigate how ion distributions and double layer forces depend on the choice of background salt. There is a strong ion specific double layer force set up due to unequal ion specific short-range potentials acting between ions and surfaces.

## I. Introduction

Ion distributions near membrane surfaces, pH, and electrostatics screened by background salt solution have important roles in biology and colloid science.<sup>1,2</sup> The only ionic properties accounted for in classical text book theories of colloid science are the ionic charge and the ion size. However, it has been clear for more than 100 years that there is an essential role for the choice of ions in the salt solution that cannot be accommodated by ion size alone.<sup>3–6</sup> The surface tension and coalescence of bubbles in mixed electrolytes,<sup>7–8</sup> the swelling of hydrophilic neutral-lipid membranes,<sup>9</sup> the surface forces between bilayers,<sup>10</sup> and many more biological and colloidal systems show (Hofmeister) specific ion effects.

Ninham and Yaminsky showed that there is an inconsistency in the classical Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek (DLVO) theory in that it treats electrostatic forces in a nonlinear theory and electrodynamic forces in a linear theory.<sup>5</sup> It is essential to treat both types of forces together in a nonlinear theory to obtain correct results.<sup>5,11</sup> There have been many attempts to explain these Hofmeister effects using nonelectrostatic (ionic dispersion) potentials acting between ions and surfaces.<sup>11–15</sup> An overview of the present state of the understanding of the Hofmeister effect is given by Kunz et al.<sup>4</sup> In parallel with this, very interesting efforts have been made to account for short-range ion hydration forces that were chosen to mimic recent molecular dynamics

(MD) simulations at the air–water interface.<sup>16</sup> These two complementary approaches have revealed the importance of including short-range potentials in the double layer theory that account for both ionic dispersion potentials and short-range hydration effects. Simulations<sup>17</sup> have furthermore demonstrated the essential role played by the polarizability of ions and water molecules.

In an important paper, Luo et al.<sup>18</sup> used molecular simulations that include a finite size ion and water molecules to calculate the potential of mean force (PMF) of an ion near an interface. As shown by Luo et al., this PMF can together with an electrostatic potential approximate well the ion specific short-range potential acting between an ion and a liquid–liquid surface. Similar simulations were recently performed for an ion near a self-assembled monolayer (SAM).<sup>1</sup> The effective short-range potential between the ion and the surface (the PMF) from simulations depends on many things including ionic dispersion potentials and short-range ion hydration. We use the parametrized PMF for SAM–water interfaces<sup>1</sup> and for air–water interfaces<sup>19</sup> to study ion specific effects for the double layer pressure between two uncharged interfaces.

Horinek and Netz<sup>1</sup> obtained the potential of mean force (PMF) for the halide anions and for sodium at infinite dilution at a hydrophobic SAM, using MD simulations with polarizable force fields. They observed that the heavier ions ( $\text{Br}^-$  and  $\text{I}^-$ ) do adsorb, whereas the small cations like sodium are repelled from the surface. The PMF obtained includes image-charge effects, van der Waals interactions between ion, water, and substrate, and ion hydration. Surprisingly, they concluded that the total van der Waals force is repulsive, concluding that the adsorption of large ions is mostly caused by surface modified ion hydration.

\* Corresponding author. Email: mabos@ifm.liu.se.

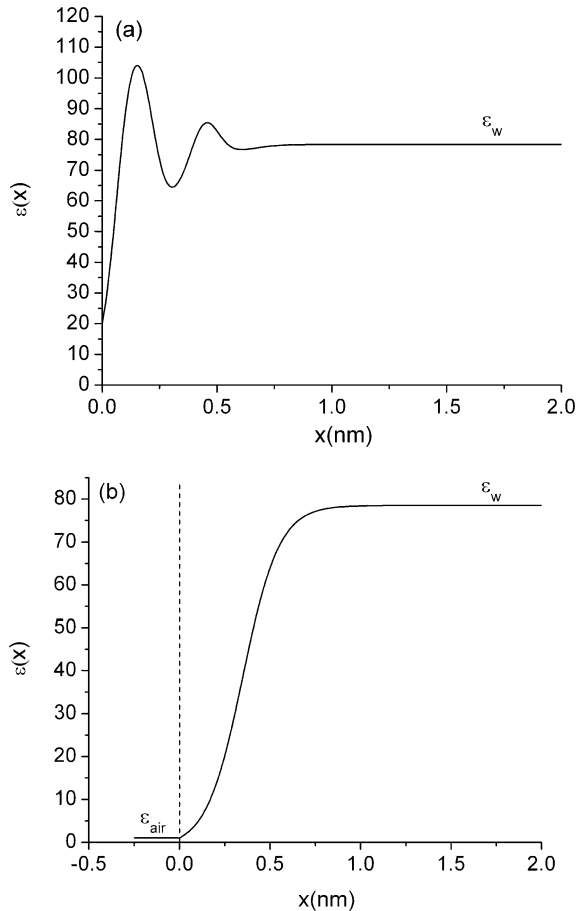
† Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

‡ Programa de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

§ Technische Universität München.

|| University of Regensburg.

⊥ Linköping University.



**Figure 1.** Local dielectric constant as a function of the position  $x$  for (a) the SAM–water system and (b) the air–water system.

However, the total potential of mean force acting between an iodide ion and a SAM surface seems to be qualitatively similar to the simple (mean-field) ionic dispersion potential calculated from Lifshitz theory.<sup>5</sup>

The outline of this paper is as follows. In section II, we describe the ion specific double layer theory used in the following sections. The ion PMF will also be briefly described in section II (for a more complete account of this and simulation details, refer to the literature<sup>1</sup>). Then, in section III, we present results for the double layer force between two uncharged surfaces. These ion specific double layer forces often follow the trend observed for the hydrophilic neutral-lipid interaction.<sup>9</sup> We finally end in section IV with a few conclusions.

## II. Theory

In the classical DLVO theory, van der Waals–Lifshitz forces are treated separately, in a linear inconsistent way. In such standard theory, the Poisson–Boltzmann (PB) equation takes into account only the electrostatic potential, and then after its solution is obtained, the direct van der Waals interaction between the two planar surfaces is added. This ansatz is incomplete, and it is not able to predict ion specificity commonly observed experimentally. In a more complete theory, additional nonelectrostatic (NES) interactions<sup>11–15</sup> and short-range hydration<sup>16</sup> must be treated at the same level as electrostatic forces acting on ions. Following earlier works, we use an ion specific Poisson–Boltzmann equation:<sup>1,5</sup>

$$\epsilon_0 \frac{d}{dx} \left( \epsilon(x) \frac{d\psi}{dx} \right) = -e \sum_i c_{0,i} z_i \exp[-(z_i e \psi + U_i(x))/k_B T] \quad (1)$$

$$\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=L/2} = 0, \quad \left. \left( \epsilon(x) \frac{d\psi}{dx} \right) \right|_{x_{\min}} = -\frac{\sigma}{\epsilon_0} \quad (2)$$

where  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $z_i$  is the charge number of the ions,  $e$  is the elementary charge,  $T$  is the temperature of the system,  $\psi$  is the self-consistent electrostatic potential,  $x_{\min}$  is the minimum cutoff distance,  $\sigma$  is the surface charge, here taken to be zero, and  $U_i$  is the ionic potential (PMF) acting between the two surfaces and the ion. The local dielectric constant  $\epsilon(x)$  is defined as a function of the position  $x$  based on density simulation data, considering that these two parameters are highly correlated. The expression used here for the SAM–water system is

$$\epsilon(x) = \epsilon_{\text{SAM}} + \rho_{\text{wSAM}}(x)(\epsilon_w - \epsilon_{\text{SAM}}) \quad (3)$$

where  $\epsilon_w = 78.5$  is the dielectric constant of water,  $\epsilon_{\text{SAM}} = 4$  is the dielectric constant of SAM, and  $\rho_{\text{wSAM}}(x)$  is the density profile obtained from molecular simulation.<sup>1</sup> The density profile is expressed as

$$\rho_{\text{wSAM}}(x) \approx a_1 \tanh[b_1(x - c_1)] + a_2 \tanh[b_2(x - c_2)] + a_3 \tanh[b_3(x - c_3)] + a_4 \tanh[b_4(x - c_4)] + a_5 \quad (4)$$

where the parameters are  $a_1 = -62.555$ ,  $a_2 = 62.749$ ,  $a_3 = -0.49722$ ,  $a_4 = 0.80256$ ,  $a_5 = 0.49923$ ,  $b_1 = 9.5772$ ,  $b_2 = 9.5454$ ,  $b_3 = 14.061$ ,  $b_4 = 14.029$ ,  $c_1 = 0.46115$ ,  $c_2 = 0.46067$ ,  $c_3 = 0.21581$ , and  $c_4 = 0.06589$ .

For the air–water system, the local dielectric constant is calculated as (see ref 14)

$$\epsilon(x) = \epsilon_{\text{air}} + \rho_{\text{wair}}(x)(\epsilon_w - \epsilon_{\text{air}}) \quad (5)$$

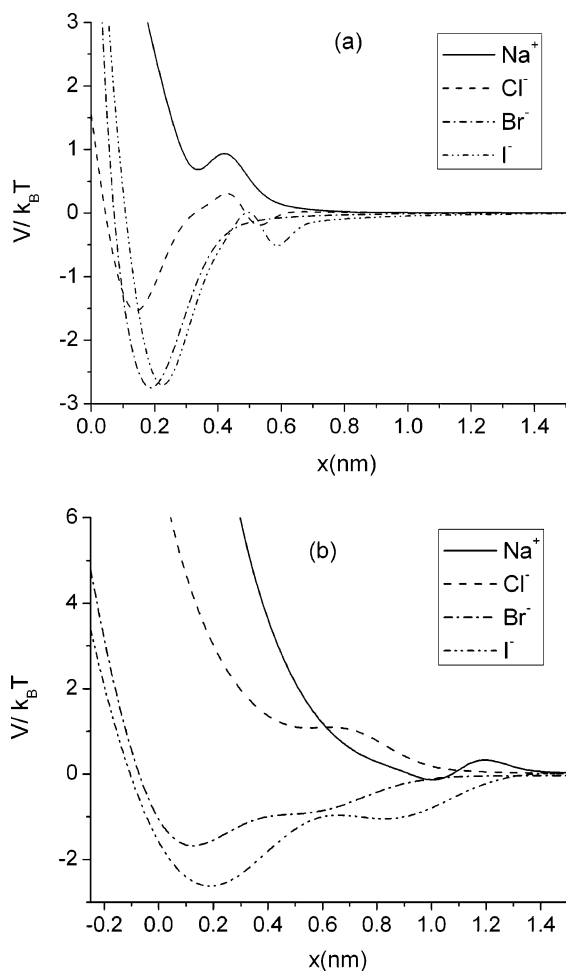
where  $\epsilon_{\text{air}} = 1$  is the dielectric constant of air and the density profile  $\rho_{\text{wair}}$  was fitted to air–water simulations performed by Jungwirth and Tobias.<sup>20</sup>

$$\rho_{\text{wair}}(x) = 1 - 1.032 \exp(3.5 - x) / [1 + \exp(3.5 - x)] \quad (6)$$

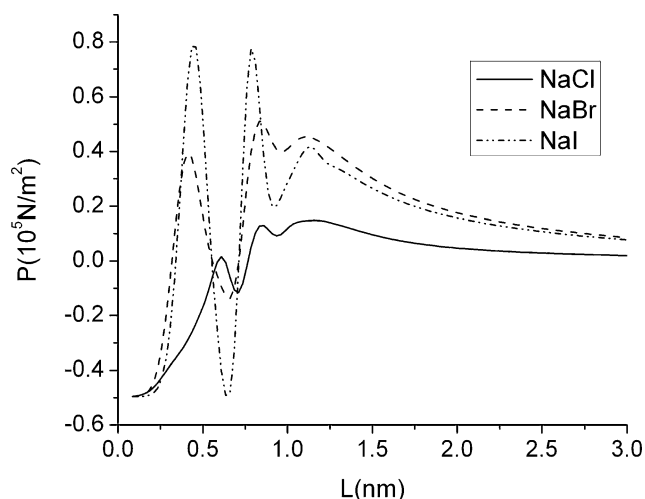
The linear relation between density and dielectric constant in eqs 3 and 5 is a first order approximation. In parts a and b of Figure 1, the dielectric constant profiles calculated from eqs 3 and 5 are shown as functions of the distance  $x$  from the interface. In these figures, the zero point is the Gibbs dividing surface.

Moreover, differently from previous works, here we base our study on more realistic NES potentials based on PMFs obtained by molecular dynamics simulations of SAM–water interfaces<sup>1</sup> and air–water interfaces.<sup>19</sup> The reader is referred to the cited papers for simulation details. We point out that the PMFs from these simulations not only include ion-surface van der Waals forces but also solvent-mediated forces, for which no reliable simple theory is known. The PMFs obtained by molecular dynamics simulation were fitted using heuristic functions. For the SAM data,<sup>1</sup> the function used is

$$\frac{V(x)}{k_B T} = \frac{A}{(x - x')^{12}} - \frac{B}{(x - x')^8} + C_1(x - C_2)e^{-C_3(x - C_2)^2} + D_1 e^{-D_3(x - D_2)^2} \quad (7)$$



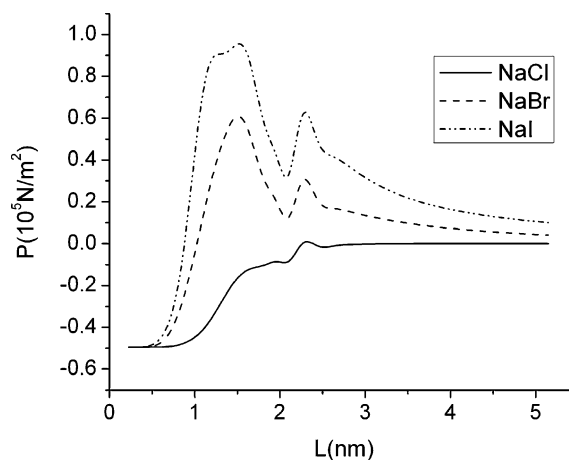
**Figure 2.** Potentials of mean force for various ions at (a) the SAM-water interface and (b) the air-water interface.<sup>1,19</sup>



**Figure 3.** Double layer pressure between two SAM surfaces interacting at different salt solutions: NaCl (solid line), NaBr (dashed line), and NaI (dash-double dotted line) at a temperature of 298.15 K and a concentration of 0.01 M.

and for air-water interface data<sup>1,19</sup>

$$\frac{V(x)}{k_B T} = A[(e^{-B(z-z')} + (-1)^n)^2 - 1] + C_1(x - C_2)e^{-C_3(x-C_2)^2} + D_1e^{-D_3(x-D_2)^2} \quad (8)$$



**Figure 4.** Double layer pressure between two air bubbles interacting in the same salt solutions and under the same conditions as those in Figure 3.

The parameters of eqs 7 and 8 for sodium, chloride, bromide, and iodide are given in ref 1. For the sake of clarity, we reproduce these PMFs in Figure 2.

On the basis of these functions, the ionic potential of mean force  $U_i(x)$  acting between each ion and the two interacting surfaces is given by

$$U_i(x) = V(x) + V(L - x) \quad (9)$$

where  $V(x)$  is given by eq 7 for SAM and eq 8 for air bubbles.

In this paper, eqs 1 and 2 are solved together with eq 9 using the finite volume method to determine the ion distributions between two SAMs and between two air bubbles, respectively. For air bubbles, because the ion radius and the screening length are much smaller than the bubble radius, we consider planar geometry. With this theory, our results take into account some effects neglected in the classical DLVO theory and even in the modified Poisson-Boltzmann equation with a general expression for the NES potential, used previously.<sup>11-15</sup> In detail, the PMFs account for image-charge effects, van der Waals interactions between ion, water, and substrate, and electrostatic ion-water interactions. On the other hand, eqs 7 and 8 can only be used for SAM-water and air-water interfaces, respectively.

The obtained electrostatic potential profiles and ion distributions are used to calculate the pressure between the surfaces. The double layer pressure between two planar surfaces at a distance  $L$  can be calculated by the differentiation of the free energy of the system:

$$P = -\frac{\partial}{\partial L} \left( \frac{A}{\text{area}} \right) \quad (10)$$

and the free energy per unit of area is expressed by

$$\frac{A}{\text{area}} = \frac{e}{2} \int_{x_{\min}}^L \psi \sum_i c_i z_i dx + \int_{x_{\min}}^L \sum_i c_i U_i dx + k_B T \int_{x_{\min}}^L \sum_i c_i \left[ \ln \left( \frac{c_i}{c_{0,i}} \right) - 1 \right] dx \quad (11)$$

The first two terms in the right-hand side of eq 11 are the energy contributions (electrostatic and the ionic potential of mean force contribution, respectively) to the free energy of the system, and the third term is the entropic contribution.

The derivative of the free energy, eq 10, can be solved numerically or developed analytically to get<sup>21</sup>

$$P = k_B T \sum_i [c_i(L/2) - c_{0,i}] - 2 \sum_i \int_{x_{\min}}^{L/2} c_i \frac{dU_i}{dL} dx \quad (12)$$

Here,  $c_{0,i}$  and  $c_i(L/2)$  are the ion concentration in bulk solution and ion concentration at the midplane between the two surfaces;  $x_{\min}$  is the minimum cutoff distance, taken to be zero for SAM–water and  $-0.25$  nm for air–water. We should emphasize that, to integrate from zero (or a negative) distance, it is vital to use the local dielectric constant  $\epsilon(x)$ , because this parameter value changes a lot close to (or through) the interface.

It is interesting to point out that eq 12 deduced by Edwards and Williams<sup>21</sup> can also be used for two dissimilar plates, independently of the NES potential  $U_i$  considered.

Equations 10 and 12 are equivalent and have presented identical results for all of the calculations reported here. An important feature of eq 10 is that it is general and well-suited to be used whether any PMF interaction is taken into account or not and it is independent of the properties of the function used to describe these interactions. Of course, if no ionic dispersion interaction, or more generally an ionic potential of mean force, is considered, the last term in eq 11 is zero and we have the classical expression for the free energy of the system. Note that the first term in the right-hand side of eq 11 depends indirectly on the NES potential because the concentration of ions is given by

$$c_i = c_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T} - \frac{U_i}{k_B T}\right) \quad (13)$$

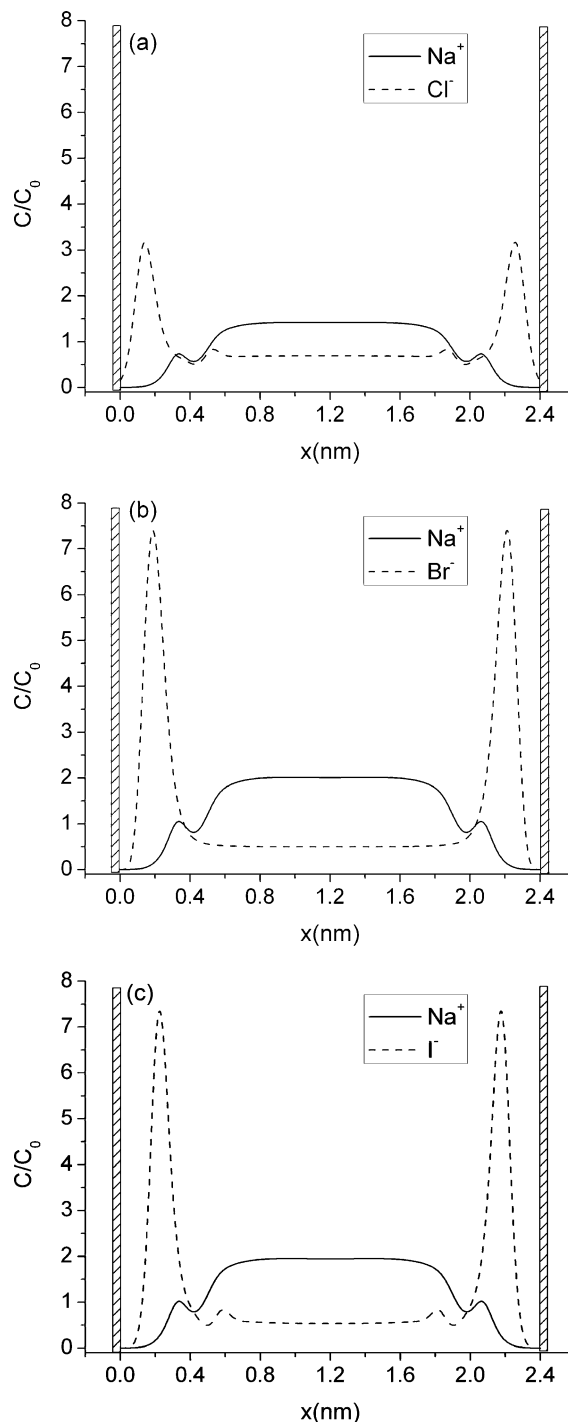
Here, we are not including the direct van der Waals interaction between the two planar surfaces (Hamaker); thus, our results refer only to the double layer contribution to the force between the surfaces.

### III. Double Layer Force between Uncharged Surfaces

In this section, we present results for the force between planar uncharged plates per unit of area, i.e., the pressure between the plates. This double layer pressure can be calculated according to eq 10 or 12, both giving exactly the same results.

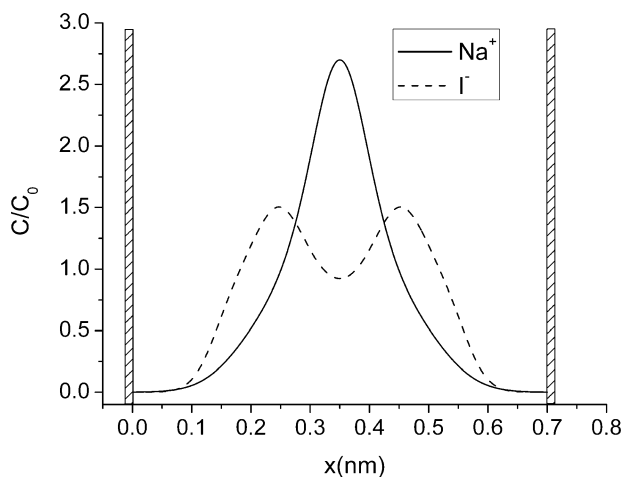
Figure 3 shows the pressure between two uncharged self-assembled monolayers (SAMs) interacting in three different 0.01 M salt solutions: NaCl, NaBr, and NaI. Figure 4 presents the pressure between two air bubbles (where we approximate air bubbles with planar air–water interfaces, considering that the screening length is much smaller than the bubble radius) under the same conditions. Note that even in this low concentration there is noticeable ion specificity in both cases.

For a better interpretation of the results presented in Figures 3 and 4, we reproduce in Figure 2 the potentials of mean force from ref 1. In Figure 3, we observe that, for distances greater than 0.8 nm, the pressure between two SAM surfaces becomes more repulsive in the order NaCl < NaBr < NaI, following an inverse Hofmeister series, where the more polarizable the anion, the more repulsive the pressure. This trend is in agreement with experimental osmotic pressure results reported by Petrache et al. for two hydrophilic neutral-lipid membranes.<sup>9</sup> The same inverse Hofmeister series is encountered in Figure 4 for two (neutral) air bubbles. This general behavior for uncharged surfaces can be explained in the following way: as there is no direct electrostatic interaction between the ions and the surfaces, the short-range (van der Waals and hydration) interactions

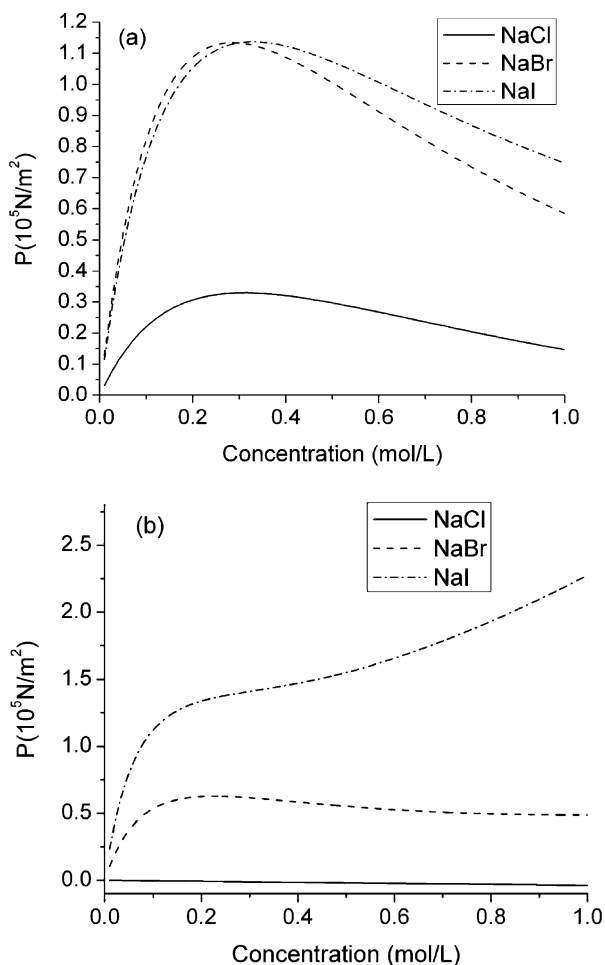


**Figure 5.** Concentration profile of ions between two uncharged SAM surfaces at a bulk concentration of  $C_0 = 0.01$  mol/L and effective distance of  $L = 2.4$  nm. We consider three salt solutions: (a) NaCl (solid line), (b) NaBr (dashed line), and (c) NaI (dash–double dotted line). The hatched vertical bars represent the SAM surfaces.

dominate, and the concentration of ions increases rapidly near the surfaces, as presented in Figure 5, for a fixed distance of  $L = 2.4$  nm. In this figure, we observe that the NES interactions give rise to a negative adsorption layer near each surface, thus charging the surface and resulting in a repulsive double layer pressure. In Figure 5, we see that the concentration of iodide and bromide near the surfaces is around 8 times the bulk concentration. Because of the higher concentration of anions near the surfaces, the pressure is more repulsive for iodide than for the other anions. One can observe that the concentration of  $\text{Na}^+$  between the plates increases when the anion is more



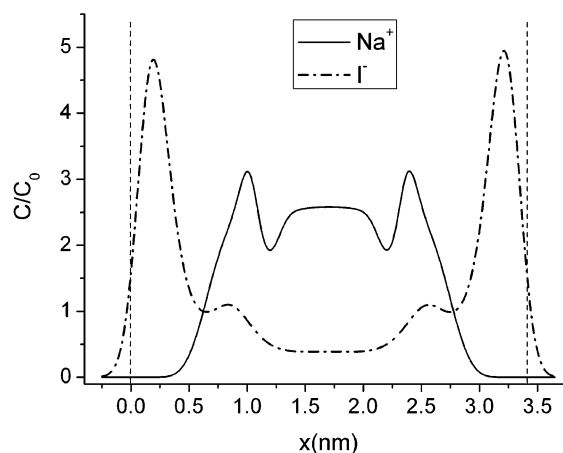
**Figure 6.** Concentration profile between two uncharged SAM surfaces at a bulk concentration of sodium iodide of  $C_0 = 0.01$  mol/L and distance of  $L = 0.7$  nm. The hatched vertical bars represent the SAM surfaces.



**Figure 7.** Double layer pressure between (a) two SAM surfaces at a fixed separation distance of  $L = 2.4$  nm and (b) two air bubbles at  $L = 3.4$  nm, as functions of the concentration of salt solution. We consider the same salt solutions as in Figure 3.

polarizable. However, it is not sufficient to screen out the electrostatic repulsion between the two negative adsorption layers.

An opposite behavior is observed in Figure 3 at a separation distance of  $L = 0.7$  nm. At this distance, we have a direct Hofmeister series; the pressure between two SAM surfaces becomes more repulsive in the order  $\text{NaI} < \text{NaBr} < \text{NaCl}$ . As



**Figure 8.** Concentration profile between two air bubbles at a bulk concentration of sodium iodide of  $C_0 = 0.01$  mol/L and distance of  $L = 3.4$  nm. The dashed vertical lines represent the air-bubble intersurfaces.

shown in Figure 6, this happens because at this distance the concentration of iodide near the surfaces is lower than in the case of  $L = 2.4$  nm (Figure 5c). Hence, the excess of sodium between the plates is sufficient to screen out the electrostatic repulsion, and the attractive dispersion and hydration interactions between ions and surfaces dominate.

Both Figures 3 and 4 present an oscillatory behavior in the pressure at short distances due to the oscillatory nature of the NES interaction (ionic PMF) calculated from molecular dynamics simulation (see Figure 2).

The double layer pressure between two uncharged surfaces, at fixed surface separation, as a function of salt concentration is shown for SAM surfaces in Figure 7a and for air bubbles in Figure 7b. There is an ion specific double layer pressure set up that increases with increasing anion polarizability and with increasing salt concentration up to a certain concentration where the pressure starts to decrease due to screening of the interaction between the two double layers.

In Figure 8, we present the concentration profile between two air bubbles at a bulk concentration of sodium iodide of  $C_0 = 0.01$  mol/L and a fixed distance of  $L = 3.4$  nm. In this interesting figure, we observe that there is also a high concentration of iodide in the interface, resulting in a repulsive double layer force, as already explained for SAM–water system. The air–water system interface is not so stiff, and this allows some concentration of iodide through the interface.

The main effect observed in this work is that asymmetric potential of mean forces acting on cations and anions give rise to an effective charge near the interface and a double layer pressure. However, there can also be more surprising effects such as a reversal of the Hofmeister series with plate separation. Using surface force measurements between surfaces coated with self-assembled monolayers, one should be able to observe this transition from a direct to a reversed Hofmeister sequence. Force measurements with a surface force apparatus are only possible when two surfaces are not too close together, and the Hofmeister sequence observed at large separations may be the more important one. However, with small angle X-ray scattering (SAXS) experiments, which measure integrated forces (second virial coefficients), surfaces that are close together give the largest contribution, possibly leading to the opposite sequence. It is important to point out that at short distances below 1 nm we expect hydrophobic interactions between the surfaces that within the treatment in the paper are neglected it could well modify the forces and change the ionic ordering.

#### IV. Conclusions

Marcelja<sup>8</sup> has recently proposed that there can be ion specific double layer forces set up between uncharged air–water interfaces due to asymmetry of forces acting between anions and cations near air bubbles. Our result for ion distributions and forces between air bubbles and between SAM membranes supports this idea. We have shown that the asymmetry of potentials of mean force acting between ions and surfaces give rise to strong Hofmeister effects for the double layer force between uncharged surfaces.

One should recall that Tardieu and co-workers used SAXS<sup>22</sup> to demonstrate that the addition of salts not only screens the particle charges but also induces an additional short-range attractive potential between macromolecules that is a function of the anion type. Irrespective of the macromolecule that they studied, e.g., lysozyme,  $\gamma$ - and  $\alpha$ -crystallins, they found that when the macromolecule was studied at a pH lower, or higher, than the isoelectric point, the double layer repulsion followed a reversed, or direct, Hofmeister sequence. Our results have shown that it is possible to obtain a change from direct to reversed Hofmeister sequence by changing the distance between uncharged surfaces. We will in the future explore how the Hofmeister series depend on the distance between two charged surfaces.

**Acknowledgment.** We thank the Swedish Research Council, the German Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen Otto von Guericke e.V. (AiF), and FAPERJ and CNPq (the last two are Brazilian Agencies) for financial support. We are grateful for Barry W. Ninham for useful discussions.

#### References and Notes

- (1) Horinek, D.; Netz, R. R. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 226104.
- (2) Ninham, B. W.; Parsegian, V. A. *J. Theor. Biol.* **1971**, *31*, 405.
- (3) Kunz, W.; Henle, J.; Ninham, B. W. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2004**, *9*, 19.
- (4) Kunz, W.; Lo Nostro, P.; Ninham, B. W. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2004**, *9*, 1.
- (5) Ninham, B. W.; Yaminsky, V. *Langmuir* **1997**, *13*, 2097.
- (6) Zhang, Y.; Cremer, P. S. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2006**, *10*, 658.
- (7) Henry, C. L.; Dalton, C. N.; Scruton, L.; Craig, V. S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1015.
- (8) Marcelja, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13062.
- (9) Petrache, H. I.; Zemb, T.; Belloni, L.; Parsegian, V. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 7982.
- (10) Pashley, R. M.; McGuiggan, P. M.; Ninham, B. W.; Brady, J.; Evans, D. F. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1637.
- (11) Boström, M.; Williams, D. R. M.; Ninham, B. W. *Langmuir* **2001**, *17*, 4475.
- (12) Boström, M.; Williams, D. R. M.; Ninham, B. W. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 168103-1.
- (13) Boström, M.; Williams, D. R. M.; Ninham, B. W. *Langmuir* **2002**, *18*, 8609.
- (14) Boström, M.; Kunz, W.; Ninham, B. W. *Langmuir* **2005**, *21*, 2619–2623.
- (15) Tavares, F. W.; Bratko, D.; Blanch, H. W.; Prausnitz, J. M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 9228.
- (16) Manciu, M.; Ruckenstein, E. *Langmuir* **2005**, *21*, 11312.
- (17) Jungwirth, P.; Tobias, D. J. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6361.
- (18) Luo, G. M.; Malkova, S.; Yoon, J.; Schultz, D. G.; Lin, B. H.; Meron, M.; Benjamin, I.; Vanysek, P.; Schlossman, M. L. *Science* **2006**, *311*, 216.
- (19) Dang, L. X. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10388.
- (20) Jungwirth, P.; Tobias, D. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10468.
- (21) Edwards, S.; Williams, D. R. M. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 248303-1.
- (22) Finet, S.; Skouri-Panet, F.; Casselyn, M.; Bonneté, F.; Tardieu, A. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2004**, *9*, 112.



## APÊNDICE B

Lima, E. R. A., Boström, M., Horinek, D., Biscaia Jr., E. C., Kunz, W., Tavares, F. W., 2008, “Co-Ion and Ion Competition Effects: Ion Distributions Close to a Hydrophobic Solid Surface in Mixed Electrolyte Solutions”, *Langmuir*, v. 24, pp. 3944-3948.

# Co-Ion and Ion Competition Effects: Ion Distributions Close to a Hydrophobic Solid Surface in Mixed Electrolyte Solutions

E. R. A. Lima,<sup>†,‡</sup> M. Boström,<sup>\*,§,||</sup> D. Horinek,<sup>⊥</sup> E. C. Biscaia, Jr.,<sup>‡</sup> W. Kunz,<sup>§</sup> and F. W. Tavares<sup>†</sup>

*Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, CEP 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, Programa de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, Institute of Physical and Theoretical Chemistry, University of Regensburg, D-93040 Regensburg, Germany, Division of Theory and Modeling, Department of Physics, Chemistry, and Biology, Linköping University, SE-581 83 Linköping, Sweden, and Physik Department, Technische Universität München, 85748 Garching, Germany*

Received November 27, 2007. In Final Form: January 9, 2008

We consider within a modified Poisson–Boltzmann theory an electrolyte, with different mixtures of NaCl and NaI, near uncharged and charged solid hydrophobic surfaces. The parametrized potentials of mean force acting on Na<sup>+</sup>, Cl<sup>−</sup>, and I<sup>−</sup> near an uncharged self-assembled monolayer were deduced from molecular simulations with polarizable force fields. We study what happens when the surface presents negative charges. At moderately charged surfaces, we observe strong co-ion adsorption and clear specific ion effects at biological concentrations. At high surface charge densities, the co-ions are pushed away from the interface. We predict that Cl<sup>−</sup> ions can also be excluded from the surface by increasing the concentration of NaI. This ion competition effect (I<sup>−</sup> versus Cl<sup>−</sup>) may be relevant for ion-specific partitioning in multiphase systems where polarizable ions accumulate in phases with large surface areas.

## I. Introduction

The partitioning of ions in interfacial systems crucially influences the physics of the interface.<sup>1a</sup> However, the theory of the underlying mechanism is only poorly understood<sup>1–3</sup> and needs to be revisited. The only ionic properties discussed in classical textbook theories of colloid science and membrane biology are the ionic charge, ionic size, and salt concentration. There is nothing in this theory, except ion size, to discriminate between chloride and iodide ions. However, it has been clear for more than 100 years that ion size alone is not able to accommodate the observed systematic Hofmeister specific ion effects.<sup>1–3</sup>

Ninham and Yaminsky showed that there is an inconsistency in the classical DLVO theory in that it treats electrostatic forces in a nonlinear theory and electrodynamic forces in a linear theory.<sup>3</sup> It is essential to treat both types of forces together in a nonlinear theory to obtain correct results.<sup>3</sup> There have been many attempts to explain these Hofmeister effects using nonelectrostatic (ionic dispersion)<sup>4,5</sup> and short-range hydration<sup>6</sup> potentials acting between ions and surfaces.

Jungwirth and Tobias showed in their work that more polarizable ions are attracted to the air–water interface, whereas less polarizable ions are repelled from the interface.<sup>1c</sup> Their work

showed the importance of including static polarizabilities of ions and the molecular nature of ions and water molecules. Luo et al.<sup>7</sup> used molecular simulations that included a finite ion size and water molecules to calculate potential of mean force (PMF) of an ion near a liquid–liquid interface. As shown by Luo et al., these PMFs can together with an electrostatic potential approximate well the ion-specific short-range potential acting between an ion and a liquid–liquid surface. These PMFs can be used in a modified Poisson–Boltzmann (PB) theory to describe salt effects at different salt concentrations. Recently, Horinek and Netz used molecular simulations of ions near a hydrophobic self-assembled monolayer with polarizable force fields for water and ions to extract PMFs for different ions.<sup>8</sup> More polarizable ions were found to be more attracted to the hydrophobic surface.

An interesting question that arises is if more polarizable ions can accumulate in regions with large surface areas at the expense of less polarizable ions (these surface areas can for instance be due to large concentrations of proteins or micelles). This idea was proposed by Ninham and Boström.<sup>3b</sup> Lo Nostro and co-workers recently demonstrated in a beautiful experiment that this is in fact the case.<sup>9</sup> Their system consisted of two coexisting phases. The upper phase consisted in a diluted micellar solution of the lipid, while the heavier phase was highly viscous and contained large entangled micellar aggregates. The concentration of the anions in the two coexisting phases was measured through

\* Corresponding author. E-mail: mabos@ifm.liu.se.

<sup>†</sup> Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

<sup>‡</sup> Programa de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

<sup>§</sup> University of Regensburg.

<sup>||</sup> Linköping University.

<sup>⊥</sup> Technische Universität München.

(1) (a) Chen, X.; Yang, T.; Kataoka, S.; Cremer, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12272. (b) Kunz, W.; Lo Nostro, P.; Ninham, B. W. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2004**, *9*, 1. (c) Jungwirth, P.; Tobias, D. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10468.

(2) Zhang, Y.; Cremer, P. S. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2006**, *10*, 658.

(3) (a) Ninham, B. W.; Yaminsky, V. *Langmuir* **1997**, *13*, 2097. (b) Ninham, B. W.; Boström, M. *Cell. Mol. Biol.* **2005**, *51*, 803. (c) Ivanov, I. B.; Marinova, K. G.; Danov, K. D.; Dimitrova, D.; Ananthapadmanabhan, K. P.; Lips, A. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2007**, *105*, 134. (d) Pettrache, H. I.; Zemb, T.; Belloni, L.; Parsegian, V. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 7982.

(4) (a) Boström, M.; Williams, D. R. M.; Ninham, B. W. *Langmuir* **2001**, *17*, 4475. (b) Boström, M.; Williams, D. R. M.; Ninham, B. W. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 168103-1. (c) Boström, M.; Kunz, W.; Ninham, B. W. *Langmuir* **2005**, *21*, 2619.

(5) Tavares, F. W.; Bratko, D.; Blanch, H. W.; Prausnitz, J. M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 9228.

(6) Manciu, M.; Ruckenstein, E. *Langmuir* **2005**, *21*, 11312.

(7) Luo, G. M.; Malkova, S.; Yoon, J.; Schultz, D. G.; Lin, B. H.; Meron, M.; Benjamin, I.; Vanysek, P.; Schlossman, M. L. *Science* **2006**, *311*, 216.

(8) (a) Horinek, D.; Netz, R. R. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 226104. (b) Lima, E. R. A.; Horinek, D.; Netz, R. R.; Biscaia, E. C.; Tavares, F. W.; Kunz, W.; Boström, M. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 1580. (c) Horinek, D.; Serr, A.; Bonthuis, D. J.; Boström, M.; Kunz, W.; Netz, R. R. *Langmuir* **2008**, *24*, 1271.

(9) Lagi, M.; Lo Nostro, P.; Fratini, E.; Ninham, B. W.; Baglioni, P. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 589.

ion chromatography. Lo Nostro and co-workers showed that  $\text{Br}^-$  and  $\text{NO}_3^-$  accumulate in the lipid-rich bottom phase, while  $\text{F}^-$  partitions almost equally between the two coexisting phases.<sup>9</sup>

We consider the theoretical framework for a modified PB theory in section II. The parametrized PMF acting on  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , and  $\text{I}^-$  near an uncharged self-assembled monolayer that we used was deduced from molecular simulations with polarizable force fields.<sup>8a</sup> We assume that these PMFs can be approximations for the PMF when the surface is charged (this charging can be done by adding ions that adsorb strongly to the interface, e.g., iodide or thiocyanate). We use here a simple model system to explore the origin of the experimentally observed asymmetry of electrolyte distributions in regions with large total surface areas compared to that in surface free regions. We predict in this article that  $\text{Cl}^-$  ions can be pushed away from a hydrophobic surface by increasing the concentration of NaI. The iodide ions create a negatively charged surface layer that by electrostatic competition pushes away the less polarizable chloride ions. We argue that this ion competition effect ( $\text{I}^-$  versus  $\text{Cl}^-$ ) may be relevant for ion-specific partitioning in multiphase systems where polarizable ions can bind to surfaces distributed in one of the phases. We find that iodide adsorption dominates over chloride adsorption, and thus the effect of iodide on chloride can be described by the presence of a surface charge. We argue that such a negative surface charge can be obtained by adding highly polarizable ions such as iodide or thiocyanate. We explore if there are any specific ion effects when we attach negative surface charges to the hydrophobic surface.

We predict that at low and moderate negative surface charges there will be strong co-ion (anion) adsorption and specific ion effects for the ion distributions of iodide and chloride. For highly charged surfaces, on the other hand, the repulsive electrostatic force overcomes the attractive potential of mean force acting on polarizable ions near a hydrophobic surface. This leads to an exclusion zone with very few co-ions. We present some numerical examples in section III. They show co-ion effects and how ions compete to be close to a hydrophobic surface. More polarizable ions are able to compete effectively over less polarizable ions in the adsorption to a surface. We also show how attractive PMF acting on polarizable ions near negatively charged surface can give rise to co-ion adsorption. Co-ion adsorption and specific ion effects are not possible within the classical Gouy–Chapman theory for electrolytes near a single charged surface. Finally, in section IV we end with a few concluding comments.

## II. Theory

Following earlier work, we describe the ion distributions near a charged or uncharged hydrophobic surface with a modified (ion-specific) PB equation. The use of an ion-specific PB equation that accounts for nonelectrostatic potentials acting on the ions was pursued by Ninham and Yaminsky<sup>3</sup> and later extended to include short-range hydration effects.<sup>6</sup> The modified PB equation for a single charged surface in a mixed electrolyte is:<sup>3</sup>

$$\epsilon_0 \frac{d}{dx} \left( \epsilon(x) \frac{d\psi}{dx} \right) = -e \sum_i z_i c_i(x) \quad (1)$$

$$\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=\infty} = 0, \quad \left( \epsilon(x) \frac{d\psi}{dx} \right) \Big|_{\text{surface}} = -\frac{\sigma}{\epsilon_0} \quad (2)$$

$$c_i(x) = c_{i,0} \exp[-(z_i e \psi + U_i(x))/k_B T] \quad (3)$$

where  $\epsilon_0$  is the permittivity of vacuum,  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $T$  is the temperature of the system,  $\sigma$  is the surface charge density,  $\psi$  is the self-consistent electrostatic potential,

$c_i(x)$  is the ion concentration, and  $U_{\text{Na}}$ ,  $U_{\text{Cl}}$ , and  $U_{\text{I}}$  are the PMFs acting between the SAM surface and the different ions, respectively. The SAM consists of icosane ( $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ ) molecules arranged in a hexagonal grid with a  $30^\circ$  tilt angle and the lattice spacing appropriate for a Au(111) surface.  $\epsilon(x)$  is the local dielectric constant calculated according to

$$\epsilon(x) = \epsilon_{\text{SAM}} + \rho_{\text{wSAM}}(x)(\epsilon_w - \epsilon_{\text{SAM}}) \quad (4)$$

where  $\epsilon_w = 78.5$  is the dielectric constant of water,  $\epsilon_{\text{SAM}} = 4$  is the dielectric constant of SAM, and  $\rho_{\text{wSAM}}(x)$  is the density profile obtained from molecular simulation.<sup>8b</sup>

The linear relation between density and dielectric constant in eq 4 is a first-order approximation. However, it has been demonstrated to be a better approximation then considering uniform dielectric constant, because the dielectric properties of the medium vary significantly near the surface.<sup>8b</sup> We recently showed that the double layer force between hydrophobic surfaces depends strongly on the potential of mean force acting between ions and surfaces and on the spatial dependence of the dielectric constant near the interface.<sup>8b</sup>

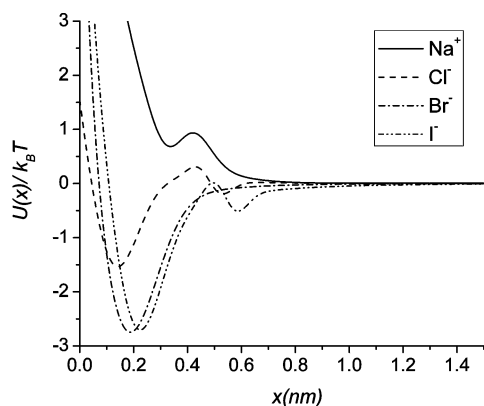
We base our study on realistic ion-surface potentials based on PMFs obtained by molecular dynamics simulations of SAM–water interfaces.<sup>8a</sup> These PMFs are assumed here to be good approximations also when some external surface charges are attached to the interface. These external surface charges can, for instance, be due to adsorption of iodide or thiocyanate ions to the hydrophobic surface. The dielectric constant profile is approximated here to be independent of the surface charges. The reader is referred to the cited article for simulation details.<sup>8a</sup> Here, we only point out that polarizable force fields were used for the calculation of the PMFs. In polarizable force fields, atoms carry a polarizability  $\alpha$  that gives rise to an attractive energy in an electric field  $E$ :  $V^{\text{pol}} = -1/2 \alpha E^2$ . At the air–water interface, a strong electric field is present, and the affinity of an ion correlates with its polarizability.<sup>1b</sup> The PMFs at the SAM–water interface include ion-surface van der Waals forces, short-range hydration, image potential, and different solvent-mediated forces, and there is no simple quantitative decomposition, but the overall PMFs are very similar to the ones at the air–water interface.<sup>8a</sup> These effects are mainly due to the static part of the polarizability. It is in general important to include the entire dynamic (frequency-dependent) polarizability. We discuss some effects of the dynamic polarizability for the Hofmeister effect in the Appendix. Polarizability induces highly nonlinear many-body interactions, and the influence is quite complicated. All we can say is that polarizability both may change considerably the water structure near the surfaces and may have also direct interactions with the surface. To disentangle all this would require simulations without polarizability and then a detailed comparison of the resulting PMFs. This is not the intention of the present article. The PMFs obtained by molecular dynamics simulation were fitted using heuristic model functions:<sup>8a</sup>

$$\frac{U(x)}{k_B T} = \frac{A}{(x - x')^{12}} - \frac{B}{(x - x')^8} + C_1(x - C_2) e^{-C_3(x - C_2)^2} + D_1 e^{-D_3(x - D_2)^2} \quad (5)$$

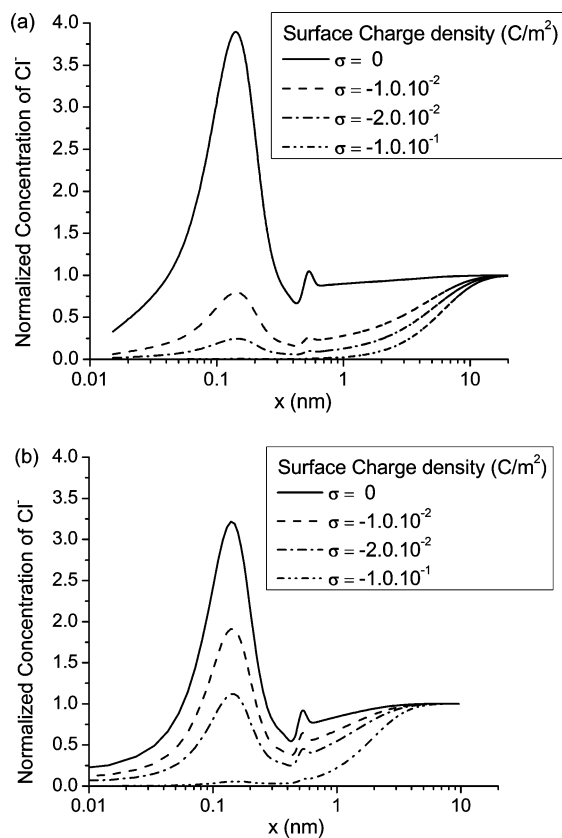
The parameters of eq 5 for sodium, chloride, and iodide are given in ref 8a. We reproduce these PMFs in Figure 1.

In this article, eqs 1–5 are solved using finite volume method<sup>10</sup> to determine the ion distributions near the hydrophobic surface.

(10) Lima, E. R. A.; Tavares, F. W.; Biscaia, E. C., Jr. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3174.



**Figure 1.** PMF for various ions near the SAM–water interface from molecular simulation.<sup>8</sup>

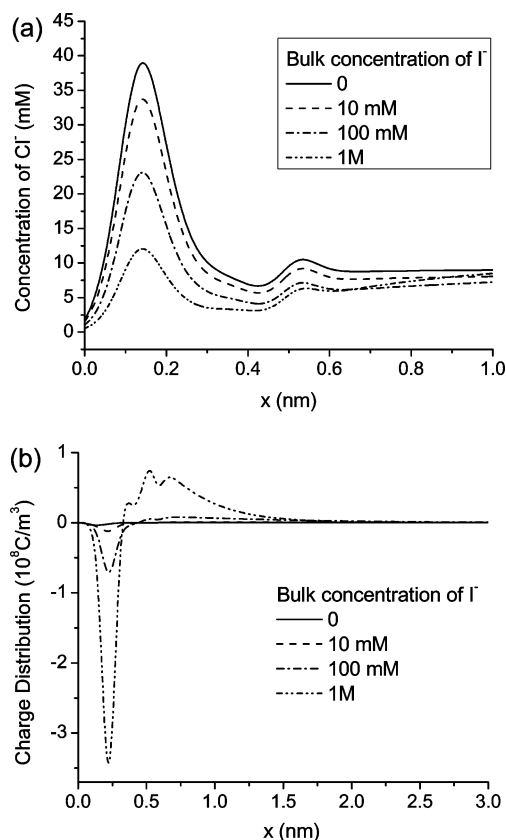


**Figure 2.** Normalized concentration ( $c_i(x)/c_{i,0}$ ) of chloride near charged SAM surfaces immersed in a NaCl salt solution with (a) 10 mM and (b) 100 mM. Results shows the influence of surface charge density.

### III. Numerical Results: Co-Ion Effects and Ion Competition

In this section, we present some unexpected and interesting results regarding ion competition and co-ion effects. At the uncharged SAM surface, the relative height of the adsorption peak of the anions is decreasing with increasing bulk concentration.<sup>8</sup> At the precharged surface, this is not always the case. This is due to nontrivial competition of electrostatic forces and the attractive PMF that acts on the ions near the interface.

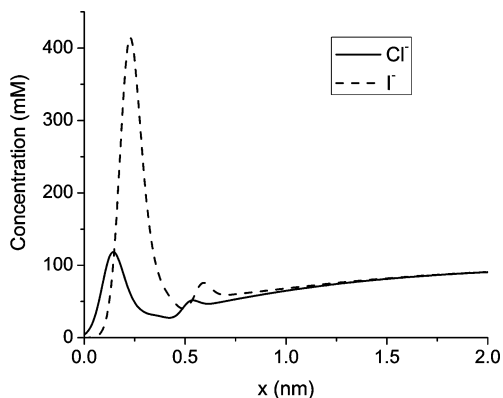
First, in Figure 2 we show the influence of the surface charge density and bulk ion concentration on the distributions of  $\text{Cl}^-$  near a charged SAM surface immersed in a pure NaCl salt solution. We observe that, for a bulk concentration of 10 mM (Figure 2a), the first peak in the concentration of  $\text{Cl}^-$  considering the second surface charge density (i.e. dashed line) is almost equal to the



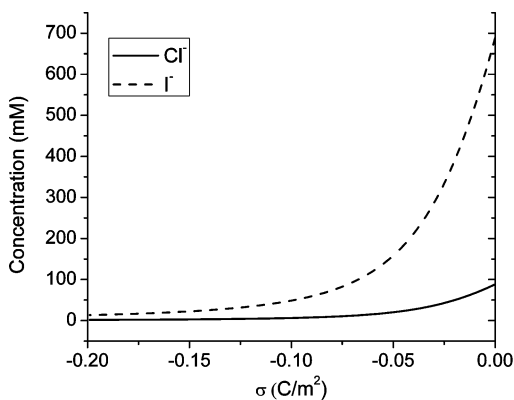
**Figure 3.** Ion competition near an uncharged SAM surface immersed in a mixed electrolyte. The bulk concentration of NaCl is fixed at 10 mM, and four different concentrations of NaI are considered: 0, 10 mM, 100 mM, and 1 M. We present (a) the concentration profiles and (b) the charge density distribution near the surface.

bulk concentration, whereas for a higher concentration of 100 mM (Figure 2b) this peak reaches a value twice the bulk value. The relative enhancement is much higher at 100 mM than that at 10 mM (1.9 vs 0.8). The reason for this apparently unintuitive effect is that there is a competition between the electrostatic repulsive force due to equal sign of the charge of the surface and the anions and the attractive PMF acting between the anions and the SAM. At low salt concentration, the electrostatic repulsive force dominates. At biological and higher concentrations, the attractive ion-specific PMF dominates. At even higher concentrations, the relative enhancement decreases due to self-repulsion of anions. For both ionic species, increasing the surface charge density pushes co-ions away from the surface because of electrostatic interactions. Interestingly, there is in all cases considered some co-ion adsorption. These co-ion effects become more important at biological and higher concentrations and decrease with increasing surface charge density.

In Figure 3a, we present the concentration profile of  $\text{Cl}^-$  near an uncharged SAM surface immersed in a mixed electrolyte. The bulk concentration of NaCl in this case is 10 mM, and we consider four different concentrations of NaI: 0, 10 mM, 100 mM, and 1 M. We observe that, as the concentration of iodide increases,  $\text{Cl}^-$  ions are pushed away from the surface and the concentration peak of  $\text{Cl}^-$  is reduced.  $\text{Cl}^-$  ions are “co-ions” here relative to the charged iodide layer. This exclusion of chloride occurs because of the preferential binding of iodide ions to the uncharged surface. Close to the uncharged surface there is a chloride ion adsorption peak that is due to NES interactions and hydration effects included in the PMF obtained from molecular simulation.<sup>8</sup> Figure 3b shows the corresponding charge distribu-



**Figure 4.** Concentration profiles of chloride and iodide near a charged SAM surface with  $\sigma = -2 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$ , immersed in a mixed electrolyte containing 100 mM of NaCl and 100 mM of NaI.



**Figure 5.** Concentration of chloride and iodide as a function of surface charge density, at a fixed distance  $x = 0.248 \text{ nm}$  from a SAM surface immersed in a mixed electrolyte containing 100 mM of NaCl and 100 mM of NaI.

tion that is due to NaCl and NaI. One can clearly see a double layer formed by anions bound by attractive PMF to the surface and free cations that neutralize them. As expected, the absolute charge density of the interfacial layer increases as we increase the concentration of iodide. It is really only outside the negative part of the double layer that chloride ions are pushed away from the surface. This is directly related to the proper co-ion effects with negatively charged surface considered in Figure 2.

In Figure 4, we consider again a charged surface this time immersed in a mixed electrolyte containing NaCl and NaI, both at a concentration of 100 mM. The more polarizable iodide accumulates with higher concentrations near the surface as expected but there is also an adsorption peak of chloride ions. Because iodide ions are bigger than chloride ions (and this is incorporated in the PMF included in our modified PB equation), the peak for chloride is located a little closer to the surface than that for iodide. In this figure, the importance of co-ion adsorption and specific ion effects in such systems is evident. Classical theories are not able to predict this ion specificity.

Figure 5 shows the influence of surface charge density on the concentration of NaCl and NaI at fixed distance  $x = 0.248 \text{ nm}$  from the surface. The bulk concentrations are the same as those in Figure 4. One should notice that as the magnitude of the charge density increases, the ions are pushed away from the surface, as expected, in agreement with what was discussed above. Considering an uncharged surface, there is a huge ion specificity at that distance, whereas for a charge density of  $-0.2 \text{ C/m}^2$ , the co-ions are almost completely excluded from that region. Therefore, surface charge can regulate the ion specificity effect.

#### IV. Conclusions

Co-ion effects have usually been assumed to be very small or not considered at all. However, with the inclusion in the theory of ionic dispersion potentials, Ninham and co-workers demonstrated that it is possible to begin to understand co-ion effects.<sup>3,4</sup> Using a refined theory, we can now predict that strong co-ion adsorption and specific ion effects will occur near negatively charged interfaces. There will also be similar effects in mixed electrolyte solutions. In this latter case, more polarizable anions (iodide) are adsorbed forming a negative surface charge that at sufficiently high concentrations pushes away the less polarizable ions (chloride). The less polarizable ions here take the informal role of co-ions in mixed electrolytes. This ion competition effect may be of some relevance to the recent study that shows that more polarizable ions accumulate in regions with a large amount of distributed surface areas.<sup>3b,9</sup>

#### Appendix

**Polarizability and the Hofmeister Effect.** That polarizability is a key factor in determining specificity of electrolytes can be seen as follows: consider the problem of interactions of model colloidal particles or membranes across an electrolyte solution. Even at the level of the primitive (continuum solvent) model, it has been proved rigorously by Ninham and Yaminsky<sup>3a</sup> that the extension of the Lifshitz theory that includes the contribution of ions is inconsistent. It does include ion specificity through its reliance on measured dielectric susceptibilities. But the effect is very weak. The theory is based on a linear response approximation. The ansatz that double layer forces, treated by a nonlinear theory, and dispersion forces treated by a linear theory can be handled independently is inconsistent. It can be shown that this ansatz violates two thermodynamic requirements. These are the gauge condition on the electromagnetic field and the Gibbs adsorption equation, the very definition of an interface. This is not just an esoteric point, but has major quantitative ramifications that are missing from classical theories. This is so also for interfacial effects. The dominating temperature-dependent, zero-frequency, electrolyte-dependent, many-body interaction in the extended Lifshitz theory is precisely equivalent to Onsager's limiting law for the change of interfacial tension at a single air– or oil–water interface. And this, as remarked by Onsager himself, is invalid except perhaps at extremely low electrolyte concentrations. No ion specificity is captured. It is also so for electrolyte activities that involve ionic interactions. It is so for the standard Born free energy of transfer that again misses dispersion interactions (which is due to the dynamic polarizability), contributions that are ion-specific and range up to 25–50% of the whole free energy.

Removal of the inconsistency in the manner Ninham, Boström, and co-workers described in a series of articles goes part of the way to a resolution, but only at the level of the primitive model. More is involved once the molecular nature of the solvent is taken into account. Ionic polarizability combines at the same level with electrostatics to determine local induced water structure around ions. That it is a key determinant of hydration and of so-called ion-specific Gurney potentials of interactions between ions due to the overlap of these solute-induced solvent profiles. So too for ionic adsorption at interfaces. The notions involved here embrace quantitatively the conventional ideas of cosmotropic, chaotropic, hard, and soft ions. Some insights into this matter can be obtained via the alternative approach of computer simulation techniques of Jungwirth and Tobias.<sup>1c</sup> But the insights are hamstrung thus far by a pragmatic restriction that limits simulation to too simple models of water. This approach works thus far for ions such as Br, Cl, K, and Na, for which ionic

hydration is not a problem, but for other ions it fails. For example, present techniques and simulation models<sup>1c</sup> predict that the OH<sup>-</sup> ion is negatively adsorbed from the air–water interface, which is patently absurd.

Some progress is occurring here. Recent advances in quantum chemistry allow very precise calculation of the polarizabilities of anisotropic ions and their full frequency dependence and subsequently allow inclusion and prediction of water structure (D. Parsons and B. W. Ninham, Australian National University, Canberra, Australia, private communication, 2008).

Our point here is not to claim a complete description of the phenomena. It is that even at the primitive model level the inclusion of dispersion effects accounts for at least some specific ion effects. Inclusion of PMF from simulations improves the

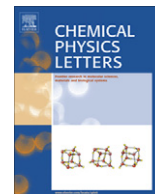
understanding of the Hofmeister effect significantly. Both ionic dispersion potentials and the PMF depend on the polarizability of the ions. It has been firmly established that the polarizability has an important role for the ion specificity observed in colloidal systems and in biology.

**Acknowledgment.** We thank the Swedish Research Council, the German Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen Otto von Guericke e.V. (AiF), and FAPERJ and CNPq (the last two are Brazilian agencies) for financial support. We thank Barry W. Ninham for comments and fruitful discussions regarding the manuscript in general and the appendix in particular.

LA7037069

## APÊNDICE C

Lima, E. R. A., Boström, M., Sernelius, B.E., Horinek, D., Netz, R. R., Biscaia Jr., E. C., Kunz, W., Tavares, F. W., 2008, “Force between air-bubbles in electrolyte solution”, *Chemical Physics Letters*, v. 458, pp. 299-302.



## Forces between air-bubbles in electrolyte solution

E.R.A. Lima<sup>a,b</sup>, M. Boström<sup>c,d</sup>, B.E. Sernelius<sup>d</sup>, D. Horinek<sup>e</sup>, R.R. Netz<sup>e</sup>, E.C. Biscaia Jr.<sup>b</sup>, W. Kunz<sup>c</sup>, F.W. Tavares<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, CEP 21949-900 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

<sup>b</sup>Programa de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21945-970 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

<sup>c</sup>Institute of Physical and Theoretical Chemistry, University of Regensburg, D-93040 Regensburg, Germany

<sup>d</sup>Division of Theory and Modeling, Department of Physics, Chemistry and Biology, Linköping University, SE-581 83 Linköping, Sweden

<sup>e</sup>Physik Department, Technische Universität München, 85748 Garching, Germany

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 18 January 2008

In final form 23 April 2008

Available online 29 April 2008

### ABSTRACT

Ion specificity plays a key role in solution chemistry and many biological processes. However, the classical DLVO theory has not been able to explain the experimentally observed ion specific forces acting between air-bubbles in electrolyte solutions. We resolve this problem by using a generalized Poisson–Boltzmann equation. We demonstrate that inclusion of both short-range potentials obtained from simulation (acting between ions and the air–water interface) and the spatial variation of the local dielectric constant near the air–water interface may be essential to obtain correct results.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

More than 100 years ago Franz Hofmeister demonstrated that salts with common cation but differing in anion have different efficiency in stabilizing protein suspensions [1,2]. Many biological and colloidal systems reveal strong specific ion effects and a deeper understanding have only recently started to emerge [3–10]. A few systems that show Hofmeister effects include the surface tension and bubble–bubble interaction in electrolytes [11,12], and swelling of hydrophilic neutral lipid membranes [13].

Different theoretical approaches used recently have revealed the importance of including short-range potentials (acting between ions and surfaces) in the double layer theory that accounts for both ionic dispersion potentials [4–10] and short-range hydration effects [7]. The key role for short-range macromolecule-ion interactions have been clearly demonstrated in recent vibrational sum frequency spectroscopy experiments [3]. Simulations [8–10] have furthermore demonstrated the essential role played by the polarizability of ions and water molecules. Spectroscopic experiments have demonstrated that an ion may be preferentially located in the surface region [14]. The same phenomenon has been observed in simulations of ions near the air–water interface [8–10]. Understanding Hofmeister effects is clearly essential for biological and medical applications. All life depends on salty water. Craig et al. [15] demonstrated that salts inhibit bubble coalescence or have no effect at all depending on the ion pair. Inspired by sim-

ulations of ions near the air–water interface [9,10] Marcelja recently proposed a model for bubble–bubble coalescence [12].

In a recent Letter Luo et al. [16] used molecular simulations that include a finite size ion and water molecules to calculate potential of mean force (PMF) acting on an ion near a liquid–liquid interface. This potential was then used in an extended Poisson–Boltzmann equation. Horinek and Netz [17,18] obtained in a similar way the PMF for the halide anions and for sodium at infinite dilution near a hydrophobic self-assembled monolayer, using MD simulations with polarizable force fields. They investigated a single self-assembled monolayer in salt solutions. They observed that heavy ions (such as Br<sup>−</sup> and I<sup>−</sup>) do adsorb, whereas small cations (such as Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>) are repelled from the surface. The PMF obtained from molecular simulations include van der Waals interactions between ion and water molecules and therefore forces like ion hydration are included. We will here explore how the inclusion in the extended Poisson–Boltzmann equation of parameterized PMF [17] calculated from simulations of ions near an air–water interface performed by Dang [8] influence the double layer force between two air-bubbles in different NaI salt solutions. We will assume that the bubble radius is much larger than the bubble–bubble separation so that we can approximate the air–water interfaces as planar surfaces. We used the theoretical methods described by Sernelius [19] to first calculate the attractive retarded van der Waals pressure between two air-bubbles in water. The magnitude of this retarded van der Waals pressure, calculated from the Lifshitz formula using optical dielectric data for water, is shown in Fig. 1 and will be compared with the magnitude of the ion specific double layer pressure. We will show that the maximum repulsion obtained from the double layer pressure (which occurs at separations roughly between 1

\* Corresponding author. Fax: +55 21 2562 7616.

E-mail address: [tavares@eq.ufjf.br](mailto:tavares@eq.ufjf.br) (F.W. Tavares).



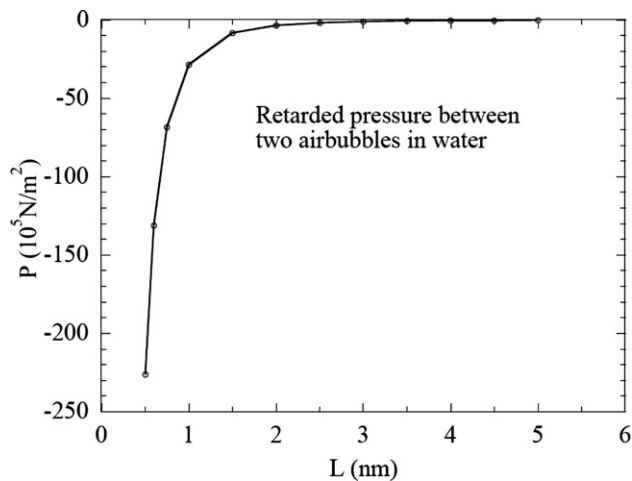


Fig. 1. The retarded van der Waals pressure between two (quasi-planar) air-bubbles in water.

and 2 nm) becomes important compared to the van der Waals pressure at concentrations between 0.5 M and 1 M. At lower salt concentrations the attractive van der Waals pressure dominates at all considered bubble separations. In experiments one has observed that it is only around 0.1–1 M salt concentrations, and higher, that bubble coalescence is inhibited [15].

Near the air–water interface the dielectric constant varies from the bulk water value to the value in vacuum. The inhomogeneous dielectric constant near the air–water interface was parameterized by Boström et al. [20] using a fit to simulation of an air–water interface performed by Jungwirth and Tobias [9]. Inhomogeneous dielectric constants and PMF treated together have not been properly accounted for in past solutions of the extended Poisson–Boltzmann equation.

The advantage of our approach is that it does not require MD simulations of different salt concentrations, which would be required for a direct MD study. Simulations are only performed at infinite dilution. The use of MD to calculate force would be excessively time consuming because it would require simulations for many different distances. So, theoretically these results are possible to be provided from MD, but the computational effort demanded is still prohibitive. Besides, it would be very difficult to simulate the interaction between surfaces directly with simulation due to equilibration problems. In this contribution very recent approaches, in which both water–surface and ion–surface profiles inferred from molecular dynamics simulations are utilized.

The theory is presented in Section 2 and we present results for bubble–bubble double layer pressures using three different models for dielectric constant profile in Section 3. We end with a few conclusions in Section 4.

## 2. Modified Poisson–Boltzmann theory

In the classical DLVO theory, van der Waals–Lifshitz forces are treated separately, in a linear inconsistent way [4]. In such standard theory, Poisson–Boltzmann (PB) equation takes into account only the electrostatic potential and then after its solution is obtained, the direct van der Waals interaction between the two planar surfaces is added. As pointed out by Ninham this ansatz is incomplete and it is not able to predict ion specificity commonly observed experimentally [4]. In a more complete theory, additional non-electrostatic (NES) interactions [5,6] and short-range hydration [7] must be treated at the same level as electrostatic forces acting on ions. Following earlier works, we use an ion specific Poisson–Boltzmann equation [5–7]:

$$\varepsilon_0 \frac{d}{dx} \left( \varepsilon(x) \frac{d\psi}{dx} \right) = -e \sum_i c_{0,i} z_i \exp[-(z_i e \psi + U_i(x))/k_B T] \quad (1)$$

$$\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=L/2} = 0, \quad \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x_{\min}} = 0 \quad (2)$$

where  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $z_i$  is the charge number of the ions,  $e$  is the elementary charge,  $T$  is the temperature of the system,  $\psi$  is the self consistent electrostatic potential,  $x_{\min}$  is the minimum distance,  $U_i$  is the ionic potential (PMF) acting between the two surfaces and the ion, and  $L$  is the distance between the two bubble surfaces. The boundary conditions imply vanishing electric field at the mid-plane  $x = L/2$  and in the bubble interior. The inhomogeneous dielectric constant  $\varepsilon(x)$  is defined as a function of the position  $x$  based on density simulation data, considering that water density and dielectric constant are highly correlated functions. For air–water system, the inhomogeneous dielectric constant is calculated as [20]

$$\varepsilon(x) = \varepsilon_{\text{air}} + \rho_{\text{wair}}(x)(\varepsilon_{\text{w}} - \varepsilon_{\text{air}}) \quad (3)$$

where  $\varepsilon_{\text{w}} = 78.5$  is the dielectric constant of water,  $\varepsilon_{\text{air}} = 1$  is the dielectric constant of air and the density profile  $\rho_{\text{wair}}$  was fitted to air–water simulations performed by Jungwirth and Tobias [9,18].

The PMFs from simulations [8] not only include ion–surface van der Waals forces but also solvent-mediated forces, for which no reliable simple theory is known. The PMFs obtained by molecular dynamics simulation were fitted using heuristic functions for sodium, chloride, bromide and iodide are given in Ref. [17]. For the sake of clarity, we reproduce these PMFs in Fig. 2. We will here only use the PMFs for sodium and iodide ions. Based on these functions, the ionic potential of mean force  $U_i(x)$  acting between each ion and the two interacting surfaces is calculated in [18].

In this Letter, Eqs. (1) and (2) are solved using finite volume method to determine the ion distributions between two air-bubbles. The obtained electrostatic potential profiles and ion distributions are used to calculate the pressure between the surfaces. The derivative of the free energy can be solved numerically [18] or developed analytically to get [21]

$$P = k_B T \sum_i [c_i(L/2) - c_{0,i}] - 2 \sum_i \int_{x_{\min}}^{L/2} c_i \frac{dU_i}{dL} dx \quad (4)$$

where  $c_{0,i}$  and  $c_i(L/2)$ , are the ion concentration in bulk solution and ion concentration at the mid-plane between the two surfaces;  $x_{\min}$  is the minimum distance, taken to be  $-0.25$  nm for air–water.

Note that the first term in the right hand side of Eq. (4) depends indirectly on the non-electrostatic potential because the concentration of ions is given by

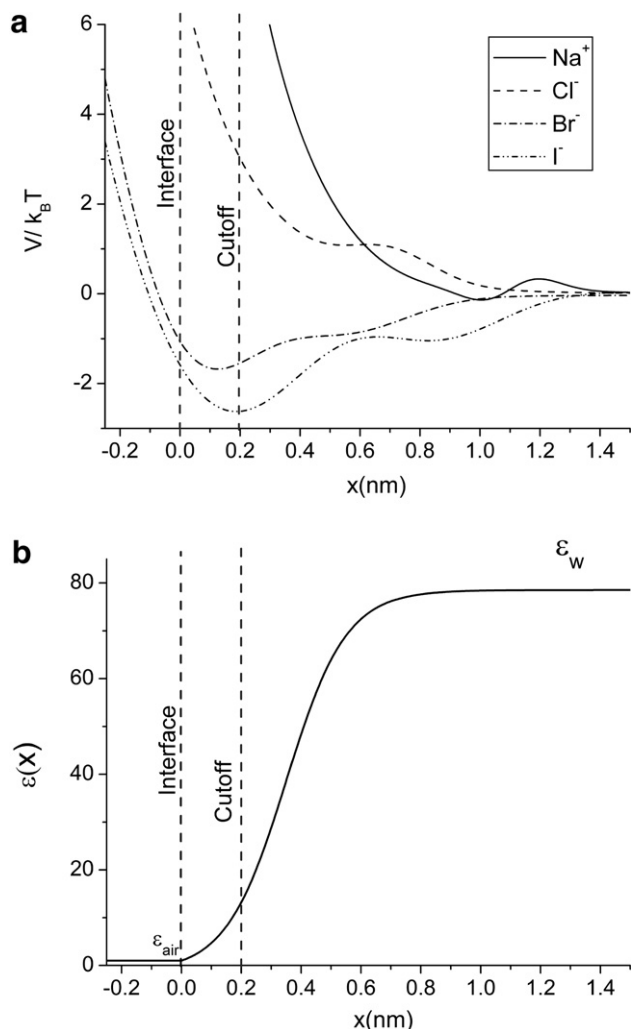
$$c_i = c_{0,i} \exp \left( -\frac{z_i e \psi}{k_B T} - \frac{U_i}{k_B T} \right) \quad (5)$$

The results in the following figures refer only to the double layer contribution to the force between the surfaces.

## 3. Numerical results: ion specific bubble–bubble interaction

In order to investigate the importance of including correct PMF and an inhomogeneous dielectric constant we compare this approach with two approximate calculations. We have calculated the pressure at several salt concentrations between the two air-bubbles using three different approaches:

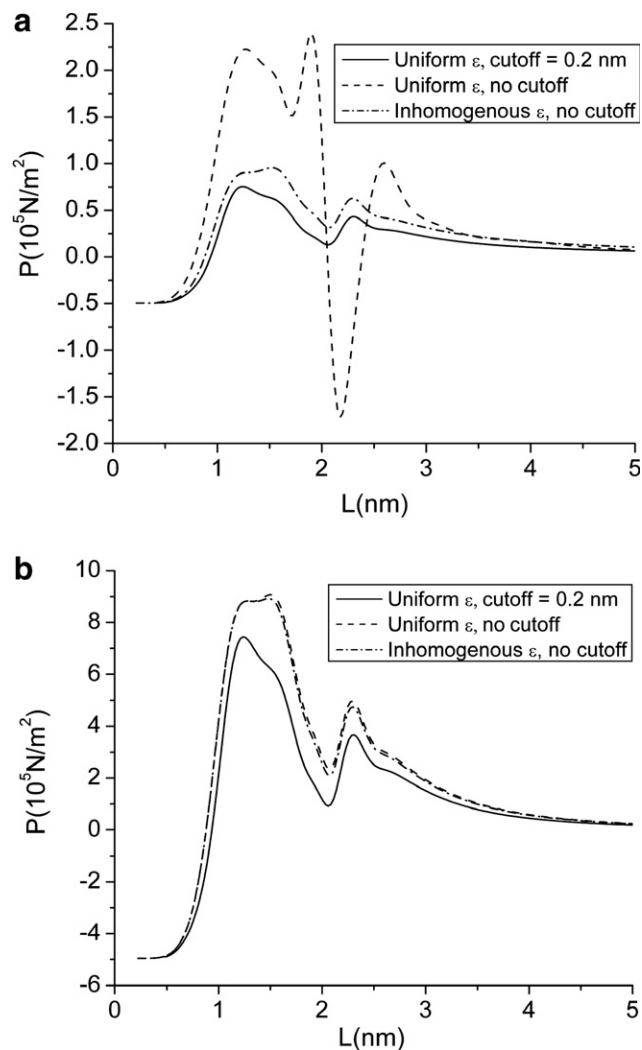
- (i) With a cut-off of 0.2 nm (inspired by the finite ion size) and a dielectric constant ( $\varepsilon(x) = 78.5$  all the way up to the interface). In this case  $x_{\min} = 0.2$  nm.
- (ii) Without a cut-off and with a uniform dielectric constant ( $\varepsilon(x) = 78.5$ ). In this case  $x_{\min} = -0.2$  nm.



**Fig. 2.** (a) Potentials of mean force for various ions [8,17] and (b) local dielectric constant for air–water interface [18]. Here, the zero point ( $x=0$ ) is the Gibbs dividing surface (interface line), and the cut-off distance is ( $x=0.2$  nm) (cut-off line). Notice that the PMF acting between an ion and the two interfaces is obtained as  $U_i = V_i(x) + V_i(L-x)$ .

- (iii) Without a cut-off and with an inhomogeneous dielectric constant given by (4). In this case  $x_{\min} = -0.2$  nm.

The limits of these models are represented in Fig. 2a and b. Fig. 2b shows the dielectric constant function used in approach (iii). In the other two approaches, the dielectric constant is considered uniform. Therefore, approach (iii) is expected to give the most realistic pressure between two air-bubbles. We compare the force predicted between two air-bubbles using the three different approaches in Fig. 3a for 0.01 M NaI and in Fig. 3b for 0.1 M NaI. Polarizable ions adsorb to the air–water interface as previously demonstrated by Jungwirth and Tobias [10,11]. Unequal PMFs acting on anions and cations give rise to ion specific double layer repulsion. One should note that the second approach (without cut-off and uniform dielectric constant) gives a poor result at low salt concentrations. At some separations it even gives a different sign compared to the model with inhomogeneous dielectric constant. We find in Fig. 3b that at 0.1 M and higher salt concentration all three methods give similar results. This is surprising and interesting but we argue that one in general should try to use the inhomogeneous dielectric constant when this function is available.



**Fig. 3.** Double layer pressure between two air-bubbles interacting through (a) 0.01 M salt and (b) 0.1 M solutions of NaI, at a temperature of 298.15 K. Here we compare the three different approaches for the inhomogeneous dielectric constant.

Fig. 3a shows that for very short distances the double layer pressure between the plates is always negative and equal to  $-0.496 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ , independent of the salt in the solution. In this short distance, the PMF is repulsive (see Fig. 1a), so the ions are pushed away from the region between the plates. Hence,  $C_i \approx 0$  in this region, Eq. (4) gives  $P = -k_B T \sum_i c_{0,i}$ , a constant value independent of the type of the salt. This means that the attraction in short distances is due to the pressure acting on the backside of the bubbles.

The force between bubbles that we discuss here originates from preferential adsorption of ions which is mainly due to the polarizability of the ions. Some studies suggest that ion size effects can also drive ions to the interface [22].

It is important to point out that at short distances below 1 nm we expect hydrophobic interactions between the surfaces that within the treatment here are neglected. The hydrophobic interaction could modify the forces at very short distances. As pointed out by Faraudo and Bresme [23,24], anomalous dielectric constant response of water can occur near charged surfactant layers in thin films, resulting in a repulsive contribution to the force.

We show the double layer pressure between two air-bubbles in 0.1 M, 0.5 M, and 1 M NaI salt solutions using the inhomogeneous dielectric constant model in Fig. 4. We compare the ion specific

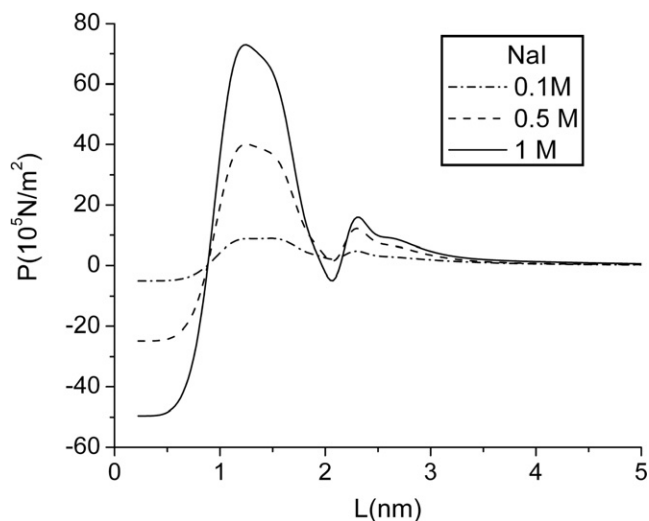


Fig. 4. Double layer pressure between two air-bubbles interacting through 0.1 M, 0.5 M and 1 M NaI salt solutions, at a temperature of 298.15 K.

double layer pressure at the point where it has its maximum value with the van der Waals pressure at the same distance. We find that at 0.01 M and 0.1 M the van der Waals attraction is much larger than the double layer pressure. However, in good agreement with experiments the double layer repulsion becomes equal in magnitude or larger at salt concentrations between 0.5 M and 1 M NaI. The exact concentration where the double layer repulsion dominates over the retarded van der Waals force giving rise to a repulsive total force depends on the details of the PMF obtained from simulations and the parameters used in these simulations.

Clearly, our potentials of mean force are calculated for a single ion, and cannot include ion-ion correlations. The extended Poisson–Boltzmann equation approach is a mean-field method and also neglects ion–ion correlations. It was shown that these correlations are negligible for low salt concentrations of monovalent ions [25]. Thus, the Poisson–Boltzmann approach gives reasonable results for the electrolytes considered here. This allows us to effectively explore many different salt concentrations based on the simulation results only for infinite dilution solutions. This would be prohibitively expensive with MD simulations at different temperatures, especially at low salt concentrations, where the sampling is very slow. The comparison of simulations with and without polarizabilities of ions in interfacial systems shows drastic differences [26]. The qualitative trend that large anions like iodide are attracted to a water/hydrophobic interface is not recovered when nonpolarizable force fields are used. The reason for the attraction is that there is a strong electric field present at the interfaces and that large anions are very polarizable and can favourably interact with this electric field. Since there is no adsorption of anions or cations in the potential of mean force, the extended Poisson–Boltzmann approach based on nonpolarizable potentials will not predict any interfacial accumulation of ions at finite concentrations.

#### 4. Conclusions

We have shown that realistic calculations of ion specific forces between bubbles and colloidal particles in general require a correct

treatment of both the ionic potentials of mean force and inhomogeneous dielectric constants near interfaces. However, it may sometimes be possible to use simplified models with reasonable accuracy. One can address ion specific effects by using an extended Poisson–Boltzmann equation that accounts for short-range non-electrostatic forces acting between ions and surfaces. Previous attempts have focused on either ionic dispersion potentials [4–6], solvation energy changes [20], or short-range hydration forces [7]. The approach used here, which was pioneered by Luo et al. [16], offers improved modeling of Hofmeister specific ion effects in biology and colloidal science. Our results support Marcelja's hypothesis [12] that separation of ions near the interface can give rise to ion specific double layer forces that may be relevant for ion specific coalescence of bubbles [15].

To conclude we would like to comment that the PMFs we use in the current Letter were obtained by MD simulations of a rather small simulation system and a rather short simulation time. Therefore, the PMFs have an inherent uncertainty. However, we believe that this uncertainty is not crucial for the study presented here. It has been shown in several studies [27,28] that the PMFs agree well with other results from MD simulations of the air–water interface and simulations of a hydrophobic SAM/water interface [17], and it is not our intention to further assess the quality of the PMFs. Therefore, we base our present study on Dang's original PMFs.

#### Acknowledgements

We thank the Swedish Research Council, the German Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen Otto von Guericke e.V. (AiF), and FAPERJ and CNPq (the last two are Brazilian Agencies) for financial support.

#### References

- [1] W. Kunz, J. Henle, B.W. Ninham, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 9 (2004) 19.
- [2] W. Kunz, P. Lo Nostro, B.W. Ninham, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 9 (2004) 1.
- [3] X. Chen, T. Yang, S. Kataoka, P.S. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12272.
- [4] B.W. Ninham, V. Yaminsky, *Langmuir* 13 (1997) 2097.
- [5] M. Boström, D.R.M. Williams, B.W. Ninham, *Langmuir* 17 (2001) 4475.
- [6] M. Boström, D.R.M. Williams, B.W. Ninham, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 168101.
- [7] M. Manciu, E. Ruckenstein, *Langmuir* 21 (2005) 11312.
- [8] L.X. Dang, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 10388.
- [9] P. Jungwirth, D.J. Tobias, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 10468.
- [10] P. Jungwirth, D.J. Tobias, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 6361.
- [11] C.L. Henry, C.N. Dalton, L. Scruton, V.S.J. Craig, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 1015.
- [12] S. Marcelja, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 13062.
- [13] H.I. Petrache, T. Zemb, L. Belloni, V.A. Parsegian, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 103 (2006) 7982.
- [14] P.B. Petersen, R.J. Saykally, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 57 (2006) 333.
- [15] V.S.J. Craig, B.W. Ninham, R.M. Pashley, *Nature* 364 (1993) 317.
- [16] G.M. Luo et al., *Science* 311 (2006) 216.
- [17] D. Horinek, R.R. Netz, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 226104.
- [18] E.R.A. Lima, D. Horinek, R.R. Netz, E.C. Biscaia, F.W. Tavares, W. Kunz, M. Boström, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 1580.
- [19] B.E. Sernelius, *Surface Modes in Physics*, Wiley, Berlin, 2001.
- [20] M. Boström, W. Kunz, B.W. Ninham, *Langmuir* 21 (2005) 2619.
- [21] S. Edwards, D.R.M. Williams, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 248303.
- [22] B.L. Eggemann, J.L. Siepmann, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 210.
- [23] J. Faraudo, F. Bresme, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 236102.
- [24] J. Faraudo, F. Bresme, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 077802.
- [25] A. Moreira, R.R. Netz, *Eur. Phys. J. E* 8 (2002) 33; H. Boroudjerdi, Y.W. Kim, A. Naji, R.R. Netz, X. Schlagberger, A. Serr, *Phys. Rep.* 416 (2005) 129.
- [26] D. Horinek, A. Serr, D.J. Bonthuis, M. Boström, W. Kunz, R.R. Netz, *Langmuir* 24 (2008) 1271.
- [27] T.M. Chang, L.X. Dang, *Chem. Rev.* 106 (2006) 1305.
- [28] P. Jungwirth, D. Tobias, *Chem. Rev.* 106 (2006) 1259.

## APÊNDICE D

Lima, E. R. A., Tavares, F. W., Biscaia Jr., E. C., 2007, “Finite volume solution of the modified Poisson–Boltzmann equation for two colloidal particles”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, pp. 3174-3180.

# Finite volume solution of the modified Poisson–Boltzmann equation for two colloidal particles

Eduardo R. A. Lima,<sup>a</sup> Frederico W. Tavares<sup>b</sup> and Evaristo C. Biscaia Jr\*<sup>a</sup>

Received 25th January 2007, Accepted 12th April 2007

First published as an Advance Article on the web 15th May 2007

DOI: 10.1039/b701170a

The double layer forces between spherical colloidal particles, according to the Poisson–Boltzmann (PB) equation, have been accurately calculated in the literature. The classical PB equation takes into account only the electrostatic interactions, which play a significant role in colloid science. However, there are at, and above, biological salt concentrations other non-electrostatic ion specific forces acting that are ignored in such modelling. In this paper, the electrostatic potential profile and the concentration profile of co-ions and counterions near charged surfaces are calculated. These results are obtained by solving the classical PB equation and a modified PB equation in bispherical coordinates, taking into account the van der Waals dispersion interactions between the ions and both surfaces. Once the electrostatic potential is known we calculate the double layer force between two charged spheres. This is the first paper that solves the modified PB equation in bispherical coordinates. It is also the first time that the finite volume method is used to solve the PB equation in bispherical coordinates. This method divides the calculation domain into a certain number of sub-domains, where the physical law of conservation is valid, and can be readily implemented. The finite volume method is implemented for several geometries and when it is applied to solve PB equations presents low computational cost. The proposed method was validated by comparing the numerical results for the classical PB calculations with previous results reported in the literature. New numerical results using the modified PB equation successfully predicted the ion specificity commonly observed experimentally.

## Introduction

Numerical solution of the non-linear Poisson–Boltzmann (PB) equation has been pursued during the last 50 years. In 1956, Hoskins and Levine<sup>1</sup> made the first such attempt for identical spheres interacting under constant surface potential. Their calculation was based on a second order finite difference discretization scheme, and due to obvious limitations of computational resources available at that time, their procedure was carried out on a relatively small grid ( $8 \times 16$ ). Because of the computational advances, more accurate calculations have been obtained over the years since then, using similar techniques.<sup>2–4</sup>

Two more recent contributions were the calculation of double layer forces between identical spherical particles using a spline collocation scheme<sup>5</sup> and the calculation of interaction free energies for spherical particles of equal size by orthogonal collocation.<sup>6</sup> In 1996, Stankovich and Carnie<sup>7</sup> employed similar methods to study double layer interactions between dissimilar spherical particles—appropriate for hetero-coagulation—and between a sphere and a plate, a geometry relevant to atomic force microscope measurements when a colloidal particle is attached to a cantilever tip.

Recently, Lu and co-workers<sup>8</sup> developed an efficient method for the PB force calculation between macroions (or colloidal particles) considering both the detailed geometry and surface polarization, but using the linearized PB equation. They presented an algorithm that incorporates recently developed numerical techniques to enhance the computational performance. A boundary integral equation approach was applied to discretize the equation. The algorithm enables the computational study of relatively large biological systems.

Linearization of the PB equation results in the Debye–Hückel theory that has been widely used in the literature.<sup>8,9</sup> This linear theory, despite having limited application, can give rise to satisfactory results, especially for low salt concentration and low surface potential.

Sushkin and Phillis<sup>9</sup> calculated the electrostatic interaction between two charged spheres in the presence of an electrolyte at the level of the linearized Debye–Hückel theory. The calculation was performed analytically as a multipole expansion by applying two-centre spherical harmonic expansions and computer symbolic manipulation methods.

Because the colloidal particle size is generally much larger than the ion size, a widely used approach is to consider both surfaces as planes immersed in an electrolyte. Although this planar geometry can provide interesting results, such as attractive forces between similar surfaces,<sup>10,11</sup> more complex features can arise if the electrical double layer between two spheres is considered.

<sup>a</sup> Programa de Engenharia Química/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, CEP 21941-972, RJ-Brazil. E-mail: evaristo@peq.coppe.ufrj.br

<sup>b</sup> Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, CEP 21949-900, RJ-Brazil

In the present paper, the classical and a modified version of the PB equation are both solved using a finite volume method applied to different geometries. This method, despite being largely employed in computational fluid dynamics (CFD),<sup>12</sup> has been rarely used in colloid science. We have found only two references that use the finite volume method to solve the PB equation.<sup>13,14</sup> However, both references regard only one colloidal particle, not two particles as considered here. So, apparently this is the first time that the PB equation is solved for two spheres using finite volume method. Holst and Saied<sup>13</sup> discretized the PB equation using the box method for one colloid particle immersed in an electrolyte solution. The solution of the discretized equations was accomplished using a global inexact-Newton method, combined with multilevel techniques. The box method, as presented in ref. 13, can be considered a kind of finite volume method, but it does not use the same approach as we use here and it was applied to the one colloid-particle system. Tomac and Gräslund<sup>14</sup> presented an innovative method for solving the modified PB equation based on the Kirkwood hierarchy equations, with Loeb's closure, on a three-dimensional grid, including a dielectric discontinuity. The equations were discretized with the finite volume method and were solved using multigrid techniques for systems containing one colloidal particle immersed in an electrolyte solution.

The finite volume method was developed essentially to solve boundary value problems. This method is sometimes confused with the finite difference method, due to the fact that, in several cases, the discretized equations obtained by both methods are the same. However, these two methods are based on completely different formulations. While the finite difference method uses derivative approximations based on a Taylor series, the finite volume formulation has a physical basis, using conservation laws.<sup>15</sup>

Discretization of each conservation equation using the finite volume method divides the calculation domain into a certain number of sub-domains, where the physical law of conservation is approximately valid. Here, the method is used to solve a modified PB equation that is able to explain specific ion effects. These effects are now known to be ubiquitous, and turn up frequently in biology and biochemistry. Current theories fail to explain why a change in background salt from *e.g.* NaCl to NaI produces different results for protein precipitation, and a large number of Hofmeister effects observed in colloid science and biology.<sup>16</sup>

One of the aims of this work is to provide a method of calculating the mean force between two colloidal particles immersed in an electrolyte solution and then to give a better understanding of Hofmeister effects. To do so it has recently been recognized that ions in solution have a different polarizability than the surrounding water and this has important consequences.<sup>17</sup> Ions experience non-electrostatic forces (NES forces), specific for each species, near interfaces.<sup>18</sup> It has been shown recently that, when NES forces are included in the theoretical framework, ion specificity follows naturally.<sup>19–21</sup>

When ion specific NES forces are treated at the same nonlinear level as the electrostatic forces, the origin of ion specific effects finally come into sight. Here we consider two dissimilar spheres with two different assumptions: (i) constant

charge at the surfaces; (ii) constant potential at the surfaces. The NES interaction is directly included in the differential equation resulting in self-consistent solutions.

There is a considerable effort in the literature to try to explain the effective attractive interactions between like-charged polyelectrolytes. Jiménez-Ángeles *et al.*<sup>22</sup> calculated the effective interaction between two charged rods in a restricted primitive model electrolyte solution. The ionic distribution profiles around the rods were obtained by the integral equation theory (using HNC approximation), PB equation, and Monte Carlo simulation. At high salt concentration, they found an attraction driven by depletion forces; both Monte Carlo simulation and the integral equation (with HNC approximation) predicted this attraction. According to the authors, theoretical models of the interaction between like-charged bodies in solution, based on the PB theory, always predict a repulsive interaction and this is attributed to the fact that the PB theory neglects ionic size correlations.

Messina *et al.*<sup>23</sup> investigated the mechanism for the overcharging of a single spherical colloid in the presence of aqueous salts. They found that the excluded volume can be important for overcharging and the overcharging strength increases with increasing ionic size.

In 2006, Doerr and Yu<sup>24</sup> proposed a surface charge method, which was applied to a system of an arbitrary number of charged dielectric spheres, and obtained a solution for an arbitrary configuration of the spheres. A molecule was modelled as a collection of non-overlapping linear dielectric spheres representing atoms. This way, the original differential equation was replaced by a set of linear algebraic equations. The electrical potential was considered a linear superposition of the potentials of the screened point charges and the surface charge densities. Expressions obtained there can be used in colloid science or molecular dynamics.

Curtis and Lue<sup>25</sup> studied the properties of a dielectric sphere immersed in a symmetric electrolyte solution. They developed a functional integral formulation of the grand partition function of an electrolyte solution and used the variational method to solve the equation. Particular cases of planar and spherical geometries were examined. In this approach Curtis and Lue included ion–ion correlation effects.

Other contributions reported similar results regarding the importance of ion correlations in high salt concentration solutions, using integral equation theory (the Ornstein–Zernike equation) with the hypernetted chain closure approximation within the primitive model of electrolyte solutions.<sup>10,26</sup>

The PB theory may overestimate the ions concentration near the surfaces because it does not consider any limitation in the ion concentration due to volume exclusion. Trying to transpose this limitation, we have partially considered ionic size correlations by assuming that the ion–particle have a closest approach distance equal to the radius of the colloidal particle plus the radius of the ion, *i.e.*, our calculation include the Stern correction, as suggested by Jiménez-Ángeles *et al.*<sup>22</sup>

When compared with Monte Carlo simulations, using the NVT ensemble, and with integral equation theory, using the Ornstein–Zernike equation with the hypernetted chain closure approximation, the PB equation presents good results for cation and anion profiles near a macroion, especially for

monovalent electrolyte solutions.<sup>20</sup> Although the PB equation presents limitation for divalent ions or for describing phenomena in which ion correlations are important, the PB equation has the advantage of being solved with lower computational cost, compared with Monte Carlo simulations, and does not present numerical instability for large asymmetrical systems, as occurs with integral equation theories. Details concerning the limitations of integral equation approaches to highly asymmetric systems, either asymmetric in size or in charge, are reported elsewhere.<sup>27</sup>

The mean forces between two macroions obtained numerically from the classical PB equation reported elsewhere<sup>7,28</sup> were compared with those obtained here by applying the finite volume method. Similar results validate the new developed computational code. Then, the ion specific potential is added to the calculation, resulting in the modified PB equation in bispherical coordinates. These new numerical results were not found in the literature.

In the next section we describe the classical and the ion specific version of the PB equation in bispherical coordinates used to calculate the electrostatic potential profile, concentration of ions and force between two colloidal particles for a given centre-to-centre distance. Then, we present some results for the classical and for the modified version of the PB equation. Finally, we end with some concluding remarks. Details of the numerical method used to solve these PB equations in bispherical coordinates are summarized in Appendix A.

## The Poisson–Boltzmann equation in bispherical coordinates

The classical PB equation for the non-dimensional potential  $\psi$  in a symmetric  $z:z$  electrolyte salt solution has the form

$$\nabla^2\psi = \sinh(\psi) \quad (1)$$

Here,  $\psi = \phi e z_{\text{ion}} / (k_{\text{B}} T)$ , where  $\phi$  is the dimensional potential,  $e$  is the electric charge,  $z_{\text{ion}}$  is charge number of the ions,  $k_{\text{B}}$  is the Boltzmann constant and  $T$  is the absolute temperature. In eqn (1)  $\psi$  is expressed as a function of dimensionless position, with the scale factor being the Debye length  $\kappa^{-1}$ .

For two spheres or for a sphere and a plate, there is a rotational symmetry around the line joining the centre of the two spheres or the line orthogonal to the plate passing through the centre of the sphere. Therefore, eqn (1) is a nonlinear partial differential equation in two spatial variables. This equation presents no analytical solution and must be solved numerically. An analytical solution is only available when the system is composed of a single plate.

Given the rotational symmetry, the bispherical coordinates become the well-known bipolar coordinates. However, we prefer to use the term ‘‘bispherical coordinates’’ because this expression is traditionally used in the colloid literature<sup>1</sup> to emphasize that it is applied to two spheres.

Here we will consider the PB equation in bispherical coordinates,<sup>29</sup> as suggested by Carnie *et al.*<sup>5</sup> This will enable us to investigate the force between two colloidal particles at different separations. Application of bispherical coordinates

converts the complex domain around two spheres into a basic rectangular domain.

As depicted in Fig. 1, constant values of  $\eta$  are the spherical surfaces. Positive values refer to spheres located above the  $x$ - $y$  plane and negative values to spheres located below this plane. When  $\eta = 0$ , we have the  $x$ - $y$  plane (a sphere with infinity radius). As  $\eta$  goes to  $\pm\infty$ , the radius of the sphere decrease until it represents a point. The coordinate  $\theta$  is related to the angle with the  $z$  axis.

The two-dimensional Laplace operator,  $\nabla^2$ , in bispherical coordinates is given by:

$$\nabla^2\psi = \frac{(\cosh\eta - \cos\theta)^3}{\beta^2 \sin\theta} \left[ \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \frac{\sin\theta}{\cosh\eta - \cos\theta} \frac{\partial\psi}{\partial\theta} \right) + \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial\eta} \left( \frac{1}{\cosh\eta - \cos\theta} \frac{\partial\psi}{\partial\eta} \right) \right] \quad (2)$$

Bispherical coordinates  $(\eta, \theta)$  are connected with Cartesian coordinates through:<sup>29</sup>

$$x = \frac{a \sin\theta}{\cosh\eta - \cos\theta} \quad (3)$$

$$z = \frac{a \sinh\eta}{\cosh\eta - \cos\theta} \quad (4)$$

where  $a = \kappa r_s \sinh(\eta_0)$ ,  $-\eta_0$  and  $\eta_0$  are the values of  $\eta$  at each spherical surface (see Fig. 1), given by  $\cosh(\eta_0) = 1 + h/2r_s$ ,  $0 \leq \theta \leq \pi$  and  $-\infty \leq \eta \leq \infty$ ,  $\kappa^{-1}$  is the Debye length and  $r_s$  is the radius of the sphere. However, as we are not interested in the regions inside of the two spheres, we integrate eqn (1) from  $-\eta_0$  to  $\eta_0$ .

Because we wish to focus on the ion specific double layer interactions, we use a modified PB equation that includes dispersion van der Waals interactions between ions in solution and macroions. It has been shown that the NES van der Waals dispersion interaction is one of the key quantities that should

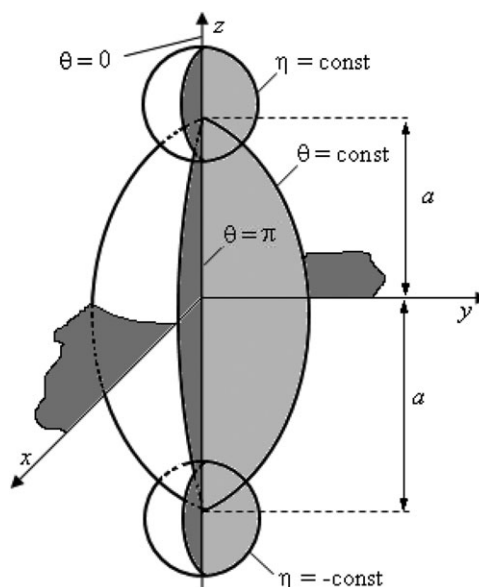


Fig. 1 Bispherical coordinate system.<sup>29</sup>

be included in order to properly describe the specific ion effects observed experimentally in several important phenomena. The non-linear PB equation including NES dimensionless potential  $U$  is described by:

$$\nabla^2\psi = \frac{1}{2}[\exp(\psi - U_-) - \exp(-\psi - U_+)], \quad (5)$$

where  $\nabla^2$  is given by eqn (2) and

$$U_{\pm} = \frac{-B_{\pm 1}}{\kappa^3(r_1 - r_{s1})^3[1 + (r_1 - r_{s1})^3/(2r_{s1}^3)]} + \frac{-B_{\pm 2}}{\kappa^3(r_2 - r_{s2})^3[1 + (r_2 - r_{s2})^3/(2r_{s2}^3)]}. \quad (6)$$

The dispersion coefficients,  $B_{\pm 1}$  and  $B_{\pm 2}$ , can be different for different combinations of an ion (sodium, chloride, bromide, and iodide) and a colloidal particle (spheres 1 and 2). These coefficients can be calculated using the ionic excess polarizability and the dielectric properties of water and colloidal particles.<sup>19</sup> Indeed, for all results presented here, both spheres are considered to have the same dielectric properties, *i.e.*,  $B_{\pm 1} = B_{\pm 2}$ . These coefficients are presented in dimensionless form that includes in their definitions the factor  $(\kappa_B Tr_i^3)$ . For sodium, chloride, bromide, and iodide these coefficients were taken from the literature<sup>19</sup> as: 0.138, 1.086, 1.348 and 1.735, respectively. In eqn (6), the Debye length  $\kappa^{-1}$  is included in order to obtain a dimensionless result;  $r_{s1}$  and  $r_{s2}$  are the radii of spheres 1 and 2, respectively;  $r_1$  and  $r_2$  are the distances between a given ion and the centre of spheres 1 and 2, respectively. These distances are calculated through:

$$r_1 = \sqrt{x^2 + (d - z)^2}; \quad r_2 = \sqrt{x^2 + (d + z)^2} \quad (7)$$

Where,  $x$  and  $z$  are the Cartesian coordinates, related to bispherical coordinates  $(\eta, \theta)$  as described in eqn (3) and (4);  $d$  is the half of the centre-to-centre distance between the two spheres.

It should be mentioned that in our calculations ion size correlations are partially considered by assuming that the ions–surface have a closest approach distance  $(r_s + r_i)$ , *i.e.*, our PB theory includes the Stern correction.<sup>22</sup> Here,  $r_s$  refers to the radius of the colloidal particle and  $r_i$  to the ion radius. According to Jiménez-Ángeles *et al.*,<sup>22</sup> at a relatively high ionic concentration, *e.g.* 1 M, the counterion contact value is the main contribution to the force, and PB theory can produce satisfactory results if the Stern layer is included.

Applying the finite volume method to eqn (1) or (5), as described in Appendix A, and considering a uniform mesh we obtain the discretized equation<sup>15</sup>

$$A_P\psi_P = \frac{\Gamma_c}{\Delta\eta} \Delta\theta\psi_E + \frac{\Gamma_w}{\Delta\eta} \Delta\theta\psi_W + \frac{\Gamma_n}{\Delta\theta} \Delta\eta\psi_N + \frac{\Gamma_s}{\Delta\theta} \Delta\eta\psi_S + B_P. \quad (8)$$

In eqn (8), indexes W, E, N and S refer to the centre of west, east, north and south neighbour volumes, respectively; index  $P$  refers to the centre of the elementary volume where the balance is made, and w, e, n and s indexes refer to the frontiers between volume  $P$  and its respective neighbour. The discreti-

zation coefficients  $A_P$  and  $B_P$  are defined in Appendix A and

$$\Gamma = \frac{\sin\theta}{\cosh\eta - \cos\theta}. \quad (9)$$

Application of eqn (8) to a sequence of elementary volumes results in a tridiagonal linear system that is solved through the Thomas Algorithm<sup>9</sup> (TDMA—TriDiagonal Matrix Algorithm). This approach results in an expressive reduction of the computational effort. The linear systems are solved for each line and each column of the grid. The convergence is reached when all the linear systems are simultaneously satisfied.

The discretized equations resulting from the application of the same method to eqn (1) and (5) differ only in the definition of coefficients  $A_P$  and  $B_P$ . This feature fully prepares the finite volume method for solving the PB equation in several geometries, as shown in Appendix A.

In this paper, we consider two different types of boundary conditions in  $\eta$ :

(a) Constant surface potential:

$$\begin{aligned} \psi(-\eta_0, \theta) &= \psi_1^0 \\ \psi(\eta_0, \theta) &= \psi_2^0 \end{aligned} \quad (10)$$

where  $\psi_1^0$  and  $\psi_2^0$  are the specified electrostatic potential values at the surface of spheres 1 and 2, respectively.

(b) Constant surface charge:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\psi}{\partial\eta}\right)_{\eta=-\eta_0} &= -\frac{\sigma_1 a}{\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{\cosh(\eta_0) - \cos(\theta)} \\ \left(\frac{\partial\psi}{\partial\eta}\right)_{\eta=\eta_0} &= -\frac{\sigma_2 a}{\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{\cosh(\eta_0) - \cos(\theta)} \end{aligned} \quad (11)$$

where  $\sigma_1$  and  $\sigma_2$  are the specified charge density at the surface of the spheres 1 and 2, respectively.

The boundary conditions in  $\theta$  are the same in both cases:

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)_{\theta=0} = \left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)_{\theta=\pi} = 0 \quad (12)$$

As soon as the electrostatic potential is known, the following expression for the electrostatic contribution to the double layer force is used,<sup>5,7</sup>

$$\begin{aligned} f &= 2\pi \int_0^\pi \left\{ \left[ \frac{a^2(\cosh(\psi) - 1)}{(\cosh(\eta) - \cos(\theta))^2} + \frac{1}{2} \left( \left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)^2 - \left(\frac{\partial\psi}{\partial\eta}\right)^2 \right) \right] \right. \\ &\quad \left. \times [1 - \cosh(\eta) \cos(\theta)] + \frac{\partial\psi}{\partial\theta} \frac{\partial\psi}{\partial\eta} \sinh(\eta) \sin(\theta) \right\} \\ &\quad \times \frac{\sin(\theta)d\theta}{\cosh(\eta) - \cos(\theta)}. \end{aligned} \quad (13)$$

Here,  $a = \kappa r_s \sinh(\eta_0)$  as defined before,  $\eta_0$  is the value of  $\eta$  at the surface of the sphere,  $\kappa^{-1}$  is the Debye length,  $r_s$  is the radius of the sphere, and in the evaluation of the force we do the integration on the surface  $\eta = 0$ . This plane was chosen to give good accuracy.<sup>7</sup>



Then the dimensional force  $F$  is calculated using the following expression:

$$F = \varepsilon \varepsilon_0 \left( \frac{kT}{e} \right)^2 f \quad (14)$$

Here,  $\varepsilon$  is the dielectric constant of the liquid and  $\varepsilon_0$  is the permittivity of vacuum. The other variables are as defined before.

The integral in eqn (13) is calculated using the Simpson method and the derivatives are calculated using central differences, as described in Appendix A.

## Results and discussion

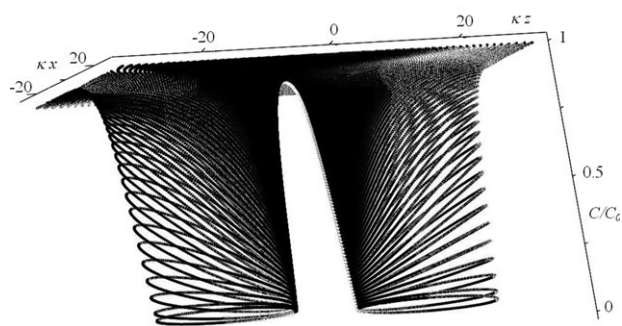
First of all, we present in Fig. 2 the concentration profile of non-polarizable cations around two similar spherical colloidal particles with constant surface potentials  $\psi_1^0 = \psi_2^0 = 2.0$ , immersed in a 1 M electrolyte. We chose this concentration in order to validate our results by comparing them with those presented by ref. 28. In Fig. 3–5 we used a 0.1 M salt solution, which is a typical biological salt concentration. The dimensionless closest approach distance (*i.e.*, the distance between two particle surfaces) is  $\kappa h = 10.0$  and the dimensionless particles radii are  $\kappa r_{s1} = \kappa r_{s2} = 10.0$ .

Considering the same case as in Fig. 2, but  $\kappa h = 1.0$ , the non-dimensional force calculated using eqn (13) is  $f = 62.89$  ( $= 20.01\pi$ ). This value is the same as that presented by Bowen and Sharif<sup>28</sup> and references cited therein.

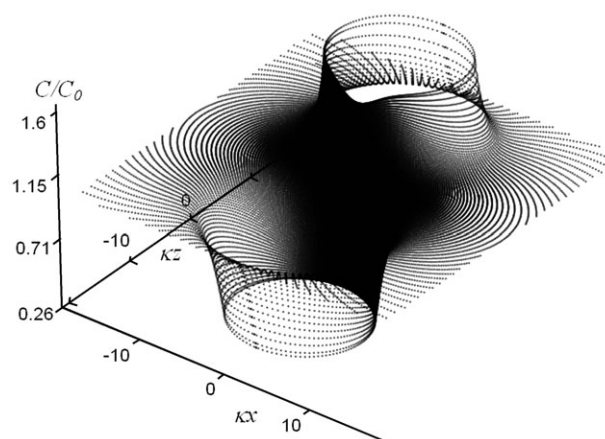
The same program was used to calculate the solution of the classical PB equation between a sphere and a plate. The results were the same as those reported in Fig. 7a and 7b of the work by Stankovich and Carnie.<sup>7</sup>

In Fig. 3 we consider two dissimilar spherical particles with constant surface charge densities  $\sigma_1 = -0.03 \text{ C m}^{-2}$  and  $\sigma_2 = 0.01 \text{ C m}^{-2}$ , dimensionless effective radii  $\kappa r_{s1} + \kappa r_i = \kappa r_{s2} + \kappa r_i = 7.0$ ,  $r_i = 2 \text{ \AA}$  and at a surface-to-surface distance  $\kappa h = 3.0$ . Because of the small distance between the two colloidal particles, both surface potentials vary due to the presence of the other surface. The force  $f$  in this case is  $-1.11$  (attractive). This effect is even more important for solutions containing polarizable ions.

Using the modified PB eqn (5), double layer forces between two spherical particles with constant surface charge immersed in different salt solutions are calculated. In Fig. 4 we show the force as a function of the closest approach distance  $\kappa h$  between



**Fig. 2** Concentration profile of non-polarizable cations around two similar colloidal particles with  $\psi_1^0 = \psi_2^0 = 2.0$ ,  $\kappa r_{s1} = \kappa r_{s2} = 10.0$  and  $\kappa h = 10.0$ , immersed in a 1 M electrolyte solution.

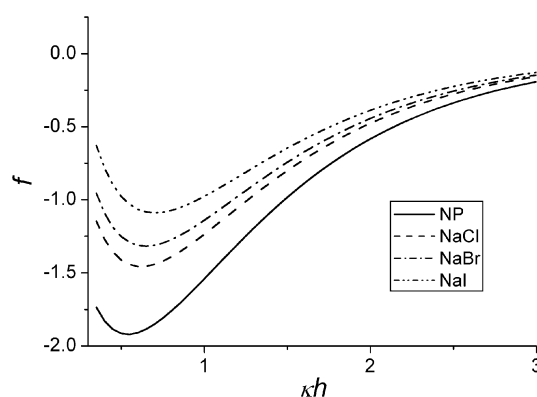


**Fig. 3** Concentration profile of non-polarizable anions around two dissimilar colloidal particles with  $\sigma_1 = -0.03 \text{ C m}^{-2}$  and  $\sigma_2 = 0.01 \text{ C m}^{-2}$ ,  $\kappa r_s + \kappa r_i = 7.0$  and  $\kappa h = 3.0$ , immersed in a 0.1 M electrolyte solution.

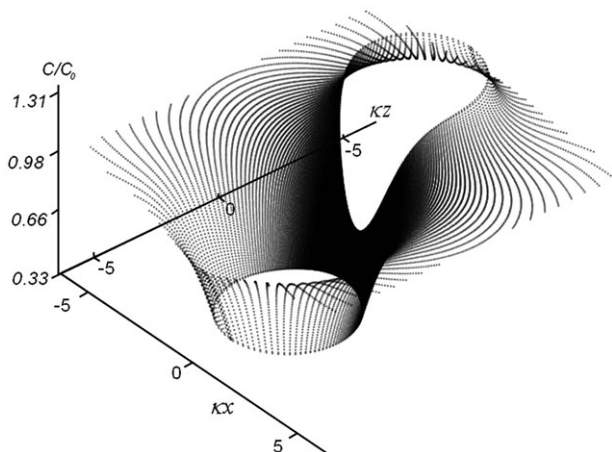
the particles for 4 different 0.1 M salt solutions: non-polarizable ions (NP), NaCl, NaBr and NaI. For both spheres, the non-dimensional radius is  $\kappa r_s = 6.57$  ( $r_s = 20 \text{ \AA}$ ) and the ions' radii are always considered  $r_i = 2 \text{ \AA}$ .

Except for large distances, where the force is negligible, there is a great difference between the forces for different electrolytes. Notably, the predicted force is less attractive as we go from NP < NaCl < NaBr < NaI. This effect occurs due to equilibrium of NES and electrostatic forces. Electrostatic forces are attractive in the conditions considered in Fig. 4 (solid line). However, when NES interactions between ions and particles are considered, the force becomes less attractive because the counterions of one particle—which are adsorbed in a higher concentration at its surface due to NES interactions—are the co-ions of the other particle. Therefore when the particles are close to each other, there is an important repulsive NES contribution to the double layer force due to the presence of a higher concentration of the respective co-ions close to both surfaces.

In Fig. 5 we show the concentration profile of polarizable  $\text{I}^-$  ions in the same conditions as Fig. 4, at  $\kappa h = 0.5$ . The double



**Fig. 4** Non-dimensional force  $f$  between two spheres with  $\sigma_1 = -0.03 \text{ C m}^{-2}$  and  $\sigma_2 = 0.01 \text{ C m}^{-2}$  interacting in different 0.1 molar salt solutions. We consider four cases: non-polarizable ions (solid line), NaCl (dash line), NaBr (dash-dot line), and NaI (dash-dot-dot line).



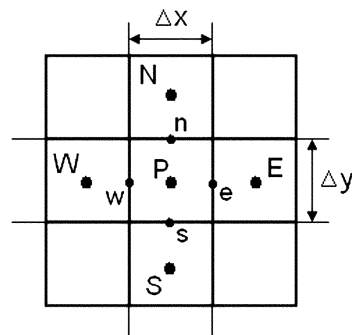
**Fig. 5** Concentration of  $I^-$  ions around two colloidal particles in the conditions of Fig. 4, at  $\kappa h = 0.5$ .

layer force in this system is less attractive ( $-1.06$ ) since the contribution of NES interactions are even more important than electrostatic interactions. One can see that there is a great deformation in the concentration profile caused by the presence of the other particle. There is an imposition of undesirable ions that results in a repulsive force.

While other effects ignored here can influence the macroion–macroion interaction, a variety of observed phenomena, such as colloid precipitation and colloid adsorption at surfaces, all related to salt specificity, can be interpreted along the lines indicated here. However other effects may be responsible for the Hofmeister series, including those associated with molecular solvation and solvent structure. For example, at air–water interfaces there are important ion-specific contributions from static polarizability of ions and explicit water structure.<sup>30</sup>

## Conclusions

We have implemented the finite volume method to solve the modified PB equation for two dissimilar colloidal particles immersed in an electrolyte solution, including sphere–sphere, plane–sphere, and plane–plane geometries. The presented results are referred only to the first case. The method has been proved to be efficient and suitable for PB calculations. The PB equation in bispherical coordinates, considering ion–colloid van der Waals dispersion interactions, has success-



**Fig. 6** Bi-dimensional finite volume  $P$  and its neighbours.<sup>15</sup>

fully predicted the ion specificity commonly observed experimentally. The force between two dissimilar colloidal spherical particles was quantified and the ion concentration profiles were analyzed for both classical and modified PB equations.

## Appendix A: Application of the finite volume method to the PB equation

The PB bi-dimensional equation can be written in the following general form

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \Gamma_1 \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \Gamma_2 \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) + S = 0 \quad (\text{A1})$$

Here, the independent variables  $(x, y)$  represent the usual variables of the considered geometry and the dependent variable  $\psi$  is the electrostatic potential. If bispherical coordinates are considered, the independent variables will be  $(\eta, \theta)$ , as in eqn (1). The last term of eqn (A1) is called a source term and the other terms are diffusive terms.

The classical and modified PB equations can be solved for several different coordinates just by changing the coefficients and source term calculations. Table 1 shows the values of  $\Gamma$  and  $S$  that should be used for planar, spherical and bispherical coordinates.

The problem domain can be divided into elementary volumes to obtain the discretized equations. The balance of a given property in a volume  $P$  should take into account the influence of its neighbours at east (E), west (W), north (N) and south (S), when bi-dimensional problems are considered. In

**Table 1** PB terms for different geometries. In all considered geometries  $\Gamma_2 = \Gamma_1 = \Gamma$ , except in spherical coordinates, where  $\Gamma_2 = 0$  due to the symmetry in  $\theta$

Geometry	Independent variables	$\Gamma_1$	$S$
Plane	$(x, y)$	1	$-\sinh(\psi)$
Spherical	$(r, \theta)$	$r^2$	$-r^2 \sinh(\psi)$
Bispherical	$(\eta, \theta)$	$\frac{\sin \theta}{\cosh \eta - \cos \theta}$	$-\frac{a^2 \sin \theta}{(\cosh \eta - \cos \theta)^3} \sinh(\psi)$
Bispherical with NES interactions	$(\eta, \theta)$	$\frac{\sin \theta}{\cosh \eta - \cos \theta}$	$-\frac{a^2 \sin \theta}{(\cosh \eta - \cos \theta)^3} \frac{(e^{\psi-U_-} - e^{-\psi-U_+})}{2}$

the indexes used here, capital letters refer to the centre of the elementary volume and small letters to the frontier between volume  $P$  and its respective neighbour (see Fig. 6).

Eqn (A1) is integrated in space, in each elementary volume, resulting in

$$\int_s^n \left( \Gamma \frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_w^c dy + \int_w^c \left( \Gamma \frac{\partial \psi}{\partial y} \right)_s^n dx + \int_s^n \int_w^c S dx dy = 0 \quad (\text{A2})$$

In order to obtain a linear system, the source term  $S$  has to be linearized around the central point of the considered volume, resulting in

$$S = S_P \psi_P + S_c \quad (\text{A3})$$

We have now to choose the interpolation function to be used for the derivatives of the property at the interfaces of the control volume. If only diffusion effects are involved, it is natural to choose a linear interpolation function. So, the derivatives are approximated using central differences. Performing the remaining integrations in eqn (A1) and rearranging the terms, we have

$$A_P \psi_P = A_c \psi_E + A_w \psi_W + A_n \psi_N + A_s \psi_S + B_P \quad (\text{A4})$$

where the coefficients are given by:

$$A_c = \frac{\Gamma_c}{\Delta x_c} \Delta y \quad (\text{A5})$$

$$A_w = \frac{\Gamma_w}{\Delta x_w} \Delta y \quad (\text{A6})$$

$$A_n = \frac{\Gamma_n}{\Delta y_n} \Delta x \quad (\text{A7})$$

$$A_s = \frac{\Gamma_s}{\Delta y_s} \Delta x \quad (\text{A8})$$

$$B_P = S_c \Delta x \Delta y \quad (\text{A9})$$

$$A_P = A_c + A_w + A_n + A_s - S_P \Delta x \Delta y \quad (\text{A10})$$

Each elementary volume generates an equation as presented in eqn (A4). Thus, in the bi-dimensional case, for each line or column of the grid, it is necessary to solve a tri or pentadiagonal system, depending on the approach adopted. The iteration procedure is conducted until we obtain a solution that satisfies simultaneously all the generated linear systems.

If the property values in the adjacent columns (lines) are kept constant while the line (column) balance is carried on, a tridiagonal system is obtained, as in the one dimensional case. However, if we consider the property variation in the adjacent volumes, the linear system obtained is pentadiagonal. The tridiagonal approach results in a larger number of iterations, though each iteration implies lower computational cost because the tridiagonal system can be solved directly by Thomas Algorithm.

For boundary volumes it is necessary to take care with the additional fluxes so that the boundary conditions can correctly flow through the entire problem domain.<sup>15</sup>

More details about the finite volume method can be found in Maliska<sup>15</sup> and Patankar.<sup>31</sup>

## Acknowledgements

The authors thank Capes, CNPq and FAPERJ, the Brazilian agencies for scholarship and for supporting part of this project. We are indebted to Dr Mathias Boström and referees for their comments on this manuscript.

## References

- 1 N. E. Hoskins and S. Levine, *J. Colloid Interface Sci.*, 1956, **248**, 433; 1956, **248**, 449.
- 2 L. N. McCartney and S. Levine, *J. Colloid Interface Sci.*, 1969, **30**, 345.
- 3 J. E. Ledbetter, T. L. Croxton and D. A. McQuarrie, *Can. J. Chem.*, 1981, **59**, 1860.
- 4 J. E. Sánchez-Sánchez and M. Lozada-Cassou, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **190**, 202.
- 5 S. L. Carnie, D. Y. C. Chan and J. Stankovich, *J. Colloid Interface Sci.*, 1994, **165**, 116.
- 6 S. A. Palkar and A. M. Lenhoff, *J. Colloid Interface Sci.*, 1994, **165**, 177.
- 7 J. Stankovich and S. L. Carnie, *Langmuir*, 1996, **12**, 1453.
- 8 B. Lu, X. Cheng, J. Huang and J. A. McCammon, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2006, **103**(51), 19314.
- 9 N. V. Sushkin and G. D. J. Phillies, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**(11), 4600.
- 10 J. P. Valleau, R. Ivkov and G. M. Torrie, *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**, 520, and references therein.
- 11 M. Lozada-Cassou and E. Díaz-Herrera, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**(2), 1386.
- 12 (a) S. Um, C. Y. Wang and K. S. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**, 4485; (b) I. Demirdzic and M. Peric, *Int. J. Numer. Meth. Fluids*, 1990, **10**, 771.
- 13 M. J. Holst and F. Saied, *J. Comput. Chem.*, 1995, **16**(3), 337.
- 14 S. Tomac and A. Gräslund, *J. Comput. Chem.*, 1998, **19**(8), 893.
- 15 C. R. Maliska, *Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2nd edn, 2004, ch. 3, pp. 27–69.
- 16 W. Kunz, P. Lo Nostro and B. W. Ninham, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2004, **9**, 1, and references therein.
- 17 B. W. Ninham and V. Yaminsky, *Langmuir*, 1997, **13**, 2097.
- 18 M. Boström, D. R. M. Williams and B. W. Ninham, *Langmuir*, 2001, **17**, 4475.
- 19 F. W. Tavares, D. Bratko, H. Blanch and J. M. Prausnitz, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 9228.
- 20 M. Boström, F. W. Tavares, D. Bratko and B. W. Ninham, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 24489.
- 21 M. Boström, F. W. Tavares, B. W. Ninham and J. M. Prausnitz, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 24757.
- 22 F. Jiménez-Ángeles, G. Odriozola and M. Lozada-Cassou, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 134902.
- 23 R. Messina, E. González-Tovar, M. Lozada-Cassou and C. Holm, *Europhys. Lett.*, 2002, **60**(3), 383.
- 24 T. P. Doerr and Y.-K. Yu, *Phys. Rev. E*, 2006, **73**, 061902.
- 25 R. A. Curtis and L. Lue, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 174702.
- 26 R. Kjellander and S. Marcelja, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **127**(4), 402.
- 27 (a) D. Bratko, H. L. Friedman and E. C. J. Zhong, *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**, 377; (b) D. Bratko, E. Y. Sheu and S. H. Chen, *Phys. Rev. A*, 1987, **35**, 4359; (c) L. Belloni, *Chem. Phys.*, 1985, **99**, 43.
- 28 W. R. Bowen and A. O. Sharif, *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, **187**, 363.
- 29 P. Moon and D. E. Spencer, *Field Theory Handbook*, Springer-Verlag, Berlin, 1961, pp. 110–111.
- 30 P. Jungwirth and D. J. Tobias, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 379.
- 31 S. V. Patankar, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1980, ch. 3 and 4, pp. 25–76.

## APÊNDICE E

Lima, E. R. A., Biscaia Jr., E. C., Boström, M., Tavares, F. W., Prausnitz, J. M., 2007, “Osmotic Second Virial Coefficients and Phase Diagrams for Aqueous Proteins from a Much-Improved Poisson-Boltzmann Equation”, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, pp. 16055-16059, special issue in honor of Keith Gubbins; ADDITIONS AND CORRECTIONS: v.112, p. 8741.

# Osmotic Second Virial Coefficients and Phase Diagrams for Aqueous Proteins from a Much-Improved Poisson–Boltzmann Equation<sup>†</sup>

Eduardo R. A. Lima,<sup>‡,§</sup> Evaristo C. Biscaia Jr.,<sup>§</sup> Mathias Boström,<sup>||,⊥</sup>  
Frederico W. Tavares,<sup>‡</sup> and John M. Prausnitz<sup>\*,#,\nabla</sup>

*Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, C EP 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, Programa de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, Division of Theory and Modeling, Department of Physics, Chemistry and Biology, Linköping University, SE-581 83 Linköping, Sweden, Institute of Physical and Theoretical Chemistry, University of Regensburg, D-93040 Regensburg, Germany, Department of Chemical Engineering, University of California, Berkeley, California 94720-1462, and Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California 94720*

Received: June 20, 2007; In Final Form: August 22, 2007

A much-improved Poisson–Boltzmann equation for two globular proteins using bispherical coordinates is used to establish the potential of mean force (PMF) between two globular lysozyme particles. Calculations presented here include previously ignored ion–protein nonelectrostatic potentials. The lysozyme–lysozyme PMF is used to calculate osmotic second virial coefficients. The theoretical PMF curve as a function of sodium chloride concentration is successfully compared with that from experiment. Our theoretical PMF shows how the second virial coefficient and the phase diagram depends on salt concentration, pH and, most notably, on the choice of salt in the aqueous solution.

## I. Introduction

As indicated by Moon et al.,<sup>1</sup> salt-induced protein precipitation is commonly used as an initial step to purify aqueous proteins because such inexpensive precipitation is often selective. However, because protein solubility is not well understood, it is sometimes difficult to select optimum conditions to precipitate a target protein. Solubility is governed by many factors including pH, surface charge distribution, size, salt type, and salt concentration. In the classical DLVO theory, commonly used to interpret experimental results in colloidal systems, the only ionic properties are the size and charge of the salt ions. There is very little ion specificity in this theory. However, more than 100 years ago, Hofmeister showed that the concentration of a salt required to precipitate a protein solution depends strongly on the choice of the salt.<sup>2</sup> Classical DLVO theory is not able to describe ion specificity.

Ninham et al. demonstrated that nonelectrostatic (dispersion) potentials acting between ions and surfaces is the obvious candidate for removing this deficiency of DLVO theory.<sup>3,4</sup> Contributions that lead to ion specificity depend on ion size, polarization between polarizable ions and polarizable water molecules, and solvation near interfaces with varying water concentration. A recent overview of some of these effects is in ref 5.

Using Monte Carlo simulations, Tavares and co-workers<sup>6,7</sup> showed that ionic dispersion potentials, that is, nonelectrostatic

(NES) potentials, play an important role in protein–protein interactions in salt solutions. We present here an analytic theory to represent protein–protein interactions under different solution conditions; we used a much-improved, ion-specific Poisson–Boltzmann equation. In that equation, we consider interactions between two globular proteins using bispherical coordinates. Solution of the new Poisson–Boltzmann equation requires little computer time to determine the protein–protein interaction under varying conditions such as pH, salt concentration, and ion type. Our equation for the second virial coefficient is predictive; it requires no adjustable parameters.

In our previous work based on Monte Carlo simulations, at fixed pH, the protein was assumed to have constant charge, independent of background salt. In the present work, we take into account that the protein surface is covered with acidic and basic charge groups that can be described with the charge-regulation model of Ninham and Parsegian.<sup>8</sup> In agreement with experiment, the charge of our protein varies with pH, salt concentration and salt type.<sup>9</sup> Taratuta et al.<sup>10</sup> showed that for lysozyme–electrolyte solutions the cloud-point temperature depends on the choice of anion in the electrolyte solution. Similarly, protein charge<sup>9</sup> and lysozyme phase diagrams<sup>7b</sup> depend on the choice of anion in the salt solution. Tardieu and co-workers<sup>11</sup> used small-angle X-ray scattering to investigate the effects of different salts on the effective interaction of a variety of proteins.

Here we are interested in a quantitative representation of the interaction between two globular lysozyme proteins under different solution conditions (pH, salt concentration, and ionic species). Section II presents the theory used to calculate the protein–protein force. The force is integrated to obtain the potential of mean force (PMF) between two lysozyme proteins; from this PMF we obtain the osmotic second virial coefficient that can be directly compared with experimental results from

<sup>†</sup> Part of the “Keith E. Gubbins Festschrift”.

\* Address correspondence to this author. E-mail: Prausnit@cchem.berkeley.edu.

<sup>‡</sup> Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

<sup>§</sup> Programa de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

<sup>||</sup> Linköping University.

<sup>⊥</sup> University of Regensburg.

<sup>#</sup> University of California, Berkeley.

<sup>\nabla</sup> Lawrence Berkeley National Laboratory.

membrane osmometry, sedimentation, and static light scattering.<sup>2a,2b,11,12</sup> Section III gives numerical results and a comparison with experiment. We end with a short summary in Section IV.

## II. Ion-Specific Poisson–Boltzmann Equation in Bispherical Coordinates

Lima et al. have recently presented results for the interaction between two equal charged spherical colloidal particles by solving the Poisson–Boltzmann equation in bispherical coordinates using a finite-volume method.<sup>13</sup> Here we use this method to consider the force between a pair of equal globular lysozyme proteins. The protein charges are assumed to be smeared out on the surface. Although this approximation is better for large ion–protein separations, it is expected to break down at short ion–protein separations. However, Lima’s method enables us to investigate the protein–protein force and the osmotic second virial coefficient at different pH and for different salt solutions. We compare theoretical with experimental osmotic second virial coefficients.

Without including ion-specific potentials, the nonlinear Poisson–Boltzmann equation in bispherical coordinates was used previously by Carnie, Chan, and Stankovich.<sup>14,15</sup> Including ion–protein dispersion potentials, the nonlinear Poisson–Boltzmann equation in bispherical coordinates is

$$\nabla^2\psi = \frac{1}{2} [\exp(\psi - U_-) - \exp(-\psi - U_+)] \quad (1)$$

where  $\nabla^2$  is the Laplacian operator expressed in bispherical coordinates as<sup>16</sup>

$$\nabla^2\psi = \frac{(\cosh \eta - \cos \theta)^3}{\beta^2 \sin \theta} \left[ \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{\sin \theta}{\cosh \eta - \cos \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \frac{1}{\cosh \eta - \cos \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right) \right] \quad (2)$$

In these equations,  $\psi = \phi e z_{\text{ion}} / (k_B T)$  is the electrostatic potential in nondimensional form, where  $\phi$  is the potential,  $e$  is the electric charge,  $z_{\text{ion}}$  is the charge of ion  $i$ ,  $k_B$  is the Boltzmann constant, and  $T$  is the absolute temperature.  $U_+$  and  $U_-$  are the dispersion van der Waals interactions between a cation (+) and both proteins and between an anion (−) and both proteins, respectively.

Bispherical coordinates  $(\eta, \theta)$  are related to Cartesian coordinates  $(x, z)$  by<sup>13–16</sup>

$$x = \frac{\kappa \sigma \sinh(\eta_0) \sin \theta}{2(\cosh \eta - \cos \theta)} \quad (3)$$

$$z = \frac{\kappa \sigma \sinh(\eta_0) \sinh \eta}{2(\cosh \eta - \cos \theta)} \quad (4)$$

where,  $-\eta_0$  and  $\eta_0$  stand for  $\eta$  at each spherical surface, obtained from the equation  $\cosh(\eta_0) = 1 + h/\sigma$ ;  $h$  is the closest distance between the proteins;  $\kappa$  is the inverse of the Debye screening length;  $\sigma$  is the diameter of the protein,  $0 \leq \theta \leq \pi$  and  $-\infty \leq \eta \leq \infty$ . Because we are not interested in the regions inside of the two proteins, we integrate from  $-\eta_0$  to  $\eta_0$  and from  $\theta = 0$  to  $\theta = \pi$ . Numerical details are given elsewhere.<sup>13</sup>

The NES ion-specific potential is

$$U_{\pm} = \frac{-\beta_{\pm 1}}{\kappa^3 (r_1 - \sigma_1/2)^3 [1 + (2r_1 - \sigma_1)^3 / (2\sigma_1)^3]} + \frac{-\beta_{\pm 2}}{\kappa^3 (r_2 - \sigma_2/2)^3 [1 + (2r_2 - \sigma_2)^3 / (2\sigma_2)^3]} \quad (5)$$

Here  $\beta_{+1}$  and  $\beta_{+2}$  are the cation-macroion dispersion coefficients for macroions 1 and 2, respectively;  $\beta_{-1}$  and  $\beta_{-2}$  are the anion–macroion dispersion coefficients for macroions 1 and 2, respectively. For the interaction between two equal lysozyme proteins, these coefficients are the same. These coefficients can be calculated using the ionic excess polarizability and the dielectric properties of water and protein.<sup>6</sup> In dimensionless form, these coefficients include in their definitions the factor  $(k_B T r_{\text{ion}}^{-3})$ . For sodium, chloride, bromide, and iodide, these coefficients were taken from the literature:<sup>6</sup> 0.138, 1.086, 1.348, and 1.735, respectively. Because different proteins have very similar chemical compositions, these ionic dispersion coefficients are expected to be similar for different proteins. In eq 8, the inverse of the Debye length  $\kappa$  is included to obtain a dimensionless result;  $\sigma_1$  and  $\sigma_2$  are the diameters of spheres 1 and 2 (which are here equal), respectively;  $r_1$  and  $r_2$  are the distances between the center of a given ion and the center of spheres 1 and 2, respectively.

The ion-specific Poisson–Boltzmann equation is solved using the finite-volume method described in ref 13. Once the nondimensional electrostatic potential is calculated using eq 1, we use the expression for the double-layer nondimensional force:

$$f(\eta) = 2\pi \int_0^\pi \left\{ \frac{a^2 (\cosh(\psi) - 1)}{(\cosh(\eta) - \cos(\theta))^2} + \frac{1}{2} \left( \left( \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right)^2 - \left( \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right)^2 \right) \right\} \times [1 - \cosh(\eta) \cos(\theta)] + \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \sinh(\eta) \sin(\theta) \left. \right\} \frac{\sin(\theta) d\theta}{\cosh(\eta) - \cos(\theta)} \quad (6)$$

Here,  $a = \kappa \sigma \sinh(\eta_0)/2$  and  $f$  is the nondimensional electrostatic force evaluated at the surface  $\eta = 0$ . This plane was chosen to give good accuracy.<sup>21,22</sup> To obtain the force in dimensional form  $F$  we use the following expression:

$$F = \epsilon \epsilon_0 \left( \frac{k_B T}{e} \right)^2 f \quad (7)$$

Here,  $\epsilon$  is the dielectric constant of the liquid and  $\epsilon_0$  is the permittivity of vacuum. The mean force obtained from eqs 6 and 7 is ion-specific because the electrostatic potential is obtained by solving eq 1; that equation contains ion–protein dispersion interactions. Another ion-specific contribution to the mean force is related to ion–protein dispersion interactions. This contribution is small at low salt concentrations or for solutions that contain ions with small polarizabilities. Because we present phase diagrams for systems at low salt concentrations, we neglect this extra term.

The integral in eq 6 is calculated using Simpson’s method, and the derivatives are calculated using finite differences.

The two spherical lysozyme surfaces are assumed to have a charge density given by the charge-regulation model.<sup>8</sup> Reference 9 gives the number of amino-acid charge groups and their  $pK_a$  values for lysozyme.

From the double-layer force calculated using eq 9, we obtain the corresponding double-layer contribution to the potential of mean force  $W^{\text{PB}}$ , calculated from

$$\frac{W^{\text{PB}}}{k_{\text{B}}T} = \frac{\epsilon\epsilon_0 k_{\text{B}}T\sigma}{e^2} \int_{\infty}^{R/\sigma} f \cdot d\left(\frac{R}{\sigma}\right) \quad (8)$$

The total potential of mean force  $W$  is

$$W = W^{\text{PB}} + W^{\text{Ham}} + W^{\text{hs}} \quad (9)$$

where  $W^{\text{hs}}$  is the hard-sphere contribution and  $W^{\text{Ham}}$  is the Hamaker dispersion interaction, that is, the direct potential between two protein particles due to nonelectrostatic interactions. Here, to calculate  $W^{\text{Ham}}$  we use the same method as that in refs 1 and 7b, where attractive Hamaker dispersion interaction is given by

$$W^{\text{Ham}} = \begin{cases} \frac{-H}{12} \left( \frac{\sigma^2}{(\sigma + 2\kappa)^2 - \sigma^2} + \frac{\sigma^2}{(\sigma + 2\kappa)^2} + 2 \ln \left( 1 - \frac{\sigma^2}{(\sigma + 2\kappa)^2} \right) \right) & \text{for } R \leq \sigma + 2\kappa \\ \frac{-H}{12} \left( \frac{\sigma^2}{R^2 - \sigma^2} + \frac{\sigma^2}{R^2} + 2 \ln \left( 1 - \frac{\sigma^2}{R^2} \right) \right) & \text{for } R > \sigma + 2\kappa \end{cases} \quad (10)$$

where  $\kappa$  is the protein hydration-layer thickness, 1.5 Å (ref 2a),  $R$  is the center-to-center separation of two proteins, and  $H$  is the Hamaker constant, calculated using Lifshitz's theory as suggested in ref 6. Using the static dielectric constants, ionization energies, and refractive indices of water and protein,<sup>6</sup> we obtain  $H = 5k_{\text{B}}T_0$ , where  $T_0$  is 298 K and  $k_{\text{B}}$  is Boltzmann's constant. Alternatively, the interaction between two spheres can be calculated as suggested in ref 23, where the free energy includes nonadditivity of molecular forces in condensed media interactions.

$W(R)$  is the free energy required to bring two proteins initially separated by an infinite distance to the center-to-center distance  $R$ . When we use the classical nonlinear PB equation (eq 1 with  $U_+ = U_- = 0$ ), we have nonpolarizable (NP) ions and  $W$  is the result predicted by DLVO theory.

Using the potential of mean force  $W$  given in eq 9, we calculate the osmotic second virial coefficient<sup>17</sup> from

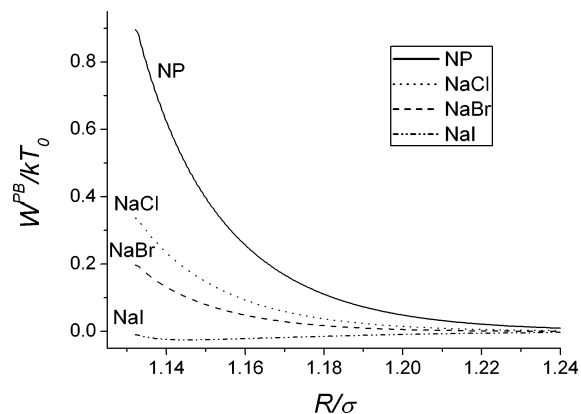
$$B = \frac{N_{\text{A}}}{2M^2} \int_0^{\infty} (1 - e^{-W(R)/k_{\text{B}}T}) 4\pi R^2 dR \quad (11)$$

Here  $N_{\text{A}}$  is Avogadro's number and  $M$  is the molecular weight of the protein. For lysozyme, we use  $M = 14$  kDa.

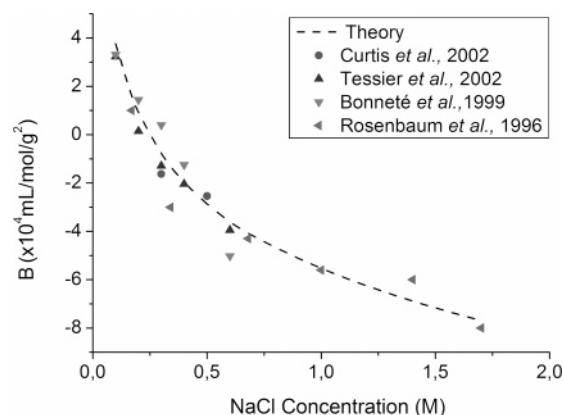
### III. Osmotic Second Virial Coefficient and Phase Diagrams for Lysozyme Solutions

Figure 1 shows contributions from the Poisson–Boltzmann equation  $W^{\text{PB}}$  (from eq 8) to the lysozyme–lysozyme PMF as a function of center-to-center distance between the two proteins in different 0.3 M salt solutions at pH 4.5. The specific-ion trend depends on pH and on the isoelectric point of the protein ( $pI = 11.2$  for lysozyme).<sup>11</sup> The trends in these results for NaCl, NaBr, and NaI successfully compare with experimental observations showing that the interaction becomes more attractive as the anion polarizability increases.<sup>2,11</sup>

From eq 11, we calculate the osmotic second virial coefficient for lysozyme solutions. Figure 2 compares second virial coefficients for lysozyme in different NaCl solutions at pH 4.5. Figure 2 shows that our PB equation, taking into account NES dispersion interactions, is able to describe this system. We emphasize that our model is predictive; that is, there are no adjustable parameters.



**Figure 1.** Contribution to the lysozyme–lysozyme potential of mean force from the Poisson–Boltzmann equation as a function of center-to-center distance between the two proteins. Four different 0.3 M salt solutions were considered: NP (solid line), NaCl (dotted line), NaBr (dashed line), and NaI (dash-double dotted line). Here  $T_0 = 298$  K and NP stands for nonpolarizable ions.

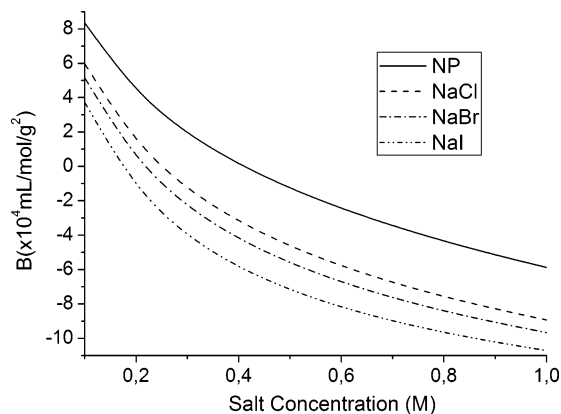


**Figure 2.** Comparison of the theoretical second virial coefficient for lysozyme–lysozyme interactions in NaCl solution at pH 4.5 and 298 K with experimental data.<sup>2a,12,19,20</sup>

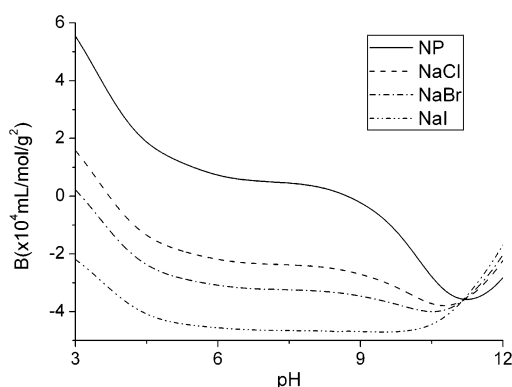
Moreira et al.<sup>18</sup> have performed calculations for lysozyme using a planar geometry. In their calculations, the proteins were assumed to be either adsorbed onto a planar surface or else in solution as point particles (but with a hard-sphere excluded volume). The immobile proteins were represented as planar surfaces, and the mobile proteins were considered as big ions. Although Moreira et al. used this simple model, their calculations gave the correct trends when compared with experimental second virial coefficients.<sup>2a,19</sup>

On the basis of the results in Figure 2, we conclude that, by considering a bispherical coordinate system, it is possible to predict quantitatively second virial coefficients for aqueous lysozyme, even at high salt concentrations. Because we compared our calculations with experimental data, we used the PB equation at high salt concentrations. Even though we obtained very good agreement with experimental data, from now on we are going to present calculations at low salt concentrations, where the nonlinear PB equation is expected to give good results for 1:1 electrolyte solutions.

Figure 3 gives the second virial coefficient as a function of salt concentration for different salt solutions, including the hypothetical nonpolarizable (NP) salt, which corresponds to the classical DLVO result. Protein–protein interactions become more attractive in the order  $\text{NaI} > \text{NaBr} > \text{NaCl}$ , in agreement with experimentally observed trends in protein solutions reported by Tardieu and co-workers<sup>11,12</sup> and by Prausnitz and co-workers.<sup>1,2</sup>



**Figure 3.** Second virial coefficient for aqueous lysozyme at pH 4.5 and at 298 K as a function of salt concentration: NP (nonpolarizable ions, solid line), NaCl (dashed line), NaBr (dash-dot line), and NaI (dash-dot-dot line).

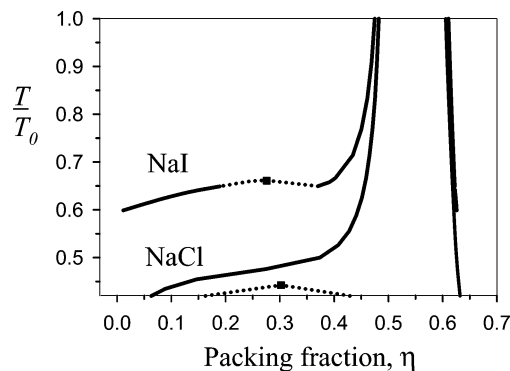


**Figure 4.** Second virial coefficient as a function of solution's pH for lysozyme in 0.3 M of salt solutions. Lines are as in Figure 3.

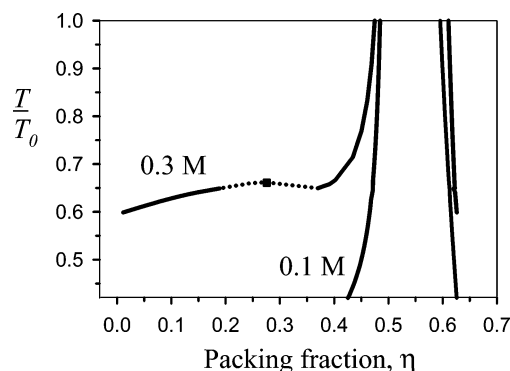
Figure 4 shows  $B$  as a function of pH for the same salt solutions as those in Figure 3 at fixed concentration 0.3 M. NES interactions give rise not only to different curves but also show different trends, depending on the type of salt. The nonlinear behavior shown in this figure is directly related to the net charge of the protein for different pH values. The interplay of the intermolecular forces can explain the qualitative trend of the second virial coefficients obtained from changes of pH, as shown here. The protein is positively charged at low pH ( $\text{pH} < \text{pI}$ ); therefore, repulsive forces between proteins dominate and the second virial coefficient is positive.<sup>21</sup> The charge of the protein decreases with increasing pH, increasing the importance of attractive van der Waals interactions. As the pH approaches the isoelectric point, electrostatic repulsive forces decline and the attractive van der Waals forces become more evident; the second virial coefficient becomes more negative. For pH higher than pI, the proteins are negatively charged and therefore the repulsive forces are again important. As observed experimentally,<sup>21</sup> the second virial coefficient indicates an inversion of the Hofmeister series that depends on the pH and on the protein's pI.

Although we have obtained correct trends for 1:1 electrolyte solutions, it is well known that the PB equation is not capable of predicting experimental results for divalent ions, especially when the divalent ion is the counterion. Moreover, in several protein-ion systems, ion binding is the important mechanism. A specific ion-binding energy can be included in the model, but as an empirical parameter.

Using first-order perturbation theory as described elsewhere<sup>22</sup> and using the PMF (eq 9) described here, we calculate phase



**Figure 5.** Phase diagrams calculated from first-order perturbation theory for two aqueous lysozyme solutions containing NaCl or NaI. For all cases, the salt concentration is 0.3 M. Stable fluid–fluid (dashed line) and fluid–solid (solid lines) transitions appear for solutions containing NaI. When the electrolyte is NaCl, the stable transition is fluid–solid for all packing fractions. The metastable fluid–fluid transition for NaCl is represented by a dashed line. Symbols (squares) are fluid–fluid critical points. Here  $T_0$  is 298 K.



**Figure 6.** Effect of salt concentration on the phase diagram for lysozyme solution diagrams calculated from first-order perturbation theory. Stable fluid–fluid (dashed line) and fluid–solid (solid lines) transitions appear for 0.3 M NaI solution. For the 0.1 M NaI solution, the stable transition is fluid–solid (solid lines) for all packing fractions. The symbols (squares) are fluid–fluid critical points. Here  $T_0$  is 298 K.

diagrams shown in Figures 5 and 6. Figure 5 shows the effect of using different electrolytes at the same salt concentration, 0.3 M NaCl and 0.3 M NaI solutions. At small packing fractions,  $0.18 < \eta < 0.38$ , the system with 0.3 M NaI shows a stable fluid–fluid phase transition with a stable critical point. At packing fractions higher than 0.38 or lower than 0.18, this electrolyte gives stable fluid–solid phase transitions. However, in 0.3 M NaCl, with its relatively small attractive PMF, the fluid–fluid phase transition is metastable; that is, at a fixed temperature smaller than the fluid–fluid critical point, the equilibrium conditions (isochemical potential and isopressure equations) give two possibilities for phase coexistence, solid–fluid and fluid–fluid. However, the chemical potentials obtained for solid–fluid calculations are smaller than those for fluid–fluid. Therefore, the solid–fluid equilibrium is stable when compared with fluid–fluid equilibrium. At all packing fractions, this system shows a stable fluid–solid phase transition.

Figure 6 shows the effect of salt concentration for NaI solutions. In 0.1 M NaI solution, when comparing with the 0.3 M NaI solution, the electrostatic repulsion contribution to the PMF increases when salt concentration falls. Therefore, only the solid–fluid phase transition is stable. Moreover, at low or moderate packing fractions, the 0.1 M NaI solution shows no phase transition in the temperature range studied here.



The phase diagrams calculated here using first-order perturbation theory are based on two reasonable simplifying assumptions: for the range of temperature used here, the PMF is independent of temperature and protein concentration. With these assumptions and with our much-improved Poisson–Boltzmann equation, we are able to present a simple analytic theory for calculating phase diagrams that take into account ion–protein dispersion interactions.

Although other effects from ion–water interactions, ignored in our model, can influence protein–protein interactions, our calculations show that specific ion–protein dispersion forces provide a significant contribution toward explaining how the protein–protein potential of mean force depends on salt identity.

#### IV. Conclusions

We have shown that it is possible to calculate theoretical osmotic second virial coefficients using an improved Poisson–Boltzmann equation in bispherical coordinates. Without any adjustable parameters, we have calculated osmotic second virial coefficients for aqueous lysozyme over a wide range of NaCl concentrations. We have established why the addition of more polarizable anions leads to crystallization at much lower salt concentrations compared to those when less polarizable anions are added. Our results demonstrate the importance of using ionic dispersion potentials acting between ions and proteins. However, we have neglected two possible significant effects: first, we do not take into account the dipole moment of the proteins;<sup>22</sup> and second, we have neglected the effect of ion correlations and size exclusion that may be important at high salt concentrations.

**Acknowledgment.** E.R.A.L., F.W.T., and E.C.B. thank Capes, CNPq, and FAPERJ, the Brazilian agencies for scholarship and for supporting part of this project. M.B. thanks the Swedish Research Council for financial support. J.M.P. thanks the Office for Basic Sciences of the U.S. Department of Energy.

#### References and Notes

(1) Moon, Y. U.; Curtis, R. A.; Anderson, C. O.; Blanch, H. W.; Prausnitz, J. M. *J. Solution Chem.* **2000**, *29*, 699.

(2) (a) Curtis, R. A.; Ulrich, J.; Montaser, A.; Prausnitz, J. M.; Blanch, H. W. *Biotechnol. Bioeng.* **2002**, *79*, 367. (b) Curtis, R. A.; Lue, L. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 907.

(3) Ninham, B. W.; Yaminsky, V. *Langmuir* **1997**, *13*, 2097.

(4) (a) Boström, M.; Williams, D. R. M.; Ninham, B. W. *Langmuir* **2001**, *17*, 4475. (b) Boström, M.; Williams, D. R. M.; Ninham, B. W. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 168103.

(5) Zhang, Y.; Cremer, P. S. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2006**, *10*, 658.

(6) Tavares, F. W.; Bratko, D.; Blanch, H.; Prausnitz, J. M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 9228.

(7) (a) Boström, M.; Tavares, F. W.; Bratko, D.; Ninham, B. W. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24489. (b) Boström, M.; Tavares, F. W.; Ninham, B. W.; Prausnitz, J. M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 24757.

(8) Ninham, B. W.; Parsegian, V. A. *J. Theor. Biol.* **1971**, *31*, 405.

(9) Boström, M.; Williams, D. R. M.; Ninham, B. W. *Biophys. J.* **2003**, *85*, 686.

(10) Taratuta, V. G.; Holschenbach, A.; Thurston, G. M.; Blankschtein, D.; Benedek, G. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2140.

(11) Finet, S.; Skouri-Panet, F.; Casselyn, M.; Bonneté, F.; Tardieu, A. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2004**, *9*, 112.

(12) Bonneté, F.; Finet, S.; Tardieu, A. *J. Cryst. Growth* **1999**, *196*, 403.

(13) Lima, E. R. A.; Tavares, F. W.; Biscaia Jr, E. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3174.

(14) Carnie, S. L.; Chan, D. Y. C.; Stankovich, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *165*, 116.

(15) (a) Stankovich, J.; Carnie, S. L. *Langmuir* **1996**, *12*, 1453. (b) Bowen, W. R. and Sharif, A. O. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *187*, 363.

(16) Moon, P.; Spencer, D. E. *Field Theory Handbook*; Springer-Verlag: Berlin, Germany, 1961; pp. 110–111.

(17) Moon, Y. U.; Anderson, C. O.; Blanch, H. W.; Prausnitz, J. M. *Fluid Phase Equilib.* **2000**, *168*, 229.

(18) Moreira, L. A.; Boström, M.; Ninham, B. W.; Biscaia, E. C.; Tavares, F. W. *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 223.

(19) Tessier, P. M.; Lenhoff, A. M.; Sandler, S. I. *Biophys. J.* **2002**, *82*, 1620.

(20) Rosenbaum, D. F.; Zukoski, C. F. *J. Cryst. Growth* **1996**, *169*, 752.

(21) (a) Retailleau, P.; Ries-Kautt, M.; Ducruix, A. *Biophys. J.* **1997**, *73*, 2156. (b) Ries-Kautt, M.; Ducruix, A. *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 745. (c) Carbonnaux, C.; Ries-Kautt, M.; Ducruix, A. *Protein Sci.* **1995**, *4*, 2123.

(22) Tavares, F. W.; Bratko, D.; Striolo, A.; Blanch, H. W.; Prausnitz, J. M., *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 9859.

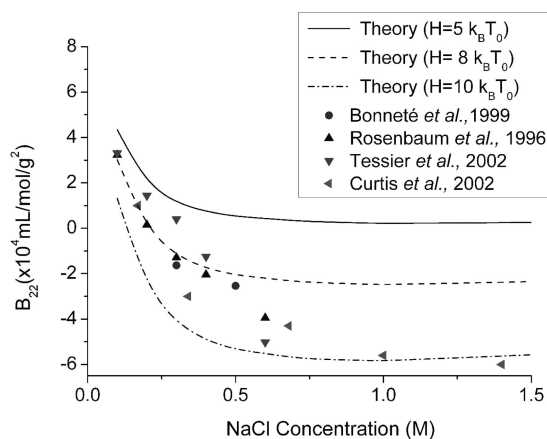
(23) Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 1117.

# ADDITIONS AND CORRECTIONS

2007, Volume 111

**Eduardo R. A. Lima, Evaristo C. Biscaia, Jr., Mathias Boström, Frederico W. Tavares, and John M. Prausnitz\***: Osmotic Second Virial Coefficients and Phase Diagrams for Aqueous Proteins from a Much-Improved Poisson–Boltzmann Equation

Page 16057. Due to a mistake in the numerical integration of eq 11, used to calculate the osmotic second virial coefficient, Figure 2 (comparison of the theoretical second virial coefficient with experimental data) of the printed paper is incorrect. According to the procedure and parameters reported in the paper, the correct figure is



In this new figure, we include also the curves for the Hamaker constant equal to  $8k_B T_0$  and  $10k_B T_0$ , in addition to  $5k_B T_0$ , used in the original version of the paper. Hamaker constants between  $5k_B T_0$  and  $10k_B T_0$  have been used in the literature for aqueous proteins.

Figures 3 and 4 are affected only slightly with no significant change.

**Acknowledgment.** We are indebted to Prof. James Gunton and Dr. Steven Lettieri who helped us to observe the error in our evaluation of the second virial coefficients.

10.1021/jp802983f

Published on Web 05/16/2008

## APÊNDICE F

Lima, E. R. A., Biscaia Jr., E. C., Boström, M., Tavares, F. W., 2007, “Ion-Specific Forces between a Colloidal Nanoprobe and a Charged Surface”, *Langmuir*, v. 23, pp. 7456-7458.

## Ion-Specific Forces between a Colloidal Nanoprobe and a Charged Surface

E. R. A. Lima,<sup>†,‡</sup> E. C. Biscaia, Jr.,<sup>‡</sup> M. Boström,<sup>\*,§,⊥</sup> and F. W. Tavares<sup>†</sup>

*Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, CEP 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, Programa de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, Division of Theory and Modeling, Department of Physics, Chemistry and Biology, Linköping University, SE-581 83 Linköping, Sweden, and Institute of Physical and Theoretical Chemistry, University of Regensburg, D-93040 Regensburg, Germany*

Received March 9, 2007. In Final Form: May 14, 2007

We investigate the effect of ion-specific potentials on the force between a nanoprobe attached to a cantilever tip, and a charged surface. The probe is treated as a spherical nanoparticle with constant charge. A modified Poisson–Boltzmann equation in bispherical coordinates is used to address this problem in a more quantitative way. We predict that the ion-specific series of measured forces depend on the sign and magnitude of surface charge densities.

The force between charged objects in an aqueous electrolyte solution is a central preoccupation of colloid science and biotechnology. There is an enormous amount of literature devoted to force measurements, either via the surface force apparatus technique of Israelachvili and colleagues,<sup>1–3</sup> by atomic force microscopy, or by the osmotic measurements pioneered by Parsegian.<sup>4–6</sup> These force measurements are often compared with Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek (DLVO) theory using surface potential or surface charge as adjustable parameters. Forces between charged surfaces in electrolyte solutions have been found to be highly ion specific.<sup>7–11</sup> The reason for this ion specificity, as pointed out by Ninham and co-workers,<sup>7</sup> is to a large extent due to previously neglected ion-specific nonelectrostatic (NES) potentials acting between ions and between ions and charged interfaces.<sup>7,10,11</sup> For air–water interfaces, there are also vital contributions from ion-specific forces due to the static polarizabilities of ions and water molecules.<sup>12</sup>

The theoretical results presented here are the first that quantitatively consider the experimentally accessible geometry of a sphere and a plate interacting in a salt solution. This geometry is relevant to atomic force microscope measurements when a colloidal particle is attached to the cantilever tip.<sup>14</sup> The spherical

nanoprobe is assumed to be attached to a cantilever tip. Our results predict that NES forces acting between ions and surfaces will give rise to observable ion-specific forces between a nanoprobe and a planar surface. The force can even change sign when one salt is replaced with another. Notably, the ion-specific Hofmeister series of measured force curves is predicted to depend on the surface charge densities of the interacting objects. This effect remains to be confirmed experimentally. The original DLVO<sup>1</sup> theory fails to predict any such ion specificity. The problem lies in<sup>7</sup> the inconsistency built into the DLVO theory, which separates forces between particles into electrostatic double-layer and van der Waals forces (Hamaker). The electrostatic forces are handled by a nonlinear Poisson–Boltzmann description or derivatives thereof. The van der Waals forces are treated in a linear (Lifshitz) theory. When ion-specific NES forces are treated at the same nonlinear level as the electrostatic forces, the origin of ion-specific effects finally comes into sight. The NES potential between an ion solution and both nanoprobe and plate can (at large ion–surface separations) be approximated with<sup>6</sup>

$$U = \frac{-B_s}{(r_1 - r_s)^3 [1 + (r_1 - r_s)^3 / (2r_s^3)]} + \frac{-B_p}{(r_2)^3} \quad (1)$$

Here the first term is related to the nanoprobe, the second is related to the planar surface,  $r_s$  is the nanoprobe radius (here taken to be 100 nanometers),  $r_1$  is the distance between the ion and the center of the nanoprobe,  $r_2$  is the distance between the ion and the planar surface, and  $B_s$  and  $B_p$  are the ion–nanoprobe and ion–plate dispersion constants (that depend on the ionic excess polarizability and the dielectric properties of water, the nanoprobe, and the surface). The dependence of the dispersion constant by the ionic excess polarizability and dielectric properties is discussed elsewhere.<sup>10</sup> Here, the dielectric properties of the nanoprobe and plate are treated as being the same, therefore  $B_s = B_p$  for each ion. The ionic dispersion constants  $B$  are nondimensionalized by the factor  $kTr_s^3$ , where  $T$  is the temperature and  $k_B$  is Boltzmann's constant. For sodium, chloride, bromide, and iodide, the following constants were taken from the literature:<sup>10</sup> 0.138, 1.086, 1.348, and 1.735, respectively. For the sake of comparison, we also consider the artificial case without any NES potentials (which is the electrostatic part of the DLVO result).

In two important papers, Carnie and co-workers<sup>13,14</sup> used the nonlinear Poisson–Boltzmann equation in bispherical coordinates

\* Corresponding author. E-mail: mabos@ifm.liu.se.

† Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

‡ Programa de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

§ Linköping University.

⊥ University of Regensburg.

(1) Israelachvili, J. N.; Adams, G. E. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1978**, *74*, 975. See also Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed.; Academic: London, 1992, and references therein.

(2) Pashley, R. M. *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *83*, 153.

(3) Pashley, R. M.; McGuiggan, P. M.; Ninham, B. W.; Brady, J.; Evans, D. F. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1637.

(4) Dubois, M.; Zemb, Th.; Fuller, N.; Rand, R. P.; Parsegian, V. A. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 7855.

(5) Parsegian, V. A.; Rand, R. P.; Fuller, N. L. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4777.

(6) Tsao, Y.-h.; Evans, D. F.; Rand, R. P.; Parsegian, V. A. *Langmuir* **1993**, *9*, 233.

(7) Parsegian, V. A. *van der Waals Forces: A Handbook for Biologists, Chemists, Engineers, and Physicists*; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 2006.

(8) Ninham, B. W.; Yaminsky, V. *Langmuir* **1997**, *13*, 2097.

(9) Boström, M.; Williams, D. R. M.; Ninham, B. W. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 168103. Edwards, S. A.; Williams, D. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 248303 and references therein.

(10) Zhang, Y.; Cremer, P. S. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2006**, *10*, 658.

(11) Tavares, F. W.; Bratko, D.; Blanch, H. W.; Prausnitz, J. M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 9228.

(12) Boström, M.; Williams, D. R. M.; Ninham, B. W. *Langmuir* **2001**, *17*, 4475.

(without including ion-specific potentials) to consider the interaction between spherical particles and between a spherical particle and a surface. To obtain the self-consistent electrostatic potential, we solve the nonlinear Poisson–Boltzmann equation in bispherical coordinates now with NES potentials included<sup>15</sup>

$$\nabla^2\psi = \frac{1}{2}[\exp(\psi - U_-) - \exp(-\psi - U_+)] \quad (2)$$

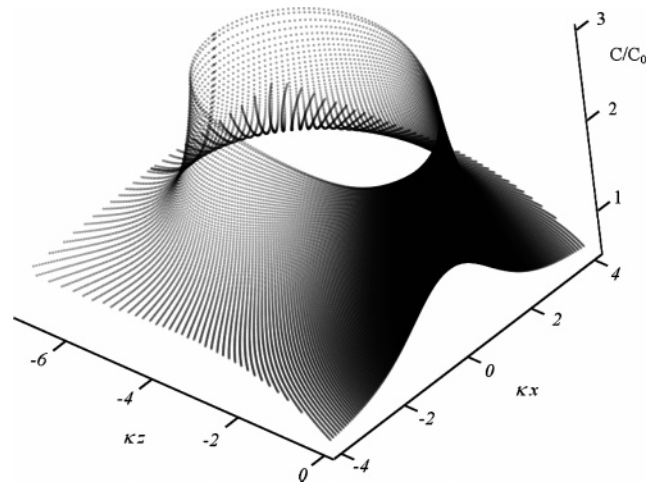
for the dimensionless electrostatic potential  $\psi = \phi ez/(kT)$  and the dimensionless NES potential (expressed as a function of dimensionless position, with the scale being the Debye length  $\kappa$ ). The boundary condition is that the surface charge density remains constant ( $\nabla\psi \cdot \bar{n} = \sigma$ , where  $\bar{n}$  is the unit normal directed into the particles, and we use the dimensionless surface charge  $\sigma$ ). The ion-specific Poisson–Boltzmann equation is solved using the finite volume method described in detail by Lima et al.<sup>15</sup> Colloidal probes attached to atomic force microscope cantilevers are typically on the order of 100 nm. Most used equivalent tip radii are typically around 20 or 200 nm. We use a probe radius of 100 nm, but the results are qualitatively similar for both smaller and larger values. In Figure 1, we show a three-dimensional figure that illustrates the concentration profile of nonpolarizable anions that are counterions for the nanoprobe and co-ions for the plate. In this figure,  $\kappa \cdot h = 0.5$  ( $h = 4.81 \text{ \AA}$ ), and the planar surface is located at  $\kappa \cdot z = 0$ . We consider a nanoprobe with  $\sigma_s = 0.03 \text{ C/m}^2$  and a planar surface with  $\sigma_p = -0.01 \text{ C/m}^2$  immersed in 0.1 M salt solutions. Given that both surfaces have constant charge density, both surface potentials vary due to the presence of the other surface. The presence of the sphere increases the concentration of undesirable co-ions close to the plate, giving rise to a repulsive contribution to the attractive force.

Once the electrostatic potential is known, we use the following expression for the Poisson–Boltzmann contribution to the double-layer force, based on that presented by refs 14 and 15:

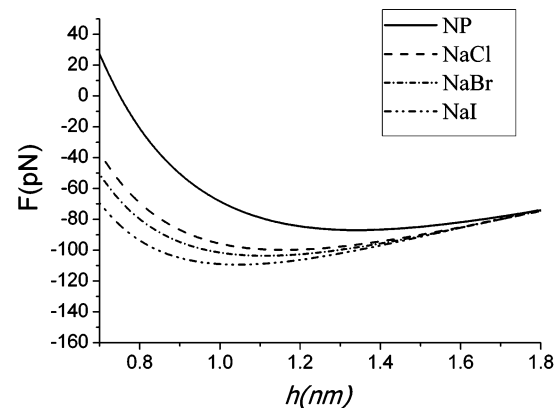
$$f = \pi \int_0^\pi \left\{ \frac{b^2(\exp(\psi - U_-) - \exp(-\psi - U_+) - 2)}{(\cosh(\eta) - \cos(\theta))^2} + \left( \frac{\partial\psi}{\partial\theta} \right)^2 - \left( \frac{\partial\psi}{\partial\eta} \right)^2 \right\} \times [1 - \cosh(\eta) \cos(\theta)] + 2 \frac{\partial\psi}{\partial\theta} \frac{\partial\psi}{\partial\eta} \sinh(h) \sin(\theta) \left. \right\} \frac{\sin(\theta)d\theta}{\cosh(\eta) - \cos(\theta)} \quad (3)$$

Here,  $b = \kappa r_s \sinh(\eta_0)$ , where  $\eta_0$  is the value of  $\eta$  at the surface of the sphere, and, in the evaluation of the force, we do the integration on the surface  $\eta = \eta_0/2$ . This plane was chosen to give good accuracy.<sup>14</sup> The bispherical coordinates  $(\eta, \theta)$  are related to the cylindrical coordinates  $(\rho, z)$  in a way described by Carnie et al.<sup>13</sup>

In eq 3, the dispersion van der Waals interactions between ions and surfaces were taken into account indirectly because the electrostatic potential obtained from the Poisson–Boltzmann equation depends on their magnitudes. Because our calculations are for low salt concentrations and for large distances, here we neglected any contribution from the direct dispersion interaction between ions and surfaces. An expression for this additional term, which can be thought of as being due to the ions “pulling” on the surfaces via dispersion interaction, is used by Edwards



**Figure 1.** Concentration profile of nonpolarizable anions around a sphere with  $\sigma_s = 0.03 \text{ C/m}^2$  and close to a plate with  $\sigma_p = -0.01 \text{ C/m}^2$ .



**Figure 2.** Force  $F$  between a sphere with radius = 100 nm and  $\sigma_s = 0.03 \text{ C/m}^2$ , and a plate with  $\sigma_p = -0.01 \text{ C/m}^2$  interacting in different 0.1 M salt solutions. We consider four cases: nonpolarizable ions (solid line), NaCl (dash line), NaBr (dash–dot line), and NaI (dash–dot–dot line).

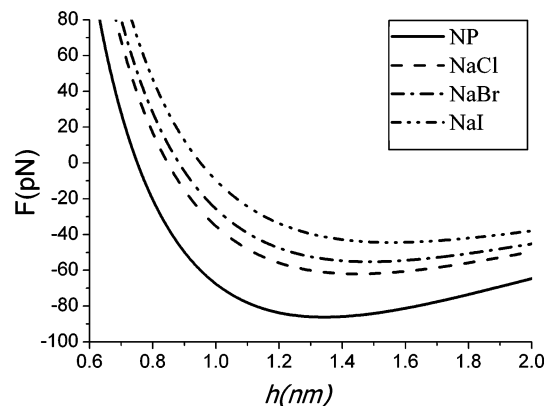
and Williams<sup>8</sup> for two plates. We also have not taken into account the direct dispersion interaction between the sphere and the plate (the Hamaker contribution to the double-layer force).

In the examples considered here, the charge of the nanoprobe is positive, and the charge of the planar surface is negative. As a very interesting example, we consider in Figure 2 the force between a nanoprobe and the planar surface with the same charges as those in Figure 1, immersed in different 0.1 M salt solutions. In this figure,  $\kappa h$  is the dimensionless closest approach between the sphere and the planar surface. We consider four different solutions: nonpolarizable (NP) ions, NaCl, NaBr, and NaI. For nonpolarizable salt, the force is repulsive at short separations, whereas it is attractive at larger separations. For polarizable ions, the effect may be attraction at all separations. This is interesting since it demonstrates that both the sign and the magnitude of the force measured between a nanoprobe and a surface can depend on the choice of salt and on the separation between the nanoprobe and the planar surface. The predicted force curves follow an ion-specific Hofmeister series that becomes more attractive as we go from NP < NaCl < NaBr < NaI. This series can be manipulated by changing the magnitude or the sign of the surface charges. We show in Figure 3 the case when  $\sigma_s = 0.01 \text{ C/m}^2$  and the planar surface with  $\sigma_p = -0.03 \text{ C/m}^2$ . Here, the predicted force becomes more attractive as we go from NaI < NaBr < NaCl < NP. Note that, in this case, we changed only the

(12) Jungwirth, P.; Tobias, D. J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 379.

(13) Carnie, S. L.; Chan, D. Y. C.; Stankovich, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *165*, 116.

(14) Stankovich, J.; Carnie, S. L. *Langmuir* **1996**, *12*, 1453. Butt, H.-J.; Cappella, B.; Kappl, M. *Surf. Sci. Rep.* **2005**, *59*, 1. Sharp, J. M.; Duran, R. S.; Dickinson, R. B. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *299*, 182.



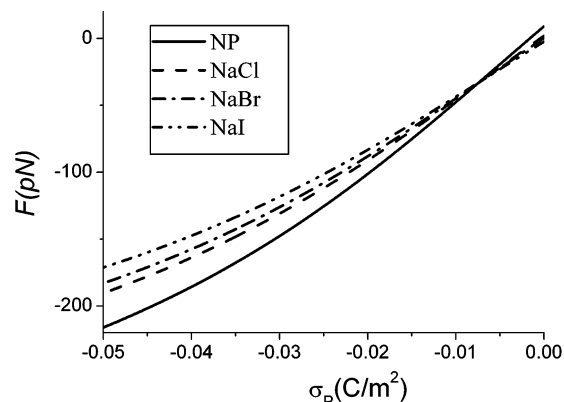
**Figure 3.** Same as Figure 2, but  $\sigma_s = 0.01 \text{ C/m}^2$  and  $\sigma_p = -0.03 \text{ C/m}^2$ .

magnitude, not the sign of the surface charges. In the case of two surfaces with same charge, the force becomes more attractive as we increase the polarizability of the counterions. For co-ions, the exact opposite series is seen. The inversion of the Hofmeister series has been experimentally and theoretically observed in protein suspensions when the pH of the salt solution crosses the pI of the protein.<sup>16</sup> With asymmetric surface charges, the same effect can be expected, but now the ions are counterions at one surface and co-ions at the other. The relative magnitude of the surface charge densities are now the key parameter that decides what Hofmeister series will be observed. In Figure 2, the nanoprobe has a larger positive charge, and the counterion effects dominate. The interaction becomes more and more attractive with increasing NES potentials. In Figure 3, we reduced the magnitude of the positive nanoprobe surface charge and enhanced the negative surface charge of the planar surface. Here, the negative surface plays a more determining role and the predicted force curve follows the opposite series.

Calculations with constant surface potential instead of constant surface charge, similar dependence of the nanoprobe–planar surface force on salt type, and salt concentration are observed but without inversion of the Hofmeister series.

(15) Lima, E. R. A.; Biscaia, E. C.; Tavares, F. W. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press.

(16) Boström, M.; Tavares, F. W.; Finet, S.; Skouri-Panet, F.; Tardieu, A.; Ninham, B. W. *Biophys. Chem.* **2005**, *117*, 217 and references therein.



**Figure 4.** Force  $F$  between a sphere with radius = 100 nm and  $\sigma_s = 0.03 \text{ C/m}^2$ , at a fixed probe surface distance  $h = 2 \text{ nm}$ . Here, the plate surface charge density varies.

In Figure 4 we consider the case where the sphere–surface distance and the (positive) probe surface charge density are both constant, and we vary the plate surface charge density. One can have direct or reversed Hofmeister sequences depending on the charge of the plate surface. We note that one can tune the order of the Hofmeister series by varying the surface charges of the interacting objects. This prediction should be possible to observe experimentally.

The main conclusion of this letter is that DLVO theory often fails to give correct sign and magnitude for the force between a nanoprobe attached to a cantilever and a charged surface. Earlier results could only predict qualitative behavior. The use of a typical experimental geometry gives novel results that can be more quantitatively compared with force measurements. We observe finally that, in general, the NES potentials depend on the surface properties and will be different for the nanoprobe and the surface. This can be taken care of within our methodology.

**Acknowledgment.** E.R.A.L., F.W.T. and E.C.B. thank Capes, CNPq, and FAPERJ, the Brazilian agencies for scholarship and for supporting part of this project. M.B. thanks the Swedish Research Council for financial support.

LA700690G

## **APÊNDICE G**

Resolução de Sistemas Algébricos Lineares Tridiagonais:  
Algoritmo de Thomas

Como descrito no Capítulo 3, o algoritmo de Thomas é um método recursivo para a resolução de sistema lineares tridiagonais, também conhecido como TDMA (*TriDiagonal Matrix Algorithm*), que realiza a eliminação Gaussiana apenas dos elementos não nulos, sem pivotamento. As equações básicas para a aplicação do algoritmo são as seguintes:

$$\beta_1 = b_1, \gamma_1 = \frac{d_1}{\beta_1}; \quad (\text{A.1})$$

$$\beta_i = b_i - \frac{a_i c_{i-1}}{\beta_{i-1}}, \quad i = 2, \dots, N_v; \quad (\text{A.2})$$

$$\gamma_i = \frac{d_i - a_i \gamma_{i-1}}{\beta_i}, \quad i = 2, \dots, N_v; \quad (\text{A.3})$$

$$\phi_N = \gamma_N; \quad (\text{A.4})$$

$$\phi_i = \gamma_i - \frac{c_i \phi_{i+1}}{\beta_i}, \quad m = N_v - 1, N_v - 2, \dots, 1, \quad (\text{A.5})$$

No caso especial da matriz obtida na aplicação do método dos volumes finitos (ver Seção 3.1), tem-se:

✓ para a varredura por linhas:

$$\begin{aligned} b_i &= A_{p,i}; \quad d_i = A_{n,i} \phi_{N,i} + A_{s,i} \phi_{Si} + B_{p,i}, \quad i = 1, \dots, N_v \\ a_i &= -A_{w,i}; \quad c_i = -A_{e,i}, \quad i = 2, \dots, N_v - 1 \\ a_1 &= 0; \quad c_1 = -A_{e,1} \\ a_{N_v} &= -A_{w,N_v}; \quad c_{N_v} = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

✓ para a varredura por colunas:

$$\begin{aligned} b_i &= A_{p,i}; \quad d_i = A_{w,i} \phi_{Wi} + A_{e,i} \phi_{Ei} + B_{p,i}, \quad i = 1, \dots, N_v \\ a_i &= -A_{n,i}; \quad c_i = -A_{s,i}, \quad i = 2, \dots, N_v - 1 \\ a_1 &= 0; \quad c_1 = -A_{s,1} \\ a_{N_v} &= -A_{n,N_v}; \quad c_{N_v} = 0 \end{aligned} \quad (\text{3.23})$$

sendo tais os coeficientes definidos como no Capítulo 3.

Assim, a aplicação do algoritmo de Thomas ao método dos volumes finitos pode ser resumida da seguinte forma:



- ✓ estima-se o campo de variáveis iniciais;
- ✓ calculam-se  $\beta_1$  e  $\gamma_1$  através da Equação (3.17);
- ✓ calculam-se os  $\beta_i$  e  $\gamma_i$  com  $i$  de 2 até  $N_v$  usando as Equações (3.18) e (3.19);
- ✓ calcula-se  $\phi_N$  pela Equação (3.20);
- ✓ calculam-se as variáveis  $\phi_i$  para  $i = N_v-1$  até 1, usando a Equação (3.21);
- ✓ Repete-se o procedimento para todas as linhas ou colunas.
- ✓ Verifica-se a convergência. Não sendo satisfeito o critério, alterna-se a direção de varredura.