



## DINÂMICA DE ÍONS EM SOLUÇÃO: EFEITOS DE TAMANHO E DE CORRELAÇÃO ELETROSTÁTICA

Pedro Henrique Rodrigues Alijó

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

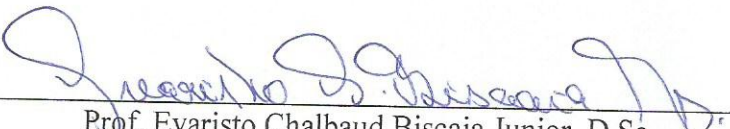
Rio de Janeiro  
Novembro de 2014

DINÂMICA DE ÍONS EM SOLUÇÃO: EFEITOS DE TAMANHO E DE  
CORRELAÇÃO ELETROSTÁTICA

Pedro Henrique Rodrigues Alijó

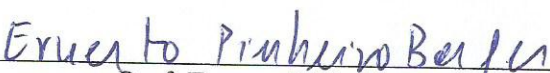
TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.


Examinada por:

  
Prof. Evaristo Chalbaud Biscaia Junior, D.Sc.

  
Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

  
Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

  
Prof. Ernesto Pinheiro Borges, D.Sc.

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

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

NOVEMBRO DE 2014

Alijó, Pedro Henrique Rodrigues

Dinâmica de íons em solução: efeitos de tamanho e de correlação eletrostática / Pedro Henrique Rodrigues Alijó.  
– Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XXVII, 148 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Evaristo Chalbaud Biscaia Junior

Frederico Wanderley Tavares

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 124-140.

1. Dinâmica de íons. 2. Efeitos de tamanho. 3. Efeitos de correlação eletrostática. I. Biscaia Junior, Evaristo Chalbaud *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“A poesia está guardada nas palavras — é tudo que eu sei.  
Meu fado é o de não saber quase tudo.  
Sobre o nada eu tenho profundidades.  
Não tenho conexões com a realidade.  
Poderoso para mim não é aquele que descobre ouro.  
Para mim poderoso é aquele que descobre as insignificâncias (do mundo e as nossas).  
Por essa pequena sentença me elogiaram de imbecil.  
Fiquei emocionado.  
Sou fraco para elogios.”

*Manoel de Barros*

Para Sheila e Anita.

# Agradecimentos

“(...) *Uma dúzia de rosas, cheiro de alfazema, presentes eu fui levar*

*E nada pedi*

*Entreguei ao mar*

*E nada pedi*

*Me molhei no mar*

*E nada pedi*

*Só agradecei...”*

(trecho da canção “Agradecer e Abraçar”, de Vevé Calazans e Gerônimo)

Tenho muitos (e muito) a agradecer ao fim dessa jornada. Considero-me, por essa razão, um *privilegiado*. Assim, só me resta agradecer diariamente pelas pessoas maravilhosas que tenho convivido ao longo desses anos de mestrado-doutorado, que me ajudam a lidar com as flores e pedras dos caminhos e descaminhos.

Não poderia deixar de agradecer, em primeiro lugar, aos meus pais, Ana (*Mantla*) e Eduardo (*Patla*), por serem sempre presentes, e pelo esforço por me oferecerem sempre o melhor. Nunca o clichê ficou tão evidente como agora, ao escrever esses agradecimentos: simplesmente não tenho palavras para expressar minha gratidão. Nosso caminho de altos e baixos é uma prova de que estaremos juntos sempre, quaisquer as circunstâncias do *espaço-tempo*. Sei que acreditam em mim, nas minhas ideias (e ideais), por vezes excêntricas(os), e que mesmo sem entender o que faço e penso tomam parte dos meus projetos como se fossem seus. Não vou decepcioná-los! Estamos juntos. A vitória é nossa.

Agradeço à minha esposa Sheila, e à nossa pequena Anita. Quis o destino (sim, eu acredito nele) que Anita surgisse em meio à tese; e de repente fizesse tudo fazer sentido. De fato, a experiência paterna tem sido sensacionalmente enriquecedora. Posso dizer, sem medo de errar, que graças a vocês eu consigo enxergar a vida em sua plenitude, e tenho muito mais força para seguir em frente. Amo vocês demais, minhas *bambinas*. Agradeço também ao meu irmão, Eduardo (Dudu), grande parceiro para todas as horas. Esse ano tive o prazer de vê-lo formado Engenheiro pela UFBA, realizado profissionalmente, e batalhando muito pelos seus sonhos. Vê-lo feliz não tem

preço. Agradeço também à minha família baiana, minhas avós, tios, primos e primas. Sinto muita falta de nossos encontros dominicais. Agradeço, em especial, a minha querida *dinda* Martha (*Pata*), que venceu o medo de avião para vir ver minha defesa. Dinda, você é peça *fundamental* na minha formação pessoal, profissional, e afetiva. Obrigado por tudo.

Não poderia deixar de agradecer à minha querida sogra, Maria Celina (*Deia*), que tem nos ajudado muito desde antes de Anita nascer. Sem sua ajuda tudo ia ser muito mais difícil. Obrigado por sua dedicação, amor, carinho e paciência nos cuidados diários com Anita. Com certeza esses dois anos e meio brindados por sua presença afetuosa serão fundamentais para a formação pessoal e afetiva de Anita. Vamos sentir sua falta quando voltar para Salvador... Muito obrigado, de coração.

Agradeço aos meus amigos-orientadores (ou orientadores-amigos, como queiram), Profs. Evaristo e Fred, grandes mestres, cuja contribuição para minha formação vai muito além do plano acadêmico. Agradeço, em especial, à confiança em mim depositada quando fizeram uma proposta que me possibilitou voltar a morar no Rio de Janeiro com minha família. Talvez vocês não tenham a dimensão de quanto isso foi fundamental para mim, tanto no aspecto profissional quanto pessoal. Agradeço imensamente a essa oportunidade e serei eternamente grato por ela.

Agradeço ao meu “terceiro orientador”, o grande mestre Arge. Pode-se dizer que essa tese deve-se em grande parte àqueles nossos encontros-aula em sua sala em meados de 2011, no âmbito da disciplina “COQ-811 Problemas Especiais em Modelagem, Simulação e Otimização de Processos”. Não fosse sua paciência e competência o modelo mPNP talvez ainda não estivesse rodando...Valeu, Arge!

Agradeço ao grande amigo Cauê, que me acompanha nessa jornada desde o mestrado. Nossa amizade cresceu bastante no período do doutorado, em que passamos por momentos difíceis e nos amparamos. É fato que vamos ser grandes amigos dentro e fora da universidade, seja qual for o lugar que o destino nos levar. E poder contar com uma pessoa com seu caráter, humor, e espírito não tem preço. Estamos juntos, amigo.

Agradeço aos grandes amigos da “velha guarda” do PEQ, com quem vivi momentos inesquecíveis, e de quem sinto muitas saudades. Em especial, José da Paixão, parceiro de PRONEX - que ainda nem sonhava em se chamar ATOMS -, com quem compartilhei discussões filosofo-futebolísticas de alto nível. Amizade que permanece mesmo depois que o Zé resolveu voltar para o nosso carinhoso *quintal*. Grande Zé, você é o cara! Agradeço também ao João Baptista (*Bufas*), André Alberton, Kese, e ao

Fabrcio, *trogloditas* da “primeira gerao”; pessoas de esprito extraordinrio, com quem tive o privilgio de ter convivido durante o mestrado e incio de doutorado. Valeu, galera!

Agradeo a Ana Silveira, que a prova de que os argentinos (pelo menos os *bahienses*) podem ser legais, mesmo sua maneira peculiar. Brincadeiras parte, devo dizer que Ana uma pessoa muito especial, por quem tenho imensa admirao. Seu carter e a energia obstinada com que encara a vida em seus diversos mbitos me inspiram diariamente. Sua coerncia, e o carter combativo com que a persegue so igualmente inspiradores. Sou muito grato pela sua confiana e amizade, e estarei sempre ao seu lado torcendo pelo seu sucesso, independente de onde o destino nos colocar. E *da-lhe River!* Agradeo tambm a Carla, companheira diria de bandejo, grande amizade construda ao longo do doutorado. Pessoa inerentemente bondosa, generosa, e de uma determinao fora de srie. Obrigado, queridas. Arrasem!

Agradeo aos amigos do ATOMS, pela convivncia diria harmoniosa. Em especial, agradeo a Mirella, Filipe Furtado, Guilherme, Iuri, Dheiver, Jssica, Rafael Pereira, Arthur, Felipe Carvalho, e Nathlia Ribeiro, esta ltima a melhor secretria de todos os tempos. Aproveito para agradecer ao Prof. Papa Matar, por ter gentilmente doado uma cafeteira *expresso* ao ATOMS, que tem tornado o dia-a-dia bem mais feliz, ajudando a regular a nossa taxa de cafeina. Igualmente, agradeo aos amigos do LMSCP, o eterno lar dos trogloditas, em especial ao Carlos Ch, Bruno Oechsler, Bruno Nogueira, Carol Leite, Guilherme, Maurcio, Gobrio, e Rafael. Agradeo tambm aos amigos do LADES, em especial a Simone, Lizandro e Evandro.

Agradeo aos meus conterrneos Ana Cristina (*Tina*) e Leo (*Rasta*), grandes amigos e parceiros de baianidade nessa babilnia carioca. Tina, voc deixou saudades. Uma pessoa de esprito to amvel; sou muito grato por seu carinho e amizade. Leo. Pense num negao gente boa... Torao muito para que voc realize seu desejo sincero de voltar para a Bahia. Reserve uma rede em sua casa pra mim. Vou precisar dela quando for tirar aquele cochilo ps-moqueca (rs.). Ax, brother! Agradeo ao mineiro-carioca Tiago Lemos, uma amizade recente e frutfera; pessoa especial, de gosto musical refinado e de bom esprito. Um dia ainda te conveno de que Garrincha foi mais espetacular que qualquer outro jogador (rs.).

Agradeo ao velho amigo Marlon, agora doutor em Filosofia, parceiro de casa durante alguns anos de mestrado-doutorado, com quem vivi bons momentos, e construí



uma relação de amizade bastante intensa. Sua busca pelo real sentido das coisas me inspira a refletir sobre minhas escolhas.

Não poderia deixar de agradecer ao meu sócia, Diego Serrão, grande amigo desde os tempos de UFBA. Poder contar com sua amizade não tem preço. Sinto falta daquele tempo em que nossa preocupação maior era quando o Radiohead ia vir tocar no Brasil... Agradeço ao João Bruno, velho amigo dos tempos de mestrado, parceiro de muitas horas. Tenho grande admiração pela sua personalidade irrequieta e empreendedora, que me serve de inspiração. Nesses últimos anos as contingências têm restringido mais os nossos encontros. Torço para que você consiga fazer seu doutorado, e que voltemos a trabalhar juntos um dia. Não posso deixar de agradecer a Caio (*Caial*), amizade dessas pra sempre; uma pessoa extraordinária que conheço desde o jardim de infância - literalmente um irmão que pude escolher. Valeu, Caial!

Perdi muito recentemente dois grandes amigos, duas das pessoas mais extraordinárias que já conheci. Ambos recém-doutores, com futuro brilhante, falecidos em circunstâncias trágicas. Difícil de aceitar. A Tatiana, baiana como eu, foi uma dessas pessoas com luz própria que aparecem na nossa vida, de repente, e para ficar. Nunca vou me esquecer de seu sorriso, de sua inteligência e humor tão cativantes. Partiu para mim assim como chegou, de repente, sem se despedir. O Eduardo Lemos (*Monstro*) dispensa comentários. Uma pessoa que superou todos os obstáculos que esse país desigual infelizmente impõe, e, sem jamais perder a ternura, conseguiu o título de doutor com muito esforço e dedicação; passando no concurso para professor adjunto da UnB logo em seguida. Éramos muito próximos, muito amigos. Foi uma das pessoas que mais me apoiou sempre que precisei - espiritualmente e tecnicamente. Tinha um coração do tamanho do mundo. Sinto muito a sua falta. Aproveito para, de alguma maneira, dedicar esta tese à memória, ainda tão concreta em minha vida, dessas duas *figuras de luz*. Fiquem em paz, meus amigos. Estaremos sempre juntos em minhas lembranças.

*Last but not least*, agradeço ao CNPq pela bolsa de estudos (Processo nº 140778/2011-0) e apoio financeiro. Agradeço também a Petrobras e à Fundação Coptec pelos recursos provenientes do projeto de pesquisa “Modelagem Teórica da Gradação Composicional em Reservatórios” (Processo nº 0050.0076051.12.9). Embora não tenha financiado diretamente esta tese, foi graças ao salário de pesquisador desse projeto que pude trazer minha família para o Rio de Janeiro; o que, em última análise, foi determinante para o desenvolvimento desta tese.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para esta tese, e que não estando aqui nominalmente citadas, não devem ficar chateadas, afinal *as coisas mais importantes da vida jamais poderão ser expressas em palavras*.

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

DINÂMICA DE ÍONS EM SOLUÇÃO: EFEITOS DE TAMANHO E DE  
CORRELAÇÃO ELETROSTÁTICA

Pedro Henrique Rodrigues Alijó

Novembro/2014

Orientadores: Evaristo Chalbaud Biscaia Junior

Frederico Wanderley Tavares

Programa: Engenharia Química

A dinâmica de íons é parte fundamental e inerente a todos os fenômenos eletrocinéticos. No entanto, nela reside grande parte das limitações das abordagens tradicionalmente empregadas para descrever estes fenômenos. Este trabalho é dividido em duas partes. Na primeira delas, o comportamento estático de perfis de distribuição iônica próximo a eletrodos é descrito por uma equação de Poisson-Boltzmann modificada, levando-se em conta efeitos de correlação de tamanhos, de correlação eletrostática, e de especificidade iônica. Demonstra-se que estes efeitos têm papel fundamental na descrição de perfis de distribuição iônica e no cômputo da pressão entre placas paralelas carregadas; com potencial aplicação em sistemas coloidais assimétricos. Na segunda parte, o comportamento dinâmico de eletrólitos concentrados é descrito por um modelo do tipo Poisson-Nernst-Planck modificado, que incorpora os mesmos efeitos supracitados. Demonstra-se que os efeitos de tamanho dos íons e de correlação eletrostática têm forte interferência no comportamento transiente de eletrólitos concentrados, nas vizinhanças de eletrodos sujeitos a voltagens contínuas ou alternadas; abrindo um possível caminho para futuros avanços na descrição matemática de fenômenos eletrocinéticos via modelos contínuos.

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

## ION DYNAMICS IN SOLUTION: STERIC AND ELECTROSTATIC CORRELATION EFFECTS

Pedro Henrique Rodrigues Alijó

November/2014

Advisors: Evaristo Chalbaud Biscaia Junior  
Frederico Wanderley Tavares

Department: Chemical Engineering

Ion dynamics is a fundamental part common to all electrokinetic phenomena. However, most of the limitations of classical approaches to describe these phenomena are related to ion dynamics. This work is divided in two parts. In the first one, static behavior of charge distribution profiles near charged electrodes is described in terms of a modified Poisson-Boltzmann equation, taking into account size correlation, electrostatic correlation, and ion-specific effects. It is shown that these effects play a fundamental role in the description of charge distribution profiles and in the calculation of pressure between charged parallel-plates; with potential application to asymmetric colloidal systems. In the second part, the dynamic behavior of concentrated electrolytes is described by a modified Poisson-Nernst-Planck type model that incorporates the same effects previously cited. It is shown that ion size and electrostatic correlation effects have strong influence in the transient behavior of concentrated electrolyte solutions near electrodes subjected to direct current or alternating current voltages; paving a possible way for future advances in mathematical description of electrokinetic phenomena through continuum models.

# Sumário

<b>Capítulo 1. Introdução</b> .....	1
1.1. Fenômenos eletrocinéticos.....	1
1.2. Objetivos.....	6
1.3. Contribuições à literatura.....	6
<b>Capítulo 2. Revisão Bibliográfica</b> .....	8
2.1. Distribuição de cargas em torno de interfaces eletricamente carregadas: o conceito de <i>dupla camada elétrica</i> .....	8
2.1.1. Equação de Poisson-Boltzmann .....	10
2.1.2. Modificações na equação de Poisson-Boltzmann .....	14
2.2. Dinâmica de íons.....	22
2.2.1. Abordagem de Poisson-Nernst-Planck/Navier-Stokes (PNP/NS): o “modelo padrão” .....	23
2.2.2. Flutuações no campo elétrico .....	26
2.2.3. Abordagens de campo médio: desafios.....	29
2.2.4. Efeitos de tamanho dos íons.....	32
2.2.5. Efeitos de correlação eletrostática: correlações íon-íon.....	43
<b>Capítulo 3. Dupla camada elétrica em equilíbrio: modelagem</b> .....	56
3.1. Generalização da equação de Poisson-Boltzmann modificada.....	56
3.2. Interação entre macropartículas .....	61
3.2.1. Solução Numérica.....	65
3.2.2. Cálculo de pressão .....	69
<b>Capítulo 4. Dinâmica de íons: abordagem de Poisson-Nernst-Planck modificada</b> .....	71
4.1. Equacionamento.....	71
4.2. Adimensionamento e reescalamento .....	74
4.3. Solução Numérica .....	81
<b>Capítulo 5. Resultados e Discussão</b> .....	86
5.1. Interação entre macropartículas via equação de Poisson-Boltzmann modificada: efeitos de tamanho e de especificidade iônica.....	86
5.2. Dinâmica de íons sujeitos a voltagem contínua: efeitos de tamanho .....	95
5.2.1. Consistência da solução numérica .....	97
5.2.2. Efeitos de tamanho via modelo mPNP .....	97
5.3. Dinâmica de íons sujeitos a voltagem alternada: efeitos de tamanho e de correlação eletrostática .....	106
5.3.1. Comparação com Simulações de Monte Carlo (MC).....	108

5.3.2. Comportamento dinâmico de eletrólitos sujeitos a voltagens alternadas ....	113
<b>Capítulo 6. Conclusões.....</b>	<b>119</b>
<b>Referências .....</b>	<b>124</b>
<b>Apêndice A. Equações de ondas inhomogênea.....</b>	<b>141</b>
<b>Apêndice B. Adimensionamento do modelo de Poisson-Nernst-Planck modificado .</b>	<b>145</b>

# Lista de Figuras

Figura 1.1. Fluxo eletroosmótico através de um capilar negativamente carregado.....	2
Figura 1.2. Desenvolvimento do potencial de escoamento em um capilar negativamente carregado .....	3
Figura 1.3. (a) Eletroforese de uma partícula negativamente carregada submetida a um campo elétrico externo; (b) Sedimentação de partículas coloidais eletricamente carregadas quando submetidas a um campo gravitacional, dando origem a um potencial de sedimentação (V) .....	4
Figura 2.1. Modelos de dupla camada elétrica. (a) modelo de Helmholtz, (b) modelo de Gouy-Chapman, (c) modelo de Stern .....	16
Figura 3.1. Esquema da modelagem da dupla camada em equilíbrio para eletrólitos assimétricos: (a) partícula coloidal esférica com densidade de cargas ( $\gamma$ ) imersa em meio dielétrico ( $\varepsilon$ ) com íons $\alpha$ e $\beta$ de tamanhos $r_\alpha = \sigma_\alpha/2$ e $r_\beta = \sigma_\beta/2$ ; (b) Simplificação para a geometria de placa plana infinita. Na região entre as linhas verticais pontilhadas ( $r_\alpha \leq x \leq r_\beta$ ), tem-se que $c_\alpha \neq 0$ e $c_\beta = 0$ .....	62
Figura 3.2. Esquema da modelagem de placas paralelas de densidades de carga $\gamma_1$ e $\gamma_2$ separadas por uma distância $L$ e imersas em meio dielétrico ( $\varepsilon$ ) com íons $\alpha$ e $\beta$ de tamanhos $r_\alpha = \sigma_\alpha/2$ e $r_\beta = \sigma_\beta/2$ . Na região entre as linhas verticais pontilhadas ( $r_\alpha \leq x \leq r_\beta$ ou $L - r_\beta \leq x \leq L - r_\alpha$ ), tem-se que $c_\alpha \neq 0$ e $c_\beta = 0$ .....	64
Figura 4.1. Esquema da modelagem da dinâmica de íons quando uma determinada voltagem $V(t)$ é aplicada a soluções eletrolíticas em meio dielétrico contínuo (de constante dielétrica $\varepsilon$ ) sujeitas a: (a) um eletrodo de placa plana (SPE); (b) eletrodos de placas planas paralelas separadas por uma distância $L$ .....	73
Figura 4.2. Exemplo de malha numérica obtida a partir do procedimento de refinamento exponencial proposto para 26 elementos finitos (intervalos) com $\zeta^* = 0,1$ , $\zeta = 0,75$ (■) e $\zeta = 0,1$ (●). Linhas traço-ponto verticais delimitam a fronteira a partir da qual o refinamento é realizado .....	84
Figura 5.1. Perfis de concentração dos íons nas vizinhanças de uma interface plana carregada imersa em solução eletrolítica de NaI de força iônica 1,0 M a 298 K, quando os efeitos de correlação de tamanho são contabilizados (linhas contínuas) e quando estes são desprezados (linhas tracejadas). Consideram-se duas densidades de carga: (a) $\gamma = -0,10 \text{ C m}^{-2}$ e (b) $\gamma = 0,10 \text{ C m}^{-2}$ . As linhas pontilhadas verticais delimitam a região de exclusão para o maior íon .....	88
Figura 5.2. Perfis de concentração dos íons nas vizinhanças de uma interface plana carregada imersa em solução eletrolítica de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ de força iônica 1,0 M a 298 K, quando os efeitos de correlação de tamanho são contabilizados (linhas contínuas) e quando estes são desprezados (linhas tracejadas). Consideram-se duas densidades de carga: (a) $\gamma = -0,10 \text{ C m}^{-2}$ e (b) $\gamma = 0,10 \text{ C m}^{-2}$ . As linhas pontilhadas verticais delimitam a região de exclusão para o maior íon .....	89

- Figura 5.3. Perfil de pressão entre placas paralelas carregadas imersas em solução eletrolítica de NaI com força iônica 0,1 M a 298 K para diferentes separações  $L$ . As densidades superficiais de carga são idênticas para ambas as placas: (a)  $\gamma = -0,10 \text{ C m}^{-2}$  e (b)  $\gamma = 0,10 \text{ C m}^{-2}$ . Linhas contínuas representam a solução do modelo mPBE quando os efeitos de correlação de tamanho são considerados, enquanto as linhas tracejadas representam a solução quando estes efeitos são desprezados..... 92
- Figura 5.4. Perfil de pressão entre placas paralelas carregadas imersas em solução eletrolítica de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  com força iônica 0,1 M a 298 K para diferentes separações  $L$ . As densidades superficiais de carga são idênticas para ambas as placas: (a)  $\gamma = -0,10 \text{ C m}^{-2}$  e (b)  $\gamma = 0,10 \text{ C m}^{-2}$ . Linhas contínuas representam a solução do modelo mPBE quando os efeitos de correlação de tamanho são considerados, enquanto as linhas tracejadas representam a solução quando estes efeitos são desprezados..... 94
- Figura 5.5. Evolução dinâmica da solução numérica do modelo PNP (linhas contínuas) no meio do domínio ( $\zeta = 0,5$ ) para um eletrólito simétrico (1:1) com  $I = 0,5 \text{ M}$  e  $y_0 = 4$ , confrontada com a solução analítica da PBE (linhas tracejadas) para: (a) potencial elétrico ( $y$ ), e (b) concentração dos ânions ( $\chi_-$ )..... 99
- Figura 5.6. Evolução dinâmica para uma placa plana (SPE) com  $y_0 = 4$  imersa em um eletrólito 1:1 de força iônica 0,5 M: (a) e (b) potencial elétrico  $y$ ; (c) e (d) densidade de cargas  $\rho$ ; ambos calculados para os modelos PNP (a e c) e mPNP (b e d) ..... 100
- Figura 5.7. Evolução dinâmica das respostas obtidas via modelos mPNP (linhas contínuas) e PNP (linhas tracejadas) para uma placa plana (SPE) com  $y_0 = 4$  imersa em um eletrólito 1:1 de força iônica 0,5 M: (a) potencial elétrico  $y$ ; (b) densidade de cargas livres  $\rho$ . A sigla “SS” indica os perfis estacionários ..... 101
- Figura 5.8. Evolução dinâmica para eletrodos planos paralelos (PPE) com  $y_0 = \pm 4$  imersa em um eletrólito 1:1 de força iônica 0,5 M: (a) e (b) potencial elétrico  $y$ ; (c) e (d) densidade de cargas  $\rho$ ; ambos calculados para os modelos PNP (a e c) e mPNP (b e d) 102
- Figura 5.9. Perfis obtidos via modelos mPNP (linhas contínuas) e PNP (linhas tracejadas) para placas planas paralelas (PPE) com  $y_0 = \pm 4$  imersa em um eletrólito 1:1 de força iônica 0,5 M, a  $\tau = 0, 0,1, 0,5$  e no SS: (a) potencial elétrico  $y$ ; (b) densidade de cargas livres  $\rho$ ; (c) e (d) exibem detalhes de (a) e (b) nas vizinhanças do eletrodo positivo, respectivamente. A sigla “SS” indica os perfis estacionários ..... 103
- Figura 5.10. Perfis de densidade de cargas livres  $\rho$  para eletrodos de placas planas paralelas (PPE) com  $y_0 = \pm 10$  imersa em um eletrólito 1:1 de força iônica 0,5 M: (a) modelo mPNP a  $\tau = 0, 0,08, 0,16, \dots, 0,8$  (linhas contínuas) e no SS (linhas contínuas com marcadores esféricos), e modelo PNP no SS (linha tracejada); (b) destaque na região próxima ao eletrodo positivamente carregado. A sigla “SS” indica os perfis estacionários ..... 105
- Figura 5.11. Esquema da dinâmica de íons em modelo unidirecional (1D). Soluções eletrolíticas confinadas entre eletrodos planos paralelos (PPE) e impermeáveis, separados por uma distância  $L$ , sob influência de: (a) tensão contínua (*dc voltage*) de magnitude  $2V_0$ ; e (b) tensão alternada (*ac voltage*)  $V_s(t) = V_0 \text{sen}(\omega t)$ , resultando em



uma diferença de potencial global de  $2V_0\text{sen}(\omega t)$ . O solvente é um meio contínuo de constante dielétrica  $\varepsilon$  ..... 107

Figura 5.12. Comparação entre perfis estacionários da dupla camada elétrica obtidos via modelo mPNP incluindo efeitos de correlação eletrostática (linhas contínuas), e desprezando estes efeitos (linhas tracejadas), com resultados de simulação de Monte Carlo (MC) de BODA *et al.* [166] (esferas). Os perfis de concentração são para eletrólitos do tipo 1:1 (a, c, e) e 2:1 (b, d, f), sob influência de uma superfície plana de densidade superficial de carga igual a  $-0,3 \text{ C m}^{-2}$ , nas condições da Tabela 5.3 e com diâmetro dos íons iguais a  $\sigma = 0,3 \text{ nm}$ . Resultados para diferentes abordagens para os efeitos de tamanho são apresentadas: (a, b) modelo de Bikerman; (c, d) EdE BMCSL; e (e, f) sem correlação de tamanho ( $\mathbf{w} = \mathbf{0}$ )..... 110

Figura 5.13. Soluções numéricas obtidas via modelo mPNP para um eletrólito 1:1 nas condições da Tabela 5.3 para: (a, b) potencial elétrico; (c, d) concentração de cátions; (e, f) concentração de ânions. As superfícies apresentadas em (a), (c), e (e) foram obtidas negligenciando-se os efeitos de correlação eletrostática ( $\ell_c = 0$ ); enquanto as soluções apresentadas em (b), (d), e (f) consideram estes efeitos ( $\ell_c = 0,5\sigma$ ). Linhas contínuas representam o potencial elétrico externo aplicado aos eletrodos  $y_s(\tau) = y_0\text{sen}(\bar{\omega}\tau)$  ..... 114

Figura 5.14. Soluções numéricas obtidas via modelo mPNP para um eletrólito 2:1 nas condições da Tabela 5.3 para: (a, b) potencial elétrico; (c, d) concentração de cátions; (e, f) concentração de ânions. As superfícies apresentadas em (a), (c), e (e) foram obtidas negligenciando-se os efeitos de correlação eletrostática ( $\ell_c = 0$ ); enquanto as soluções apresentadas em (b), (d), e (f) consideram estes efeitos ( $\ell_c = 0,5\sigma$ ). Linhas contínuas representam o potencial elétrico externo aplicado aos eletrodos  $y_s(\tau) = y_0\text{sen}(\bar{\omega}\tau)$  ..... 116

Figura 5.15. Evolução dinâmica da densidade de cargas livres adimensional  $\bar{\rho} = (\beta/e)\rho$  obtida a partir da solução numérica do modelo mPNP para eletrólitos: (a) 1:1, e (b) 2:1; calculados para diferentes posições entre os eletrodos:  $\zeta = 0$  (superfície do eletrodo);  $\zeta = 6,1 \times 10^{-5}$ ;  $\zeta = 1,5 \times 10^{-4}$ ; e  $\zeta = 0,5$  (plano médio entre os eletrodos). Linhas contínuas representam a solução incluindo efeitos de correlação eletrostática ( $\ell_c = 0,5\sigma$ ), enquanto as linhas tracejadas representam a solução quando estes efeitos são desprezados ( $\ell_c = 0$ ) ..... 117

# Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Série liotrópica ou série de Hofmeister .....	20
Tabela 4.1. Adimensionamento e reescalamento de variáveis do modelo mPNP para configurações SPE e PPE.....	76
Tabela 4.2. Parâmetros do modelo mPNP para as configurações SPE e PPE .....	78
Tabela 5.1. Diâmetro de esferas rígidas e parâmetros de dispersão íon-coloide estimados para soluções aquosas a 298 K .....	87
Tabela 5.2. Constantes universais e parâmetros do modelo mPNP desta seção .....	98
Tabela 5.3. Constantes universais e parâmetros do modelo mPNP desta seção .....	109

# Lista de símbolos

## *Caracteres latinos*

$A$	Energia de Helmholtz
$A^0$	Energia de Helmholtz em uma condição de referência
$A^{hs,BMCSL}$	Energia de Helmholtz para misturas de esferas rígidas corresponde ao modelo de Boublik-Mansoori-Carnahan-Starling-Leland
$\mathbf{A}$	Vetor potencial elétrico ou Potencial vetor
$a, b$	Pesos da quadratura numérica
$B_i$	Coefficiente de dispersão íon-macropartícula para a espécie iônica $i$
$B_{\pm}$	Constante característica de interações de curto alcance entre os cátions (+), ou entre os ânions (-)
$\mathbf{B}$	Vetor campo magnético
$c_{i,max}$	Concentração correspondente ao empacotamento máximo da espécie $i$
$c_{\alpha}$	Concentração da espécie iônica $\alpha$
$c_{\beta}$	Concentração da espécie iônica $\beta$
$c_i$	Concentração da espécie iônica $i$
$c_{i,\infty}$	Concentração da espécie iônica $i$ no seio da fase fluida
$c_{\infty}$	Concentração de eletrólito simétrico ( $z:z$ ) no seio da fase fluida
$c_{-}$	Concentração do ânion (-)
$c_{+}$	Concentração do cátion (+)
$c_{\pm}$	Concentração do cátion (+) ou do ânion (-)
$\mathbf{c}$	Vetor de concentrações das espécies iônicas
$\mathbf{c}_{\infty}$	Vetor de concentrações das espécies iônicas no seio da fase fluida
$C$	Constante característica de interações de curto alcance entre os cátions e ânions
$D_i$	Coefficiente de difusão da espécie $i$
$D_0$	Coefficiente de difusão médio
$\mathbf{D}$	Vetor deslocamento elétrico

$e$	Carga elementar (C)
$\mathbf{E}$	Vetor campo elétrico
$F$	Energia livre do sistema
$\mathbf{f}_c$	Forças de campo externas atuantes em um elemento de volume de fluido
$\mathbf{f}$	Vetor representativo do sistema de equações diferenciais ordinárias da equação de Poisson-Boltzmann modificada
$G$	Funcional de energia livre do sistema
$\mathbf{g}_0$	Aceleração da gravidade
$G_{el}$	Contribuição eletrostática do funcional de energia livre do sistema
$G_{chem}$	Contribuição química do funcional de energia livre do sistema
$g$	Densidade de energia do sistema
$g_f$	Densidade de energia armazenada no campo elétrico em meio dielétrico
$g_i$	Taxa de geração (ou consumo) da espécie $i$
$\mathbf{g}$	Vetor representativo das restrições algébricas envolvidas na equação de Poisson-Boltzmann modificada
$h$	Constante de Planck
$\mathbf{h}$	Vetor representativo das condições de contorno
$I$	Força iônica
$\mathbf{J}$	Densidade de corrente elétrica
$K(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$	<i>Kernel</i> não local, que contabiliza as correlações entre pares de íons localizados em posições $\mathbf{r}$ e $\mathbf{r}'$ como resultado das interações <i>Coulombianas</i> no líquido
$k_B$	Constante de Boltzmann (J K <sup>-1</sup> )
$k$	Número de onda (transformada de Fourier)
$L$	Distância entre os eletrodos
$\ell_c$	Comprimento característico de correlação eletrostática
$\ell_B$	Comprimento de Bjerrum
$n$	Número de pontos internos
$\hat{n}$	Vetor normal à superfície $S$
$n_c$	Número de espécies iônicas
$n_e$	Número de contribuições não eletrostáticas

$n_{ef}$	Número de elementos finitos (ou intervalos de discretização)
$n_r$	Índice de refração (para a raia $D$ do sódio)
$N_A$	Número de Avogadro
$N_{\pm}$	Número de cátions (+) ou de ânions (-) no sistema
$p$	Pressão do fluido
$P$	Pressão entre placas paralelas carregadas eletricamente
$P_n^{(a,b)}(\zeta)$	Polinômio de Jacobi com $n$ pontos internos e pesos da quadratura numérica iguais a $a$ e $b$ .
$\wp(W)$	Densidade de probabilidade de um íon possuir um estado de energia $W$
$r$	Coordenada radial
$r_{\alpha}$	Raio da espécie iônica $\alpha$
$r_{\beta}$	Raio da espécie iônica $\beta$
$r_i$	Raio da espécie iônica $i$
$r_p$	Raio da macropartícula
$\mathbf{r}$	Vetor de coordenadas espaciais (em volume)
$\mathbf{r}_s$	Vetor de coordenadas superficiais (em área)
$S$	Superfície (área)
$t$	Tempo
$t_0$	Instante inicial
$T$	Temperatura absoluta (K)
$\mathbf{u}$	Vetor velocidade
$u_i$	Potencial de dispersão íon-macropartícula da espécie $i$
$V$	Voltagem
$v$	Volume hidratado do eletrólito (sistemas simétricos em tamanho)
$\mathbf{v}$	Vetor genérico arbitrário
$V_s$	Voltagem externa aplicada aos eletrodos
$V_0$	Voltagem superficial (tensão contínua)
$v_i$	Volume hidratado da espécie iônica $i$
$W$	Estado de estado de energia para uma determinada localização do íon
$\mathbf{w}$	Vetor representativo dos termos de correlação de tamanho

$W_\infty$	Estado de estado de energia para uma condição de referência localizada no seio da fase fluida
$w_\alpha$	Termo de correlação de tamanho para a espécie iônica $\alpha$
$w_\beta$	Termo de correlação de tamanho para a espécie iônica $\alpha$
$w_i$	Termo de correlação de tamanho para a espécie iônica $i$
$w_i^m$	Termo de correlação de tamanho para a espécie iônica $i$ para modelo do tipo $m$
$w_i^{BMCSL}$	Termo de correlação de tamanho para a espécie iônica $i$ para modelo de Boublik-Mansoori-Carnahan-Starling-Leland
$w_i^{Bik}$	Termo de correlação de tamanho para a espécie iônica $i$ para modelo de Bikerman
$w_{i,\infty}^m$	Termo de correlação de tamanho para a espécie iônica $i$ , avaliado no seio da fase fluida, para modelo do tipo $m$
$w_{i,\infty}^{BMCSL}$	Termo de correlação de tamanho para a espécie iônica $i$ , avaliado no seio da fase fluida, para modelo de Boublik-Mansoori-Carnahan-Starling-Leland
$x$	Posição
$x_{\min}$	Distância de corte
$y$	Potencial elétrico adimensional
$\mathbf{y}$	Vetor associado às variáveis auxiliares $y_1$ e $y_2$
$\mathbf{y}'$	Vetor associado à derivada das variáveis auxiliares $y_1$ e $y_2$
$y_s$	Potencial elétrico externo adimensional
$y_0$	Potencial elétrico superficial adimensional (tensão contínua)
$y_1$	Variável auxiliar 1 (associada ao potencial elétrico $y$ )
$y_2$	Variável auxiliar 2 (associada ao potencial elétrico $y$ )
$z$	Valência para um eletrólito simétrico do tipo $z:z$
$z_i$	Valência da espécie iônica $i$
$z_-$	Valência do ânion (-)
$z_+$	Valência do cátion (+)

$z_{\pm}$  Valência do cátion (+) ou do ânion (-)

### **Caracteres gregos**

$\alpha, \beta, \zeta$	Parâmetros arbitrários da função de amortecimento
$\alpha_1, \dots, \alpha_3$	Parâmetros característicos do modelo mPNP
$\alpha_i(\nu)$	Polarizabilidade efetiva do íon $i$ na frequência $\nu$
$\alpha_i(0)$	Polarizabilidade efetiva do íon $i$ na frequência nula
$\beta_1, \dots, \beta_4$	Parâmetros característicos do modelo mPNP
$\Gamma_i$	Fluxo (escalar) da $i$ -ésima espécie iônica
$\mathbf{\Gamma}_i$	Vetor fluxo da $i$ -ésima espécie iônica
$\bar{\Gamma}_i$	Fluxo adimensional da $i$ -ésima espécie iônica
$\gamma$	Densidade superficial de cargas
$\gamma_1$	Densidade superficial de carga do eletrodo 1
$\gamma_2$	Densidade superficial de carga do eletrodo 2
$\gamma_i$	Coefficiente de atividade da espécie $i$
$\delta q_s$	Elemento de superfície
$\delta G_{el}$	Energia envolvida na adição de uma carga infinitesimal em um elemento de volume
$\delta \rho$	Densidade de carga infinitesimal
$\varepsilon$	Permissividade do meio ( $C^2 J^{-1} m^{-1}$ )
$\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$	Tensor de permissividades
$\hat{\varepsilon}$	Operador linear de permissividade do meio
$\varepsilon_m(\nu)$	Constante dielétrica da macropartícula na frequência $\nu$
$\varepsilon_m(0)$	Constante dielétrica da macropartícula na frequência nula
$Z$	Potencial zeta (V)
$\zeta$	Coordenada espacial adimensional
$\zeta^*$	Afastamento característico em relação aos eletrodos a partir do qual é realizado o refinamento exponencial
$\eta$	Viscosidade do fluido

$\theta_i$	Parâmetro característico do modelo mPNP para a espécie iônica $i$
$\kappa^{-1}$	Comprimento de Debye
$\lambda$	Razão entre a capacitância da camada de Stern em relação à capacitância da camada difusa
$\lambda_s$	Comprimento efetivo da camada compacta (de Stern)
$\mu$	Potencial Químico do sistema
$\hat{\mu}$	Permeabilidade magnética do meio
$\mu_i$	Potencial Químico da espécie iônica $i$
$\bar{\mu}_i$	Potencial Químico adimensional da espécie iônica $i$
$\bar{\mu}_{i,\infty}$	Potencial Químico adimensional da espécie iônica $i$ , avaliado no seio da fase fluida
$\mu_i^{el}$	Potencial Químico da espécie iônica $i$ correspondente à contribuição eletrostática
$\mu_i^{id}$	Potencial Químico da espécie iônica $i$ em uma solução ideal
$\mu_i^0$	Potencial Químico da espécie iônica $i$ na condição de referência
$\mu_i^{exc}$	Potencial Químico em excesso da espécie iônica $i$
$\mu_\alpha^{res,BMCSL}$	Potencial Químico residual da espécie iônica $\alpha$ para o modelo de Boublik-Mansoori-Carnahan-Starling-Leland
$\mu_\beta^{res,BMCSL}$	Potencial Químico residual da espécie iônica $\beta$ para o modelo de Boublik-Mansoori-Carnahan-Starling-Leland
$\mu_i^{res,CS}$	Potencial Químico residual da espécie iônica $i$ para o modelo de Carnahan-Starling
$\mu_i^{res,BMCSL}$	Potencial Químico residual da espécie iônica $i$ para o modelo de Boublik-Mansoori-Carnahan-Starling-Leland
$\mu_{i,\infty}^{res,BMCSL}$	Potencial Químico residual da espécie iônica $i$ para o modelo de Boublik-Mansoori-Carnahan-Starling-Leland, avaliado no seio da fase fluida
$\mu_i^{res,m}$	Potencial Químico residual da espécie iônica $i$ para o modelo $m$
$\nu$	Frequência
$\nu^I$	Frequência de ionização



$V_{\min}$	Frequência mínima
$\bar{\xi}_{ij}$	$j$ 'ésima contribuição não eletrostática adimensional associada à espécie iônica $i$
$\xi_{ij}$	$j$ 'ésima contribuição não eletrostática associada à espécie iônica $i$
$\rho$	Densidade de cargas livres
$\bar{\rho}$	Densidade de cargas adimensional
$\rho^*$	Densidade de cargas <i>mean-field</i>
$\hat{\rho}$	Densidade do fluido
$\sigma$	Diâmetro do eletrólito (sistemas simétricos em tamanho)
$\boldsymbol{\sigma}$	Vetor de diâmetros dos íons
$\sigma_{\alpha}$	Diâmetro da espécie iônica $\alpha$
$\sigma_{\beta}$	Diâmetro da espécie iônica $\beta$
$\sigma_i$	Diâmetro da espécie iônica $i$
$\sigma_p$	Diâmetro da macropartícula
$\tau$	Tempo adimensional
$\nu$	Volume do sistema
$\Phi$	Fração de volume dos íons
$\phi$	Variável auxiliar associada ao potencial elétrico
$\Phi^{Sparnaay}$	Correção de Sparnaay para a fração de volume dos íons
$\Phi_{\max}$	Fração de volume máxima para o empacotamento aleatório de esferas rígidas
$\phi_k$	Frações de empacotamento do sistema
$\chi_i$	Concentração adimensional das espécies $i$
$\chi_-$	Concentração adimensional do ânion (-)
$\chi_+$	Concentração adimensional do cátion (+)
$\chi_{\pm}$	Concentração adimensional do cátion (+) ou do ânion (-)
$\psi$	Potencial elétrico
$\psi_0$	Potencial elétrico na interface
$\psi_{\delta}$	Potencial elétrico no plano de cisalhamento

$\psi_\infty$	Potencial elétrico no seio da fase fluida
$\Omega$	Parâmetro característico da solução analítica da equação de Poisson-Boltzmann
$\omega$	Frequência de oscilação
$\bar{\omega}$	Frequência de oscilação adimensional

# Acrônimos

ac	<i>alternating current</i>
BDF	<i>Backward Differentiation Formulae</i>
BMCSL	Boublik-Mansoori-Carnahan-Starling-Leland
CC	Condições de contorno
CI	Condição inicial
CS	Carnahan-Starling
cv	<i>cyclic voltammetry</i>
DAE	Equação algébrico-diferencial
dc	<i>direct current</i>
DFT	Teoria do Funcional de Densidade ( <i>Density Functional Theory</i> )
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
DNA	Ácido desoxirribonucleico
EdE	equação de estado
EMSO	<i>Environment of Modeling, Simulation and Optimization Software</i>
MC	Monte Carlo
MEMS	<i>micro-electromechanical systems</i>
MF-LDA	<i>mean-field local density approximations</i>
MPB	<i>modified Poisson-Boltzmann</i>
mPBE	equação de Poisson-Boltzmann modificada
mPNP	Poisson-Nernst-Planck modificado(a)
mPNP/NS	Poisson-Nernst-Planck/Navier-Stokes modificado(a)
NP	Nernst-Planck
NS	Navier-Stokes
ODE	Equação diferencial ordinária
PB	Poisson-Boltzmann
PBE	equação de Poisson-Boltzmann
PBNP	Poisson-Boltzmann-Nernst-Planck
PDAE	Equações algébrico-diferenciais parciais
PNP	Poisson-Nernst-Planck
PNP/NS	Poisson-Nernst-Planck/Navier-Stokes
PPE	Eletrodos planos paralelos ( <i>Parallel-Plate Electrodes</i> )
PVC	Problema de Valor no Contorno
Re	Número de Reynolds
SMPNP	<i>Size-Modified</i> Poisson-Nernst-Planck
SPE	Eletrodo plano ( <i>Single Plate Electrode</i> )
SS	Estado Estacionário

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Fenômenos eletrocinéticos

*Eletrocinética* é o termo que se usa para designar o movimento relativo entre fases eletricamente carregadas. Portanto, *fenômenos eletrocinéticos* surgem sempre que interfaces carregadas são forçadas a se mover mutuamente. Sabe-se que quando se induz (por meio de um campo elétrico externo, por exemplo) o movimento relativo das cargas livres na dupla camada elétrica em relação à superfície carregada (e às cargas nela fixadas), induz-se o deslocamento do seio da fase fluida na mesma direção. Contrariamente, um campo elétrico é induzido quando a camada difusa e a superfície carregada são forçadas a se deslocar induzidas pelo movimento do seio da fase fluida [1]. Assim, o acoplamento entre fenômenos elétricos e fluidodinâmicos é característico dos fenômenos eletrocinéticos.

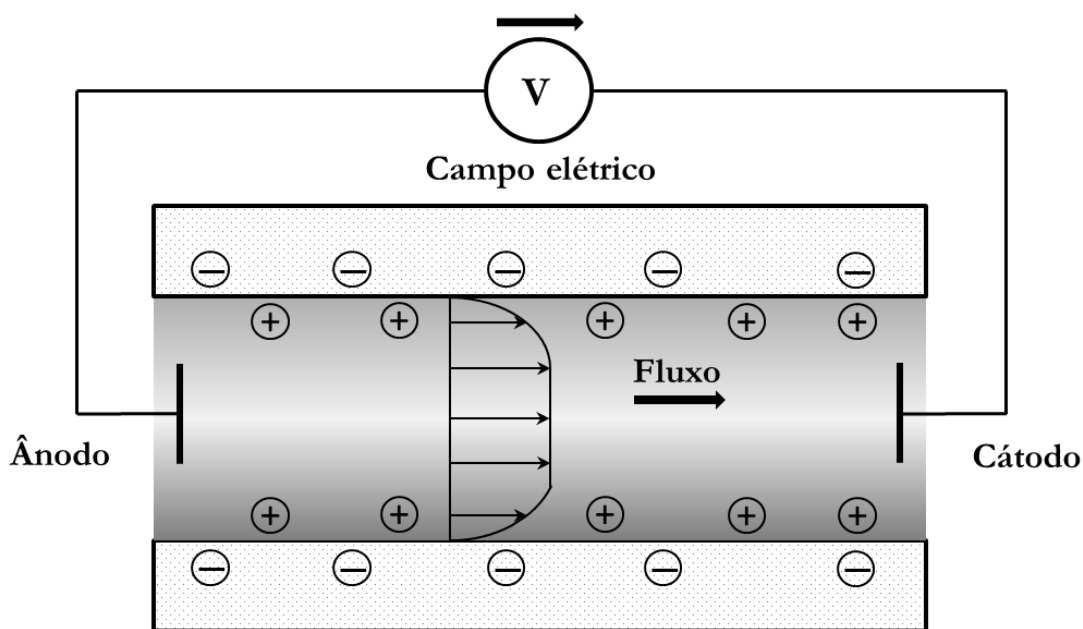
Fenômenos eletrocinéticos têm sido objeto de estudo desde o início do século XIX, quando F. F. Reuss<sup>1</sup> publicou em 1809 [2] os resultados de suas observações sobre a migração de partículas coloidais de argila sujeitas a um campo elétrico aplicado à solução em que se encontravam dispersas. Apesar dessas primeiras observações experimentais, as primeiras tentativas de tratamentos teóricos são atribuídas a HELMHOLTZ [3] e SMOLUCHOWSKI [4]. Existem basicamente quatro grupos de fenômenos classificados como eletrocinéticos [1]:

- i. *Eletroosmose* (*Electroosmotic flow*): corresponde ao movimento de uma solução eletrolítica em relação a uma superfície eletricamente carregada (um tubo capilar, ou um meio poroso, por exemplo) induzido pela aplicação de um campo

---

<sup>1</sup> Ferdinand Frederic Reuss (1778 – 1854). Químico russo, naturalizado alemão. Considerado o pai da *eletroforese*.

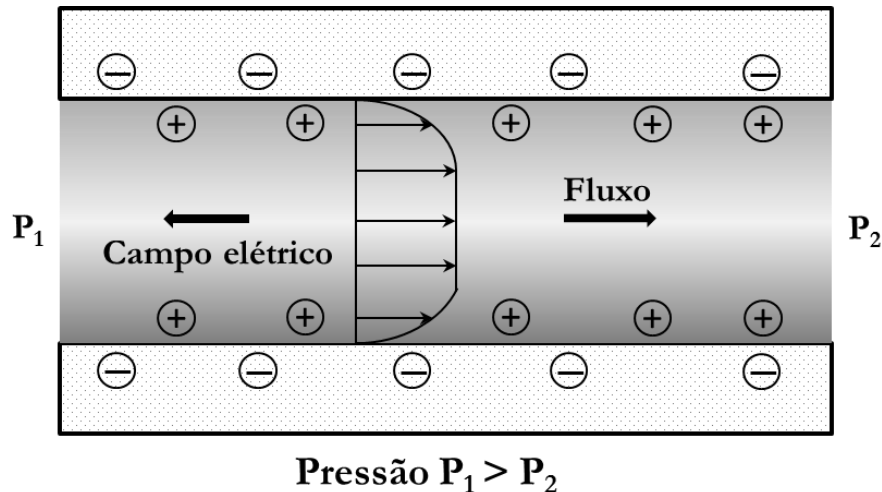
elétrico. A pressão necessária para anular o fluxo eletroosmótico (que corresponde ao gradiente de pressão induzido pelo campo) é denominada *pressão eletroosmótica*. Um esquema típico para um fluxo eletroosmótico em um capilar eletricamente carregado é apresentado na Figura 1.1. Como o capilar está negativamente carregado, os íons positivos são atraídos, por influência do campo elétrico, na direção do cátodo, arrastando a solução eletrolítica na mesma direção.



**Figura 1.1.** Fluxo eletroosmótico através de um capilar negativamente carregado.

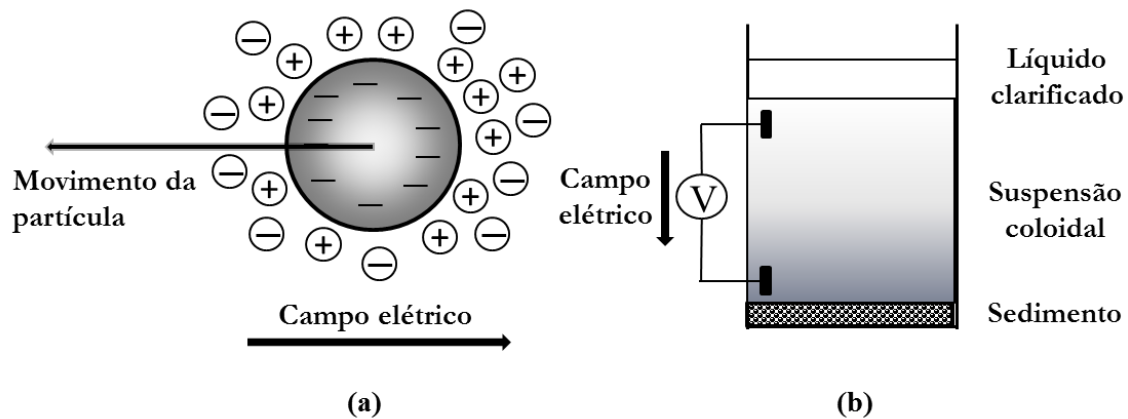
- ii. *Potencial de escoamento (Streaming potential)*: trata-se do fenômeno oposto à eletroose. Sempre que um gradiente de pressão promove o movimento de uma solução eletrolítica ao longo de uma superfície carregada surgirá um campo elétrico externo, o *potencial de escoamento*. São comuns em escoamentos através de micro ou nanocanais conectados por reservatórios em condições distintas, como, por exemplo, em um escoamento através de uma membrana porosa. Quando as concentrações dos reservatórios forem idênticas e o sistema não apresentar fluxo de corrente, diz-se que o campo elétrico estacionário resultante corresponde ao potencial de escoamento. O movimento do fluido produz uma *corrente de escoamento* entre as duas extremidades do canal, devido ao movimento das cargas dispersas. Entretanto, uma *corrente de condução* é induzida pelo potencial de escoamento, oposta à direção do fluxo, se opondo à

corrente de escoamento a fim de reestabelecer a conservação de cargas dentro do canal. O potencial de escoamento, portanto, aparece em oposição à direção do fluxo, ao contrário do que ocorre na eletroosmose, como mostra a Figura 1.2.



**Figura 1.2.** Desenvolvimento do potencial de escoamento em um capilar negativamente carregado.

- iii. Eletroforese: o movimento de uma partícula eletricamente carregada em relação a um fluido estacionário devido à aplicação de um campo elétrico é denominado *eletroforese*. É um procedimento bastante comum na ciência de coloides para medição do potencial de superfície (potencial zeta,  $Z$ ) de uma partícula carregada (por exemplo, uma partícula coloidal). A Figura 1.3(a) esquematiza a eletroforese para uma partícula esférica eletricamente carregada.
  
- iv. Potencial de sedimentação: do mesmo modo que um campo elétrico causa o movimento de uma partícula carregada, o movimento de partículas carregadas relativamente a um fluido estacionário produz um campo elétrico, correspondente ao *potencial de sedimentação*. Assim, o potencial de sedimentação, também denominado *efeito Dorn* ou *potencial de migração*, está para a eletroforese como o potencial de escoamento está para a eletroosmose. A Figura 1.3(b) esquematiza este fenômeno electrocinético, talvez o menos estudado, dado seu menor potencial de aplicação.



**Figura 1.3.** (a) Eletroforese de uma partícula negativamente carregada submetida a um campo elétrico externo; (b) Sedimentação de partículas coloidais eletricamente carregadas quando submetidas a um campo gravitacional, dando origem a um potencial de sedimentação (V).

Fenômenos eletrocinéticos envolvendo sistemas coloidais têm recebido especial atenção desde os anos 1990, particularmente devido ao desenvolvimento de sistemas biológicos de separação, sistemas micro-eletromecânicos (*micro-electromechanical systems* – MEMS) e processos de separação em escala nanométrica [1]. Há um particular interesse no estudo de fluidos em situações de confinamento, isto é, através de micro ou nanocanais, desde que a tendência de miniaturização dos mais diversos processos e produtos já é uma realidade há alguns anos. Como o gradiente de pressão requerido para mover um fluido através de um tubo capilar é bastante elevado, dentre as alternativas que se apresentam para vencer essa barreira, destaca-se o uso do transporte eletrocinético como uma força motriz adicional capaz de favorecer o escoamento de fluidos em domínios microscópicos.

A necessidade de se trabalhar em domínios muito pequenos tem favorecido uma mudança de perspectiva na ciência de coloides e fenômenos de superfície. Se historicamente se buscou descrever as propriedades de sistemas coloidais em sistemas macroscópicos (*bulk systems*), a necessidade de se analisar estes fenômenos em domínios extremamente pequenos, frequentemente comparáveis às dimensões da própria partícula coloidal, representam um grande desafio que tem forçado uma mudança de paradigma no tratamento matemático de sistemas em múltiplas escalas.

A modelagem de fenômenos eletrocinéticos é de interesse em diversas áreas do conhecimento, sobretudo na Física, Engenharia, e na Química. A literatura está repleta de trabalhos envolvendo a modelagem destes fenômenos. Revisões recentes [5-11] apresentam algumas destas aplicações e estratégias de modelagem, com foco na

discussão das diferentes metodologias de simulação – de base molecular ou híbrida – de sistemas em microescala [6], dispositivos eletroquímicos voltados para a microfluidica [7-9], integração de conceitos eletroquímicos e de ciências dos coloides para melhor entendimento de fenômenos eletrocinéticos [10], cinética química e termodinâmica de processos irreversíveis aplicada a modelagem de sistemas em que o transporte de cargas vem associado à mudanças de fase [11] - como em baterias e células a combustível -, e análise das diferentes estratégias de modelagem de fenômenos eletrocinéticos em altas voltagens e/ou concentrações de eletrólito [5].

O grande desafio no que diz respeito a modelagem de fenômenos eletrocinéticos está associado ao acoplamento entre fenômenos simultâneos em diferentes escalas de tempo e espaço. Microscopicamente, alterações na interface dão origem ao movimento (macroscópico) do seio da fase fluida – em um acoplamento de complexa descrição matemática, dados os múltiplos efeitos (por vezes anômalos) associados. A solução simultânea da equação de Navier-Stokes (NS) para o fluxo viscoso do seio da fase fluida, associada à equação de Poisson (P) para o campo elétrico, e às equações de Nernst-Planck (NP) para o transporte de cargas, dá origem ao “modelo padrão” [5] para a descrição de fenômenos eletrocinéticos: a família das abordagens do tipo PNP/NS.

Uma etapa fundamental comum a todos os fenômenos eletrocinéticos está associada à dinâmica de íons, isto é, ao comportamento transiente de eletrólitos sujeitos a campos elétricos externos. Nesta etapa residem grande parte das limitações destinadas à descrição matemática de fenômenos eletrocinéticos, desde que as abordagens convencionais baseadas em modelos contínuos do tipo PNP/NS normalmente negligenciam efeitos de tamanho dos íons, de correlação eletrostática (correlação íon-íon), de especificidade iônica, bem como efeitos não (puramente) eletrostáticos. Deste modo, o foco desta tese está na análise do comportamento transiente dos íons, mantendo-se o solvente estacionário; isto é, desprezando-se o movimento do seio da fase fluida. O objetivo é desenvolver um modelo do tipo Poisson-Nernst-Planck modificado (mPNP), em vista de posterior aplicação na análise de fenômenos eletrocinéticos via modelos mPNP/NS. A seguir, destacam-se os principais objetivos desta tese.



## 1.2 Objetivos

O objetivo geral desta tese é estudar influência de efeitos de tamanho, de especificidade iônica, e de correlação eletrostática (correlação íon-íon) no comportamento estático e dinâmico de eletrólitos concentrados nas vizinhanças de eletrodos, por meio de modelos contínuos (solvente implícito) do tipo Poisson-Boltzmann modificado (para o caso estacionário) ou Poisson-Nernst-Planck modificado (para o caso dinâmico).

Como objetivos específicos, destacam-se:

- i. Analisar os efeitos de assimetria de tamanho nos perfis de distribuição iônica calculados por meio de uma equação de Poisson-Boltzmann modificada pela inclusão de termos de correlação de tamanho e de especificidade iônica;
- ii. Calcular a pressão devido à dupla camada elétrica entre duas placas carregadas imersas em soluções eletrolíticas constituídas de eletrólitos assimétricos;
- iii. Propor uma metodologia para análise do comportamento dinâmico de íons nas vizinhanças de eletrodos sujeitos a tensões alternadas e contínuas;
- iv. Avaliar a influência dos efeitos de correlação de tamanho na dinâmica de formação da dupla camada elétrica;
- v. Avaliar a influência de efeitos de tamanho e de correlação eletrostática no comportamento dinâmico de íons sujeitos a voltagens alternadas.

## 1.3 Contribuições à literatura

Ao longo do período desta tese, foram publicados três trabalhos em periódicos científicos internacionais [12-14]. Além desses, três trabalhos completos foram publicados em anais de congressos: dois nacionais [15,16], e outro internacional [17]. Nesta Seção, discutem-se as principais contribuições como resultados dessas publicações, as quais serão detalhadas ao longo da tese.

O desenvolvimento de uma equação de Poisson-Boltzmann modificada pela inclusão de termos de correlação de tamanho capazes de contabilizar as diferenças nos tamanhos dos íons é objeto de análise de um trabalho publicado no periódico *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [12]. Perfis estacionários

para a dupla camada elétrica são calculados por meio dessa abordagem, demonstrando-se a relevância dos efeitos de assimetria de tamanho. Cálculos de pressão entre placas carregadas indicam que a não contabilização destes efeitos pode conduzir a respostas não físicas para a interação entre placas devido à dupla camada elétrica.

Um modelo dinâmico aplicado ao estudo da dinâmica de íons sujeitos a um degrau no potencial elétrico é apresentado em um artigo publicado no periódico internacional *Fluid Phase Equilibria* [13]. O enfoque desse trabalho está na análise da influência de efeitos de correlação de tamanho no comportamento dinâmico dos íons por meio de um modelo do tipo Poisson-Nernst-Planck modificado. A extensão desse modelo para análise do comportamento dinâmico de soluções eletrolíticas sujeitas a voltagens alternadas é objeto de um trabalho recentemente publicado no periódico *Electrochimica Acta* [14]. Nesse trabalho, o enfoque está nos efeitos de correlação eletrostática (ou correlações íon-íon), que são relevantes nas vizinhanças do eletrodo, quando os íons são forçados a se aproximar, de modo que o campo elétrico produzido por cada íon passa ter influência nos demais. Tais efeitos são particularmente relevantes em soluções eletrolíticas constituídas de eletrólitos multivalentes, quando surgem comportamentos anômalos que as abordagens convencionais são incapazes de lidar. Tais comportamentos serão analisados em detalhes ao longo desta tese.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, são apresentados os principais conceitos e aplicações que motivam esta tese. Inicia-se por uma breve apresentação acerca da evolução dos modelos *estacionários* para a dupla camada elétrica, destacando-se a teoria de Gouy-Chapman, que dá origem à *equação de Poisson-Boltzmann*; e à teoria de Stern, que dá origem a versões modificadas da equação de Poisson-Boltzmann, em que os efeitos de tamanho dos íons passam a ser importantes. A seguir, descreve-se o comportamento *dinâmico* dos íons, a partir de uma visão voltada para os *fenômenos eletrocinéticos*, característicos de sistemas em que fases eletricamente carregadas movem-se mutuamente. Estratégias de modelagem baseadas em modelos contínuos são apresentadas, destacando-se os efeitos de flutuação do potencial elétrico; os efeitos de tamanho dos íons (*steric effects*); bem como os efeitos de correlação eletrostática (*ion-ion correlations*).

### **2.1 Distribuição de cargas em torno de interfaces eletricamente carregadas: o conceito de *dupla camada elétrica***

Quando sistemas iônicos estão presentes em um sistema que contém uma interface, haverá a formação de uma estreita região (geralmente em escala nanométrica) em torno desta, caracterizada por uma perturbação da densidade de cargas em relação ao seio da fase fluida (fase *bulk*). A esta região dá-se o nome de *dupla camada elétrica*.

A *eletrostática* e, mais especificamente, as forças que têm origem na formação da dupla camada elétrica têm papel fundamental em diversas áreas da ciência e engenharia [19]. O conhecimento da distribuição espacial de cargas livres e de sua mobilidade em torno de interfaces eletricamente carregadas é essencial para o entendimento dos fenômenos eletrocinéticos. Em soluções eletrolíticas de interesse, em particular, a necessidade de se descrever como os íons se redistribuem sob influência do campo elétrico localmente imposto por uma superfície carregada é um dos fundamentos da ciência dos coloides e fenômenos de superfície. As cargas livres são tanto atraídas quanto repelidas por uma interface carregada, seja por meio de interações puramente eletrostáticas (*Coulombianas*), ou por interações não-eletrostáticas de origens diversas,

incluindo efeitos de dispersão de van der Waals, de exclusão de volume, de imagem, e de correlação eletrostática (*ion-ion correlations*) [20].

A dupla camada elétrica é constituída de íons firmemente ligados à superfície (cargas fixas) e uma quantidade equivalente de íons de carga oposta (contra-íons) e de mesma carga (co-íons) que, dispersos na fase fluida, neutralizam o excesso de cargas. Como consequência da atração-repulsão de íons próximos à interface carregada, a distribuição de íons será não uniforme na direção normal à superfície, perturbando localmente a eletroneutralidade. Assim, haverá uma concentração dos contra-íons nas proximidades da superfície, enquanto que a uma distância suficientemente grande desta a neutralidade de cargas se reestabelece. Entretanto, a maneira como os íons se organizam próximos à interface e a extensão dessa influência não é um fenômeno de descrição matemática simples [1].

A apresentação detalhada de modelos para a dupla camada elétrica está fora do escopo desta tese. Estes são exaustivamente descritos na literatura da ciência dos coloides e fenômenos de superfície (veja, por exemplo, as referências [1,19,21]). Entretanto, a título de contextualização, os aspectos principais relacionados à evolução histórica dos modelos de dupla camada serão ressaltados nas linhas que se seguem.

O conceito de dupla camada elétrica foi introduzido pelo físico alemão Hermann Helmholtz (1821-1894), que propôs em 1853 [22] um arranjo composto por uma única camada de dimensão molecular formada por contra-íons rigidamente ligados à superfície carregada, constituindo o primeiro modelo para a dupla camada elétrica (também conhecido como modelo de Helmholtz-Perrin).

Sabe-se, porém, que os efeitos térmicos contribuem para que os íons permaneçam dispersos, formando uma camada difusa. A teoria para esta camada difusa foi desenvolvida independentemente pelo físico francês Louis Gouy (1854-1926) e pelo químico inglês David Chapman (1869-1958), no início do século passado. No modelo de Gouy-Chapman [23,24], a interface carregada tem um potencial especificado ( $\psi_0$ ) e os íons são tratados como cargas pontuais imersas em um meio dielétrico contínuo. O acoplamento das interações eletrostáticas com as flutuações térmicas *Brownianas* dá origem à camada difusa, em que a eletroneutralidade não é (localmente) obedecida.

O modelo de Gouy-Chapman fornece uma boa descrição para a dupla camada elétrica apenas a baixos potenciais elétricos ( $< 25$  mV) e baixas concentrações de eletrólito. Uma importante limitação deste modelo está associada à não consideração do

tamanho dos íons e da não idealidade da solução (exceto devido à carga elétrica dos íons). A variação da concentração de íons em relação à distância da superfície para o modelo de Gouy-Chapman é compatível com a distribuição de Boltzmann, conduzindo à *equação de Poisson-Boltzmann*, descrita a seguir.

### 2.1.1 Equação de Poisson-Boltzmann

O entendimento dos fenômenos de natureza eletrostática tem um papel fundamental na ciência de coloides e fenômenos de superfície. Como as partículas coloidais geralmente são entidades eletricamente carregadas – ou, se originalmente não o são, adquirem cargas em meio eletrolítico – e as interações eletrostáticas são de longo alcance, pode-se supor a dominância destas frente às interações intra ou intermoleculares, mesmo quando a blindagem do solvente e da solução eletrolítica for significativa. Assim, o uso de um bom modelo para estudo de propriedades eletrostáticas é uma necessidade. Existem duas classes de modelos empregados para este fim: *modelos de solvente explícito*, que traduzem a natureza molecular do solvente ao contabilizarem todos os graus de liberdade de suas moléculas; e *modelos de solvente implícito*, que tratam a solução e os íons como um contínuo, isto é, cada partícula interage com a outra partícula numa média canônica sobre todas as outras partículas. O enfoque desta tese são os *modelos implícitos*, notadamente aqueles baseados na abordagem de Poisson-Boltzmann, que têm sido aplicados por muitos anos, com relativo sucesso, na descrição de propriedades eletrostáticas de moléculas em meio contínuo [25].

A *distribuição de Boltzmann* é uma relação fundamental da mecânica estatística que associa a probabilidade de ocorrência de determinados estados microscópicos como funções da energia destes estados [1]. Segundo Boltzmann<sup>2</sup>, a densidade de probabilidade para um sistema possuir um estado de energia  $W$  é dada por [26]:

$$\wp(W) \propto \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right), \quad (2.1)$$

em que  $T$  é a temperatura absoluta e  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

---

<sup>2</sup> Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906). Físico austríaco; um dos pais da mecânica estatística.

No contexto de soluções eletrolíticas,  $W$  corresponde ao estado de energia para uma determinada localização do íon em relação a uma condição de referência, geralmente tomada como sendo o seio da fase fluida, em que o potencial elétrico é nulo ( $\psi_\infty = 0$ ). Assim,  $W$  corresponde ao trabalho requerido para deslocar um íon de valência  $z_i$  do seio da fase fluida até uma dada posição  $x$ , de potencial  $\psi$ , resultando em:

$$\wp(W) \propto \exp\left(-\frac{ez_i\psi}{k_B T}\right), \quad (2.2)$$

em que  $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  é a carga elementar e  $W = ez_i\psi$ .

Como as razões entre as densidades de probabilidade e concentrações dos íons  $i$  em relação ao estado de referência são equivalentes, tem-se:

$$\frac{\wp(W)}{\wp(W_\infty)} = \frac{c_i}{c_{i,\infty}} = \exp\left(-\frac{ez_i\psi}{k_B T}\right) \Rightarrow c_i = c_{i,\infty} \exp\left(-\frac{ez_i\psi}{k_B T}\right), \quad (2.3)$$

em que  $W_\infty$  e  $c_{i,\infty}$  são o estado de energia e a concentração de íons  $i$  nas condições de referência (condições *bulk*, isto é, em  $x \rightarrow \infty$ ), enquanto  $c_i$  é a concentração dos íons  $i$  no estado de energia  $W$  em que o potencial é dado por  $\psi$ .

A Equação (2.3) é a distribuição de Boltzmann, de fundamental importância prática. É utilizada para descrever a variação de densidade de cargas na camada difusa. Quando aplicada à *equação de Poisson* (Equação 2.4), na ausência de cargas fixas<sup>3</sup>:

$$\nabla(\varepsilon \nabla \psi) = -\rho \quad (2.4)$$

---

<sup>3</sup> Mais precisamente, a equação de Poisson inclui a densidade de cargas fixas  $\rho_s$ , isto é:  $-\nabla(\varepsilon \nabla \psi) = \rho + \rho_s$ , em que  $\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_j q_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ , com  $q_j$  sendo a carga da molécula em uma dada posição  $\mathbf{r}_j$  ( $j = 1, \dots, N_s$ ), e  $\mathbf{r}$  é a posição em que a função  $\rho_s$  é avaliada para  $N_s$  cargas fixas. A consideração das cargas fixas na modelagem se justifica no tratamento de proteínas e biomoléculas de estruturas mais complexas.

dá origem à *equação de Poisson-Boltzmann* (PBE):

$$\nabla(\varepsilon \nabla \psi) = -e \sum_{i=1}^{n_c} z_i c_{i,\infty} \exp\left(-\frac{ez_i \psi}{k_B T}\right), \quad (2.5)$$

em que  $\varepsilon$  é a permissividade do meio e  $\rho = e \sum_{i=1}^{n_c} z_i c_i$  é a densidade de cargas livres, para  $i = 1, \dots, n_c$  espécies iônicas presentes.

A equação de Poisson-Boltzmann descreve a distribuição de potencial elétrico e de concentração dos íons na camada difusa adjacente a superfícies carregadas, satisfazendo duas condições de contorno para o potencial elétrico  $\psi$ . Para uma única superfície plana, eletrólitos simétricos ( $z:z$ ) e constante dielétrica uniforme, a Equação (2.5) pode ser escrita como:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{2z e c_{i,\infty}}{\varepsilon} \sinh\left(\frac{ez\psi}{k_B T}\right). \quad (2.6)$$

Sujeita às condições de contorno  $\psi|_{x=0} = \psi_0$  e  $\psi|_{x \rightarrow \infty} = 0$ , a Equação (2.6) possui solução analítica, dada por [27]:

$$\psi(x) = \frac{2k_B T}{ez} \ln \left[ \frac{1 + \Omega \exp(-\kappa x)}{1 - \Omega \exp(-\kappa x)} \right], \quad (2.7)$$

em que:

$$\Omega = \tanh\left(\frac{ez\psi_0}{4k_B T}\right) \quad (2.8)$$

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon k_B T}{2c_\infty (ze)^2}\right)^{1/2}. \quad (2.9)$$

Na Equação (2.9),  $\kappa^{-1}$  é o comprimento de Debye<sup>4</sup>, que está associado à espessura da dupla camada elétrica. Tipicamente, representa o ponto em que o potencial elétrico decai para cerca de 33% do potencial de superfície [1]. Conforme a Equação (2.9), a dupla camada é sensível às condições no seio da fase fluida, notadamente à concentração de eletrólito ( $c_\infty$ ), que é o principal fator que afeta a extensão da dupla camada elétrica. Para condições experimentais típicas, a dupla camada pode variar desde menos de um nanômetro até centenas de nanômetros.

Portanto, uma partícula carregada imersa em uma solução eletrolítica forma, em conjunto com as cargas livres, uma unidade eletricamente neutra (a dupla camada elétrica) que pode ser muito maior que as dimensões da própria partícula, ou de tamanho desprezível, a depender da densidade de cargas livres. Em vista disso, muitas propriedades de sistemas coloidais que são dependentes da concentração de eletrólito estão relacionadas à dupla camada elétrica, sendo esta de fundamental importância na conexão entre fenômenos diversos, tais como eletrocinética, interações coloidais e eletrocapilaridade.

Em situações de baixos potenciais de superfície ( $\psi_0 \ll 25\text{mV}$ ) [19], o seno hiperbólico da Equação (2.6) pode ser aproximado por:

$$\sinh\left(\frac{ez\psi}{k_B T}\right) \approx \frac{ez\psi}{k_B T}, \text{ desde que } \frac{ez\psi}{k_B T} \ll 1 \quad (2.10)$$

e a solução correspondente é dada por:

$$\psi(x) = \psi_0 \exp(-\kappa x). \quad (2.11)$$

A linearização da equação de Poisson-Boltzmann (Equação 2.11) é conhecida como *aproximação de Debye-Hückel*, uma lei limite válida para todo sistema eletrolítico a diluição infinita, sendo bastante empregada em termodinâmica de eletrólitos, mesmo em situações em que seu uso não é justificável.

A equação de Poisson-Boltzmann clássica e o modelo de Gouy-Chapman para a

---

<sup>4</sup> A fórmula geral para o comprimento de Debye é  $\kappa^{-1} = \left(\varepsilon k_B T / e^2 \sum_i c_{i,\infty} z_i^2\right)^{1/2}$ .



camada difusa apresentam algumas limitações conhecidas, derivadas da negligência de qualquer tipo de interação que não seja de origem puramente eletrostática (*Coulombiana*). Assim, interações não-eletrostáticas<sup>5</sup> importantes, tais como interações por forças de dispersão de van der Waals, efeitos de correlação de tamanho e flutuações eletrostáticas, são preteridas.

### 2.1.2 Modificações na equação de Poisson-Boltzmann

A PBE é obtida através de uma abordagem de campo médio (contínua) em que se desprezam as dimensões dos íons em equilíbrio termodinâmico nas proximidades da macropartícula (coloide), bem como correlações iônicas e flutuações. Diversas alternativas de modificação da PBE clássica estão disponíveis na literatura. Trabalhos recentes [5,25,28-31] relataram diversas estratégias de modificação da equação de Poisson-Boltzmann que têm sido empregadas para descrever diferentes fenômenos físicos, tais como relaxação dielétrica, correlações eletrostáticas e efeitos de correlação de tamanho. Nesta seção, destacam-se especialmente os efeitos de correlação de tamanho dos íons e de especificidade iônica. Estes efeitos são incluídos a partir de modelos implícitos para a dupla camada elétrica, em que o solvente é tratado como um meio contínuo.

Apesar do relativo sucesso na predição da distribuição de íons nas vizinhanças superfícies planas e esféricas, a abordagem convencional da equação de Poisson-Boltzmann tende a superestimar a concentração iônica nas proximidades da superfície. Em particular, essa característica da PBE se torna crítica para superfícies fortemente carregadas (altos potenciais) e para eletrólitos multivalentes, principalmente devido à negligência de correlações de exclusão de volume [32-34].

Desde que o físico alemão Otto Stern [35], ciente das limitações da teoria de Gouy-Chapman, propôs a existência de uma camada compacta de íons adsorvidos nas proximidades da superfície, diversas tentativas têm sido propostas para inclusão de efeitos *estéricos* repulsivos na teoria da dupla camada elétrica. No modelo proposto por Stern, as primeiras camadas de íons estão ligadas à superfície a uma distância  $\delta$ , sob ação tanto de forças eletrostáticas como de forças de adsorção. Os demais íons estão na

---

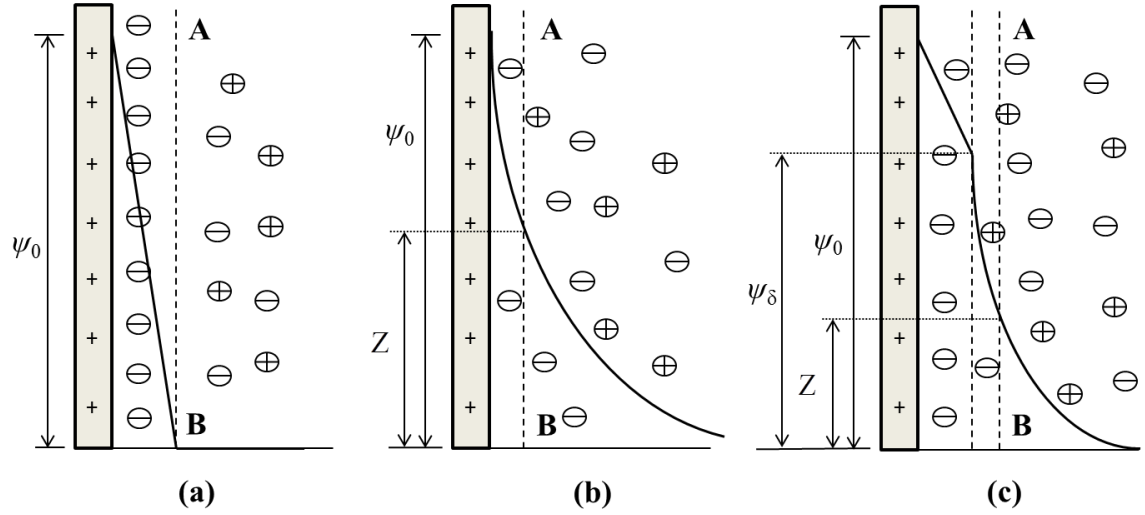
<sup>5</sup> O termo “não-eletrostáticas” aqui se refere àquelas interações não **puramente** eletrostáticas, isto é, não-Coulombianas. Trata-se de uma nomenclatura bastante usual em ciência de coloides, empregada pelo grupo de pesquisa do Prof. B. Ninham (*Australian National University – Camberra*) há mais de 40 anos.

parte difusa da dupla camada, sujeitos à oposição entre forças elétricas e efeitos térmicos (entrópicos), de acordo com o modelo de Gouy-Chapman [18,36].

A Figura 2.1 apresenta um sumário dos três principais modelos de dupla camada elétrica: (a) Helmholtz, (b) Gouy-Chapman, (c) Stern. Nesta, o plano AB é o plano de cisalhamento,  $\psi_0$  e  $\psi_\delta$  são o potencial da superfície da partícula e do início da camada difusa, respectivamente, e  $Z$  é o potencial zeta, também conhecido como *potencial eletrocinético*. Este corresponde ao potencial no plano de cisalhamento, que está a uma determinada distância da superfície, separando as parcelas de fluido que se movem em direções opostas em fenômenos físicos como a eletroforese e a eletrosmose. O potencial zeta é uma medida experimental importante e a partir deste pode-se estimar o valor do potencial na superfície, de difícil determinação experimental [18].

Após uma rigorosa análise ancorada em conceitos da mecânica estatística, KIRKWOOD [37] concluiu que as aproximações do modelo de Gouy-Chapman decorrem do desprezo de um termo de exclusão de volume e de outro termo de flutuação do potencial elétrico. Desde que LOEB [38] propôs uma estimativa para o termo de flutuação proposto por Kirkwood, estabeleceu-se uma base para um método prático de aprimoramento da equação de Poisson-Boltzmann, dando origem a diversas modificações, as *equações de Poisson-Boltzmann modificadas* (mPBE's). LEVINE e OUTHWAITE [39] apresentaram um sumário dos resultados teóricos mais relevantes sobre a mPBE, baseada nas contribuições de Kirkwood-Loeb para o modelo primitivo (solvente implícito) de eletrólito na presença de uma parede plana carregada. *Modelo primitivo* é um termo usual na literatura para designar sistemas constituídos de superfícies uniformemente carregadas imersas em um meio dielétrico homogêneo e contínuo (solvente) [18].

Uma das primeiras propostas para inclusão de efeitos de exclusão de volume na PBE teve origem em uma abordagem simples baseada em um modelo de rede (*lattice-based approach*). Também denominadas *correções do tipo Langmuir* [40,41], essas abordagens associam uma camada compacta de íons adsorvidos à superfície carregada, estabelecendo-se um limite para a concentração de íons nas vizinhanças da superfície. Alguns trabalhos que se seguiram buscaram estender e aprimorar essa abordagem, a partir do desenvolvimento de versões modificadas da equação de Poisson-Boltzmann voltadas para aplicações de engenharia [32,42-44].



**Figura 2.1.** Modelos de dupla camada elétrica. (a) modelo de Helmholtz, (b) modelo de Gouy-Chapman, (c) modelo de Stern.

BIKERMAN [40] propôs uma forma simples de introduzir efeitos de correlação de tamanho ao corrigir a densidade de cargas para o volume local disponível, isto é, para o volume total subtraído do volume de todos os íons acrescido de sua camada de hidratação. Esta correção corresponde à inclusão de um termo residual  $\mu_i^{res,Bik}$  ao potencial químico ideal  $\mu_i^{id} = \mu_i^0 + k_B T \ln c_i$  e à contribuição eletrostática  $\mu_i^{el} = z_i e \psi$ , de modo que o potencial químico de cada íon  $i$  é dado por [18,45]:

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln c_i + z_i e \psi - k_B T \ln(1 - \Phi), \quad (2.12)$$

em que  $\mu_i^0$  é o potencial químico do reservatório de referência (fase *bulk*). O sobrescrito “*Bik*” refere-se ao modelo de Bikerman e  $\Phi$  é a fração de volume ocupado pelos íons, dada por:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n_c} c_i v_i, \quad (2.13)$$

em que  $v_i$  é o volume hidratado dos íons  $i$ .

Posteriormente, SPARNAAY [46] percebeu que a fração de volume proposta por Bikerman subestimava o volume de exclusão de íons de mesmo tamanho, já que no limite de diluição infinita o volume de exclusão dos íons é cerca de oito vezes seu

volume hidratado, isto é,  $\Phi^{Spamaay} = 8\Phi$ . Além de subestimarem o volume de exclusão, os modelos baseados em teoria de rede admitem o tamanho de uma célula da rede como igual ao tamanho de uma molécula de solvente, e não do raio iônico hidratado. Estes dois aspectos, combinados com a limitação de que todas as espécies têm mesmo volume (o volume da célula), tendem a subestimar os efeitos de exclusão de volume, desencorajando sua aplicação [45].

Uma alternativa aos modelos de rede são os modelos baseados em equações de estado derivadas da teoria do estado líquido (*liquid-state theory*) para misturas de esferas rígidas [12,18]. CARNAHAN e STARLING [47] desenvolveram uma expressão – conhecida como equação de estado de Carnahan-Starling (EdE CS) – para um líquido monodisperso no seio da fase fluida constituído de esferas rígidas de mesmo tamanho, correspondente ao seguinte potencial químico residual:

$$\frac{\mu_i^{res,CS}}{k_B T} = \frac{\Phi(8 - 9\Phi + 3\Phi^2)}{(1 - \Phi)^3}. \quad (2.14)$$

Trabalhos recentes [12,18,45,48-52] aplicaram uma extensão da equação de CS para misturas de esferas rígidas de tamanhos distintos, através da equação de estado de Boublik-Mansoori-Carnahan-Starling-Leland (EdE BMCSL), seguindo a proposta de LUE *et al.* [52], que derivou uma expressão para o potencial químico residual a partir da EdE BMCSL, publicada originalmente por BOUBLIK [53] e MANSOORI *et al.* [54]. A EdE BMCSL e o potencial químico residual correspondente são dados, respectivamente, por:

$$\frac{A^{hs,BMCSL}}{k_B T} = \frac{6}{\pi} \left\{ \left[ \frac{\phi_2^3}{\phi_0 \phi_3^2} - 1 \right] \ln(1 - \phi_3) + \frac{3\phi_1 \phi_2}{\phi_0(1 - \phi_3)} + \frac{\phi_2^3}{\phi_3 \phi_0(1 - \phi_3)^2} \right\} \quad (2.15)$$

e

$$\begin{aligned}
\frac{\mu_i^{res,BMCSL}}{k_B T} = & - \left( 1 + \frac{2\phi_2^3 \sigma_i^3}{\phi_3^3} - \frac{3\phi_2^2 \sigma_i^2}{\phi_3^2} \right) \ln(1 - \phi_3) \\
& + \frac{3\phi_2 \sigma_i + 3\phi_1 \sigma_i^2 + \phi_0 \sigma_i^3}{1 - \phi_3} + \frac{3\phi_2 \sigma_i^2}{(1 - \phi_3)^2} \left( \frac{\phi_2}{\phi_3} + \phi_1 \sigma_i \right) \\
& - \phi_2^3 \sigma_i^3 \frac{\phi_3^2 - 5\phi_3 + 2}{\phi_3^2 (1 - \phi_3)^3}, \quad \text{para } i = 1, \dots, n_c.
\end{aligned} \tag{2.16}$$

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

$$\phi_k = \frac{\pi}{6} \sum_{i=1}^{n_c} c_i \sigma_i^k, \tag{2.17}$$

em que o índice  $i$  refere-se a todas as espécies iônicas e  $\phi_3$  é equivalente a  $\Phi$ , definido na Equação (2.13). Quando  $\sigma_i = 0$ , para todo  $i = 1, \dots, n_c$ , a Equação (2.16) reduz-se à equação de Bikerman.

Os modelos de CS e de BMCSL são modelos de composição local (*local-density approximations*), em que a densidade do sistema a uma dada posição  $x$  depende apenas do potencial químico na posição  $x$ , e não do potencial químico do sistema como um todo, isto é:  $\rho(x) = \rho(\mu(x))$ . Em outras palavras,  $\rho$  passa a ser uma *função* de  $\mu$ , ou um *funcional local* de  $\mu$ . Entretanto, em geral a densidade de uma dada espécie química em uma dada posição  $x$  é um *funcional* do potencial químico desta mesma espécie em todo o sistema. Nesse contexto, aproximações de composição local surgem como uma alternativa para tornar o problema numericamente tratável, ao assumir o comportamento de gás ideal para o sistema de referência. Neste, as interações (não-eletrostáticas) entre as moléculas são negligenciadas, enquanto as interações eletrostáticas são tratadas em campo médio (*mean-field*), em que cada partícula interage com o campo externo em uma média canônica sobre todas as outras partículas. Essa aproximação pode ser relaxada ao se assumirem aproximações mais sofisticadas para a densidade do reservatório de referência, por meio de teorias do funcional de densidade (*Density Functional Theories* – DFT) [55], cuja solução numérica é mais complexa que as abordagens de campo médio típicas [52].

Enquanto o modelo de CS permite expressar os efeitos de exclusão de volume apenas para sistemas simétricos no que diz respeito ao tamanho das partículas, a expressão de BMCSL para o potencial químico residual incorpora efeitos de assimetria de tamanho. Esta característica do modelo de BMCSL confere robustez à modelagem de sistemas coloidais, visto que estes são em geral altamente assimétricos, seja no que diz respeito aos tamanhos dos cátions e ânions, seja quanto ao tamanho das macropartículas coloidais, por exemplo. Assim, a despeito de sua complexidade matemática, o uso do modelo de BMCSL na modelagem de sistemas coloidais em meio eletrolítico é altamente encorajado.

ANTYPOV *et al.* [56] apresentaram um estudo sobre a incorporação de efeitos de exclusão de volume na descrição da distribuição de íons em torno de uma macropartícula via mPBE. Os autores argumentam que aproximações de composição local – como as abordagens de CS e de BMCSL – não devem ser empregadas para inclusão dos efeitos de tamanho. Em seu lugar, propõem uma aproximação mais sofisticada para a distribuição de íons, baseada em funcionais de energia livre não-locais, similar a abordagens do tipo DFT. Em comparação com resultados de simulações de Monte Carlo para distribuições iônicas em torno de macropartículas carregadas, os autores obtiveram melhores resultados aplicando uma aproximação não-local ponderada para a densidade (*non-local weighted density approximation*), em detrimento de aproximações locais (*local density approximations*). Demonstra-se que a inclusão de efeitos de tamanho via aproximações de composição local tende a superestimar os efeitos de tamanho, podendo inclusive piorar a descrição destes sistemas em relação à modelagem via PBE clássica, em que os íons são tratados como cargas pontuais. Porém, ao analisar os efeitos de tamanho sem considerar os efeitos de correlação eletrostática, Antypov e colaboradores podem ter posto na conta dos efeitos de tamanho o que pode ter origem em correlações eletrostáticas, que não são adequadamente descritas via abordagens convencionais baseadas em aproximações de composição local.

Uma outra limitação importante da PBE clássica diz respeito à negligência dos efeitos de especificidade iônica – largamente conhecidos como *efeitos de Hofmeister*<sup>6</sup>. No final do século XIX, Franz Hofmeister e colaboradores realizaram uma série de experimentos e publicaram uma série de artigos (em alemão arcaico) contendo

---

<sup>6</sup> Franz Hofmeister (1850-1922). Químico alemão, conhecido pelos seus experimentos envolvendo o efeito de diferentes sais na estabilidade de proteínas, que originaram as famosas *séries de Hofmeister*.

observações interessantes acerca da “habilidade” de diferentes sais em precipitar proteínas, mais especificamente, a lisozima. Os experimentos de Hofmeister e colaboradores permaneceram esquecidos por mais de um século. Apenas ao final do século XX, RIES-KAUTT e DUCRUIX [57] e, posteriormente, CARBONNAUX *et al.* [58], buscaram reproduzir os experimentos de Hofmeister, demonstrando que os ânions eram os principais responsáveis pelos efeitos de especificidade iônica observados na lisozima e que diferentes efeitos sobre esta poderiam ser obtidos a depender do pH do meio [18].

Os experimentos de Hofmeister e colaboradores conduziram à célebre *série liotrópica* ou *série de Hofmeister*, que classifica qualitativamente o efeito de diferentes íons na estabilidade de proteínas. A Tabela 2.1 apresenta a série apresentada nos trabalhos originais de Hofmeister, objetos recentemente de cautelosa tradução para o inglês por KUNZ *et al.* [59]. Efeitos de especificidade iônica estão sempre presentes em sistemas iônicos. Apesar disso, estes não são descritos pelas teorias tradicionais da termodinâmica de eletrólitos: seja pelo modelo de Debye-Hückel para os coeficientes de atividade de soluções eletrolíticas, seja pela teoria de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)<sup>7</sup> para as interações coloidais.

**Tabela 2.1.** Série liotrópica ou série de Hofmeister.

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

Recentemente, têm sido publicados muitos trabalhos que revisitam os efeitos de especificidade iônica observados por Hofmeister. Revisões recentes [60-63] apresentam os principais avanços teóricos e experimentais que têm sido alcançados nas últimas décadas. Apesar do relativo sucesso que pode ser posto na conta das teorias desenvolvidas para descrever os efeitos de especificidade iônica, há ainda muito trabalho a ser feito, sobretudo no que diz respeito à modelagem. Não faz parte dos objetivos desta tese se aprofundar no âmbito dos efeitos de Hofmeister. O leitor interessado tem um amplo leque de opções no “cardápio” da literatura. Além das revisões supracitadas,

<sup>7</sup> Desenvolvida independentemente na antiga URSS por Derjaguin e Landau (1941), e nos EUA por Verwey e Overbeek (1948). Representou um grande avanço ao abordar as interações eletrostáticas e de dispersão ao mesmo nível de campo médio. Uma descrição detalhada desta teoria está fora do escopo desta tese, devendo o leitor interessado consultar, por exemplo, o livro de Israelachvili [21].

sugere-se a leitura da dissertação de mestrado de MOREIRA [64], e da tese de doutorado de LIMA [36], bem como do livro texto de NINHAM e LO NOSTRO [65] e do livro editado por KUNZ [66], que trata especificamente dos efeitos de especificidade iônica.

NINHAM e YAMINSKY [67] demonstraram que a descrição usual que separa as contribuições eletrostáticas e de dispersão para as interações computadas pelas teorias convencionais é inválida, mesmo ao nível de modelos primitivos (contínuos). A partir deste trabalho, uma série de artigos publicados pelo grupo do Prof. Barry Ninham e colaboradores [68-71] tem dado um enfoque mais analítico para os efeitos de especificidade iônica, demonstrando que o fenômeno pode ser entendido quando as forças de van der Waals entre íons e macropartículas são tratadas no mesmo nível não linear que as interações da dupla camada elétrica da equação clássica de Poisson-Boltzmann. Assim, a inclusão das forças de van der Waals íon-macropartícula e dos efeitos íon-específicos de solvatação explicariam grande parte dos efeitos de especificidade iônica, corroborando com a série proposta por Hofmeister.

Em sua dissertação de mestrado, MOREIRA [64] propôs a inclusão de potenciais de dispersão de van der Waals entre os íons e macropartículas coloidais, em adição aos potenciais eletrostáticos convencionais, a fim de contribuir para um melhor entendimento de propriedades físico-químicas de sistemas coloidais, elucidando evidências experimentais, como as séries de Hofmeister. Assim, uma versão modificada da equação de Poisson-Boltzmann foi desenvolvida e testada, melhorando-se a predição qualitativa de diferentes efeitos de Hofmeister observados em soluções proteicas. Resultados para a distribuição de íons em torno de interfaces carregadas e estimativas do segundo coeficiente do virial para pares de proteínas em solução apresentaram concordância qualitativa com dados experimentais da literatura. Além disso, o modelo mostrou-se capaz de descrever a inversão da série de Hofmeister dada a relação entre o pH do meio e o pH do ponto isoelétrico da proteína.

Dando prosseguimento ao trabalho de MOREIRA [64], LIMA [36] estendeu a aplicação da mPBE desenvolvida para sistemas em coordenadas esféricas e bi-esféricas, visando aplicação em cálculos de força (interação) entre partículas coloidais e proteínas globulares. Em adição aos efeitos de especificidade iônica incluídos na mPBE via potenciais de dispersão íon-macropartícula derivados da teoria de Lifshitz [67] (apresentados no Capítulo 3), Lima incluiu potenciais de dispersão obtidos via simulação molecular [72,73]. Estes permitiram a inclusão – ao menos indiretamente –



de efeitos de imagem, interações de van der Waals entre íons, água, e substrato, e de efeitos de hidratação. Avanços foram obtidos em diversas aplicações, em especial no que diz respeito à competição entre íons por uma superfície, permitindo alguma compreensão do mecanismo de funcionamento de bombas iônicas a partir da modelagem de sistemas bifásicos contendo micelas [74].

Posteriormente, em minha dissertação de mestrado [18] apresentei uma versão modificada da equação de Poisson-Boltzmann que contabiliza tanto efeitos de correlação de tamanho dos íons quanto efeitos de especificidade iônica – estes de maneira similar às propostas de MOREIRA [64] e LIMA [36]. Os efeitos de tamanho são incluídos no mesmo nível (não linear) das interações eletrostáticas e de especificidade iônica, diretamente no potencial químico de cada íon em solução. Visando observar a influência da assimetria de tamanho dos íons no cálculo de propriedades físico-químicas de sistemas coloidais, os efeitos repulsivos estéricos foram incluídos via EdE BMCSL (Equação 2.16). Cálculos de interação (pressão) entre placas paralelas imersas em meio eletrolítico indicaram significativa melhora na descrição qualitativa de observações experimentais devido à inclusão dos efeitos de assimetria de tamanhos dos íons [12]. Portanto, demonstrou-se que os efeitos de especificidade iônica devem, sempre que possível, estar associados a uma abordagem consistente para os efeitos de tamanho para melhor descrição de sistemas coloidais – em especial os fortemente assimétricos. Ademais, os efeitos de assimetria de tamanhos dos íons por si só contribuem para a especificidade iônica, uma vez que íons de tamanhos diferentes levam a resultados diferentes.

## 2.2 Dinâmica de íons

Até aqui, tratou-se apenas da modelagem de sistemas iônicos em *equilíbrio*. Restringiu-se a descrição à distribuição de equilíbrio dos íons em torno de macropartículas carregadas, formando a dupla camada elétrica. Entretanto, muitos dos fenômenos eletroquímicos de interesse são intrinsecamente dinâmicos – de natureza difusiva. A estes sistemas dá-se o nome genérico de *fenômenos eletrocínéticos*. No Capítulo 1, apresentou-se uma breve descrição destes. Nesta seção, dá-se ênfase à dinâmica (transporte) dos íons, cuja descrição matemática é um dos *calcanhares de Aquiles* da modelagem de fenômenos eletrocínéticos.

### 2.2.1 Abordagem de Poisson-Nernst-Planck/Navier-Stokes (PNP/NS): o “modelo padrão”

Em modelos contínuos, o transporte de íons em soluções eletrolíticas é governado por leis de conservação de cargas: as *equações de Nernst-Planck* (NP). Estas são equações de difusão que descrevem a conservação de cargas para  $i = 1, \dots, n_c$  espécies iônicas:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma_i = g_i, \text{ para } i = 1, \dots, n_c \quad (2.18)$$

em que  $t$  é o tempo. O primeiro termo à esquerda da igualdade representa o acúmulo de cargas, o segundo é o fluxo de cargas através do volume de controle (termo convectivo), enquanto o termo a direita da igualdade é o termo de geração (ou extinção) de cargas.

Na Equação (2.18),  $g_i$  é uma taxa de geração (ou consumo) da espécie  $i$ , enquanto  $\Gamma_i$  é o vetor fluxo da  $i$ -ésima espécie iônica, obtido a partir da lei da difusão de Fick, como segue:

$$\Gamma_i = -\frac{D_i}{k_B T} c_i \nabla \mu_i, \text{ para } i = 1, \dots, n_c \quad (2.19)$$

em que  $D_i$  é o coeficiente de difusão e  $\mu_i$  é o potencial químico da espécie  $i$ , cuja expressão para o modelo convencional é dada por:

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln c_i + z_i e \psi, \text{ para } i = 1, \dots, n_c \quad (2.20)$$

Embora não seja objeto de estudo nesta tese – já que o enfoque está na descrição da dinâmica de íons – a incorporação do movimento do seio da fase fluida é fundamental quando se deseja modelar fluxos eletroosmóticos (ou reversamente, o potencial de escoamento). Assim, apresenta-se a modelagem que costuma ser aplicada nesses casos. Na ausência de fenômenos nucleares, um dos princípios fundamentais é o da conservação de matéria. Este diz que a taxa de acúmulo em um volume de controle é

igual à diferença entre a os fluxos de entrada e de saída do volume de controle. Matematicamente, tem-se:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\hat{\rho} \mathbf{u}), \quad (2.21)$$

em que  $\hat{\rho}$  é a densidade do fluido e  $\mathbf{u}$  é o vetor velocidade. O termo à direita da igualdade está associado ao acúmulo, enquanto o termo à esquerda está associado ao fluxo líquido de matéria.

A Equação (2.21) é a conhecida *equação da continuidade* de um fluido em movimento. Para fluxos incompressíveis, isto é, quando a densidade é independente do tempo e da posição, esta se reduz a  $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$ . O fluxo de um fluido homogêneo em escoamento laminar incompressível e com viscosidade constante é governado pela equação de conservação do momento linear, a *equação de Navier-Stokes* (NS) [75]:

$$\hat{\rho} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \hat{\rho} \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{u} + \hat{\rho} \mathbf{g}_0 + \mathbf{f}_c, \quad (2.22)$$

em que  $p$  é a pressão do fluido,  $\mathbf{g}_0$  é a aceleração da gravidade,  $\eta$  é a viscosidade do fluido e  $\mathbf{f}_c$  representa as forças de campo (externas) atuantes em um elemento de volume de fluido em adição à força gravitacional ( $\hat{\rho} \mathbf{g}_0$ ).

A Equação (2.22) representa o balanço de forças em um elemento de volume de fluido. O primeiro termo à esquerda da igualdade representa a taxa de variação de momento, enquanto o segundo está associado às forças de inércia do fluido. O primeiro termo a direita da igualdade representa as forças de pressão, o segundo está associado às forças viscosas e o terceiro e quarto termos são devidos ao campo gravitacional e à contribuição de outros campos externos, respectivamente.

Quando aplicada a fenômenos eletrocinéticos, em geral é conveniente desprezar o termo de inércia, dados os baixos valores do número de Reynolds (Re) associados à grande maioria dos fluxos eletrocinéticos. Além disso, a influência da gravidade pode ser desprezada frente à influência do campo elétrico sobre os íons, resultando em:

$$\hat{\rho} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{u} - \rho \nabla \psi, \quad (2.23)$$

em que  $\mathbf{f}_c = -\rho \nabla \psi$  são as forças que atuam nos íons por influência do campo elétrico ( $\mathbf{E} = -\nabla \psi$ ). A densidade de cargas livres ( $\rho$ ) está relacionada ao potencial elétrico por meio da equação de Poisson (Equação 2.4). Desprezando-se o balanço de energia (variação da temperatura), e para fluidos constituídos de um único componente – isto é, solvente puro – as Equações (2.21-2.23) fornecem uma descrição completa do sistema, desde que sujeitas às condições iniciais e de contorno apropriadas.

Quando se deseja analisar o escoamento de fluidos constituídos de dois ou mais componentes (soluções eletrolíticas, por exemplo), as equações de Nernst-Planck são necessárias para completa descrição das propriedades de transporte. Em fluidos contendo eletrólitos, como é o caso de fluidos envolvidos em fenômenos eletrocinéticos, o movimento dos cátions e ânions é tão importante quanto o movimento do seio da fase fluida. Assim, a completa caracterização da transferência de massa em soluções eletrolíticas depende da descrição conjunta do movimento das cargas livres, balanços materiais e de energia, fluxo de corrente, eletroneutralidade e mecânica dos fluidos [1].

Portanto, a modelagem de fenômenos eletrocinéticos requer a descrição matemática simultânea de pelo menos três fenômenos fundamentais acoplados: equações eletrostáticas (equação de Poisson), de movimento do fluido (equação de Navier-Stokes e da continuidade), e de transporte de íons (equações de Nernst-Planck), constituindo o “modelo padrão” [5] das abordagens contínuas (*mean-field*): o *modelo de Poisson-Nernst-Planck/Navier-Stokes* (PNP/NS). Assim, a equação de Poisson fornece o potencial elétrico necessário à solução das equações de Nernst-Planck e Navier-Stokes, que por sua vez fornecem as concentrações iônicas e padrões de fluxo, respectivamente. Ademais, as concentrações iônicas ( $c_i$ ) devem ser obtidas consistentemente com os potenciais elétricos ( $\psi$ ) e distribuições de velocidade ( $\mathbf{u}$ ), desde que as dependências são mútuas – isto é:  $\psi = \psi(c_i)$ ,  $c_i = c_i(\psi, \mathbf{u})$  e  $\mathbf{u} = \mathbf{u}(\psi, c_i)$ .

Em sistemas multicomponentes com  $n_c$  espécies iônicas em domínios tridimensionais, isso equivale à solução acoplada de  $n_c$  equações de Nernst-Planck, uma equação de Poisson, três equações de Navier-Stokes, além da equação da continuidade, resultando em  $n_c + 5$  equações acopladas. Assim, mesmo para geometrias simples, a

solução numérica desse sistema de equações é bastante complicada, seja pela quantidade de equações diferenciais não lineares de naturezas diversas (hiperbólicas, parabólicas e/ou elípticas) a se resolver, ou mesmo pela grande variedade de escalas em que estes fenômenos ocorrem. Assim, o adimensionamento e reescalamiento das equações são uma necessidade. No Capítulo 4 apresentam-se algumas estratégias de adimensionamento e reescalamiento empregadas nesta tese.

Conforme destacado anteriormente, o enfoque desta tese está na descrição da dinâmica de íons – que envolve a solução das equações de Poisson-Nernst-Planck, constituindo o modelo PNP, sem envolver a solução das equações de NS e da continuidade. No modelo convencional, o potencial elétrico é descrito pela equação de Poisson (Equação 2.4). Assim, o modelo PNP compreende a solução simultânea das Equações (2.4, 2.18-2.20). Em sistemas multicomponente com  $n_c$  espécies iônicas, isso equivale à solução acoplada de  $n_c$  equações de Nernst-Planck e uma equação de Poisson, resultando em  $n_c + 1$  equações acopladas.

### 2.2.2 Flutuações no campo elétrico

Embora este seja um tema pouco explorado na literatura, os efeitos de potenciais transientes podem ser significativos no estudo de fenômenos eletrocinéticos. BAKER-JARVIS *et al.* [76] apresentaram uma análise eletrodinâmica para contabilizar flutuações do potencial na dupla camada elétrica. A metodologia consiste basicamente na inclusão de um termo transiente na equação de Poisson, que se reflete nas equações de Nernst-Planck e se desdobra em equações de onda de Maxwell, bem como relações constitutivas derivadas do eletromagnetismo. Assim, em situações de variação do potencial elétrico, o vetor campo elétrico  $\mathbf{E}$  produzido por uma entidade carregada imersa em uma solução eletrolítica é dado por [76]:

$$\mathbf{E} = -\nabla\psi - \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}, \quad (2.24)$$

em que  $\mathbf{A}$  é o *potencial vetor* (ou vetor potencial) [77].

Sejam duas das equações de Maxwell inhomogêneas (Equações 2.25 e 2.26) em meio dielétrico, e considerando o *modelo primitivo* do sistema, em que a natureza

molecular do solvente é ignorada ao tratá-lo como um meio contínuo de constante dielétrica uniforme, tem-se [77]:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) - \varepsilon \hat{\mu} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \hat{\mu} \mathbf{J}, \quad (2.25)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\varepsilon}, \quad (2.26)$$

em que  $\hat{\mu}$  é a permeabilidade magnética do meio e  $\mathbf{J} = e \sum_{i=1}^{n_c} z_i \Gamma_i$  é a densidade de corrente.

Aplicando a definição do potencial elétrico (Equação 2.24) nas equações de Maxwell (Equações 2.25 e 2.26), e invocando a *condição de Lorentz (Lorentz gauge condition)*<sup>8</sup>, Equação (2.27), geralmente empregada no cálculo de campos eletromagnéticos dependentes do tempo através de potenciais retardados [76,77]:

$$\nabla \cdot \mathbf{A} + \varepsilon \hat{\mu} \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0, \quad (2.27)$$

obtem-se o par de equações diferenciais:

$$\varepsilon \hat{\mu} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \nabla^2 \psi = \frac{\rho}{\varepsilon}, \quad (2.28)$$

$$\varepsilon \hat{\mu} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{A} = \hat{\mu} \mathbf{J}, \quad (2.29)$$

em que tanto  $\mathbf{A}$  quanto  $\psi$  satisfazem a equação de onda tridimensional inhomogênea, com termos fonte  $\mathbf{J}$  e  $\rho$ , dados pelas seguintes relações constitutivas [77]:

---

<sup>8</sup> Condição derivada da arbitrariedade da escolha dos potenciais escalares em uma *transformação de calibre*. Para uma descrição mais completa, consultar o Apêndice A, ou o Capítulo 12 do livro de H. Moysés Nussenzveig (ref. [77]).

$$\mathbf{J} = e \sum_{i=1}^{n_c} z_i \Gamma_i \quad (2.30)$$

$$\rho = e \sum_{i=1}^{n_c} z_i C_i, \quad (2.31)$$

em que o vetor  $\Gamma_i$  é dado pela Equação (2.19).

A despeito de não ser o foco desta tese, apresenta-se no Apêndice A uma descrição eletromagnética mais formal, partindo-se de equações de Maxwell inhomogêneas e da *condição de Lorentz*, conduzindo às Equações (2.28) e (2.29). Grande parte do que se discute no Apêndice A está descrito em detalhes no Capítulo 12 de NUSSENZVEIG [77], tendo sido aqui apensado com o intuito de fornecer uma base teórica mais sólida ao que se propõe nesta seção.

BAKER-JARVIS *et al.* [76] utilizaram essa abordagem para analisar o comportamento dinâmico de íons em soluções eletrolíticas sob influência de um eletrodo plano em domínio semi-infinito, sem considerar o movimento do seio da fase fluida, isto é, sem envolver a solução das equações de Navier-Stokes e da continuidade. Embora tenham se valido de muitas simplificações e aproximações a fim de fornecer um tratamento analítico para o problema, os autores formularam-no de forma bastante completa, inclusive considerando os efeitos de exclusão de volume.

Posteriormente, apresentei esse equacionamento completo, destacando que os efeitos do campo eletromagnético podem ser desprezados – ao menos para o modelo unidimensional, em que os eletrodos são placas planas infinitas [13]. O vetor campo magnético  $\mathbf{B}$  está associado ao potencial vetor por  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ . Quando o vetor potencial varia em uma única direção  $x$ ,  $\mathbf{A}$  é representado por sua componente na direção  $x$ . Como o rotacional de um escalar é nulo, a influência do vetor campo magnético foi desprezada neste trabalho. Assim, a equação diferencial correspondente ao potencial vetor (Equação 2.29) torna-se desnecessária, incluindo-se apenas a equação para o potencial escalar (Equação 2.28). Detalhes desse trabalho são explorados nos Capítulos 4 e 5.

### 2.2.3 Abordagens de campo médio: desafios

Onipresente nos fenômenos eletrocinéticos, a *dinâmica de íons* é um fenômeno de difícil descrição matemática. Todas as estratégias de modelagem destes fenômenos devem incluir – em algum nível de detalhamento – o transporte de cargas. Por meio de modelos contínuos (*mean-field*), abordagens via equações de Poisson-Nernst-Planck (PNP) são bastante empregadas. Nestas, o foco está na descrição da dinâmica de cargas livres sob influência de um campo elétrico externo, sem considerar o movimento do seio da fase fluida.

Grande parte das limitações dos modelos contínuos tradicionalmente empregados na modelagem de fenômenos eletrocinéticos está associada a essa parte do problema, desde que os íons são usualmente tratados como cargas pontuais, sem interações (íon-específicas) por dispersão, sem efeitos de hidratação, e sem correlações eletrostáticas – efeitos que podem vir a ser significativos em condições de interesse prático. Assim, enquanto o escoamento eletrocinético é em geral laminar (baixos valores de número de Reynolds) e incompressível, condição na qual o procedimento para solução numérica da equação de Navier-Stokes segue padrões razoavelmente estabelecidos, as dificuldades no tratamento do fenômeno completo estão frequentemente associadas ao acoplamento com as equações de PNP [14].

As dificuldades inerentes à modelagem de fenômenos eletrocinéticos têm motivado a busca por soluções analíticas e/ou aproximadas na descrição da dinâmica de íons via modelos do tipo PNP [28,29,78-86], enquanto alguns autores têm se ocupado em desacoplar a equação de Poisson das equações de Navier-Stokes [87,88]. Recentemente, tendo em vista a redução do número de equações de NP a serem resolvidas em sistemas bioquímicos complexos com múltiplas espécies iônicas, ZHENG e WEI [89] propuseram a substituição do modelo PNP por uma formulação híbrida entre os modelos de PB e PNP, denominado modelo de *Poisson-Boltzmann-Nernst-Planck* (PBNP). Neste, as equações de PNP são empregadas apenas na modelagem de espécies iônicas de interesse, impondo às demais espécies a distribuição de Boltzmann. Também denominado PNP implícito, o modelo é derivado a partir de um funcional de energia total usando o método variacional através da equação de Euler-Lagrange.

ZHENG e WEI [89] argumentaram que a abordagem híbrida proposta reduz a dimensão do problema ao diminuir o número de equações de Nernst-Planck a serem



resolvidas (e, conseqüentemente, o número de coeficientes de difusão a serem avaliados), resultando em ganhos em termos de custo computacional, sobretudo na modelagem de sistemas constituídos de múltiplas espécies iônicas. Portanto, a abordagem de PBNP reduz a dependência em relação aos coeficientes de difusão, já que a solução das equações de NP depende do conhecimento destes para todos os íons  $i$ . Assim, como os coeficientes de difusão podem ser de difícil determinação experimental, sobretudo para sistemas iônicos de geometrias complexas, o poder preditivo do modelo PNP é limitado por uma boa estimativa dos coeficientes de difusão; algo que o modelo PBNP conseguiria, ao menos parcialmente, superar.

Em outra frente, as dificuldades numéricas inerentes à solução de modelos do tipo PNP têm encorajado o desenvolvimento de procedimentos numéricos mais eficientes. LU *et al.* [90] desenvolveram uma metodologia baseada em elementos finitos aplicada à solução das equações de Poisson-Nernst-Planck em sistemas com cargas permanentes. A metodologia proposta apresentou precisão e estabilidade em variadas condições, sendo aplicável à simulação de problemas biofísicos de eletrodifusão em escalas fisicamente mais próximas da realidade. Posteriormente, LU e ZHOU [91] aplicaram este procedimento numérico para simulação de problemas de difusão e reação química de biomoléculas incluindo os efeitos de tamanho dos íons.

ZHENG *et al.* [92] apresentaram recentemente um método numérico convergente de segunda ordem para a solução das equações de Poisson-Nernst-Planck no contexto de canais iônicos (*ion-channels*) em domínio tridimensional. Este trabalho constitui-se na primeira tentativa de propor uma análise da convergência e precisão numérica na modelagem de canais iônicos em configurações mais realistas. HLUSHKOU *et al.* [93] apresentaram um procedimento numérico baseado no método de *Lattice-Boltzmann*, aplicado à análise do fluxo eletrosmótico através de meios porosos tridimensionais empacotados randomicamente. Os autores discutiram aspectos importantes relacionados à morfologia do meio poroso, heterogeneidade da superfície, e propriedades da fase fluida, analisando a influência destes na dinâmica do fluxo eletrosmótico em domínios microscópicos e macroscópicos. Mais recentemente, LIU [94] propôs um procedimento numérico eficiente para a solução da equação de Poisson-Fermi de quarta ordem [95] aplicada a eletrólitos e canais iônicos de biomoléculas em espaço tridimensional. Essa equação de Poisson-Fermi é empregada nesta tese para a inclusão de efeitos de correlação eletrostática (correlações íon-íon) via uma metodologia

de resposta dielétrica local (*local dielectric response*). Detalhes dessa abordagem serão discutidos na Seção 2.2.5.

A abordagem convencional de Poisson-Nernst-Planck pode ser interpretada como uma generalização da equação de Poisson-Boltzmann, em que se empregam as equações de Nernst-Planck (Equação 2.18) para o transporte de íons em detrimento da imposição da distribuição de Boltzmann (Equação 2.3). Pode-se demonstrar que a solução estacionária da equação de PNP – tomada em tempos suficientemente grandes, ou no limite de  $t \rightarrow \infty$  – é equivalente à solução da PBE, quando se conhece a concentração do seio da fase fluida e se impõe um potencial elétrico especificado em  $t = 0$  [13]. Alternativamente, pode-se demonstrar que a integração das equações de NP conduz à PBE ao se anular o fluxo de íons ( $\Gamma_i = 0, \forall i = 1, \dots, n_c$ ), em equilíbrio termodinâmico, deprezando-se os termos transientes, e em condições de concentração e potencial elétrico especificados para o seio da fase fluida [5]. A vantagem de se trabalhar com as equações de NP – em detrimento da PBE – está associada principalmente à potencial aplicação em fenômenos intrinsecamente dinâmicos: como a eletrosmose e a dinâmica de íons sob influência de eletrodos com voltagens dependentes no tempo, como os eletrodos de corrente alternada (*alternating current – ac – voltage electrodes*), ou de voltametria cíclica (*cyclic voltammetry – cv – electrodes*).

A literatura está repleta de trabalhos – nas mais diversas áreas e com interesses diversos – de modelagem da dinâmica de íons via abordagens do tipo PNP. Na perspectiva da modelagem, o grande desafio está associado às variadas escalas de tempo e espaço envolvidos: desde a escala molecular (que governa as interações sólido-fluido), ao fluxo macroscópico originário do acoplamento hidrodinâmico e eletrostático de longo alcance [6]. Dentre as principais deficiências destacam-se os efeitos de tamanho dos íons e os efeitos de correlações íon-íon (correlações eletrostáticas). A relevância desses efeitos depende da magnitude do campo elétrico, da densidade do sistema, da assimetria (em tamanho e em carga) do sistema, dentre outros. BAZANT *et al.* [95] discutiram recentemente a importância relativa desses dois efeitos, tratados via uma abordagem tipo PNP modificada. Em geral, um bom modelo para a dinâmica de íons deve prever a interação entre os efeitos de tamanho e correlação eletrostática, sendo capaz de reproduzir as situações limites em que um ou outro passa a prevalecer.

Assim, apesar de suas conhecidas limitações, abordagens do tipo PNP constituem um dos modelos mais estabelecidos para a descrição do fenômeno de transporte de íons em eletroquímica. A estrutura básica e as hipóteses fundamentais dos modelos tipo PNP são frequentemente empregadas na maioria das modificações propostas [89]. Nas Seções 2.2.4 e 2.2.5 serão apresentados os principais avanços no sentido de incluir efeitos de tamanho dos íons e de correlação eletrostática na descrição da dinâmica de íons via modelos do tipo PNP, respectivamente.

#### 2.2.4 Efeitos de tamanho dos íons

Uma das limitações mais conhecidas e exploradas em modelos contínuos baseados em aproximações locais para a densidade (MF-LDA, de *mean-field local density approximations*) está associada à negligência dos efeitos de tamanho dos íons. Como destacado na Seção 2.1.2, teorias de soluções diluídas (*dilute-solution theories*), ao descrever os íons como cargas pontuais por meio de aproximações de campo médio, fornecem respostas não físicas quando a aglomeração (*crowding*) dos íons é muito severa, e os efeitos estéricos (repulsivos) e correlações se tornam importantes.

Ainda na Seção 2.1.2 discutiram-se algumas estratégias usuais para inclusão de efeitos de tamanho na descrição (estacionária) da dupla camada elétrica por meio da equação de Poisson-Boltzmann. Muitas dessas estratégias são estendidas a modelos destinados a descrever o comportamento dinâmico da dupla camada elétrica via equações de Poisson-Nernst-Planck modificadas (mPNP). Nesta seção discutem-se as principais propostas de inclusão dos efeitos de tamanho dos íons em modelos do tipo mPNP, enfatizando as contribuições mais recentes e as principais deficiências que ainda precisam ser superadas em vista de uma melhor descrição da dinâmica de cargas livres.

Dependendo se tratam o tamanho dos íons coletivamente ou individualmente (de forma explícita), as abordagens para inclusão efeitos de tamanho são classificadas como *simétricas* ou *assimétricas*, respectivamente. Ou seja, quando todos os íons são, por hipótese, esferas rígidas de mesmo tamanho (isto é,  $\sigma_i = \sigma, \forall i$ ), diz-se que a solução eletrolítica é simétrica, e a abordagem para a inclusão dos efeitos de tamanho é igualmente simétrica. Sabe-se, porém, que cada íon possui um tamanho característico em determinado solvente; de modo que impor um mesmo tamanho para todos os íons

pode ser uma aproximação muito forte. Assim, modelos que levam em conta a assimetria de tamanhos em um eletrólito são ditos assimétricos.

A abordagem simétrica é muito mais frequente, por duas razões principais. Primeiro, a formulação matemática é bastante simples, facilitando o desenvolvimento de soluções analíticas e aproximações, bem como a extensão a modelos dinâmicos. Segundo, tem fornecido resultados satisfatórios, por vezes superiores às abordagens baseadas em modelos de composição local [56], cuja extensão para eletrólitos assimétricos é mais direta. Nesse contexto, o uso do modelo de Bikerman [40] aparece largamente em propostas recentes de inclusão de efeitos de tamanho na dinâmica de íons, seja em problemas de potencial especificado – *direct current (dc) voltages* [28,29,76,95-101], de potencial oscilatório – *alternating current (ac) voltages* [14,78,102-104], ou de voltametria cíclica – *cyclic voltammetry (cv) simulations* [106,107].

Em sistemas simétricos, a fração de volume ocupada pelos íons (Equação 2.13) é dada simplesmente por  $\Phi = v \sum_i c_i$ , em que  $v = \left( \frac{\pi}{6} \sigma^3 \right) / \Phi_{\max}$  é um parâmetro característico do tamanho da rede. Nesta expressão, o parâmetro  $\Phi_{\max}$  representa a fração de volume máxima para o empacotamento randômico de esferas rígidas, frequentemente fixado em  $\Phi_{\max} = 0,63$  [5,95,98]. Apesar do modelo de Bikerman descrever os efeitos de tamanho em uma forma conveniente e robusta, analiticamente tratável, o parâmetro de rede  $v$  é visto frequentemente como um parâmetro ajustável [5].

BAZANT *et al.* [5] apresentaram uma revisão recente, em que se discute, dentre outros aspectos, os principais avanços e desafios envolvidos na modelagem de fenômenos eletrocinéticos via abordagens contínuas, sob potenciais elevados e para eletrólitos densos – condições em que os modelos convencionais oferecem uma descrição física bastante pobre. Apesar de sua base microscópica ser fisicamente consistente para eletrólitos de estrutura cristalina, os autores argumentam que a pequena espessura da camada condensada em relação à dimensão da rede pode colocar à prova a consistência física de modelos de rede. Para soluções eletrolíticas envolvidas em fenômenos eletrocinéticos, entretanto, parece mais razoável teoricamente a inclusão de efeitos de tamanho via modelos primitivos (*restricted primitive models*) de esferas rígidas carregadas em um meio dielétrico contínuo.

O modelo de Bikerman, como modelo de rede, apresenta o problema intrínseco de subestimar grosseiramente os efeitos de tamanho em líquidos constituídos de misturas de esferas rígidas. Comentou-se na Seção 2.1.2, que o volume efetivamente ocupado por um esfera rígida em uma mistura é cerca de oito vezes seu próprio volume [5,46]. Portanto, o uso de modelos MF-LDA para descrição da dinâmica de esferas duras eletricamente carregadas é encorajado. Para eletrólitos simétricos, isto se traduz no emprego do potencial químico residual  $\mu_i^{res,CS}$  correspondente a CS EdE (Equação 2.14); enquanto para sistemas assimétricos em tamanho a extensão natural é a expressão para misturas de esferas rígidas  $\mu_i^{res,BMCSL}$ , derivada da EdE BMCSL (Equação 2.16).

BAZANT *et al.* [84] estudaram a dinâmica de cargas livres em sistemas eletroquímicos; mais especificamente para eletrólitos binários simétricos entre eletrodos de placas paralelas em que se aplica em determinado instante um potencial contínuo. Além de uma breve revisão da literatura com enfoque em aplicações eletroquímicas, na ciência de coloides, e em microfluídica, os autores propõem a linearização das equações de Poisson-Nernst-Planck e posterior solução via transformada de Laplace para baixos potenciais elétricos. Efeitos de tamanho são incluídos apenas na superfície, através da imposição de uma estreita camada compacta de íons nas vizinhanças do eletrodo, isto é, uma *camada de Stern* [35]. Essa abordagem para inclusão de efeitos de tamanho é frequentemente empregada para descrever o fino revestimento dielétrico separando o eletrodo do eletrólito [28,29,78,98], característico do modelo de Stern (ver Fig. 2.1). Assim, existe uma diferença fundamental entre a metodologia baseada no modelo de Bikerman e na *camada de Stern*: enquanto a primeira contabiliza a repulsão estérica *entre os íons*; esta última leva em conta apenas as interações *entre os íons e a macropartícula* (interface) [96].

Posteriormente, os efeitos de tamanho sobre a dinâmica de soluções eletrolíticas sujeitas a altas voltagens foram objeto de estudo de dois trabalhos recentes: um com enfoque na dupla camada elétrica em equilíbrio [28], e outro que se propõe a analisar seu comportamento dinâmico [29]. KILIC *et al.* [28] fazem um apanhado histórico das principais modificações na equação de Poisson-Boltzmann (PB) – dando origem às versões modificadas (MPB, de *modified Poisson-Boltzmann*) – visando incluir os efeitos de repulsão estérica. Em adição ao modelo clássico de Stern, constituído de uma camada difusa externa descrita por Gouy-Chapman-PB e de uma fina camada de íons muito próxima ao eletrodo (a camada de Stern); os autores propõem um modelo que

descreve essa transição de maneira contínua, através do modelo de Bikerman, válido em toda a extensão da dupla camada. Neste, a camada de Stern surge naturalmente como consequência do empacotamento máximo a elevados potenciais. Ademais, os autores finalizam com uma análise da capacitância da dupla camada elétrica e seu papel em modelos de circuito equivalente (*equivalent circuit models*).

Na segunda parte do trabalho, KILIC *et al.* [29] consideraram modelos intrinsecamente dinâmicos. Em uma formulação mais geral, de particular interesse para esta tese, os autores propõem um modelo do tipo PNP modificado (mPNP), em que os efeitos de tamanho aparecem diretamente no potencial químico de cada íon, através da expressão de Bikerman para o potencial químico residual (Equação 2.12). Soluções numéricas do modelo mPNP resultante são apresentadas para eletrólitos simétricos entre eletrodos planos em que se aplica subitamente um potencial elétrico (*dc voltage*). A evolução dinâmica da densidade de cargas livres entre os eletrodos é analisada. A comparação entre os resultados obtidos via modelos de PNP e mPNP mostrou forte interferência dos efeitos de tamanho, evitando as respostas não físicas do modelo PNP convencional que surgem quando potenciais elevados induzem um empacotamento denso (*crowding*) de íons nas vizinhanças do eletrodo.

KHAIR e SQUIRES [96] calcularam a mobilidade eletroforética de uma partícula coloidal esférica a partir de um modelo tipo mPNP em que os efeitos de tamanho são incluídos via abordagem de Bikerman. De forma similar a KILIC *et al.* [29], Khair e Squires compararam os resultados obtidos via PNP e mPNP, observando que a saturação de contra-íons nas vizinhanças de uma superfície fortemente carregada tende a diminuir a condução através da superfície da partícula, resultando em diferenças significativas no cômputo da mobilidade eletroforética via PNP ou mPNP.

Motivados pela crescente importância dos líquidos iônicos nas mais diversas aplicações, muitos trabalhos têm se dedicado a desenvolver e discutir a validade de abordagens do tipo *mean-field* aplicados a estes sistemas. Certamente omitirei alguns detalhes dessas “calorosas” discussões, que fogem do escopo desta tese; porém considero importante discutir alguns pontos, por suas “intersecções”, por assim dizer, com o que se propõe aqui. Em um artigo que contém – como o próprio autor reconhece – mais perguntas que respostas, KORNYSHEV [108] propôs a inclusão de efeitos de tamanho via um modelo tipo *lattice-gas*, resultando em expressões analíticas tanto para a concentração dos íons quanto para a capacitância da dupla camada elétrica. Ao proceder assim, Kornyshev foi claramente motivado pela famosa modificação da

equação de PB proposta por BORUKHOV *et al.* [32], que naturalmente reproduz os efeitos de saturação iônica nas vizinhanças de uma superfície fortemente carregada. Partindo da expressão da energia livre do sistema ( $F$ ), Kornyshev chegou à seguinte expressão para o potencial químico de um eletrólito binário 1:1:

$$\mu_{\pm} = \frac{\partial F}{\partial N_{\pm}} = \pm e\psi + 2B_{\pm}N_{\pm} + CN_{\pm} + k_B T \ln \left( \frac{N_{\pm}}{N - N_{+} - N_{-}} \right), \quad (2.32)$$

em que  $N_{+}$  e  $N_{-}$  são o número de cátions e ânions, respectivamente;  $B_{\pm}$  e  $C$  são constantes que caracterizam as interações de curto alcance entre os cátions ( $B_{+}$ ), entre os ânions ( $B_{-}$ ), e entre cátions e ânions ( $C$ ). Na Equação (2.32), o subscrito “ $\pm$ ” caracteriza uma propriedade do cátion (+) ou do ânion (-).

Os parâmetros  $B_{\pm}$  devem ser necessariamente positivos, desde que descrevem tanto a repulsão estérica quanto *Coulombiana* entre íons de mesma carga. Entretanto, o parâmetro  $C$  pode ser positivo, devido aos efeitos de repulsão estérica, ou negativo, se os efeitos estéricos forem compensados pela atração *Coulombiana* de curto alcance entre cargas opostas [108]. Conjectura-se a possibilidade de se aplicar o modelo proposto por Kornyshev na descrição de eletrólitos assimétricos, através de uma proposta semi-empírica de modificação nos parâmetros. Posteriormente, FEDOROV e KORNYSHEV [109,110] demonstraram concordância entre curvas de capacitância para líquidos iônicos reais calculados por dinâmica molecular e pela abordagem *mean-field* proposta em [108], tanto para sistemas simétricos [109] quanto assimétricos em tamanho [110]. Mais recentemente, a expressão proposta por Kornyshev para descrever os efeitos de tamanho para sistemas iônicos com forte correlação foi aplicada à descrição de canais de cálcio (*calcium channel*) [111], a partir do modelo de Poisson-Fermi, em que os efeitos de correlação eletrostática são incluídos via aproximações lineares da resposta dielétrica não-local [95,98]. Detalhes desse modelo serão discutidos na Seção 2.2.5.

Muitos questionamentos têm sido postos desde a publicação desses trabalhos. O interesse aqui é destacar essa abordagem alternativa para inclusão de efeitos de tamanho, tratando os íons como esferas rígidas carregadas via modelos contínuos (Equação 2.26). Uma revisão bastante completa foi recém-publicada por FEDOROV e KORNYSHEV [112] discutindo diversos aspectos dos líquidos iônicos em aplicações

eletroquímicas. Embora alguns autores defendam que líquidos iônicos se comportem como eletrólitos diluídos [113], muitos trabalhos têm demonstrado que os efeitos de tamanho e (sobretudo) de correlação eletrostática são particularmente importantes nesses sistemas [95,97-101].

A modelagem da dinâmica de íons não poderia passar ao largo dos efeitos de potenciais oscilatórios. Estes são de interesse em variadas aplicações eletroquímicas. Particularmente, potenciais produzidos por corrente alternada – conhecidos como *ac voltages* – aplicados a microeletrodos podem ser usados na indução do escoamento de soluções eletrolíticas [114,115], no processo de quebra ou transição de fases em emulsões e em sistemas contendo macropartículas coloidais [116-118], ou em simulações de interações macropartícula-eletrodo [119], por exemplo. Potenciais oscilantes têm sido também aplicados em estudos de carga/descarga de baterias e células eletroquímicas [11,120,121], “supercapacitores” [122], células a combustível [123,124], e dispositivos de dessalinização da água [125]. Um apanhado histórico destas aplicações aparece em revisões recentes [7,9].

A configuração mais simples de uma célula eletroquímica – uma solução eletrolítica imersa entre dois eletrodos planos – é particularmente relevante na modelagem da dinâmica de íons sujeitos a tensões alternadas. STOREY *et al.* [102] analisaram a influência dos efeitos de tamanho dos íons na eletroosmose de eletrólitos diluídos via tensões alternadas (*ac electroosmosis*). As abordagens de Bikerman [40] e de Carnahan-Starling [47] foram empregadas para caracterizar o tamanho dos íons, permitindo a descrição da reversão de fluxo de bombas eletrosmóticas sujeitas a tensões alternadas em altas frequências, corroborando com evidências experimentais, e melhorando a descrição das abordagens convencionais que consideram os íons como cargas pontuais. Os autores atribuem à aglomeração de íons em altas voltagens e à consequente redução da capacitância como fenômenos essenciais na descrição da inversão de fluxo. Embora tenham observado concordância apenas qualitativa, Storey e colaboradores atribuem à negligência de efeitos de correlação eletrostática como fator crucial para não se chegar a uma descrição quantitativa do fenômeno.

Posteriormente, ZHAO [103] avaliou a influência de efeitos de tamanho na polarização de uma macropartícula sujeita a um campo produzido por corrente alternada (*ac field*). Um modelo do tipo mPNP é proposto, em que os efeitos de tamanho são incluídos via modelo de Bikerman [40], melhorando a descrição de dados experimentais. Mais recentemente – buscando analisar o crescimento de nanofios em



células eletroquímicas, cuja aplicabilidade em dispositivos eletrônicos e sensores óticos tem atraído grande interesse – POETSCHKE *et al.* [104] estudaram o fluxo de íons em torno de nanoeletrodos para um eletrólito binário simétrico descrito por um modelo mPNP, sujeito a altas tensões alternadas. Os efeitos de tamanho dos íons foram incluídos, mais uma vez, usando a abordagem de Bikerman [40]. Os autores se valem de um procedimento numérico robusto, baseado em elementos finitos, para o cômputo de soluções periódicas para o campo elétrico e densidade de cargas livres. Os resultados sugerem um transporte convectivo adicional de complexos metálicos em direção à extremidade do nanofio, supostamente promovido pelo fluxo eletrosmótico em tensões alternadas, afetando a taxa de crescimento deste.

OLESEN *et al.* [78] analisaram em detalhes o comportamento dinâmico de íons em uma célula eletroquímica em que se impõem altas tensões alternadas. Os autores consideram a configuração mais simples possível, constituída de eletrólitos simétricos binários entre dois eletrodos planos e impermeáveis aos íons, ignorando quaisquer instabilidades transversas ou movimento da fase fluida. Propõem-se expansões assintóticas no limite de dupla camada elétrica estreita (isto é, em altas voltagens e/ou concentrações de eletrólito). Extensas análises acerca de aproximações assintóticas e a validade destas são apresentadas, confrontando-se estas com a solução numérica do modelo PNP em altas tensões alternadas. Efeitos de tamanho dos íons são incorporados a partir do mesmo modelo mPNP empregado por KILIC *et al.* [29], dado que a influência dos efeitos de repulsão estérica em altas voltagens – como já discutido – é bastante significativa, sobretudo nas vizinhanças dos eletrodos.

Motivados pelas análises de Olesen e colaboradores, SCHNITZER e YARIV [105] propuseram aproximações assintóticas para as órbitas periódicas e para a relação corrente elétrica-voltagem, em excelente concordância com a solução numérica para moderadas voltagens alternadas. Em contrapartida, a validade das aproximações propostas é bastante questionável, desde que os autores não consideram os efeitos de tamanho dos íons. Diversamente, em um trabalho recentemente submetido ao periódico *Electrochimica Acta* [14] propusemos uma extensão da abordagem de Olesen e colaboradores, apresentando soluções numéricas de um modelo mPNP que inclui efeitos de correlação eletrostática – além dos efeitos de tamanho – na proposta *mean-field* sugerida por BAZANT *et al.* [95]. Esse trabalho apresentou pela primeira vez uma análise da dinâmica de íons sujeitos a tensões alternadas (*ac voltages*) em que os efeitos das correlações íon-íon são levados em conta via modelos contínuos do tipo PNP,

constituindo uma das principais contribuições desta tese. Uma discussão e revisão da literatura acerca dos efeitos de correlação eletrostática são apresentadas na Seção 2.2.5. O trabalho que recentemente publicamos [14] é explorado em detalhes no Capítulo 5.

Recentemente, alguns autores têm se dedicado a analisar a dinâmica de íons via modelos mPNP (incluindo efeitos de tamanho) sujeitos à voltametria cíclica (*cyclic voltammetry*). WANG e PILON [106] apresentaram soluções numéricas simulando um sistema de voltametria cíclica para determinação da capacitância da dupla camada elétrica em soluções eletrolíticas próximas de eletrodos planos. O modelo mPNP é bastante similar a propostas anteriores [29,78], em que os efeitos de tamanho são incluídos via modelo de Bikerman e via acréscimo de uma camada de Stern nas vizinhanças do eletrodo. Uma análise dimensional foi pela primeira vez apresentada no contexto da voltametria cíclica via modelos do tipo mPNP, propondo-se uma série de números adimensionais característicos do transporte de íons nesse tipo de fenômeno.

Posteriormente, WANG *et al.* [107] estenderam esse modelo para eletrólitos assimétricos (em tamanho) e múltiplas espécies iônicas, propondo um modelo mPNP generalizado no contexto da voltametria cíclica. Trata-se de um trabalho inédito ao simular a voltametria cíclica para eletrólitos assimétricos e/ou múltiplas espécies iônicas levando-se em conta os efeitos de assimetria de tamanho dos íons. Entretanto, a forma como esses efeitos são incluídos é bastante simplificada. Conhecida como “correções do tipo Langmuir”, consiste em incorporar os efeitos de tamanho via *coeficientes de atividade* ( $\gamma_i$ ), a fim de expressar os desvios em relação à solução eletrolítica ideal. Assim, o potencial químico em excesso, correspondente a esse tipo de correção, é escrito em função do coeficiente de atividade, como segue:

$$\mu_i^{exc} = k_B T \ln \gamma_i \quad (2.33)$$

em que o coeficiente de atividade da espécie  $i$  é escrito em função do seu diâmetro [126,127]:

$$\gamma_i = \frac{1}{1 - \sum_{i=1}^{n_c} c_i / c_{i,max}} \quad (2.34)$$

Na Equação (2.34),  $c_{i,\max}$  é a concentração correspondente ao empacotamento máximo da espécie  $i$ , usualmente dada por  $c_{i,\max} = 1/(N_A \sigma_i^3)$  para empacotamento cúbico simples [107], em que  $N_A$  é o número de Avogadro. Apesar de sua simplicidade, essa expressão tem sido empregada em uma série de trabalhos recentes [42,43,128-133], podendo ser entendida como uma extensão do modelo de BIKERMAN [40] para sistemas assimétricos em tamanho. Vale enfatizar que Equação (2.34) satisfaz o limite de solução ideal, desde que quando  $\sigma_i = 0$ ,  $c_{i,\max}$  tende a infinito e  $\gamma_i$  assume o valor unitário. Trata-se de uma expressão simplificada em relação ao potencial químico corresponde a EdE BMCSL (Equação 2.16), sendo frequentemente empregada em lugar desta em vista de ser analiticamente tratável.

DAVIDSON e GOULBOURNE [134] apresentaram recentemente uma extensão do modelo mPNP (que os autores denominam MNPP) para múltiplas espécies iônicas com simetria de tamanhos e valência. O objetivo era analisar a resposta eletroquímica de transdutores poliméricos baseados em líquidos iônicos, observando a influência da mobilidade destes na carga/descarga desses dispositivos. Os autores sugeriram a aplicação da abordagem tradicional PNP (ou NPP) para o contra íon, enquanto uma abordagem mPNP com efeitos de tamanho descritos pelo modelo de Bikerman [40] é empregada para o líquido iônico.

Uma estratégia recente para inclusão de efeitos de tamanho para eletrólitos binários e assimétricos baseada no princípio variacional de energia (*variational energy principle*) foi proposta em uma série de trabalhos recentes [135-137], dando origem a um modelo mPNP em vista de uma melhor descrição dinâmica de canais iônicos e de sistemas biológicos. Posteriormente, HORNG *et al.* [138] estenderam essa abordagem para eletrólitos assimétricos constituídos de múltiplas espécies iônicas. Esses modelos mPNP, no entanto, são expressos como equações integro-diferenciais, introduzindo dificuldades à solução numérica, sobretudo em problemas tridimensionais. Diante disso, HORNG *et al.* [138] e, mais recentemente, LIN e EISENBERG [139] apresentaram uma versão simplificada desse modelo a partir de aproximações de um funcional de energia, resultando em um sistema algébrico-diferencial obtido a partir de aproximações locais para a densidade (*local density approximations*), tornando o problema numericamente tratável. O sistema de equações resultante é denominado *PNP-steric equations* [138,139]. Apesar do grande esforço desses trabalhos em descrever os efeitos

de repulsão estérica, efeitos de correlação íon-íon (correlação eletrostática) são negligenciados nos modelos mPNP propostos, prejudicando as análises, visto que estas correlações são significativas, sobretudo na modelagem de canais iônicos, em que eletrólitos multivalentes e em confinamento são frequentemente encontrados.

De forma similar aos trabalhos de Kornyshev e colaboradores [108-110], LU e ZHOU [91] e ZHOU [140] estenderam a expressão do potencial químico proposta originalmente por BORUKHOV *et al.* [32], derivando um modelo SMPNP – isto é, “Size-Modified” Poisson-Nernst-Planck – para descrever soluções eletrolíticas assimétricas com múltiplas espécies iônicas. Entretanto, o modelo inclui os efeitos de tamanho através de um termo de penalidade no funcional de energia livre para descrever os efeitos de empacotamento estérico, o que pode conduzir a inconsistências, já que o termo residual característico dos efeitos de tamanho tende ao infinito à medida que a dimensão das moléculas do solvente tende a zero. Ou seja, o modelo SMPNP torna-se intratável matematicamente quando o tamanho das moléculas do solvente pode ser desprezado frente ao(s) soluto(s) – situação comum em sistemas biológicos para os quais esse modelo foi pensado. Mais uma vez, os efeitos de correlação eletrostática não foram incluídos, e os próprios autores reconhecem [91,140] que modelo SMPNP pode não ser robusto o suficiente para descrever sistemas altamente carregados constituídos de eletrólitos multivalentes.

Uma alternativa para o tratamento de sistemas iônicos assimétricos envolve o emprego da EdE BMCSL para misturas de esferas rígidas. Embora, conforme discutido na Seção 2.1.2, trabalhos recentes [18,45,12,48-52] tenham se valido da expressão do potencial químico residual derivada por LUE *et al.* [52] para incluir os efeitos de assimetria de tamanhos em modelos estacionários para a dupla camada elétrica, seu uso em modelos dinâmicos é bastante restrito. Aparentemente isso se deve a dificuldades numéricas adicionais devido à dependência intrincada entre o potencial químico e as concentrações das espécies iônicas, através das Equações (2.16) e (2.17). Assim, a inclusão de efeitos de tamanho dos íons via EdE BMSCL em modelos do tipo mPNP - além de torná-los analiticamente intratáveis - dão origem a um conjunto de equações algébrico-diferenciais que dependem de um procedimento numérico eficiente para sua solução.

Nesse sentido, apresentamos pela primeira vez um modelo mPNP em que os efeitos de tamanho são incluídos via EdE BMCSL, conduzindo a um sistemas de equações algébrico-diferenciais parciais (PDAE, de *Partial-Differential-Algebraic*

*Equation*) [13]. É proposto um procedimento numérico adequado para a solução deste sistema por meio do simulador dinâmico EMSO (*Environment of Modeling, Simulation and Optimization*) [141]. Duas configurações de eletrodos são analisadas: uma única placa plana (infinita), e duas placas planas (infinitas) paralelas, às quais se aplica em um dado instante uma tensão contínua (*dc voltage*). Respostas dinâmicas de eletrólitos simétricos são apresentadas, destacando a contribuição dos efeitos de tamanho no tempo de resposta dinâmica dos íons, bem como na solução estacionária final. Apesar de se limitar à simulação de íons de mesmo tamanho, a extensão do modelo para descrever sistemas assimétricos com diferentes tamanhos e difusividades é direta. Ademais, a metodologia proposta pelo autor desta tese e colaboradores sistematiza uma forma de acrescentar novas contribuições ao modelo PNP aplicado à dinâmica de íons, de forma termodinamicamente consistente, sem implicar dificuldades numéricas adicionais.

Mais recentemente, fomos além ao incorporar efeitos de correlação eletrostática no modelo mPNP [14] proposto em ALIJÓ *et al.* [13], permitindo uma análise da importância relativa entre esses efeitos. Os efeitos de correlação eletrostática são incluídos a partir de um modelo contínuo derivado de resposta dielétrica não local, desenvolvido recentemente por BAZANT *et al.* [95], e que em última análise se traduz em uma equação de Poisson modificada de quarta ordem (também conhecida como equação de Poisson-Fermi). Este trabalho apresentou pela primeira vez uma análise da dinâmica de íons sujeitos a tensões alternadas (*ac voltages*) através de um modelo mPNP em que efeitos de correlação eletrostática estão incluídos. Em adição a estes, efeitos de tamanho - seja por meio do modelo de Bikerman ou pela EdE BMCSL - também são incluídos em uma abordagem do tipo *mean-field* capaz de descrever aspectos fundamentais do comportamento físico de sistemas com forte correlação entre os íons.

Os trabalhos de ALIJÓ *et al.* [13,14] no contexto da modelagem da dinâmica de íons via abordagens mPNP, em adição ao modelo estacionário do tipo mPBE proposto em ALIJÓ *et al.* [12], constituem as principais contribuições desta tese. Detalhes quanto à metodologia e os resultados obtidos são explorados nos Capítulos 3, 4 e 5 desta tese. A seguir, uma breve revisão da literatura acerca dos efeitos de correlação eletrostática - ou correlações íon-íon (*ion-ion correlations*) - é apresentada.

## 2.2.5 Efeitos de correlação eletrostática: correlações íon-íon

Efeitos de correlação eletrostática têm papel fundamental na física, química, e biologia. A blindagem e renormalização de cargas em macropartículas coloidais imersas em soluções eletrolíticas - que em soluções aquosas constituídas de contra-íons multivalentes podem conduzir a inversão de cargas e agregação - são decorrentes das correlações entre os íons. Em sistemas biológicos, por sua vez, estas explicam em grande parte a organização de estruturas celulares e a compactação de material genético [20].

As *correlações eletrostáticas* (ou *correlações íon-íon*) decorrem de fortes interações entre os íons e entre os íons e a superfície de macropartículas, conduzindo a uma estrutura ordenada nas vizinhanças da interface, com características de um líquido fortemente correlacionado (*strongly correlated liquid*). Essa estrutura, em termos da forte correlação a curta distância, guarda alguma semelhança com um *crystal de Wigner*<sup>9</sup>, isto é, estruturas cristalinas em redes bidimensionais ou tridimensionais características de sistemas em que a energia potencial domina a cinética em situações de confinamento [142-144]. Acredita-se que esse modelo seja apropriado ao estudo de correlações entre os contra-íons condensados na superfície de macropartículas coloidais [20].

Embora seja um fenômeno conhecido há bastante tempo, existem muitas interpretações e estratégias de modelagem deste, que permanecem alvo de controversos debates na literatura. Aplicações vão desde a física de plasmas de um componente (*one component plasmas*), polieletrólitos, sistemas biológicos (com destaque para estudos envolvendo reordenamento do DNA induzido por fortes correlações eletrostáticas), suspensões coloidais em meio eletrolítico, dentre outras. Naturalmente foge do escopo desta tese apresentar em detalhes “as variadas físicas” envolvidas na caracterização das correlações eletrostáticas e dos diversos fenômenos que a permeiam, apresentadas à exaustão em revisões recentes [20,144-147].

No contexto de soluções eletrolíticas, as correlações eletrostáticas se manifestam mais fortemente quando macropartículas fortemente carregadas estão em contato com contra-íons multivalentes. Nesses sistemas, as correlações se apresentam de diversas

---

<sup>9</sup> Fase cristalina (sólida), proposta pelo físico húngaro-americano Eugene Wigner em 1934 [ref. 142], a fim de caracterizar o ordenamento do “gás de elétrons” em estruturas metálicas. Em 1963, foi laureado com o Nobel de Física por suas contribuições à teoria do núcleo atômico e partículas elementares.

formas, alterando significativamente a blindagem (*screening*) de macropartículas carregadas, conduzindo ao fenômeno conhecido como *overscreening* ou *overcharging*. Assim, a primeira camada de contra-íons no entorno da macropartícula fornece uma carga superior à da mesma; os íons da próxima camada então “enxergam” uma carga líquida oposta à carga superficial, que pode ser novamente alvo de *overscreening*, até que a eletroneutralidade seja atingida. A esse fenômeno não intuitivo dá-se o nome de inversão (ou reversão) de carga (*charge inversion* ou *charge reversal*).

LYKLEMA [146,147] distingue dois mecanismos pelos quais em geral se dá o fenômeno de inversão de cargas: a abordagem química e a abordagem física. Quando a reversão se dá pela adsorção específica de espécies químicas na superfície, mediante interações hidrofóbicas e outras mediadas pela relação solvente-estrutura, ligações de hidrogênio, formação de complexos via ligantes, ou por ligações químicas, diz-se que a reversão é “química”. Por outro lado, a inversão de cargas induzida por forças de dispersão ou de natureza eletrostática é classificada como “física”. Tipicamente, as interações químicas são de curto alcance, enquanto as físicas podem ser de longo alcance, tais como interações *Coulombianas*. Apesar dessa preocupação em distinguir as origens das interações íon-específicas (que têm papel fundamental na inversão de cargas) como de natureza química ou física, Lyklema destaca possíveis ambiguidades envolvidas, podendo não haver uma distinção muito clara entre esses dois grupos. Os efeitos de correlações eletrostáticas discutidos nesta seção são classificados dentro das abordagens físicas; motivo pelo qual o enfoque químico para o fenômeno de inversão de cargas não será tratado nesta tese.

Assim, como o fenômeno de *overcharging* se caracteriza pela presença de um excesso de cargas na parte interna da dupla camada, em relação à carga superficial, resultando que a carga na parte externa da dupla camada é de mesmo sinal que a da superfície, LYKLEMA [147] ressalta ser inevitável alguma subdivisão da dupla camada elétrica, considerando a validade do princípio da eletroneutralidade para a dupla camada com um todo. A questão que se coloca aqui é: onde se dá a transição entre as camadas interna e externa? A forma mais comum de lidar com essa ambiguidade é estabelecer uma ligação com o potencial zeta  $Z$  (potencial eletrocinético). Assim, a inversão de cargas é caracterizada (eletrocineticamente) através da mudança de sinal do potencial zeta, em que somente o sinal da carga efetiva na parte externa da dupla camada (isto é, no plano de cisalhamento) é acessível, permanecendo a parte interna (potencial da superfície) com a carga original. Lyklema entende que essa definição é algo artificial,

ao estabelecer que a inversão esteja associada apenas a carga eletrocinética, independente da mudança de sinal da carga superficial. Assim, uma definição inequívoca deve incluir medidas simultâneas dos potenciais eletrocinético e superficial.

Em suma, a inversão de cargas é um fenômeno genérico, característico de sistemas em que íons multivalentes interagem com superfícies fortemente carregadas, aparecendo como uma manifestação natural das fortes correlações (eletrostáticas) entre os íons que as blindam (*screening ions*), quando forçados ao confinamento [144]. Recentemente, o fenômeno de inversão de cargas tem atraído atenção de muitos teóricos. GROSBERG *et al.* [144] apresentaram uma revisão da física por trás do fenômeno da inversão de cargas em sistemas químicos e bioquímicos; enquanto QUESADA-PÉREZ *et al.* [145] enfocam a inversão de cargas em sistemas coloidais, destacando que as abordagens *mean-field* convencionais baseadas em Poisson-Boltzmann - ao negligenciarem os efeitos de correlação eletrostática - são incapazes de descrever apropriadamente o fenômeno.

Outra manifestação importante dos efeitos de correlação eletrostática é a possibilidade de atração entre macropartículas de mesma carga mediadas por contra-íons multivalentes. PATEY [148] e KJELLANDER e MARCELJA [149] demonstraram a possibilidade teórica de atração entre partículas coloidais com cargas superficiais suficientemente altas ao contabilizar as correlações íon-íon, não contempladas nas abordagens tradicionais de PB. Essas conjecturas foram confirmadas experimentalmente [150], e por meio de trabalhos teóricos recentes [151-153]. O fenômeno oposto, isto é, a repulsão entre partículas de carga oposta, pode ser explicado em bases similares, tendo sido reportado experimentalmente [154], também reproduzido por meio de simulações de Monte Carlo e equações integrais [155]. Uma analogia interessante pode ser feita entre o fenômeno de atração de macropartículas de mesma carga e a compactação do DNA dentro de células eucarióticas, fortemente dependente da valência do contra-íon, apresentando uma relação íntima com o fenômeno de *overcharging* [156]. GROSBERG *et al.* [144] e QUESADA-PÉREZ *et al.* [145] discutem em detalhes muitas dessas aplicações tecnológicas, cujo aprofundamento foge do escopo desta tese.

Embora haja certo consenso de que a atração entre macropartículas de mesma carga apareça apenas devido às fortes correlações eletrostáticas devido aos contra-íons multivalentes, alguns trabalhos reportaram [157-159] atração entre placas paralelas de mesma carga imersas em contra-íons monovalentes, porém em condições de cargas superficiais extremas, talvez irrealistas [145]. Ademais, DESERNO *et al.* [160]



demonstraram que contra-íons monovalentes de grandes dimensões podem promover inversão de cargas, enquanto contra-íons divalentes pequenos não. Os autores atribuem este resultado, entretanto, a efeitos entrópicos associados às correlações de tamanho; independentes, portanto, das correlações íon-íon.

Até recentemente, a descrição teórica do fenômeno de *overscreening/overcharging* - e de suas variadas manifestações físicas - dependia necessariamente do desenvolvimento de abordagens mais rigorosas, de base molecular. Existe certo consenso de que modelos contínuos (*mean-field approaches*) baseados em PB são inerentemente incapazes de descrever sistemas em que as correlações Coulombianas a curta distância prevalecem; associando-se à incapacidade de descrever os efeitos de correlação eletrostática como a manifestação mais óbvia das limitações dessas abordagens [144,145]. Não foi por acaso que QUESADA-PÉREZ e colaboradores [145] escolheram como título de seu *review*: “*Overcharging in Colloids: Beyond the Poisson-Boltzmann Approach*” (grifo do autor). Ou seja, deve-se ir *além* de PB para descrever a inversão de cargas em coloides.

Nesse sentido, trabalhos recentes têm recorrido a simulações computacionais em Dinâmica Molecular [161-165], simulações de Monte Carlo (MC) [166-170], teoria do funcional de densidade (*Density Functional Theory* - DFT) [170-172], ou via equações integrais derivadas a partir da Mecânica Estatística [167]. Ademais, os avanços das técnicas experimentais têm permitido a caracterização do fenômeno em sistemas cada vez mais complexos, a exemplo de líquidos iônicos interagindo com eletrodos [165,173]. Uma vez que essas abordagens já estão bem consolidadas na literatura, além de fugir do enfoque desta tese, não entrarei em detalhes a respeito delas aqui. Revisões recentes têm apresentado os principais avanços na descrição de fenômenos eletrocinéticos por meio de modelos de base molecular [6,112].

A despeito disso, LEVIN [20] argumenta que parte fundamental da física das correlações eletrostáticas pode ser entendida - ao menos qualitativamente - à luz da teoria de *Debye-Hückel*. O autor destaca que uma das principais contribuições de *Debye-Hückel* está associada à compreensão de que, apesar de, *em média*, os íons se distribuírem aleatoriamente, existem fortes correlações espaciais entre os cátions e ânions. A linearização da equação de PB, porém, diminui fortemente o peso das configurações correspondentes a duas partículas de cargas opostas muito próximas; subestimando as correlações eletrostáticas que resultam em estruturas de associação semelhantes a dipolos eletrostáticos. Uma forma de se fazer isso, preservando a

linearidade, é postulando a existência de dipolos cujas concentrações são governadas pela lei de ação das massas - procedimento conhecido como *associação* ou *aproximação de Bjerrum* [20].

Uma abordagem recentemente proposta por BAZANT *et al.* [95], que tem tido grande aceitação da literatura, vai por um caminho parecido, ao incorporar os efeitos de correlação eletrostática através de um modelo contínuo do tipo PNP via resposta dielétrica local (*local dielectric response*). De elegante base fenomenológica, o modelo parte da minimização de funcionais de energia livre do tipo Landau-Ginzburg, conduzindo - após algumas hipóteses simplificadoras - a uma equação de Poisson modificada de quarta ordem (ou equação de Poisson-Fermi). Apresentam-se aqui algumas etapas da dedução deste modelo, cujos detalhes podem ser encontrados no material suplementar de BAZANT *et al.* [95] e em STOREY e BAZANT [98].

Postula-se um funcional de energia livre genérico  $G$ , de caráter aditivo em uma contribuição eletrostática ( $G_{el}$ ) e outra de natureza química ( $G_{chem}$ ), tal que  $G = G_{el} + G_{chem}$ . Assumindo que esta última é conhecida  $G_{chem} = \int_V g d\mathbf{r}$ , concentra-se a análise nos efeitos de correlação eletrostática com origem no termo eletrostático, aqui denotado como  $G_{el}$ . Assim, a energia envolvida  $\delta G_{el}$  na adição de uma carga infinitesimal  $\delta\rho$  em um volume  $v$  ou  $\delta q_s$  em uma superfície metálica  $S$  é dada por:

$$\delta G_{el} = \int_V (\psi \delta\rho) d\mathbf{r} + \int_S (\psi \delta q_s) d\mathbf{r} \quad (2.35)$$

Aplicando-se o *teorema de Gauss*  $\int_V (\nabla \cdot \mathbf{v}) dV = \int_S (\mathbf{v} \cdot \hat{n}) dS$  ( $\mathbf{v}$  é um vetor genérico arbitrário) e a definição do campo elétrico  $\mathbf{E} = -\nabla\psi$ , obtém-se:

$$\delta G_{el} = \int_V (\mathbf{E} \cdot \delta\mathbf{D}) d\mathbf{r} \quad (2.36)$$

em que  $\mathbf{D}$  é o vetor deslocamento elétrico, descrito pelas relações de Maxwell  $\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho$  e  $\hat{n} \cdot \mathbf{D} = -q_s$ , resultando em  $\delta\rho = \nabla \cdot \delta\mathbf{D}$  e  $\delta q_s = -\hat{n} \cdot \delta\mathbf{D}$  ( $\hat{n}$  é o vetor normal à superfície  $S$ ). Em regime de resposta linear, a baixos campos elétricos externos, tem-se:

$$\mathbf{D} = \hat{\varepsilon}\mathbf{E} \quad (2.37)$$

em que  $\hat{\varepsilon}$  é um operador linear de permissividade, cuja transformada de Fourier  $\hat{\varepsilon}(k)$  descreve como a permissividade depende do comprimento de onda  $2\pi/k$  do componente  $k$ -Fourier do campo elétrico ( $k$  é o número de onda), devido às correlações íon-íon ou quaisquer respostas dielétricas não-locais dos íons. Essa abordagem não se restringe a pequenas amplitudes de perturbações no espaço de Fourier; isto é, o operador permissividade é o mais geral possível, válido em todo o espaço real de fases [98].

Integrando-se a Equação (2.36) em relação a  $\delta\mathbf{D}$  em um processo de criação de todas as cargas no seio da fase fluida e superfície, tem-se [95]:

$$G_{el} = \frac{1}{2} \int_v (\mathbf{E} \cdot \mathbf{D}) d\mathbf{r} \quad (2.38)$$

Assim, para uma dada distribuição de cargas  $\rho$  e  $q_s$ , associada a um vetor deslocamento  $\mathbf{D}$ , haverá um campo elétrico correspondente ao mínimo de  $G_{el}$  em relação ao potencial elétrico  $\psi$ , sujeito às restrições associadas às equações de Maxwell apresentadas anteriormente para o vetor deslocamento. Assim, o funcional de energia resultante é dado por [95,98]:

$$G_{el}[\psi] = \int_v \left( \rho\psi + \frac{1}{2} \nabla\psi \cdot \mathbf{D} \right) d\mathbf{r} + \int_s (q_s\psi) d\mathbf{r}_s \quad (2.39)$$

que deve ser minimizado em relação a  $\psi$ , desde que  $\mathbf{D}$  e  $\mathbf{E}$  estão correlacionados por (2.37) e  $\mathbf{E} = -\nabla\psi$ .

Na Equação (2.39), a *densidade de energia* armazenada no campo elétrico em meio dielétrico, denotada por  $g_f = -(1/2)\nabla\psi \cdot \mathbf{D}$ , pode ser separada em dois termos: um correspondente à resposta dielétrica linear, supondo constante dielétrica  $\varepsilon$  uniforme (termo “*mean-field* convencional”); e outro correspondente às contribuições não locais devido às correlações íon-íon.

$$g_f = \frac{\varepsilon}{2} \left( \mathbf{E}(\mathbf{r})^2 + \int_v K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho^*(\mathbf{r}) \rho^*(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right) \quad (2.40)$$

em que  $\rho^* = \varepsilon \nabla \cdot \mathbf{E} = -\varepsilon \nabla^2 \psi$  representa a “densidade de cargas *mean-field*”, isto é, a densidade de carga que produziria o mesmo campo elétrico em meio dielétrico sem quaisquer efeitos de correlações entre os íons; e  $K(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  é o “kernel” não local, que contabiliza as correlações entre pares de íons localizados em posições  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{r}'$  como resultado das interações *Coulombianas* no líquido.

Na Equação (2.40), fica evidente que o primeiro termo à direita da igualdade corresponde à contribuição da resposta dielétrica linear a permissividade  $\varepsilon$  constante, enquanto o segundo termo (integral no volume) contabiliza os efeitos de correlação eletrostática, de que temos particular interesse. Ou seja, o *kernel* não local  $K(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  dá origem aos efeitos de correlação eletrostática, sendo necessário caracterizá-lo adequadamente para este fim. Para contabilizar os efeitos de blindagem eletrostática (*screening*) da forma mais simples possível, BAZANT *et al.* [95] admite que o *kernel* é isotrópico e decai ao longo de um comprimento característico  $\ell_c$ , responsável por definir uma escala característica para os efeitos de correlação eletrostática entre cargas pontuais. Assim, para variações de carga em escalas maiores que  $\ell_c$  - correspondentes a pequenas perturbações no número de onda  $|k| \ll \ell_c^{-1}$  - Bazant e colaboradores [95] propõem a seguinte expansão para o *kernel*:

$$g_f \approx \frac{\varepsilon}{2} \left[ |\nabla \psi|^2 + \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \left( \frac{\ell_c^{n-1}}{\varepsilon} \nabla^n \rho^* \right)^2 \right] \quad (2.41)$$

em que  $\alpha_n$  são coeficientes adimensionais. Substituindo-se na Equação (2.39), resulta:

$$G_{el}[\psi] \approx \int_v \left\{ \rho \psi - \frac{\varepsilon}{2} \left[ |\nabla \psi|^2 + \sum_{n=2}^{\infty} \alpha_{n-2} \left( \ell_c^{n-1} \nabla^n \psi \right)^2 \right] \right\} d\mathbf{r} + \int_S (q_s \psi) d\mathbf{r}_s \quad (2.42)$$

Impondo  $\partial G_{el} / \partial \psi = 0$  para perturbações nas cargas superficiais e volumétricas na Equação (2.42), recuperam-se as equações de Maxwell para o vetor deslocamento,

em que o operador permissividade  $\hat{\varepsilon}$  é dado pela seguinte expansão em gradiente (*gradient expansion*):

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon \left( 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_{n-1} \ell_c^{2n} \nabla^{2n} \right) \quad (2.43)$$

cuja expressão correspondente via transformada de Fourier (para pequenos valores de  $k$ ) é dada por:

$$\hat{\varepsilon}(k) = \varepsilon \left( 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_{n-1} (-1)^{n-1} (\ell_c k)^{2n} \right) \quad (2.44)$$

Finalmente, por simplicidade, truncam-se as expansões acima após o primeiro termo, ainda que isto resulte em perda de capacidade preditiva em situações de variação de carga-densidade ao nível do comprimento de correlação. Assumindo que  $\alpha_0 = 1$ , chegam-se às expressões propostas por BAZANT *et al.* [95] para a parte eletrostática do funcional de energia do tipo Landau-Ginzburg, e seu correspondente operador permissividade:

$$G_{el}[\psi] = \int_v \left\{ \rho \psi - \frac{\varepsilon}{2} \left[ |\nabla \psi|^2 + \ell_c^2 (\nabla^2 \psi)^2 \right] \right\} d\mathbf{r} + \int_s (q_s \psi) d\mathbf{r}_s \quad (2.45)$$

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon (1 - \ell_c^2 \nabla^2) \quad (2.46)$$

cuja transformada de Fourier (válida para  $|k| \ll \ell_c^{-1}$ ) é dada por:

$$\hat{\varepsilon}(k) \approx \varepsilon \left[ 1 + (\ell_c k)^2 \right] \quad (2.47)$$

dando origem à equação de Poisson modificada (ou equação de Poisson-Fermi), e à respectiva condição de contorno na superfície:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} \equiv \varepsilon (\ell_c^2 \nabla^2 - 1) \nabla^2 \psi = \rho \quad (2.48)$$

$$\hat{n} \cdot \mathbf{D} \equiv \hat{n} \cdot \varepsilon (\ell_c^2 \nabla^2 - 1) \nabla \psi = q_s \quad (2.49)$$

O comprimento característico  $\ell_c$  é um parâmetro importante desse modelo. Representa a distância a partir da qual os efeitos de correlação eletrostática se tornam relevantes. Ou seja, a distâncias menores que este comprimento, os íons experimentam apenas interações puramente eletrostáticas; enquanto a distâncias maiores os efeitos de agitação térmica (entrópicos) e interações coletivas predominam frente às correlações eletrostáticas. Originalmente, o comprimento de correlação varia desde a escala molecular ( $\ell_c \gtrsim \sigma$ ) até um limite superior, correspondente ao *comprimento de Bjerrum*<sup>10</sup>  $\ell_B = e^2 / (4\pi\epsilon k_B T)$  ( $\ell_c < \ell_B$ ), isto é, a distância a partir da qual as interações *Coulombianas* passam a superar os efeitos (entrópicos) de dispersão térmica [95,98]. Vale salientar que a equação de Poisson (Equação 2.4) é retomada quando  $\ell_c = 0$ .

Equações semelhantes às Equações (2.48) e (2.49) foram desenvolvidas no contexto de distribuições de contra-íons pontuais (plasmas de um componente) derivadas da Mecânica Estatística em equilíbrio em torno de interfaces eletricamente carregadas [174,175]. SANTANGELO [174] demonstrou que estas equações são exatas tanto em regimes de acoplamento fraco (*weak coupling*) - em que os efeitos de correlação eletrostática são irrelevantes - e forte (*strong coupling*), constituindo-se uma boa aproximação a acoplamentos intermediários (*intermediate coupling*) para  $\ell_c = \ell_B$ . Por outro lado, HATLO e LUE [175] apresentaram uma teoria auto-consistente, em que o parâmetro de correlação é calculado diretamente a partir da função de partição, resultando em boa concordância com simulações de Monte Carlo para acoplamentos fracos, intermediários, e fortes.

Adicionalmente, alguns trabalhos têm utilizado modelos eletrostáticos não locais [176,177], em que se assume uma relação linear entre o deslocamento dielétrico e o campo elétrico, mediado por um *kernel* de permissividades, na forma  $\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \int \varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$ , em que  $\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  é um tensor de permissividades. Estas

---

<sup>10</sup> Medida da distância entre duas cargas elementares em que a energia eletrostática começa a ser comparada em magnitude com a energia térmica  $k_B T$ .

abordagens buscam descrever principalmente a resposta dielétrica da água em escala nanométrica, enquanto a abordagem proposta por BAZANT e colaboradores [95,98] busca descrever a formação de pares de íons de carga oposta fortemente correlacionados (*zwitterions*), que agem como dipolos e contribuem para a resposta dielétrica em escala nanométrica de líquidos iônicos [95] e soluções eletrolíticas fortemente correlacionadas [98].

Desde que a equação de Poisson modificada (Equação 2.48) é de quarta ordem, duas condições de contorno adicionais são necessárias. BAZANT *et al.* [95] sugere negligenciar as correlações na superfície, de modo que  $\epsilon \hat{n} \cdot \nabla \psi = -q_s$  e, conseqüentemente,  $\hat{n} \cdot \nabla^3 \psi = 0$  (ou, equivalentemente,  $\hat{n} \cdot \nabla \rho^* = 0$ ), isto é, a “densidade de cargas livres *mean-field*”  $\rho^*$  é constante na superfície. Tal característica é consistente com o modelo contínuo (do tipo Bikerman) empregado pelos autores, que induz a formação de uma camada de Stern nas vizinhanças da interface como resultado do forte confinamento (*crowding*). Apesar disso, STOREY e BAZANT [98] ressaltam que essa condição de contorno não é única nem tampouco rigorosamente deduzida; sendo utilizada parte por sua elegância e simplicidade e parte por resultar em boas predições em comparação com resultados de Simulação Molecular. Nesse sentido, ressaltam que condições de contorno alternativas devem ser consideradas para trabalhos futuros, de maneira a possibilitar a descrição de oscilações na densidade como resultado de restrições de empacotamento.

A abordagem proposta por Bazant e colaboradores tem recebido grande aceitação da comunidade científica, já que foi a primeira tentativa de sucesso no sentido de desenvolver um modelo contínuo (*mean-field*) capaz de prever - ao menos qualitativamente - resultados de Simulação Molecular e DFT de sistemas com fortes correlação entre os íons. Assim, essa proposta surge como alternativa interessante frente a abordagens mais rigorosas tradicionalmente empregadas para este fim - baseadas na Mecânica Estatística -, computacionalmente mais custosas, na descrição de fenômenos como inversão de cargas e *overscreening*. Nesse sentido, são de interesse para uma vasta audiência por serem facilmente aplicáveis na modelagem de fenômenos eletrocinéticos e de sistemas dinâmicos (carga/descarga de eletrodos, por exemplo); em contraponto aos grandes desafios teórico-computacionais envolvidos no tratamento desses fenômenos via abordagens de base molecular.

Apesar de originalmente pensada para líquidos iônicos [95], STOREY e BAZANT [98] posteriormente estenderam a teoria para eletrólitos concentrados e/ou multivalentes e sais fundidos. Além de prever comportamentos importantes, como inversão de cargas e *overscreening*, o modelo apresentou concordância qualitativa em termos da estrutura e capacitância da dupla camada quando comparado com resultados de Dinâmica Molecular [95], bem como simulações de Monte Carlo e DFT [98]. Ademais, Storey e Bazant acoplaram o modelo às equações de Navier-Stokes, em vista de aplicações na modelagem de fenômenos eletrocinéticos, tais como o fluxo eletroosmótico e corrente de escoamento em soluções eletrolíticas aquosas a altas valências e altas concentrações de sais.

Trabalhos recentes [94,97-101,111,178,179] têm empregado a proposta de Bazant e colaboradores para a inclusão de efeitos de correlação eletrostática via resposta dielétrica local. ZHAO [97] utilizou essa abordagem para estudar o comportamento dinâmico de líquidos iônicos em um modelo de células eletroquímicas sujeitas a uma voltagem contínua (*dc voltage*), desenvolvendo aproximações assintóticas no limite de duplas camada muito estreitas - ou “regime fracamente não linear” (*weakly nonlinear regime*). Nesse regime, foram identificadas novas escalas de tempo e espaço características da dinâmica, mostrando que todas as curvas de equilíbrio para as duplas camadas colapsam numa única curva. A altos potenciais elétricos, entretanto, o “regime fracamente não linear” não fornece uma boa descrição, devendo-se recorrer a aproximações assintóticas também em regime “fortemente não linear” (*strongly nonlinear regime*) [78].

Conforme adiantado na Seção 2.2.3, a equação de Poisson-Fermi de quarta ordem foi aplicada por LIU [94] no contexto de canais iônicos tridimensionais para aplicações biológicas. O autor propõe um procedimento numérico eficiente para lidar com a equação diferencial parcial de quarta ordem resultante, desenvolvendo uma abordagem de convergência ótima, capaz de fazer frente a singularidades na superfície de canais de proteínas em simulações tridimensionais mais realistas. Posteriormente, LIU e EISENBERG [111] empregaram esse procedimento numérico para estudar canais de cálcio - presentes no músculo cardíaco, por exemplo - em três dimensões. Através da equação de Poisson-Fermi e de um funcional estérico (*steric functional*), capaz de contabilizar os efeitos de assimetria de tamanhos dos íons, os autores descreveram comportamentos anômalos destes canais preditos por simulações de Monte Carlo para sistemas em equilíbrio.



LEE *et al.* [99] adotaram equação de Poisson modificada no estudo da estrutura da dupla camada elétrica na interface entre um líquido iônico e um dielétrico sujeitos a um campo elétrico externo. Como exemplo, o modelo foi aplicado à descrição de um *cone de Taylor (Taylor cone)*<sup>11</sup> imerso em um líquido iônico, em que os efeitos de correlação eletrostática e de tamanho nas vizinhanças da ponta do cone, onde o campo elétrico é extremamente elevado, são significativos. Os autores demonstraram que os efeitos de tamanho e/ou correlação eletrostática tendem a reduzir o estresse normal na superfície do cone de Taylor.

Mais recentemente, YOCHELIS [100,101] buscou descrever a transição da parte difusa da dupla camada elétrica de um regime *monotônico* para *não-monotônico* em líquidos iônicos a temperatura ambiente. Ou seja, o autor buscou descrever a transição entre dois comportamentos: um em que os efeitos de correlação eletrostática não são tão importantes, resultando em perfis monotônicos para a densidade de cargas livres; e outro em que estas correlações são fundamentais para descrever as oscilações nos perfis de densidade. Ambos os regimes são característicos de líquidos iônicos. Enquanto muitas observações (teóricas e experimentais) têm demonstrado a alternância de cargas em camadas (*overscreening*), recentemente alguns pesquisadores [113] têm sustentado que líquidos iônicos se comportam como eletrólitos diluídos. Yochelis emprega métodos baseados em “dinâmica espacial” (*spatial dynamics methods*) para a solução numérica de um modelo tipo mPNP, em que os efeitos de correlação eletrostática estão incluídos no contexto da resposta dielétrica local proposta por BAZANT *et al.* [95].

JIANG *et al.* [178] estudaram a dinâmica de formação da dupla camada elétrica dentro de uma célula eletroquímica constituída de líquidos iônicos a temperatura ambiente entre dois eletrodos planos. Em lugar de observar a dinâmica após subitamente se aplicar um campo elétrico nos eletrodos (*step dc voltage*) [97], os autores observaram a evolução dinâmica resultante da aplicação de correntes contínuas (de diferentes magnitudes) que evoluem linearmente com o tempo (*constant-current charging conditions*). Para correntes relativamente baixas, o modelo mPNP via resposta dielétrica local fornece uma boa descrição da evolução do potencial da célula obtidos a partir de simulações de Dinâmica Molecular - estas realizadas pelos próprios autores. Entretanto, a correntes mais altas, oscilações pronunciadas observadas nos estágios

---

<sup>11</sup> Estrutura cônica formada em um fluido condutor sujeito a um campo elétrico característico. Quando o campo elétrico é superior a este valor característico, um jato é formado na ponta do cone; enquanto a potenciais mais baixos o cone é retraído e assume a forma de uma superfície de ponta arredondada.

iniciais do processo de carga nas simulações de Dinâmica Molecular não são previstas pelo modelo contínuo. Apesar disso, mesmo a potenciais mais altos, o modelo mPNP foi capaz de descrever - ao menos qualitativamente - o crescimento do potencial de célula nos estágios finais da carga; além da evolução dos perfis de densidade dos íons, quando comparados aos resultados obtidos via Dinâmica Molecular. Os autores sugerem a introdução de constantes dielétricas dependentes da frequência, bem como coeficientes de difusão dependentes da densidade, em vista de uma melhora na capacidade preditiva do modelo contínuo, estendendo-a para uma faixa mais abrangente de correntes de carregamento de células eletroquímicas.

STOUT e KHAIR [179], por sua vez, conseguiram prever a inversão da mobilidade eletroforética - indicativo usual para a inversão de cargas - em uma partícula coloidal em soluções de eletrólitos multivalentes concentrados. Os autores argumentam que as correlações eletrostáticas contabilizadas via resposta dielétrica local, associadas aos efeitos de tamanho, demonstraram boa capacidade de predição frente a dados experimentais que apontam inversão da mobilidade eletroforética em eletrólitos multivalentes. Assim, a aplicação dessa abordagem na descrição de variados fenômenos eletrocinéticos em eletrólitos concentrados é encorajada.

Portanto, observa-se claramente que o funcional de energia livre proposto por BAZANT *et al.* [95] a fim de contabilizar os efeitos de correlação eletrostática no contexto da resposta dielétrica não local tem recebido grande aceitação da literatura, constituindo-se uma alternativa interessante para aplicações em sistemas dinâmicos, tais como baterias e células eletroquímicas, dispositivos eletrocinéticos, e sistemas biológicos; oferecendo algumas vantagens frente às abordagens convencionais com base na Mecânica Estatística devido a sua simplicidade.

# Capítulo 3

## Dupla camada elétrica em equilíbrio: modelagem<sup>12</sup>

Neste Capítulo, propõe-se uma metodologia para contabilizar efeitos de assimetria de tamanho dos íons na descrição da dupla camada elétrica *em equilíbrio*. Esta é obtida através de uma equação de Poisson-Boltzmann modificada, em grande parte desenvolvida em minha dissertação de mestrado [18], cujos resultados mais relevantes foram posteriormente (durante o período do doutorado) publicados em periódico internacional [12]. O enfoque está na análise da influência das diferenças nos tamanhos dos íons tanto na dupla camada elétrica quanto na estimativa da interação (pressão) entre placas planas carregadas.

### 3.1 Generalização da equação de Poisson-Boltzmann modificada

Pode-se generalizar o potencial químico que uma espécie iônica  $i$  experimenta quando em solução da seguinte maneira:

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln c_i + z_i e \psi + \sum_{j=1}^{n_c} \xi_{ij}, \text{ para } i = 1, \dots, n_c, \quad (3.1)$$

em que o somatório representa todas as  $j$ 'ésimas contribuições  $\xi_{ij}$  não (puramente) eletrostáticas devido ao íon  $i$  eventualmente presentes no sistema; dentre as quais se incluem, por exemplo, os efeitos de tamanho dos íons e de correlação eletrostática.

Na Equação (3.1) admite-se que os potenciais de interação sejam aditivos e decorrelacionados, isto é, que a presença de um determinado potencial não influencia

---

<sup>12</sup> Parte significativa do que é apresentado neste Capítulo é resultado de minha dissertação de mestrado [18]. Como esta tese representa uma continuidade natural do trabalho de mestrado, cuja *transição* é difícil de definir exatamente, considero importante expor alguns resultados que foram publicados durante o período de doutoramento [12]; e que naturalmente fazem parte da intersecção mestrado-doutorado.

diretamente na ação do outro; de modo que o potencial total pode ser obtido pela soma de todos os potenciais [18,36,64]. No equilíbrio termodinâmico, os potenciais químicos ao longo de toda a dupla camada elétrica devem ser fixos e iguais ao potencial químico no seio da fase fluida (*bulk*),  $\mu_i(x) = \mu_i(x \rightarrow \infty)$ , onde as propriedades são conhecidas e o potencial elétrico é nulo, resultando em:

$$c_i = c_{i,\infty} \exp \left[ -\frac{z_i e}{k_B T} (\psi - \psi|_{\infty}) - \sum_{j=1}^{n_e} \left( \frac{\xi_{ij} - \xi_{ij}|_{\infty}}{k_B T} \right) \right], \text{ para } i = 1, \dots, n_c, \quad (3.2)$$

em que o subscrito “ $\infty$ ” denota propriedade avaliada no seio da fase fluida; isto é, a uma distância  $x \rightarrow \infty$  suficientemente afastada da interface eletricamente carregada, em que o efeito do potencial elétrico é desprezível  $\psi|_{\infty} = 0$ .

A Equação (3.2) pode ser entendida como uma *distribuição de Boltzmann generalizada*, modificada de modo a permitir a inclusão de quaisquer efeitos não eletrostáticos adicionais ao potencial eletrostático da abordagem tradicional. Quando aplicada à equação de Poisson (Equação 2.4), resulta na expressão geral da equação de Poisson-Boltzmann modificada (mPB):

$$\nabla(\hat{\epsilon} \nabla \psi) = -e \sum_{i=1}^{n_c} z_i c_{i,\infty} \exp \left[ -\frac{z_i e \psi}{k_B T} - \sum_{j=1}^{n_e} \left( \frac{\xi_{ij} - \xi_{ij}|_{\infty}}{k_B T} \right) \right], \quad (3.3)$$

em que a equação de PB clássica é um caso particular da equação mPB quando

$$\sum_{j=1}^{n_e} (\xi_{ij} - \xi_{ij}|_{\infty}) = 0 \text{ e } \hat{\epsilon} = \epsilon \text{ é uma constante (constante dielétrica do meio).}$$

Embora recentemente o crescimento da capacidade computacional tenha favorecido o desenvolvimento de técnicas mais rigorosas, com base na Mecânica Estatística, na descrição de sistemas coloidais e fenômenos de superfície; a solução da equação de PB ainda é bastante empregada no cálculo da interação entre partículas coloidais. Ainda que a teoria de Poisson-Boltzmann tenha obtido sucesso na predição dos perfis de densidade de íons nas vizinhanças de superfícies planas e curvas, suas limitações são bem conhecidas, estando relacionadas sobretudo aos efeitos de tamanho e/ou especificidade iônica e de correlação eletrostática. A seguir, apresentam-se as

modificações empregadas por ALJÓ *et al.* [12-14] para a inclusão de efeitos das interações de dispersão (íon-específicas) de van der Waals íon-macropartícula, de correlação (e assimetria) de tamanhos, e de correlação eletrostática.

O cálculo do potencial de campo médio entre íons e macropartículas pressupõe que o íon é muito menor que a macropartícula. Assim, para uma partícula esférica pequena e uma macropartícula esférica, tem-se [21]:

$$u_i(r) = -\frac{B_i}{k_B T (r - r_p)^3 \left[ 1 + \frac{(r - r_p)^3}{2r_p^3} \right]}, \quad \text{para } i = 1, \dots, n_c \text{ e } r \geq r_i + r_p, \quad (3.4)$$

em que  $B_i$  é o parâmetro de dispersão,  $r_i = \sigma_i/2$  e  $r_p = \sigma_p/2$  são os raios dos íons e da macropartícula, respectivamente; enquanto  $r$  é a distância perpendicular centro a centro destas. Esta expressão para o potencial de interação íon-macropartícula tem sido empregada em trabalhos recentes [12,18,36,64,167] na modelagem de macropartículas coloidais esféricas imersas em meio eletrolítico.

Costumeiramente, o tamanho da macropartícula é algumas ordens de grandeza superior ao tamanho da espécie iônica  $\sigma_p \gg \sigma_i$ , resultando que para fins práticos o íon “enxerga” a macropartícula como se esta fosse um plano [1,182] (ver esquema na Figura 3.1). Assim, desprezando os efeitos de curvatura, tem-se:

$$u_i(x) = -\frac{B_i}{k_B T x^3}, \quad \text{para } i = 1, \dots, n_c \text{ e } x \geq r_i, \quad (3.5)$$

em que  $x$  é a distância perpendicular do centro do íon à superfície. Notar que a Equação (3.5) é obtida da Equação (3.4) impondo-se o limite  $\lim_{r_p \rightarrow \infty} u_i$  e fazendo  $x = r - r_p$ .

Conforme proposto por NINHAM e YAMINSKY [67], o parâmetro de dispersão  $B_i$  pode ser calculado pela *teoria de Lifshitz*<sup>13</sup> como segue:

$$\frac{B_i}{k_B T} = \frac{\alpha_i(0)}{4\varepsilon_w(0)} \left( \frac{\varepsilon_m(0) - \varepsilon_w(0)}{\varepsilon_m(0) + \varepsilon_w(0)} \right) + \frac{h}{4\pi k_B T} \int_{v_{\min}}^{\infty} \frac{\alpha_i(v)}{\varepsilon_w(v)} \left( \frac{\varepsilon_m(v) - \varepsilon_w(v)}{\varepsilon_m(v) + \varepsilon_w(v)} \right) dv, \quad (3.6)$$

<sup>13</sup> Evgeny Mikhailovich Lifshitz (1915-1985): físico soviético de origem judia.

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

Assim, o cômputo dos parâmetros de interação  $B_i$  pressupõe o conhecimento de como a polarizabilidade efetiva dos íons e as constantes dielétricas de macropartículas e do solvente variam com a frequência. Para uma molécula com uma frequência de ionização  $\nu^I$ , sua polarizabilidade e constante dielétrica na frequência  $\nu$  podem ser expressas por um modelo de oscilador harmônico [21,180]:

$$\alpha(\nu) = \frac{\alpha(0)}{1 + (\nu/\nu^I)^2} \quad (3.7)$$

e

$$\varepsilon(\nu) = 1 + \frac{n_r^2 - 1}{1 + (\nu/\nu^I)^2}, \quad (3.8)$$

em que  $n_r$  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, conforme sugerido por TAVARES *et al.* [180].

Os efeitos de tamanho dos íons são contabilizados diretamente através de funcionais de energia, derivados a partir de modelos de rede; ou a partir da teoria do estado líquido para misturas de esferas rígidas. Assim, nesta tese os efeitos de tamanho são incluídos através dos potenciais químicos residuais discutidos no Capítulo 2, da seguinte maneira:

$$w_i^m = \mu_i^{res,m} / (k_B T), \text{ para } i = 1, \dots, n_c, \quad (3.9)$$

em que  $m = Bik, CS, BMCSL, \dots$  ou quaisquer expressões equivalentes.

Portanto, a Equação (3.1) pode ser escrita como:

$$\bar{\mu}_i = \ln c_i + z_i y + u_i + w_i^m, \text{ para } i = 1, \dots, n_c, \quad (3.10)$$

em que  $\bar{\mu}_i = (\mu_i - \mu_i^0)/(k_B T)$  e  $y = e\psi/k_B T$  é o potencial elétrico adimensional.

A condição de equilíbrio termodinâmico impõe que  $\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_{i,\infty}$  para todas as  $n_c$  espécies iônicas ao longo da dupla camada, resultando na distribuição de Boltzmann modificada:

$$c_i = c_{i,\infty} \exp\left[-z_i y - u_i - (w_i^m - w_{i,\infty}^m)\right], \text{ para } i = 1, \dots, n_c \quad (3.11)$$

Conforme discutido no Capítulo 2 (Seção 2.2.5), os efeitos de correlação eletrostática são estudados aqui no contexto de *resposta dielétrica local*, introduzido por Bazant e colaboradores [95]. Por este caminho, a resposta dielétrica do solvente é dada pelo funcional da Equação (2.46), resultando em uma equação de Poisson modificada (Equação 2.48). Portanto, a equação de Poisson-Boltzmann modificada desenvolvida ao longo desta tese - incluindo efeitos de especificidade iônica, correlação de tamanhos, e de correlação eletrostática - é obtida substituindo-se a Equação (3.11) na equação de Poisson modificada (Equação 2.48), sabendo-se que a densidade de cargas móveis  $\rho$  é dada pela Equação (2.31), resultando em:

$$\ell_c^2 \nabla^4 y - \nabla^2 y = \frac{e^2}{\varepsilon k_B T} \sum_{i=1}^{n_c} z_i c_{i,\infty} \exp\left[-z_i y - u_i - (w_i^m - w_{i,\infty}^m)\right], \quad (3.12)$$

em que as Equações (3.11) e (3.12) são obtidas aplicando-se  $\hat{\varepsilon} = \varepsilon(\ell_c^2 \nabla^2 - 1)$  e

$$\sum_{j=1}^{n_c} (\xi_{ij} - \xi_{ij}|_{\infty}) / (k_B T) = u_i + (w_i^m - w_{i,\infty}^m) \text{ nas Equações (3.2) e (3.3), respectivamente.}$$

Sujeita a condições de contorno consistentes com a geometria do problema físico que se deseja descrever a *condição estacionária* da dupla camada elétrica, a Equação (3.12) é a equação de Poisson-Boltzmann modificada (mPBE) proposta nesta tese; obtida a partir da inclusão de efeitos de tamanho e de especificidade iônica diretamente no potencial químico de cada íon em solução, e pela inclusão de efeitos de correlação eletrostática via *resposta dielétrica local*. A equação de Poisson-Boltzmann

(PBE) clássica (Equação 2.5) é retomada quando  $\ell_c = 0$  e  $u_i + (w_i^m - w_{i,\infty}^m) = 0$ , para todas as  $i = 1, \dots, n_c$  espécies iônicas.

Desprezando-se os efeitos de correlação eletrostática - isto é, fazendo  $\ell_c = 0$  -, a Equação (3.12) é equivalente à mPBE desenvolvida em minha dissertação de mestrado [18] e em ALIJÓ *et al.* [12]. É importante destacar que a dependência dos termos de correlação de tamanhos com as concentrações dos íons  $w_i = w_i(\mathbf{c}, \boldsymbol{\sigma})$  pode ser razoavelmente complexa - como, por exemplo, quando se usa a equação de estado de BMCSL para sistemas assimétricos (ver Capítulo 2, Equação 2.16) -, resultando que a concentração de íons  $c_i$  na Equação (3.11) pode ser difícil de ser matematicamente explicitada.

Diante disso, propõe-se tratar este problema por meio da abordagem algébrico-diferencial, permitindo assim a solução numérica simultânea da variável diferencial  $\psi(x)$  e dos perfis  $\mathbf{c}(x)$  (em que  $x$  é a variável independente), por meio do *método da diferenciação regressiva* ou *método BDF (Backward Differentiation Formulae)*, através do integrador DASSL [181]. Detalhes de como é obtida a solução numérica são apresentados na Seção 3.2.1 e em ALIJÓ *et al.* [12].

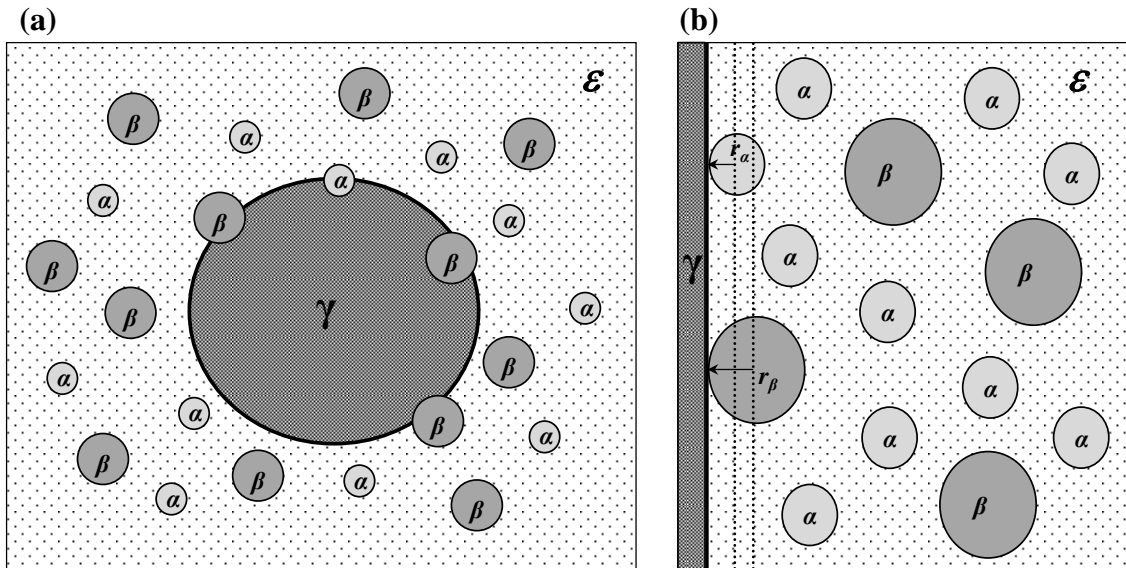
### 3.2 Interação entre macropartículas

Conforme discutido na seção anterior, o fato das macropartículas coloidais apresentarem um tamanho quase sempre algumas ordens de grandeza superior ao tamanho das espécies iônicas faz com que estas “enxerguem” a superfície da partícula coloidal como se fosse um plano [1,182]. Neste caso, despreza-se a curvatura da esfera e a macropartícula é modelada como uma placa plana infinita carregada eletricamente, cuja solução é obtida via mPBE em coordenadas cartesianas. Em minha dissertação de mestrado [18] apresentei soluções tanto para a dupla camada esférica quanto plana, encontrando respostas muito similares para condições de interesse prático. Portanto, esta tese limita-se a analisar macropartículas desprezando os efeitos de curvatura; destacando que a inclusão destes efeitos poderia ser realizada dentro da abordagem aqui proposta sem resultar em dificuldades adicionais para a solução numérica da mPBE.

A Figura 3.1 apresenta um esquema da simplificação proposta, em que a macropartícula esférica de densidade de cargas  $\gamma$  é imersa em meio eletrolítico



contínuo (o solvente é representado por um campo de constante dielétrica  $\varepsilon$ ) e assimétrico, constituído de espécies iônicas  $\alpha$  e  $\beta$  cujos raios são dados por  $r_\alpha = \sigma_\alpha/2$  e  $r_\beta = \sigma_\beta/2$ , respectivamente. Por hipótese do modelo, os íons são esferas rígidas e não podem penetrar na superfície da macropartícula. Há, portanto, uma *distância de corte* ( $x_{\min} = \sigma_\alpha/2$ , para o caso em que  $\sigma_\alpha < \sigma_\beta$ ) caracterizada pelo raio do menor íon, onde, do ponto de vista numérico, se caracterizará a superfície (um dos limites de integração). Assim, para o caso mais geral, quando os íons possuem tamanhos distintos ( $\sigma_\alpha \neq \sigma_\beta$ ), haverá uma região em que apenas o menor íon poderá estar presente. Essa região aparece em destaque (entre linhas tracejadas verticais) na Figura 3.1b; e corresponde ao intervalo  $\sigma_\alpha/2 \leq x \leq \sigma_\beta/2$ . Neste intervalo, por hipótese do modelo, a densidade do maior íon é necessariamente nula, isto é  $c_\beta = 0$ . Portanto, há uma descontinuidade na solução numérica obtida que desaparece para sistemas simétricos, em que  $\sigma_\alpha = \sigma_\beta$ .



**Figura 3.1.** Esquema da modelagem da dupla camada em equilíbrio para eletrólitos assimétricos: (a) partícula coloidal esférica com densidade de cargas ( $\gamma$ ) imersa em meio dielétrico ( $\varepsilon$ ) com íons  $\alpha$  e  $\beta$  de tamanhos  $r_\alpha = \sigma_\alpha/2$  e  $r_\beta = \sigma_\beta/2$ ; (b) Simplificação para a geometria de placa plana infinita. Na região entre as linhas verticais pontilhadas ( $r_\alpha \leq x \leq r_\beta$ ), tem-se que  $c_\alpha \neq 0$  e  $c_\beta = 0$ .

Com o objetivo de estimar as interações entre macropartículas em meio eletrolítico assimétrico contínuo (constante dielétrica uniforme  $\varepsilon$ ), propõe-se o cálculo da pressão (força por unidade de área) entre duas macropartículas como se estas fossem duas placas paralelas infinitas separadas por uma distância  $L$ . Para o caso mais geral, as

placas apresentam densidades superficiais de carga uniformemente distribuídas e iguais a  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ . A Figura 3.2 apresenta um esquema da geometria do problema. Em concordância com trabalhos anteriores [12,18], analisa-se aqui apenas o caso em que as densidades superficiais de cargas da macropartícula são iguais em módulo e sinal, isto é, quando  $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$ .

Para descrever a dupla camada que se forma entre as placas e, conseqüentemente, estimar a interação entre macropartículas, em ALIJÓ *et al.* [12] propusemos uma equação de Poisson-Boltzmann modificada que inclui tanto efeitos de especificidade iônica quanto de correlação de tamanhos. O foco deste trabalho está na análise do impacto dos efeitos da assimetria de tamanhos de íons em eletrólitos reais, sem, no entanto, considerar os efeitos de correlação eletrostática. Apesar disso, os tamanhos dos íons foram calculados recentemente pelo grupo do Prof. Barry Ninham [183,184] considerando a camada de hidratação que pode se formar para íons *cosmotrópicos* e *caotrópicos*<sup>14</sup>. Portanto, embora os potenciais de hidratação dos íons sejam negligenciados; e a água seja tratada como um solvente sem estrutura (modelo primitivo), os efeitos de hidratação são indiretamente incluídos desde que os tamanhos de íons são consistentes com estes efeitos.

Portanto, a mPBE empregada nesta tese para a estimativa da interação entre placas paralelas igualmente carregadas em meio eletrolítico assimétrico é escrita em coordenadas cartesianas, como segue:

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -\frac{e^2}{\epsilon k_B T} \sum_{i=\alpha,\beta} z_i c_i, \quad (3.13)$$

em que  $c_i$  é dado pela Equação (3.11) e  $x$  é a variável independente.

As seguintes condições de contorno são impostas:

---

<sup>14</sup> Em linhas gerais, íons *cosmotrópicos* (*kosmotropes*) são pequenos, fracamente polarizáveis, e apresentam grandes camadas de hidratação. Íons *caotrópicos* (*chaotropes*), por outro lado, são grandes, facilmente polarizáveis, e apresentam pequenas camadas de hidratação. Não apresentam afinidades entre si, isto é, *cosmotrópicos* “preferem” *cosmotrópicos* e *caotrópicos* “preferem” *caotrópicos*.

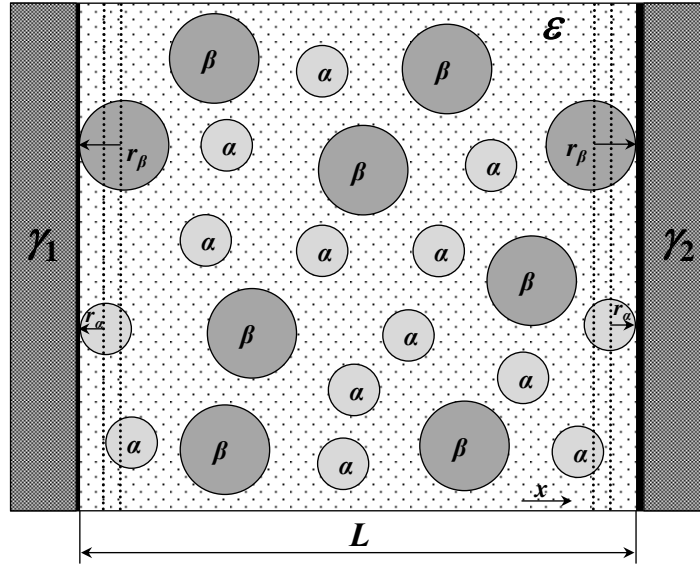
$$\left(\frac{dy}{dx}\right)\Big|_{x_{\min}} = -\frac{e\gamma}{\epsilon k_B T} \quad (3.14)$$

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)\Big|_{x=L/2} = 0, \quad (3.15)$$

em que  $x_{\min} = x_{\text{cutoff}}$  é a distância de corte e  $\gamma = \gamma_1 = \gamma_2$  é a densidade superficial de cargas para ambas as placas.

A primeira condição de contorno (Equação 3.14) é derivada a partir da *lei de Gauss*, sendo empregada quando a densidade superficial de cargas é especificada. A segunda condição de contorno (Equação 3.15) tem origem na simetria da dupla camada elétrica característica de placas igualmente carregadas ( $\gamma = \gamma_1 = \gamma_2$ ). O potencial de dispersão íon-macropartícula para duas placas paralelas é dado por [21,12]:

$$u_i(x) = -\frac{B_i}{k_B T} \left[ \frac{1}{x^3} - \frac{1}{(L-x)^3} \right], \quad \text{para } i=1, \dots, n_c \text{ e } x_{\min} \leq x \leq L-x_{\min} \quad (3.16)$$



**Figura 3.2.** Esquema da modelagem de placas paralelas de densidades de carga  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  separadas por uma distância  $L$  e imersas em meio dielétrico ( $\epsilon$ ) com íons  $\alpha$  e  $\beta$  de tamanhos  $r_\alpha = \sigma_\alpha/2$  e  $r_\beta = \sigma_\beta/2$ . Na região entre as linhas verticais pontilhadas ( $r_\alpha \leq x \leq r_\beta$  ou  $L-r_\beta \leq x \leq L-r_\alpha$ ), tem-se que  $c_\alpha \neq 0$  e  $c_\beta = 0$ .

Como sugerido por LUE *et al.* [52], os efeitos de tamanho dos íons são aqui incluídos a partir de termos de correlação de tamanhos associados ao potencial químico residual de cada íon, por sua vez derivados a partir da EdE BMCSL [53,54] para misturas de esferas rígidas (Equações 2.16 e 2.17), isto é:

$$w_i^{BMCSL} - w_{i,\infty}^{BMCSL} = (\mu_i^{res,BMCSL} - \mu_{i,\infty}^{res,BMCSL}) / (k_B T), \quad \text{para } i=1,\dots,n_c \quad (3.17)$$

em que os termos de correlação de tamanhos obtidos via EdE BMCSL apresentam uma dependência intrincada com as concentrações locais dos íons e seus tamanhos, desde que  $w_i^{BMCSL} = w_i^{BMCSL}[\mathbf{c}(x), \boldsymbol{\sigma}]$  e  $w_{i,\infty}^{BMCSL} = w_{i,\infty}^{BMCSL}[\mathbf{c}_\infty(x), \boldsymbol{\sigma}]$  são funções razoavelmente complexas de  $\mathbf{c}(x) = [c_\alpha(x); c_\beta(x)]$  e  $\boldsymbol{\sigma} = [\sigma_\alpha; \sigma_\beta]$ , dadas pelas Equações (2.16) e (2.17).

Assim, substituindo-se a Equação (3.11) na Equação (3.13), sujeita às condições de contorno dadas pelas Equações (3.14) e (3.15), e às restrições algébricas dadas pelas Equações (3.16) e (3.17), obtém-se a equação de Poisson-Boltzmann modificada proposta nesta tese. Assim, abre-se uma possibilidade de descrever da dupla camada elétrica em equilíbrio para sistemas iônicos assimétricos (em tamanho) por meio de uma abordagem contínua. Como os perfis de concentração  $c_i(x)$  não aparecem explicitados na Equação (3.11), é proposto um procedimento numérico adequado para a solução simultânea da mPBE proposta, que será detalhado a seguir.

### 3.2.1 Solução numérica

Diversos fenômenos na ciência e engenharia são descritos matematicamente por equações diferenciais ordinárias (*Ordinary Differential Equations*, ODEs). Na grande maioria dos casos, estas equações não apresentam solução analítica, de modo que sua solução pode ser obtida somente via procedimentos numéricos específicos [185]. A equação de Poisson-Boltzmann, por exemplo, é uma equação diferencial parcial de segunda ordem, que pode ser convertida (para o caso unidirecional, aplicando-se uma transformação de variável adequada) em um sistema de ODEs. Quando aplicada à

modelagem de sistemas coloidais, a equação de Poisson-Boltzmann constitui-se em um Problema de Valor no Contorno (PVC), cuja solução analítica existe apenas para uma condição muito específica (ver Equações 2.7 e 2.8, e discussão no Capítulo 2, Seção 2.1.1); de modo geral deve-se recorrer a procedimentos numéricos para a solução do problema.

A mPBE (Equação 3.13) pode ser convertida em um sistema de ODEs de primeira ordem a partir da definição das seguintes variáveis auxiliares:

$$\frac{dy_1}{dx} = y_2 \quad (3.18)$$

$$\frac{dy_2}{dx} = -\frac{e^2}{\epsilon k_B T} \sum_{i=\alpha,\beta} z_i c_i \quad (3.19)$$

em que  $c_i(x)$  é dado pela Equação (3.11) com  $y = y_1$ . Reescrevendo as condições de contorno (Equações 3.14 e 3.15), tem-se:

$$y_2(x)|_{x_{\min}} = -\frac{e\gamma}{\epsilon k_B T} \quad (3.20)$$

$$y_2(x)|_{x=L/2} = 0 \quad (3.21)$$

A solução numérica da mPBE deve considerar a dependência não-explicita entre os perfis de densidade e os termos de correlação de tamanhos. Uma forma de tratar esse problema de maneira numericamente eficiente se dá explorando a estrutura algébrico-diferencial da mPBE. ASCHER e PETZOLD [185] descreveram um PVC genérico descrito via sistemas de equações algébrico-diferenciais (*Differential Algebraic Equations*, DAEs) como segue:

$$\mathbf{y}' = \mathbf{f}(x, \mathbf{y}, \mathbf{w}) \quad (3.22)$$

$$\mathbf{0} = \mathbf{g}(x, \mathbf{y}, \mathbf{w}), \quad (3.23)$$

sujeitas a condições de contorno em dois pontos (*two-point boundary conditions*):

$$\mathbf{h}[\mathbf{y}(x_{\min}), \mathbf{y}(L/2)] = \mathbf{0} \quad (3.24)$$

em que  $\mathbf{y} = [y_1; y_2]^T$  representa a variável dependente ( $\mathbf{y}' = d\mathbf{y}/dx$ );

$\mathbf{f} = \left[ y_2; -\left( e^2 / (\varepsilon k_B T) \right) \sum_{i=\alpha, \beta} z_i c_i \right]^T$  representa o sistema de ODEs a ser resolvido;

$\mathbf{h} = \left[ y_2|_{x_{\min}} + (e\gamma) / (\varepsilon k_B T); y_2|_{L/2} \right]^T = \mathbf{0}$  representa as condições de contorno; enquanto

as restrições algébricas impostas pelos termos de correlação de tamanhos são dadas por

$\mathbf{g} = \left[ w_\alpha - \mu_\alpha^{res, BMCSL}; w_\beta - \mu_\beta^{res, BMCSL} \right]^T$ , representando a dependência não explícita entre as

variáveis dependentes e a variável independente.

Portanto, o sistema de ODEs representado pela Equação (3.22) depende de variáveis algébricas  $\mathbf{w} = [w_\alpha; w_\beta]^T$ , e sua solução deve ser obtida consistentemente com as restrições representadas pela Equação (3.23). O sistema constituído das Equações (3.22) a (3.24) é um sistema semiexplícito de equações algébrico-diferenciais cujo índice (diferencial) é unitário. O uso dessa estratégia é encorajado, visto que iterações adicionais são evitadas nos passos de integração para convergência do potencial elétrico  $\mathbf{y}(x)$  e dos perfis de concentração  $\mathbf{c}(x)$ , através de uma solução numérica simultânea [12].

Conforme adiantado anteriormente, o *solver* de DAEs empregado na solução da mPBE é o DASSL [181], largamente empregado para a solução de sistemas de DAEs. Este utiliza métodos de integração de alta ordem (cujo erro por passo é reduzido), com passo de integração variável, conhecido como *método da diferenciação regressiva* (*Backward Differentiation Formulae*, BDF) [185]. Apesar de ter sido originalmente desenvolvido para a solução de problemas de valor inicial, a aplicação do código

DASSL para PVCs pode ser facilmente estendida através de um procedimento recursivo adicional baseado em um método de “múltiplas estimativas” (*shooting*) apropriado.

Assim, buscam-se iterativamente as condições iniciais, que correspondem a condições de contorno em uma das extremidades do domínio, até que a condição de contorno na outra extremidade seja satisfeita. Em outras palavras, esta técnica consiste em estimar a condição inicial da variável dependente  $y_1$  em  $x = x_{\min}$  que conduz ao valor nulo da variável dependente  $y_2$  na outra extremidade ( $x = L/2$ ). Portanto, o procedimento envolve o acoplamento de um módulo responsável pela solução de equações algébricas não lineares por meio de um procedimento recursivo tipo Newton com outro módulo que, para cada condição inicial de  $y_1$ , resolve o sistema de ODEs resultante via DASSL [12,181].

Ademais, a assimetria de tamanhos entre as espécies  $\alpha$  e  $\beta$  resulta em descontinuidades no domínio do problema. Como comentado anteriormente, quando  $\sigma_\alpha \neq \sigma_\beta$ , existem regiões - delimitadas pelas linhas tracejadas verticais na Figura 3.2 - em que apenas o menor íon pode estar presente. Devido à singularidade numérica introduzida por essa descontinuidade, na região em que apenas o menor íon  $\alpha$  pode estar presente - isto é, em  $\sigma_\alpha/2 \leq x \leq \sigma_\beta/2$  e  $L - (\sigma_\beta/2) \leq x \leq L - (\sigma_\alpha/2)$  - o maior íon não pode estar presente ( $c_\beta = 0$ ) e apenas as equações referentes ao menor íon aparecem na mPBE. Consequentemente, para estas regiões tem-se  $\mathbf{f} = [y_2; -(e^2/(\varepsilon k_B T)) z_\alpha c_\alpha]^T$  e  $\mathbf{g} = g_\alpha = w_\alpha - \mu_\alpha^{res, BMCSL}$ . Em contrapartida, quando  $\sigma_\beta/2 < x < L - (\sigma_\beta/2)$ , ambos os íons coexistem, e as equações aparecem em suas formas originais definidas em (3.22) e (3.23).

Do ponto de vista do integrador, a mPBE é numericamente resolvida em dois intervalos: no primeiro deles ( $\sigma_\alpha/2 \leq x \leq \sigma_\beta/2$ ) considera-se que  $c_\beta = 0$  e  $w_\beta = 0$ ; enquanto no intervalo seguinte ( $\sigma_\beta/2 < x \leq L/2$ ), utilizam-se os valores finais (em  $x = \sigma_\beta/2$ ) de todas as variáveis avaliadas no primeiro intervalo como condições iniciais, considerando coexistência dos íons e assegurando a continuidade da solução obtida.

### 3.2.2 Cálculo de pressão

Em vista de oferecer uma estimativa da interação entre macropartículas coloidais, por exemplo, propõe-se o cálculo de pressão entre duas placas paralelas idênticas separadas por um meio dielétrico contínuo. Nesse sentido, avalia-se a energia livre do sistema através de uma expressão que contabiliza efeitos (puramente) eletrostáticos, não eletrostáticos, e entrópicos. Neste, a contribuição dos efeitos de tamanho é proveniente de um termo energético adicional derivado da EdE de BMCSL, resultando na seguinte expressão para a energia de Helmholtz do sistema:

$$\begin{aligned} \frac{A - A^0}{\text{área}} = k_B T \left\{ \frac{\varepsilon}{2e} \int_{x_{\min}}^{L-x_{\min}} \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 dx + \int_{x_{\min}}^{L-x_{\min}} \sum_{i=\alpha, \beta} \left[ c_i \ln \left( \frac{c_i}{c_{i,\infty}} \right) - (c_i - c_{i,\infty}) \right] dx \right\} \\ + k_B T \int_{x_{\min}}^{L-x_{\min}} \sum_{i=\alpha, \beta} c_i u_i dx + \int_{x_{\min}}^{L-x_{\min}} \left( A^{hs, BMCSL} - A^{hs, BMCSL} \Big|_{\infty} \right) dx \end{aligned} \quad (3.25)$$

em que  $A^0$  é a energia livre avaliada em um estado de referência arbitrário;  $(A - A^0)/\text{área}$  é a diferença de energia livre por unidade de área;  $u_i = u_i(x)$  é dado pela Equação (3.16),  $A^{hs, BMCSL}$  e  $A^{hs, BMCSL} \Big|_{\infty}$  são obtidos através da Equação (2.15), sendo este último correspondente ao valor *bulk*, quando  $c_i = c_{i,\infty}$ .

Os três primeiros termos à direita da igualdade na Equação (3.25) são as mesmas expressões sugeridas por EDWARDS e WILLIAMS [186], representando a contribuição eletrostática, os efeitos entrópicos, e os efeitos de especificidade iônica obtidos via teoria de Lifshitz, respectivamente. O último termo à direita da igualdade na Equação (3.25) reflete as interações repulsivas que surgem dos efeitos de exclusão de volume dos íons. Assim, os efeitos de tamanho são incluídos tanto diretamente, através do termo de exclusão de volume  $\int \left( A^{hs, BMCSL} - A^{hs, BMCSL} \Big|_{\infty} \right) dx$ , quanto indiretamente, via inclusão dos termos de correlação de tamanho na solução da mPBE proposta.

Finalmente, o cálculo da pressão  $P$  entre as placas pode ser realizado através da derivação da energia livre em função do espaçamento entre as placas, resultando em [73,186]:



$$P = -\frac{\partial}{\partial L} \left( \frac{A - A^0}{\text{área}} \right) \quad (3.26)$$

Portanto, a partir do potencial eletrostático  $y = y(x)$  e dos perfis de concentração iônica  $c_i = c_i(x)$  obtidos na solução da mPBE, pode-se calcular a energia livre correspondente a uma dada configuração de macroíons a partir da Equação (3.25). O resultado é então aplicado à Equação (3.26), que permite o cálculo de um perfil de pressão entre as placas para cada distância de separação entre elas por meio da diferenciação numérica das integrais avaliadas em (3.25). Salienta-se que a interação (direta) por forças de dispersão de van der Waals entre dois macroíons (*forças de Hamaker*) não são consideradas aqui a título de simplificação.

# Capítulo 4

## Dinâmica de íons: abordagem de Poisson-Nernst-Planck modificada

Enquanto no Capítulo 3 apresentou-se uma equação de Poisson Boltzmann modificada a fim de descrever a dupla camada elétrica *em equilíbrio*, neste Capítulo é apresentado um modelo de Poisson-Nernst-Planck modificado (mPNP) voltado para a descrição do *comportamento dinâmico* da dupla camada elétrica. No Capítulo 2, Seções 2.2.1 e 2.2.2, a abordagem convencional foi apresentada. No presente Capítulo, uma abordagem do tipo mPNP incluindo efeitos de correlação de tamanho, de correlação eletrostática, e de especificidade iônica - assim como quaisquer outros efeitos não (puramente) eletrostáticos diretamente no potencial químico de cada espécie iônica - é descrita em detalhes.

### 4.1 Equacionamento

Expressando o potencial químico de uma espécie iônica  $i$  em um meio eletrolítico contínuo através da Equação (3.1), pode-se calcular o fluxo difusivo da espécie  $i$  por simples diferenciação do potencial químico e posterior substituição na lei de difusão de Fick (Equação 2.19), resultando em:

$$\Gamma_i = -D_i \left[ \nabla c_i + \frac{c_i}{k_B T} \left( z_i e \nabla \psi + \sum_{j=1}^{n_c} \nabla \xi_{ij} \right) \right], \quad \text{para } i = 1, \dots, n_c. \quad (4.1)$$

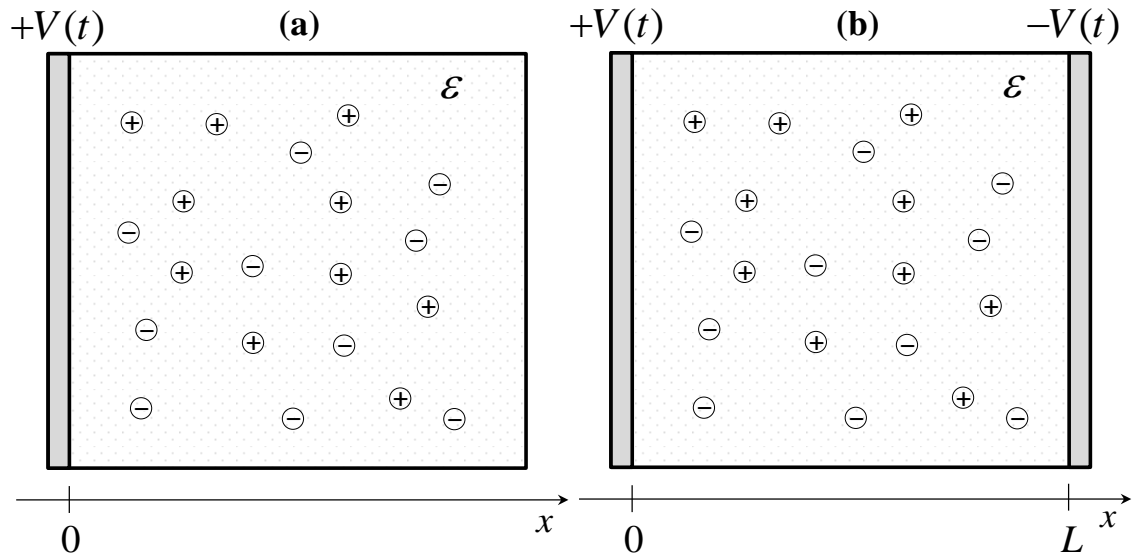
O transporte de íons através da solução eletrolítica é descrito no contexto das *equações de Nernst-Planck* (Equação 2.18), que descreve a conservação de cargas. Em todas as análises apresentadas nesta tese, considera-se a inexistência de quaisquer fontes de geração ou extinção de cargas; isto é,  $g_i = 0$  na Equação (2.18), resultando em:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \Gamma_i, \text{ para } i = 1, \dots, n_c \quad (4.2)$$

Conforme destacado na Seção 2.2.2 (Capítulo 2), nesta tese desprezamos o efeito do *potencial vetor*  $\mathbf{A}$  - associado ao campo magnético  $\mathbf{B}$  por  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$  -, resultando que os efeitos do campo magnético que aparecem na Equação (2.29) não são considerados nesta tese. Ademais, embora na Equação (2.28) os efeitos transientes no potencial elétrico - através do termo  $(\partial^2 \psi / \partial t^2)$  na equação de Poisson - apareçam naturalmente, seu efeito pode ser negligenciado sem prejuízo à modelagem. Assim, na ausência de efeitos de interação eletromagnética, os efeitos da flutuação no potencial elétrico podem ser considerados desprezíveis para os propósitos desta tese [13].

Portanto, a equação de Poisson modificada aqui proposta é equivalente à Equação (2.48) sem que seja imposta a distribuição de Boltzmann (Equação 3.11). Vale salientar que a Equação (2.48) pode ser obtida a partir da Equação (2.28) quando  $(\partial^2 \psi / \partial t^2) = 0$ , e aplicando-se a resposta dielétrica local proposta por BAZANT *et al.* [95] para descrever os efeitos de correlação eletrostática, isto é, impondo que  $\hat{\varepsilon} = \varepsilon (\ell_c^2 \nabla^2 - 1)$ .

Pelas mesmas razões discutidas no Capítulo 3, a dinâmica de íons é analisada nesta tese para eletrodos planos, seja para eletrodos de uma única placa plana infinita (*Single Plate Electrode*, SPE), ou para pares de eletrodos paralelos (*Parallel-Plate Electrodes*, PPE), imersos em meio eletrolítico contínuo de constante dielétrica  $\varepsilon$ . A Figura 4.1 apresenta um esquema dessas duas configurações. A um dado instante  $t = t_0$ , voltagens  $V(t)$  - que podem ser fixas (*dc voltages*), oscilatórias (*ac voltages*), ou arbitrariamente variáveis no tempo - são impostas aos eletrodos, observando-se o comportamento dinâmico dos íons em  $t > t_0$ .



**Figura 4.1.** Esquema da modelagem da dinâmica de íons quando uma determinada voltagem  $V(t)$  é aplicada a soluções eletrolíticas em meio dielétrico contínuo (de constante dielétrica  $\varepsilon$ ) sujeitas a: (a) um eletrodo de placa plana (SPE); (b) eletrodos de placas planas paralelas separadas por uma distância  $L$ .

Mais uma vez, as propriedades só variam na direção  $x$ , e as equações devem ser reescritas em coordenadas cartesianas unidirecionais. Nessas condições, a equação de Poisson modificada (Equação 2.48) pode ser escrita como:

$$\left( \ell_c^2 \frac{\partial^4 \psi}{\partial x^4} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right) = \frac{\rho}{\varepsilon}. \quad (4.3)$$

Associada às equações de Nernst-Planck (em coordenadas cartesianas) para o transporte de íons:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial \Gamma_i}{\partial x}, \text{ para } i = 1, \dots, n_c, \quad (4.4)$$

em que o fluxo da  $i$ -ésima espécie iônica é derivado da lei de Fick:

$$\Gamma_i = -\frac{D_i}{k_B T} c_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x}, \quad \text{for } i = 1, \dots, n_c, \quad (4.5)$$

em que  $\rho$  e  $\mu_i$  são dados pelas Equações (2.31) e (3.1), respectivamente.

Assim, o potencial elétrico  $\psi$  pode ser calculado desde que a densidade de cargas livres  $\rho$  seja conhecida. Esta, por sua vez, depende das concentrações das espécies iônicas. Portanto, o problema envolve a solução simultânea das Equações (4.3-4.5), sujeitas às restrições algébricas dadas pelas Equações (2.31) e (3.1); e às condições de contorno e iniciais pertinentes (ver Seção 4.2). Este problema constitui-se no modelo de Poisson-Nernst-Planck modificado (mPNP) proposto nesta tese.

## 4.2 Adimensionamento e reescalamiento

O modelo mPNP apresentado na seção anterior é um sistemas de *equações algébrico-diferenciais parciais* (*Partial-Differential-Algebraic Equation*, PDAE) envolvendo variáveis e parâmetros em escalas bastante distintas. Por exemplo, enquanto a ordem de magnitude (em unidades S.I.) da constante de Boltzmann ( $k_B$ ) é  $10^{-23}$ ; as concentrações dos íons ( $c_i$ ) frequentemente se situam na ordem de  $10^{20}$  a  $10^{26}$  (em moléculas  $\text{m}^{-3}$ ). Ademais, a variável independente  $x$  está frequentemente na escala nanométrica (da ordem do *comprimento de Debye*  $\kappa^{-1}$ ), possivelmente em domínio semi-infinito; visto que na configuração SPE (Figura 4.1a) a variável independente está entre zero (superfície do eletrodo) e “infinito” (fase contínua), ou seja:  $0 \leq x < \infty$ . Esses aspectos, em conjunto, encorajam o emprego de variáveis e parâmetros escalonados para o adimensionamento e reparametrização do problema, favorecendo a obtenção de soluções numéricas mais suaves e precisas [13].

Em termos da variável independente  $x$ , é conveniente propor adimensionamentos distintos para as configurações SPE e PPE em vista de se definir um novo domínio finito e normalizado. Estas propriedades do domínio têm duas vantagens principais: *i*) permitem a aplicação direta de métodos de aproximação polinomial, que requerem domínios normalizados; *ii*) reduzem os efeitos de variações

bruscas nos perfis das variáveis dependentes em regiões (possivelmente) muito estreitas, frequentemente em escala nanométrica. Assim, se uma parametrização inadequada é introduzida, esta última característica pode introduzir severas limitações às abordagens numéricas tradicionalmente destinadas à solução de modelos do tipo PNP.

Para a configuração de PPE, a nova variável independente é proposta por simples divisão pela distância entre os eletrodos  $\zeta = x/L$ , resultando em um domínio finito e normalizado  $0 \leq \zeta \leq 1$ . Como o sistema com um único eletrodo é equivalente aos eletrodos paralelos quando  $L \rightarrow \infty$ , a mesma mudança de variável  $\zeta = x/L$  resultaria em um domínio finito e normalizado também para a configuração SPE. No entanto, o “infinito” introduz alguma ambiguidade, sendo justa a pergunta: *em qual distância  $L$  a configuração SPE é equivalente a PPE?* Em outras palavras: *qual distância  $L = L^* \rightarrow \infty$  pode ser considerada **suficientemente grande** para que um eletrodo não “sinta” a influência do outro?* Evidentemente, a resposta a essas perguntas depende das condições específicas do problema - concentração de eletrólitos, magnitude do potencial elétrico, etc. -, de modo que certa ambiguidade é inevitável.

Por outro lado, se introduzirmos uma nova variável independente  $\zeta = 1 - \exp(-\kappa x)$  (em que  $\kappa$  é o inverso do comprimento de Debye, dado pela Equação 4.6), a ambiguidade associada ao “infinito” desaparece, uma vez que, quando  $x \rightarrow \infty$ , a exponencial decai rapidamente a zero, resultando em  $\zeta = 1$ . Assim, essa mudança de variável tende a favorecer a solução numérica ao acabar com a ambiguidade associada a “escolha do infinito”. A Tabela 4.1 lista todas as mudanças de variáveis empregadas nesta tese para as configurações SPE e PPE. O parâmetro característico do reescalamiento da variável independente  $x$  é o *comprimento de Debye* ( $\kappa^{-1}$ ), dado por:

$$\kappa^{-1} = \left( \frac{\varepsilon k_B T}{e^2 \sum_i z_i^2 c_{i,\infty}} \right)^{1/2} = \left( \frac{\varepsilon k_B T}{2e^2 I} \right)^{1/2}, \quad (4.6)$$

em que  $I$  é a força iônica, relacionada às concentrações *bulk* dos íons  $i$  ( $c_{i,\infty}$ ) e às suas respectivas valências ( $z_i$ ) por:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_{i,\infty}. \quad (4.7)$$

Por simplicidade, frequentemente se considera que os coeficientes de difusão  $D_i$  são constantes e iguais a  $D_0$  para todas as espécies iônicas  $i$ . Essa simplificação é aceitável para sistemas iônicos simétricos em tamanho, uma vez que é razoável se esperar que íons de mesmo tamanho difundam-se aproximadamente da mesma maneira em um dado solvente. Em sistemas assimétricos em tamanho, no entanto, espera-se que os coeficientes de difusão sejam distintos, em maior ou menor grau, a depender das diferenças de tamanho entre os íons. Assim, de maneira geral, define-se  $D_0 = \sum_i D_i / n_c$  como sendo a média aritmética entre os coeficientes de difusão de cada uma das espécies iônicas. Em sistemas simétricos, portanto,  $D_i = D_0, \forall i = 1, \dots, n_c$ .

**Tabela 4.1.** Adimensionamento e reescalamento de variáveis do modelo mPNP para configurações SPE e PPE.

Variável	Símbolo	Relação com as variáveis originais	
		SPE	PPE
Coordenada espacial	$\zeta$	$1 - \exp(-\kappa x)$	$x/L$
Tempo	$\tau$	$t\kappa^2 D_0$	$t\kappa D_0/L$
Concentração iônica	$\chi_i$	$c_i/c_{i,\infty}$	$c_i/c_{i,\infty}$
Potencial elétrico	$y$	$e\psi/(k_B T)$	$e\psi/(k_B T)$
Fluxo iônico	$\bar{\Gamma}_i$	$\Gamma_i/(D_0 c_{i,\infty} \kappa)$	$\Gamma_i/(D_0 c_{i,\infty} \kappa)$
Potencial químico	$\bar{\mu}_i$	$(\mu_i - \mu_i^0)/(k_B T)$	$(\mu_i - \mu_i^0)/(k_B T)$
Potenciais não eletrostáticos	$\bar{\xi}_{ij}$	$\xi_{ij}/(k_B T)$	$\xi_{ij}/(k_B T)$

O termo diferencial de quarta ordem na Equação (4.3) pode introduzir dificuldades adicionais do ponto de vista da solução numérica, já que a discretização de termos de ordem superior pode não ser trivial. Por essa razão, é encorajado o emprego de variáveis auxiliares a fim de reduzir o sistema de quarta ordem em dois sistemas de equações diferenciais parciais de segunda ordem. As diferentes variáveis independentes introduzidas para ambas as geometrias sugerem que estratégias diferentes podem ser

adotadas ao reescrever a Equação (4.3) em termos de uma variável auxiliar. Apresenta-se aqui uma formulação geral, cujos valores dos coeficientes específicos para cada configuração podem ser lidos na Tabela 4.2. Os valores desses coeficientes são deduzidos em detalhes no Apêndice B para as configurações SPE e PPE. Assim, a aplicação das relações apresentadas na Tabela 4.1 resulta na seguinte formulação geral do modelo de Poisson-Nernst-Planck modificado:

$$\phi = \alpha_1 \frac{\partial^2 y}{\partial \zeta^2} + \alpha_2 \frac{\partial y}{\partial \zeta} + \alpha_3 y \quad (4.8)$$

$$\beta_1 \frac{\partial^2 \phi}{\partial \zeta^2} + \beta_2 \frac{\partial \phi}{\partial \zeta} + \beta_3 \phi = \beta_4 \sum_{i=1}^{n_c} z_i c_{i,\infty} \chi_i \quad (4.9)$$

$$\frac{\partial \chi_i}{\partial \tau} = \frac{\partial \bar{\Gamma}_i}{\partial \zeta}, \quad \text{para } i = 1, \dots, n_c \quad (4.10)$$

$$\bar{\Gamma}_i = \theta_i \chi_i \frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial \zeta}, \quad \text{para } i = 1, \dots, n_c, \quad (4.11)$$

em que  $\alpha_1, \dots, \alpha_3, \beta_1, \dots, \beta_4$ , e  $\theta_i (i = 1, \dots, n_c)$  são parâmetros característicos das configurações SPE e PPE, cujas expressões - dependentes de parâmetros físicos do problema - encontram-se listadas na Tabela 4.2. Para ambas as configurações, o potencial químico é dado por:

$$\bar{\mu}_i = \ln c_{i,\infty} + \ln \chi_i + z_i y + \sum_j \bar{\xi}_{ij}, \quad \text{para } i = 1, \dots, n_c. \quad (4.12)$$

Portanto, as Equações (4.8-4.12) - escritas em termos das variáveis e parâmetros dados nas Tabelas 4.1 e 4.2 - constituem o modelo de Poisson-Nernst-Planck modificado (mPNP) proposto nesta tese. Para ambas as geometrias propostas, sua solução depende do conhecimento de  $(4 + 2n_c)$  condições de contorno (CC) e  $n_c$  condições iniciais (CI). Para a configuração SPE, o potencial elétrico tem um valor



especificado na superfície do eletrodo (*dc voltage*), ou oscila senoidalmente em torno desse valor (*ac voltage*), enquanto o potencial elétrico no “infinito” assume o valor nulo, isto é:

$$y_s(\tau) - y|_{\zeta=0} = -\lambda \left( \frac{\partial y}{\partial \zeta} \right) \Big|_{\zeta=0} \quad (4.13)$$

$$y|_{\zeta=1} = 0, \quad (4.14)$$

em que  $\lambda = \lambda_s / \kappa^{-1}$  é um parâmetro que caracteriza a razão entre a capacitância da camada compacta (*camada de Stern*) em relação à capacitância da camada difusa em baixas voltagens, sendo  $\lambda_s$  um comprimento efetivo da camada compacta. Assim, esse parâmetro descreve a influência da camada de Stern, podendo ser calculado ou ajustado frente a dados experimentais [78]. Quando  $\lambda \rightarrow 0$ , a camada compacta desaparece, e a camada difusa ocupa todo o domínio do problema.

**Tabela 4.2.** Parâmetros do modelo mPNP para as configurações SPE e PPE.

Parâmetros	SPE	PPE
$\alpha_1$	$(1 - \zeta)^2$	$(\ell_c / L)^2$
$\alpha_2$	$(\zeta - 1)$	0
$\alpha_3$	0	-1
$\beta_1$	$\kappa^2 \ell_c^2 (1 - \zeta)^2$	1
$\beta_2$	$\kappa^2 \ell_c^2 (\zeta - 1)$	0
$\beta_3$	-1	0
$\beta_4$	$1 / (2I)$	$e^2 L^2 / (\epsilon k_B T)$
$\theta_i$	$(D_i / D_0) (\zeta - 1)^2$	$D_i / (\kappa L D_0)$

A voltagem externa aplicada  $y_s(\tau) = y_0 \sin(\bar{\omega}\tau)$  é uma função oscilatória de frequência  $\bar{\omega}$  (adimensional) e amplitude  $y_0$ . Esse é o caso mais geral, em que uma voltagem de corrente alternada (*ac voltage*) é aplicada ao eletrodo. Em contrapartida, quando uma voltagem de corrente contínua (*dc voltage*) é aplicada ao eletrodo, o

potencial elétrico externo permanece constante, isto é,  $y_s(\tau) = y_0$ . Outras duas condições de contorno são obtidas a partir da condição de derivada terceira do potencial elétrico nula na superfície do eletrodo  $\nabla^3 y|_{\zeta=0} = 0$  [95] e de derivada do potencial elétrico nula no “infinito”  $\nabla y|_{\zeta=1} = 0$  (ou, equivalentemente,  $y|_{\zeta=1} = 0$ ), resultando em:

$$\left( \frac{\partial \phi}{\partial \zeta} \right) \Big|_{\zeta=0} = 0 \quad (4.15)$$

$$\phi|_{\zeta=1} = 0. \quad (4.16)$$

Finalmente, as outras CC são consequência das CC representadas pelas Equações (4.14) e (4.16), isto é, do decaimento assintótico das concentrações dos íons  $i$  até a condição *bulk* no “infinito”:

$$\chi_i|_{\zeta=1} = 1, \text{ para } i = 1, \dots, n_c \quad (4.17)$$

$$\left( \frac{\partial \chi_i}{\partial \zeta} \right) \Big|_{\zeta=1} = 0, \text{ para } i = 1, \dots, n_c, \quad (4.18)$$

completando as  $(4 + 2n_c)$  CC requeridas para a solução do modelo mPNP para a configuração SPE.

Condições de contorno bastante similares são impostas à configuração de duas placas paralelas (PPE). Desde que supomos que os eletrodos são impermeáveis aos íons, o fluxo de íons através dos mesmos deve ser nulo, resultando em:

$$\bar{\Gamma}_i|_{\zeta=0} = \bar{\Gamma}_i|_{\zeta=1} = 0, \text{ para } i = 1, \dots, n_c. \quad (4.19)$$

A CC equivalente à ausência de correlação  $\nabla^3 y|_{\zeta=0} = \nabla^3 y|_{\zeta=1} = 0$  [95] na superfície dos eletrodos resulta em:

$$\left( \frac{\partial y}{\partial \zeta} + \frac{\partial \phi}{\partial \zeta} \right) \Big|_{\zeta=0} = \left( \frac{\partial y}{\partial \zeta} + \frac{\partial \phi}{\partial \zeta} \right) \Big|_{\zeta=1} = 0. \quad (4.20)$$

Finalmente, as duas últimas CC para a configuração PPE são análogas à Equação (4.13) escrita para ambos os eletrodos:

$$y_s(\tau) - y|_{\zeta=0} = -\frac{\lambda}{\kappa L} \left( \frac{\partial y}{\partial \zeta} \right) \Big|_{\zeta=0} \quad (4.21)$$

$$-y_s(\tau) - y|_{\zeta=1} = \frac{\lambda}{\kappa L} \left( \frac{\partial y}{\partial \zeta} \right) \Big|_{\zeta=1}. \quad (4.22)$$

Assume-se que inicialmente o sistema se encontra em condições *bulk*, resultando na seguinte condição inicial (CI) para as  $i = 1, \dots, n_c$  espécies iônicas:

$$\chi_i(\zeta) \Big|_{\tau=0} = 1, \text{ para } i = 1, \dots, n_c, \quad (4.23)$$

ou seja, inicialmente (em  $\tau = 0$ ), antes da aplicação do potencial  $y_s(\tau)$  em  $\tau > 0$ , os íons estão distribuídos uniformemente de acordo com suas concentrações *bulk*, tal como se não houvesse interferência de campos externos.

Portanto, o problema consiste na análise da resposta dinâmica dos íons diante de uma tensão contínua (*dc voltage*) ou alternada (*ac voltage*) subitamente aplicada aos eletrodos, modelada em termos de uma abordagem contínua. Nestes termos, o fenômeno envolve essencialmente o acoplamento entre os efeitos difusivos das espécies iônicas com os efeitos eletrostáticos resultantes da interação com o campo elétrico

externo. Portanto, tanto os efeitos de tamanho quanto de correlação eletrostática têm papel fundamental. Nesta tese, os primeiros são incluídos de forma similar ao modelo estacionário apresentado no Capítulo 3, isto é, como termos adicionais diretamente no potencial químico de cada íon; enquanto os efeitos de correlação eletrostática são introduzidos a partir da resposta dielétrica local introduzida por BAZANT e colaboradores [95] (ver Capítulo 2, Seção 2.2.5) - dando origem ao modelo mPNP aqui proposto.

### 4.3 Solução Numérica

O modelo mPNP descrito na seção anterior é um sistema dinâmico de equações algébrico-diferenciais, cuja solução numérica pode ser obtida por meio da discretização espacial das variáveis diferenciais, seguida da integração temporal do sistema de equações algébricas resultantes. Embora a solução numérica possa ser obtida adequadamente via discretização por diferenças finitas ou abordagens tradicionais em que a variável espacial é distribuída uniformemente, algumas características associadas à não linearidade do modelo podem conduzir, em certas condições, a dificuldades numéricas adicionais.

A depender da magnitude do potencial elétrico aplicado aos eletrodos e da distância entre eles, os perfis resultantes podem variar bruscamente nas vizinhanças dos eletrodos; enquanto assumem valores aproximadamente constantes (“platôs”) em grande parte do domínio. Esse tipo de comportamento - comum a altos potenciais elétricos e/ou forças iônicas - dificulta bastante a solução numérica do problema. Nestas situações, necessita-se de um refinamento muito grande da malha em uma região bastante estreita na(s) vizinhança(s) do(s) eletrodo(s), tornando inviável a aplicação de procedimentos de malha uniforme, que invariavelmente resultariam em um número exagerado de pontos de discretização - inclusive em regiões em que tal refinamento é desnecessário, como nos “platôs” existentes em grande parte do domínio entre os eletrodos.

Diante disso, propõe-se a discretização espacial por meio de aproximações polinomiais através do polinômio de Jacobi  $P_n^{(a,b)}(\zeta)$  com  $n$  pontos internos e parâmetros da função peso da quadratura numérica iguais a  $a$  e  $b$  [187]. Para a

configuração SPE, o decaimento assintótico esperado para os perfis das variáveis dependentes à medida que se afastam do eletrodo tornam a solução numérica mais simples, podendo-se empregar um procedimento de aproximação polinomial clássica (ou *método da colocação ortogonal*), prescindindo de um refinamento da malha nas proximidades dos eletrodos. Conforme salientamos em ALIJÓ *et al.* [13], valendo-se deste procedimento a convergência numérica é assegurada com  $n=12$  pontos internos e parâmetros da função peso da quadratura de Jacobi iguais a  $a=b=1$ .

Por outro lado, em ALIJÓ *et al.* [14] identificamos alguns problemas de instabilidade associadas a oscilações numéricas nos perfis das variáveis dependentes em altos potenciais elétricos variáveis no tempo - pelas razões discutidas no parágrafo anterior. Portanto, propõe-se um procedimento de aproximações polinomiais em elementos finitos, usando o polinômio de Jacobi  $P_n^{(a,b)}(\zeta)$ , cuja principal vantagem frente a abordagens tradicionais baseadas em diferenças finitas está associada à precisão numérica obtida com uma quantidade bem menor de pontos de discretização, sem resultar em oscilações e instabilidades numéricas características de métodos de colocação ortogonal convencionais.

Assim, para reduzir o número de pontos de discretização - e concentrá-los onde há maior necessidade - o domínio do problema é dividido em uma malha não uniforme, mais refinada nas vizinhanças dos eletrodos ( $\zeta \rightarrow 0$  ou  $\zeta \rightarrow 1$ ) e mais grosseira próximo ao eixo de simetria (ou plano médio) entre os eletrodos ( $\zeta \approx 0,5$ ). Em princípio, o refinamento da malha pode ser realizado valendo-se de *funções de regularização* arbitrárias, do tipo tangente hiperbólica ou quadrática. Nesta tese, supondo um número par  $n_{ef} > 4$  de elementos finitos, optou-se por introduzir a seguinte

variação espacial do domínio

$$\zeta = \left[ 0 \quad \dots \quad \zeta_i \quad \dots \quad \zeta_{(n_{ef}-4)/2} \quad 0,25 \quad 0,5 \quad 0,75 \quad \zeta_{(n_{ef}+4)/2} \quad \dots \quad \zeta_j \quad \dots \quad 1 \right], \text{ em que}$$

os elementos  $\zeta_i$  e  $\zeta_j$  são funções exponenciais arbitrárias, que introduzem o refinamento da malha nas extremidades do domínio, da seguinte maneira:

$$\zeta_i = \alpha \left[ 1 - \exp(\zeta \cdot i) \right], \text{ para } i = 1, \dots, (n_{ef} - 6)/2 \quad (4.24)$$

$$\zeta_j = 1 + \beta [\exp(-\zeta \cdot j) - \exp(-\zeta \cdot n)], \text{ para } j = (n_{ef} + 6)/2, \dots, n_{ef} - 1, \quad (4.25)$$

em que:

$$\alpha = \frac{\zeta^*}{\{1 - \exp[\zeta(n_{ef} - 4)/2]\}} \quad (4.26)$$

$$\beta = \frac{\zeta^*}{\{\exp(-\zeta n_{ef}) - \exp[-\zeta(n_{ef} + 4)/2]\}}. \quad (4.27)$$

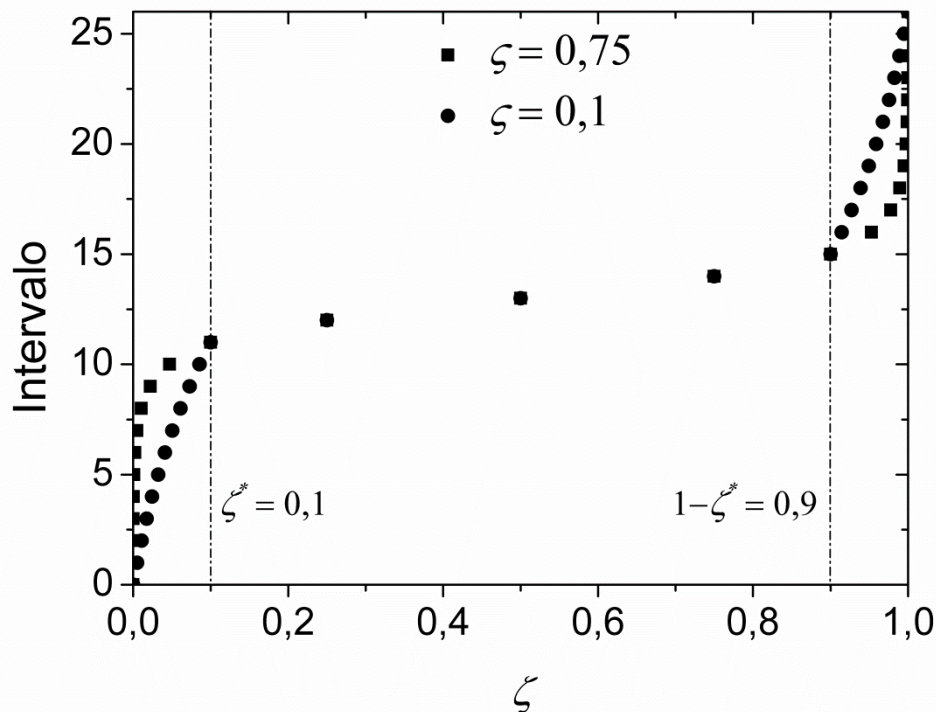
Nas expressões anteriores,  $\zeta$  é um parâmetro de amortecimento arbitrário da função exponencial, enquanto  $\zeta^*$  é um afastamento característico do eletrodo a partir do qual se deseja realizar o refinamento. Em princípio, esses parâmetros podem ser ajustados a depender do problema, não assumindo valores fixos - o que confere uma grande flexibilidade ao procedimento. Os pontos intermediários da malha  $\zeta = 0,25, 0,5, 0,75$  foram arbitrariamente escolhidos para representar a região do domínio em que se esperam menores variações nas variáveis dependentes, podendo-se recorrer a malhas mais grosseiras e com pontos regularmente espaçados.

Representa-se esquematicamente, a título de ilustração, este procedimento de refinamento da malha na Figura 4.2, realizado para  $n_{ef} = 26$  intervalos (elementos finitos) quando  $\zeta^* = 0,1$  e  $\zeta = 0,1$  (esferas) ou  $\zeta = 0,75$  (quadrados). Observa-se claramente que, para um dado valor de  $\zeta^*$ , enquanto cinco pontos centrais são mantidos fixos  $\zeta = \zeta^*, 0,25, 0,5, 0,75, 1 - \zeta^*$ , diferentes valores do parâmetro  $\zeta$  conduzem a distintos graus de refinamento da malha, conferindo grande robustez ao procedimento.

Evidentemente, outras abordagens similares para a geração da malha não uniforme poderiam ter sido empregadas, tendo sido testadas algumas delas, variando-se tanto a forma funcional das expressões para  $\zeta_i$  e  $\zeta_j$  (Equações 4.24 e 4.25) quanto a quantidade e/ou o valor os pontos intermediários (0,25, 0,5, e 0,75). No entanto, o procedimento baseado nas Equações (4.24-4.27) e esquematizado na Figura 4.2 foi o

que apresentou melhor desempenho em testes realizados para o modelo mPNP sujeito a moderadas tensões alternadas (*ac voltages*) em altas concentrações de eletrólitos mono e/ou multivalentes [14].

A escolha da malha numérica depende de uma série de fatores, sobretudo da magnitude do potencial elétrico aplicado aos eletrodos, da valência das espécies iônicas, e da salinidade do meio eletrolítico. Nas condições estudadas nesta tese (ver Capítulo 5), a convergência da malha foi assegurada com 26 elementos finitos, cada um com  $n=1$  ponto interno (aproximação parabólica) e parâmetros da função peso do polinômio de Jacobi  $P_n^{(a,b)}(\zeta)$  iguais a  $a=b=1$ . Dessa maneira, foi realizado um procedimento de *aproximações parabólicas em elementos finitos*, valendo-se do *plug-in* OCFEM (ocfem\_emso.dll), implementado no simulador dinâmico EMSO (*Environment of Modeling, Simulation and Optimization*).



**Figura 4.2.** Exemplo de malha numérica obtida a partir do procedimento de refinamento exponencial proposto para 26 elementos finitos (intervalos) com  $\zeta^* = 0,1$ ,  $\zeta = 0,75$  (■) e  $\zeta = 0,1$  (●). Linhas traço-ponto verticais delimitam a fronteira a partir da qual o refinamento é realizado.

Após a discretização espacial, as diferenças no tempo são integradas numericamente por meio do integrador DASSLC [188], implementado como função

intrínseca no simulador EMSO. Assim, uma das contribuições dessa tese está associada ao uso do simulador EMSO, aproveitando-se das muitas vantagens associadas à facilidade de implementação e robustez dos procedimentos numéricos disponíveis. Mais importante, o modelo mPNP pode ser incorporado ao “banco de modelos” do EMSO, podendo ser aplicado na modelagem de diversos dispositivos de interesse da Engenharia, tais como baterias, células a combustível, e dispositivos de dessalinização da água.



# Capítulo 5

## Resultados e Discussão

Esta seção é dividida em três partes. Na Seção 5.1, apresentam-se resultados para a dupla camada elétrica em equilíbrio, obtidos por meio de uma equação de Poisson-Boltzmann modificada apresentada no Capítulo 3, em que efeitos de especificidade iônica e de correlação de tamanho são contabilizados, permitindo a estimativa da interação entre macropartículas carregadas. Na Seção 5.2, o modelo de Poisson-Nernst-Planck modificado (mPNP), desenvolvido no Capítulo 4, é aplicado à dinâmica de íons nas proximidades de eletrodos sujeitos a uma voltagem contínua, com foco nos efeitos de correlação de tamanho. Por último, na Seção 5.3 discute-se o papel dos efeitos de tamanho e de correlação eletrostática no comportamento dinâmico de íons sujeitos a tensões alternadas, com foco nos efeitos de correlação eletrostática contabilizados no contexto do modelo mPNP apresentado no Capítulo 4.

### **5.1 Interação entre macropartículas via equação de Poisson-Boltzmann modificada: efeitos de tamanho e de especificidade iônica<sup>15</sup>**

Nesta seção, apresentam-se resultados da solução numérica da mPBE proposta no Capítulo 3 para perfis de concentração iônica e pressão entre placas paralelas. Visando avaliar os efeitos da valência e assimetria de tamanhos dos íons com o grau de confinamento imposto às duas placas ( $L$ ), estas são imersas em duas soluções eletrolíticas: uma sem assimetria de cargas, cujo contra-íon (iodeto) é monovalente (NaI); e outra com assimetria de cargas, cujo contra-íon (sulfato) é divalente ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

A definição dos tamanhos dos íons ainda permanece sem uma definição muito clara na literatura. Em ALIJÓ *et al.* [12], propusemos o uso de diâmetros dos íons baseados em propriedades da fase *bulk*, que estariam mais próximos das observações físicas, tal como sugerem trabalhos recentes de PARSONS *et al.* [184] e PARSONS e NINHAM [183]. Assim, os diâmetros dos íons são estimados a partir do volume da

---

<sup>15</sup> Como comentado no início do Capítulo 3, parte do que é apresentado nesta seção é resultado do meu trabalho de mestrado [18], posteriormente - durante o período do doutorado - publicado em periódico internacional [12]. Considero importante apresentar parte destes resultados no âmbito desta tese; oferecendo o contexto que permitiu o desenvolvimento da tese de doutorado.

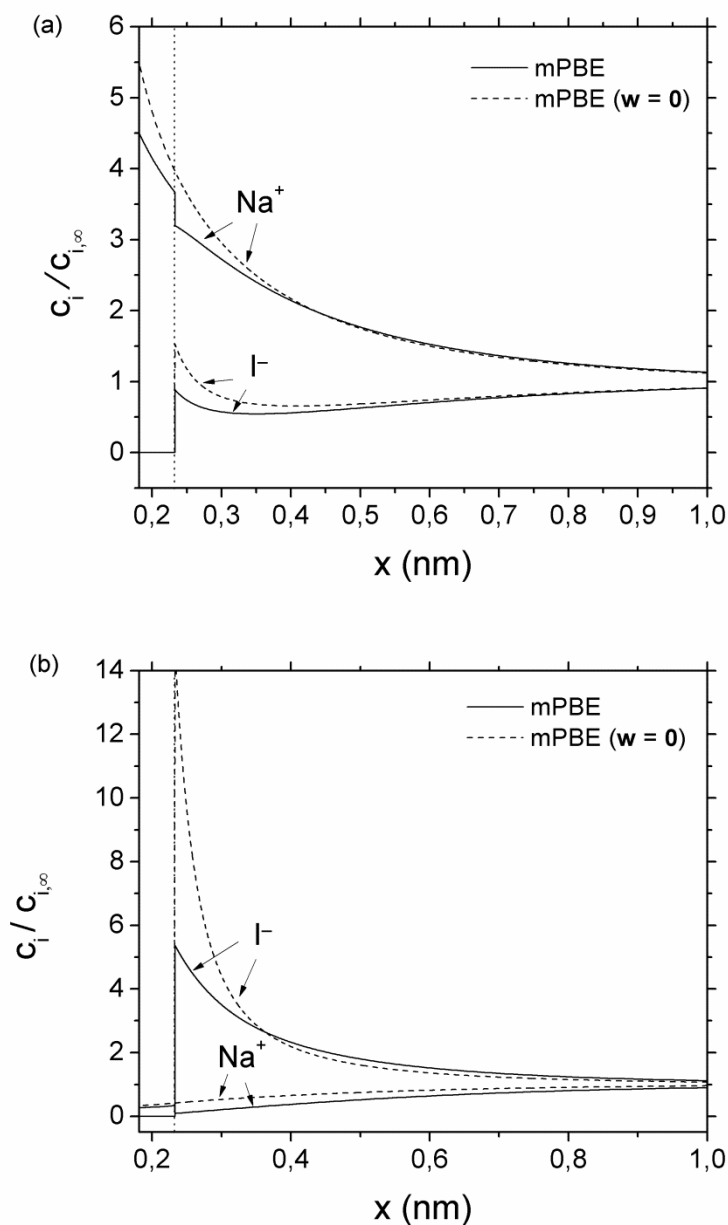
nuvem eletrônica dos íons, utilizando cálculos quânticos *ab initio*, que consistem basicamente em estabelecer um espalhamento Gaussiano para a distribuição de cargas, adicionando um raio de 0,114 nm - correspondente ao raio de esfera rígida para a molécula de água - ao raio de esfera rígida de íons cosmotrópicos [183,189,190]. Conforme discutido no Capítulo 3, em oposição aos íons caotrópicos, os íons cosmotrópicos têm maior afinidade pela molécula de água, sendo comum se estabelecer uma camada de hidratação fortemente ligada a esses íons. Para os íons considerados nesta seção,  $\text{Na}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  são cosmotrópicos, enquanto o  $\Gamma^-$  é caotrópico.

Seguindo essa metodologia, os diâmetros dos íons  $\sigma_i$  aqui empregados foram estimados por PARSONS *et al.* [184] e PARSONS e NINHAM [183]. Estes são apresentados na Tabela 5.1, juntamente como os valores dos parâmetros de dispersão íon-coloide  $B_i$ , calculados por meio da Teoria de Lifshitz (Equação 3.6) para diversas espécies iônicas por TAVARES *et al.* [180].

**Tabela 5.1.** Diâmetro de esferas rígidas e parâmetros de dispersão íon-coloide estimados para soluções aquosas a 298 K.

Íon	$\sigma_i$ (nm)	$8B_i / (k_B T \sigma_i^3)$
$\text{Na}^+$	0,362	0,138
$\Gamma^-$	0,466	1,735
$\text{SO}_4^{2-}$	0,732	2,908

Com o objetivo de observar a influência dos efeitos de tamanho dos íons em situações em que estes não estão confinados entre as placas, apresentam-se perfis de concentração iônica nas vizinhanças de placas planas eletricamente carregadas e imersas em soluções aquosas de NaI (Fig. 5.1) e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Fig. 5.2) de força iônica  $I = 1,0$  M para densidades superficiais de carga iguais a: (a)  $\gamma = -0,10 \text{ C m}^{-2}$  e (b)  $\gamma = 0,10 \text{ C m}^{-2}$ . Tal situação corresponde a configuração SPE, apresentada no Capítulo 4.



**Figura 5.1.** Perfis de concentração dos íons nas vizinhanças de uma interface plana carregada imersa em solução eletrolítica de NaI de força iônica 1,0 M a 298 K, quando os efeitos de correlação de tamanho são contabilizados (linhas contínuas) e quando estes são desprezados (linhas tracejadas). Consideram-se duas densidades de carga: (a)  $\gamma = -0,10 \text{ C m}^{-2}$  e (b)  $\gamma = 0,10 \text{ C m}^{-2}$ . As linhas pontilhadas verticais delimitam a região de exclusão para o maior íon.

Para avaliar tanto efeitos de assimetria de tamanho quanto de cargas, compararam-se dois casos: a solução do modelo mPBE considerando os efeitos de tamanho (linhas contínuas), bem como sua solução quando estes efeitos são desprezados, isto é, quando  $w = 0$  (linhas tracejadas). Neste último caso, considera-se apenas o efeito do tamanho

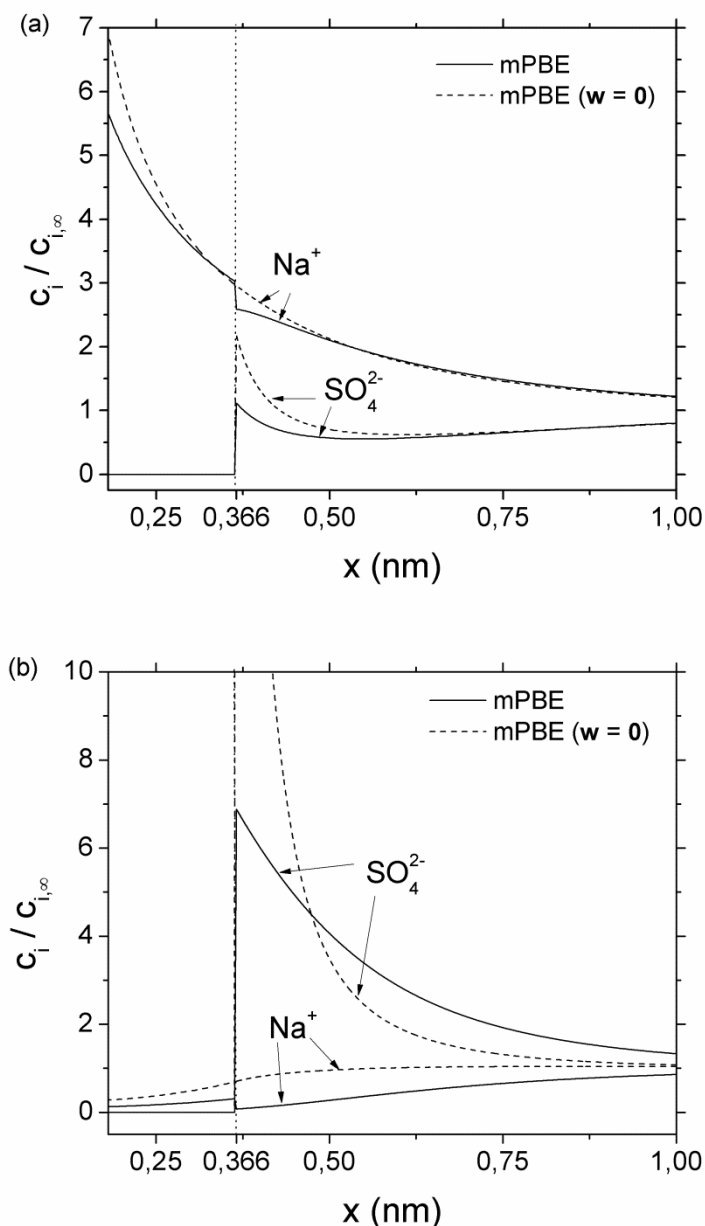
dos íons nas vizinhanças da superfície ( $\sigma_\alpha/2 \leq x \leq \sigma_\beta/2$  e  $L - \sigma_\beta/2 \leq x \leq L - \sigma_\alpha/2$ ), já que os íons são esferas rígidas e não podem adentrar a superfície da macropartícula (ver discussão no Capítulo 3). Portanto, nos casos em que os efeitos de correlação de tamanhos são desprezados, consideram-se apenas as interações de dispersão íon-coloide além das interações puramente eletrostáticas.

Observa-se um forte efeito da correlação de tamanho dos íons, em especial quando os contra-íons são ânions altamente polarizáveis, como o  $\Gamma^-$  (Fig. 5.1b) e o  $\text{SO}_4^{2-}$  (Fig. 5.2b). Ademais, observa-se claramente a região de exclusão delimitada pelas linhas pontilhadas verticais nas Figs. 5.1(b) e 5.2(b). Como destacamos na Fig. 3.1, nesta região os íons iodeto (Fig. 5.1) e sulfato (Fig. 5.2) não podem estar presentes, isto é, suas concentrações devem ser nulas. Essa região corresponde ao intervalo de distâncias  $x$  delimitado pelos raios do maior ( $\Gamma^-$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$ ) e do menor íon ( $\text{Na}^+$ ), ou seja, quando  $0,181 \text{ nm} \leq x \leq 0,233 \text{ nm}$  na Fig. 5.1 e  $0,181 \text{ nm} \leq x \leq 0,366 \text{ nm}$  na Fig. 5.2.

Na Fig 5.1(a), observa-se que os efeitos de tamanho são relevantes apenas a curtas distâncias, nas vizinhanças da superfície carregada, a partir de  $x \leq 0,5 \text{ nm}$ . Quando a superfície encontra-se negativamente carregada, o iodeto é o co-íon, e os efeitos de correlação de tamanho são poucos significativos. Entretanto, quando a superfície é carregada positivamente (Fig. 5.1b), a distribuição iônica é muito mais afetada, especialmente para os íons iodeto. Esse comportamento é esperado, já que os íons iodeto são mais polarizáveis (isto é, têm maior valor de  $B_i$  na Tabela 5.1) que os íons sódio, sendo portanto mais fortemente atraídos à interface, tornando a contribuição dos efeitos de correlação de tamanho mais significativa.

O que se observou para a solução de NaI é ainda mais pronunciado para a solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Embora na Fig. 5.2(a), para a interface negativamente carregada, os resultados sejam similares aos observados na Fig. 5.1(a), com efeitos de correlação de tamanho prevalecendo apenas a curtas distâncias da interface, a influência destes cresce drasticamente quando a carga da interface é positivamente carregada - e os ânions  $\Gamma^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , mais polarizáveis, passam a ser contra-íons. Assim, os efeitos de tamanho observados na Fig. 5.2(b) são visivelmente mais significativos quando comparados à Fig. 5.1(b). Explica-se. O ânion sulfato combina três características que contribuem para o significativo aumento dos efeitos de correlação de tamanho: (i) seu caráter bivalente, fortalecendo sua interação eletrostática com a superfície positivamente carregada; (ii) o

alto valor de sua polarizabilidade (ou do coeficiente de dispersão  $B_i$ ), que acentua suas interações não-eletrostáticas; e (iii) seu tamanho, que, pelos dados da Tabela 5.1, é pouco mais que o dobro do tamanho dos íons sódio - acentuando os efeitos de assimetria.

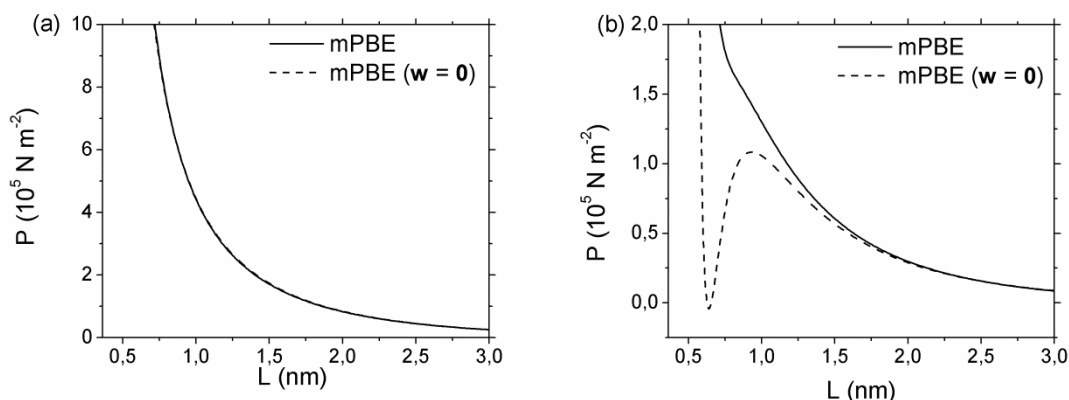


**Figura 5.2.** Perfis de concentração dos íons nas vizinhanças de uma interface plana carregada imersa em solução eletrolítica de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de força iônica 1,0 M a 298 K, quando os efeitos de correlação de tamanho são contabilizados (linhas contínuas) e quando estes são desprezados (linhas tracejadas). Consideram-se duas densidades de carga: (a)  $\gamma = -0,10 \text{ C m}^{-2}$  e (b)  $\gamma = 0,10 \text{ C m}^{-2}$ . As linhas pontilhadas verticais delimitam a região de exclusão para o maior íon.

Portanto, essas características fazem com que a distribuição dos íons sódio e sulfato na dupla camada elétrica sejam mais diretamente afetadas pelos efeitos de correlação de tamanho, desde que o  $\text{SO}_4^{2-}$  tende a ser mais fortemente atraído pela superfície, em especial quando este assume o papel de contra-íon. Embora os perfis de concentração apresentados nas Figs. 5.1 e 5.2 sejam fundamentais para demonstrar a natureza dos efeitos de correlação e assimetria de tamanhos em dois sistemas iônicos de interesse prático, a análise da interação entre superfícies forçadas ao contato em meio eletrolítico é de fundamental importância para a ciência dos coloides e fenômenos de superfície.

Assim, a influência dos efeitos de correlação (e assimetria) de tamanhos na interação entre duas placas paralelas infinitas igualmente carregadas devido sobreposição das duplas camadas elétricas é avaliada nas Figs. 5.3 e 5.4. A partir dos perfis de concentração obtidos a partir da solução da mPBE, a pressão entre as placas pode ser estimada conforme o procedimento apresentado na Seção 3.2.2 (Capítulo 3). Esta informação constitui uma estimativa útil da interação entre macropartículas coloidais - e, conseqüentemente, de sua estabilidade - em meio eletrolítico.

As Figs. 5.3 e 5.4 mostram a variação da pressão entre duas placas paralelas eletricamente carregadas imersas em soluções de NaI (Fig. 5.3) e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Fig. 5.4) de força iônica  $I = 0,1 \text{ M}$  com a distância  $L$  entre as placas para densidades de carga (a)  $\gamma = -0,10 \text{ C m}^{-2}$  e (b)  $\gamma = 0,10 \text{ C m}^{-2}$ . Mais uma vez, as linhas contínuas mostram a solução via mPBE incluindo efeitos de correlação de tamanhos, enquanto as linhas tracejadas caracterizam a solução quando estes efeitos são negligenciados. Optou-se por reduzir a força iônica em uma ordem de grandeza (de 1,0 para 0,1 M) em relação aos perfis apresentados nas Figs. 5.1 e 5.2. O objetivo é mostrar que os efeitos de correlação de tamanho podem ser significativos, mesmo a concentrações mais baixas. Em verdade, concentrações da ordem de 0,1 M podem ser consideradas altas - em especial para sistemas biológicos -, se situando mais próxima da realidade física da maioria dos sistemas coloidais de interesse.



**Figura 5.3.** Perfil de pressão entre placas paralelas carregadas imersas em solução eletrolítica de NaI com força iônica 0,1 M a 298 K para diferentes separações  $L$ . As densidades superficiais de carga são idênticas para ambas as placas: (a)  $\gamma = -0,10 \text{ C m}^{-2}$  e (b)  $\gamma = 0,10 \text{ C m}^{-2}$ . Linhas contínuas representam a solução do modelo mPBE quando os efeitos de correlação de tamanho são considerados, enquanto as linhas tracejadas representam a solução quando estes efeitos são desprezados.

O comportamento qualitativo dos perfis de pressão apresentados nas Figs. 5.3(a) e 5.4(a) é similar. Ambas não exibem diferenças significativas nas pressões para os dois eletrólitos estudados, indicando que os efeitos de correlação de tamanho podem ser considerados desprezíveis para superfícies negativamente carregadas (quando o  $\text{Na}^+$  é o contra-íon), ao menos nas condições aqui analisadas. Ademais, a pressão é sempre positiva (interação repulsiva) e decai monotonicamente com o aumento da separação entre as placas  $L$ . Esse comportamento é consistente com o fato de que o  $\text{Na}^+$  é muito menos polarizável que o  $\Gamma^-$  e o  $\text{SO}_4^{2-}$ , sendo fracamente atraído pela superfície negativamente carregada, o que torna os efeitos de volume pouco significativos.

A situação muda completamente quando se inverte o sinal da carga nas placas e os ânions, mais polarizáveis, passam a ser os contra-íons. Para o NaI, a Fig. 5.3(b) apresenta um comportamento qualitativo similar ao da Fig. 5.3(a), exceto quando os efeitos de correlação de tamanhos são desprezados (linha tracejada). Neste caso, o perfil exhibe um comportamento oscilatório. Para separações em torno de  $L \approx 0,65 \text{ nm}$ , surge um mínimo global, em que a pressão é ligeiramente negativa (interação atrativa). Nas mesmas condições, LIMA *et al.* [191] identificaram um comportamento oscilatório com possibilidade de interações atrativas entre placas igualmente carregadas e imersas em solução de NaI, quando os potenciais de dispersão íon-coloide são estimados a partir de resultados de dinâmica molecular; em concordância (qualitativa) com resultados de

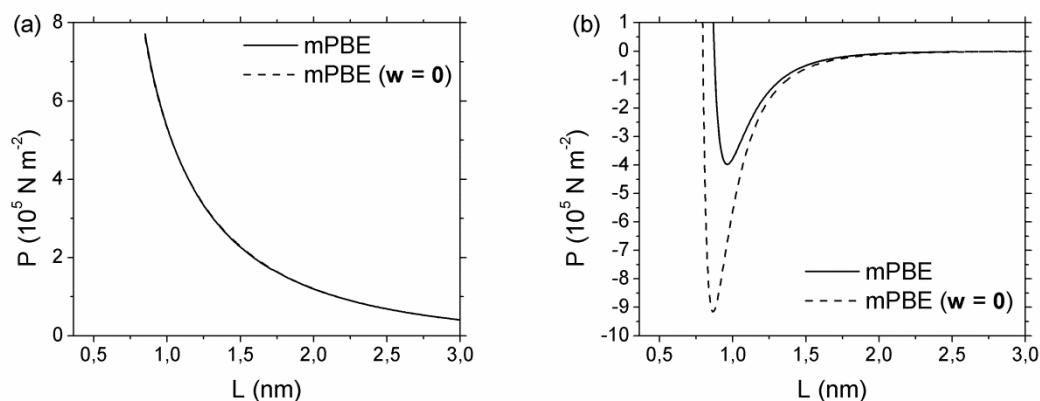
simulações de Monte Carlo reportadas por TAVARES *et al.* [180] em condições similares.

Valendo-se de uma metodologia híbrida mais rigorosa - aproveitando-se de informações de simulações moleculares - os perfis de pressão calculados por LIMA *et al.* [191] são qualitativamente similares aos resultados aqui reportados, exceto no que se refere a oscilações mais pronunciadas a curtas distâncias, associadas à natureza oscilatória dos potenciais de campo médio calculados por dinâmica molecular. Por outro lado, os potenciais de dispersão íon-macropartícula aqui empregados exibem um comportamento monotônico simples, dado pela Equação (3.16), resultando em oscilações no perfil de pressão da Fig. 5.3(b) menos pronunciadas se comparadas aos resultados reportados por LIMA e colaboradores [191].

Na Fig. 5.3(b), quando os efeitos de correlação de tamanho são considerados, as interações repulsivas entre os íons prevalecem a curtas distâncias, resultando em interações sempre repulsivas entre as placas, o que está de acordo com resultados obtidos via cálculos de teoria do funcional de densidade (DFT) para placas paralelas carregadas [192]; bem como para interações entre macropartículas esféricas via simulações de Monte Carlo [193,194] - em que apenas interações repulsivas foram obtidas para soluções aquosas contendo contra-íons monovalentes.

No caso do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , quando a superfície é positivamente carregada, os íons sulfato são os contra-íons. Por serem divalentes, a atração eletrostática pela superfície é significativamente maior que a do  $\Gamma^-$ , acentuando os efeitos de correlação de tamanho. Ademais, o sistema com sulfato de sódio é altamente assimétrico, desde que o diâmetro do íon  $\text{SO}_4^{2-}$  é mais que o dobro do diâmetro do  $\text{Na}^+$  (ver Tabela 5.1). Conseqüentemente, na Fig. 5.4(b) observa-se que o perfil de pressão é predominantemente atrativo para quase todas as separações  $L$  estudadas. Mais uma vez, quando os efeitos de correlação de tamanho são desconsiderados (linha tracejada), observa-se um decréscimo significativo na pressão (aumento na atração) à medida que as placas se aproximam, atingindo-se uma pressão mínima (máxima atração) a distâncias da ordem de  $L \approx 0,85$  nm. A partir de então, para  $L < 0,85$  nm, os efeitos repulsivos passam a ser predominantes e o comportamento evolui rapidamente para interações repulsivas a pequenas distâncias entre as placas, quando os íons estão sujeitos a forte confinamento.





**Figura 5.4.** Perfil de pressão entre placas paralelas carregadas imersas em solução eletrolítica de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  com força iônica 0,1 M a 298 K para diferentes separações  $L$ . As densidades superficiais de carga são idênticas para ambas as placas: (a)  $\gamma = -0,10 \text{ C m}^{-2}$  e (b)  $\gamma = 0,10 \text{ C m}^{-2}$ . Linhas contínuas representam a solução do modelo mPBE quando os efeitos de correlação de tamanho são considerados, enquanto as linhas tracejadas representam a solução quando estes efeitos são desprezados.

Quando os efeitos de correlação de tamanho são contabilizados (linha contínua), observa-se na Fig. 5.4(b) um sutil decréscimo na magnitude da atração entre as placas, em consequência do aumento da repulsão devido aos efeitos de exclusão de volume - mantendo-se, entretanto, o comportamento qualitativo observado para  $\mathbf{w} = \mathbf{0}$  (linha tracejada), isto é, a existência de uma pressão mínima (máxima atração) em separações próximas a  $L \approx 0,85 \text{ nm}$ , o que indica o papel importante dos efeitos de correlação de tamanhos em situações de forte confinamento.

A competição - isto é, a atração para cada superfície - entre os íons sulfato pelas placas pode explicar o surgimento das interações atrativas. Para separações suficientemente pequenas, o sulfato (e, em menor grau, o iodeto) passa a ser atraído por ambas as placas, induzindo um caráter atrativo à interação global entre as placas. Trabalhos anteriores envolvendo simulações de Monte Carlo e DFT têm apontado a existência de interações atrativas entre macropartículas esféricas [180,193,194] e placas paralelas [192] igualmente carregadas em certas condições em que a solução contém contra-íons divalentes. Resultados experimentais [195,196] também indicaram a existência de atração entre macropartículas igualmente carregadas imersas em eletrólitos multivalentes.

Neste ponto, vale salientar que a aproximação de solvente contínuo pode conduzir a resultados fisicamente inconsistentes, especialmente para pequenas

separações entre as placas, quando a aproximação de constante dielétrica uniforme (“modelo primitivo”) pode ser considerada insatisfatória, em razão do ordenamento das moléculas de água por influência da interface. Além disso, espera-se que os efeitos de correlação eletrostática (*ion-ion correlations*) sejam relevantes em situações de alto confinamento (pequenos valores de  $L$ ). Apesar disso, o modelo mPBE descrito no Capítulo 3 - ainda que desconsideremos aqui as correlações eletrostáticas  $\ell_c = 0$  - mostrou-se capaz de capturar o comportamento qualitativo de sistemas coloidais de interesse, indicando o papel fundamental dos efeitos de correlação e assimetria de tamanhos na modelagem destes sistemas.

## 5.2 Dinâmica de íons sujeitos a voltagem contínua: efeitos de tamanho

Apresentam-se nesta seção os resultados recentemente publicados na *Fluid Phase Equilibria* [13], em que a influência dos efeitos de tamanho na dinâmica de íons sujeitos a tensões contínuas (*dc voltages*) é estudada à luz do modelo mPNP apresentado no Capítulo 4. Como o objetivo de, inicialmente, se observar isoladamente os efeitos de tamanho, nesta seção as correlações do tipo íon-íon são desprezadas, isto é,  $\ell_c = 0$ . Tal como na seção anterior, os efeitos de tamanho são contabilizados por meio da EdE BMCSL. A principal vantagem de se utilizar desta abordagem está relacionada à possibilidade de avaliar os efeitos de assimetria de tamanho dos íons. Em uma primeira aproximação, apresentam-se aqui resultados para sistemas simétricos, em que os íons têm o mesmo tamanho  $\sigma_i = \sigma$ . Ainda assim, o uso da EdE BMCSL é encorajado, sobretudo porque possibilita a inclusão direta dos efeitos de assimetria de tamanho, que podem ter efeito significativo na dupla camada elétrica [12].

Os efeitos de tamanho são incluídos diretamente no potencial químico de cada íon  $i$  em solução como um termo não eletrostático na Equação (4.12), resultando em:

$$\bar{\mu}_i = \ln c_{i,\infty} + \ln \chi_i + z_i y + w_i^m, \quad \text{para } i = 1, \dots, n_c \text{ e } m = \text{BMCSL} \quad (5.1)$$

em que  $\sum_j \bar{\xi}_{ij} = w_i^{\text{BMCSL}}$  representa a contribuição não-eletrostática contabilizada nesta seção. Quando  $\sum_j \bar{\xi}_{ij} = 0$ , o modelo mPNP reduz-se ao modelo (convencional) PNP,

em que os íons são cargas pontuais de valência  $z_i$ . Neste caso, a solução estacionária do modelo PNP deve ser equivalente à solução da PBE (clássica). Para uma única placa plana infinita (configuração SPE) imersa em solvente contínuo com eletrólitos simétricos ( $z : z$ ), existe uma solução analítica para a equação de Poisson-Boltzmann [27], dada pelas Equações (2.7) e (2.8). Escritas em termos das variáveis adimensionais, tem-se:

$$y(\zeta) = \frac{2}{z} \ln \left[ \frac{1 + \Omega(1 - \zeta)}{1 - \Omega(1 - \zeta)} \right], \quad (5.2)$$

em que:

$$\Omega = \tanh \left( \frac{zy_0}{4} \right). \quad (5.3)$$

As concentrações dos íons podem ser então obtidas a partir do potencial elétrico aplicando-se a distribuição de Boltzmann:

$$\chi_{\pm}(\zeta) = \exp(-z_{\pm}y(\zeta)). \quad (5.4)$$

No *estado estacionário* (SS), a solução do modelo PNP nas condições descritas anteriormente deve ser idêntica à solução analítica da PBE. Assim, a solução analítica pode ser um importante teste de consistência para a solução numérica do modelo PNP. O objetivo principal das análises apresentadas nesta seção é observar os efeitos de correlação de tamanho na dinâmica de cargas livres. Embora a negligência de efeitos importantes, como efeitos de especificidade iônica e de correlação eletrostática, o modelo mPNP apresentado no Capítulo 4 permite a inclusão de quaisquer efeitos não eletrostáticos como contribuições adicionais ao potencial químico de cada íon em solução - bem como efeitos de correlação íon-íon via resposta dielétrica local [95] - sem resultar em incrementos adicionais em termos de esforço computacional.

Como destacado no Capítulo 2, embora estudos envolvendo os efeitos de

tamanho na modelagem da dupla camada elétrica tenham aparecido frequentemente há bastante tempo, persistem muitas questões ainda em aberto, em especial relacionadas à dinâmica de íons. Apesar de alguns trabalhos recentes explorarem os efeitos de tamanho para estudar o comportamento dinâmico da dupla camada, nesta seção apresentam-se os resultados reportados em um trabalho publicado recentemente no periódico *Fluid Phase Equilibria* [13], em que se apresenta uma metodologia para inclusão de efeitos de assimetria de tamanho diretamente em um modelo do tipo PNP.

### 5.2.1 Consistência da solução numérica

Antes de apresentar resultados para o modelo mPNP, faz-se necessária a verificação do procedimento numérico proposto através da comparação da solução estacionária do modelo PNP com a solução analítica da mPBE (Equações 5.2-5.4). Para um eletrodo plano infinito imerso em eletrólito simétrico e monovalente (1:1), sujeito a uma tensão contínua subitamente aplicada equivalente a  $y_0 = 4$  em um solvente contínuo, o modelo PNP deve convergir no SS para a solução analítica da mPBE. A Tabela 5.2 lista os valores dos parâmetros empregados nas simulações aqui apresentadas. As evoluções dinâmicas do potencial elétrico  $y$  e da concentração do ânion  $\chi_-$  na posição intermediária do domínio ( $\zeta = 0,5$ ) para o modelo PNP (linha contínuas), em contraste com a solução analítica da PBE (linha tracejadas) são apresentadas na Figura 5.5. A concordância é bastante satisfatória, validando o procedimento numérico proposto.

### 5.2.2 Efeitos de tamanho via modelo mPNP

Com o objetivo de observar a influência dos efeitos de correlação de tamanho, apresentam-se perfis dinâmicos para o potencial elétrico  $y$  e densidade de cargas livres  $\rho$  calculados pelos modelos PNP e mPNP. Embora a abordagem aqui proposta permita a inclusão das assimetrias de tamanho dos íons em uma abordagem termodinamicamente consistente, baseado na expressão da EdE BMCSL para misturas de esferas rígidas, para todas as simulações aqui apresentadas os íons  $i$  têm o mesmo tamanho  $\sigma_i = \sigma = 0,4$  nm, que é um valor típico empregado na simulação de sistemas iônicos [180].

**Tabela 5.2.** Constantes universais e parâmetros do modelo mPNP desta seção.

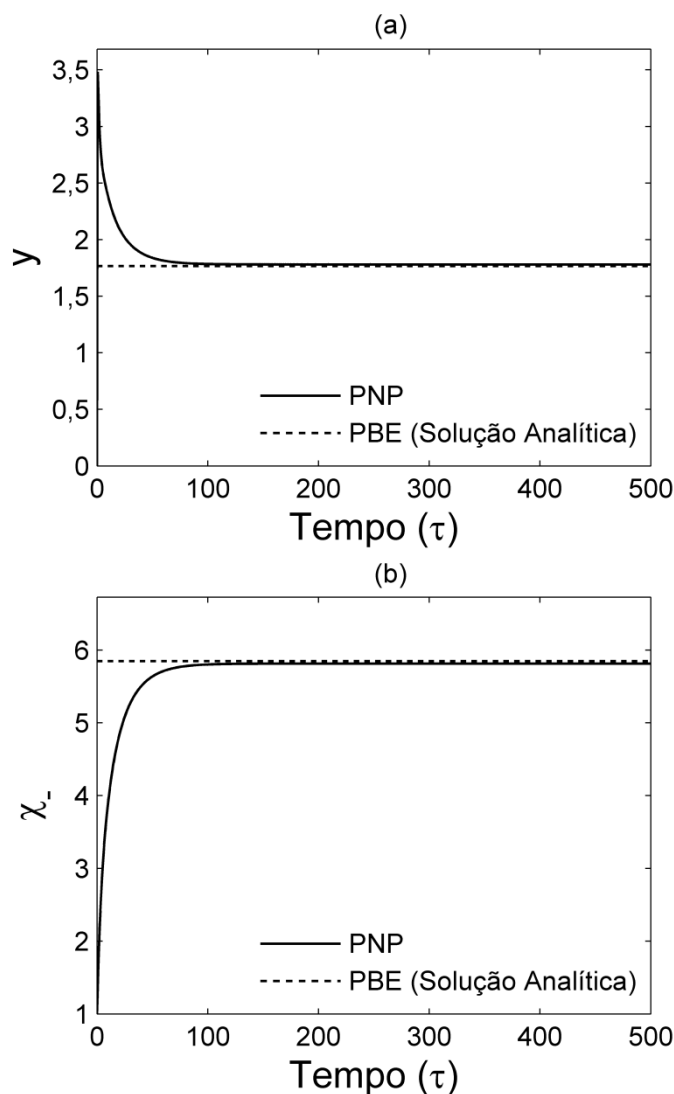
---

$e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$	$\varepsilon = 6,95 \times 10^{-10} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$	$I = 0,5 \text{ M}$	$T = 298,15 \text{ K}$
$k_B = 1,38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	$L = 10 \kappa^{-1}$		$D_0 = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

---

A Figura 5.6 apresenta a evolução temporal do potencial elétrico  $y$  (Figs. 5.6a e 5.6b) e densidade de cargas livres  $\rho$  (Figs. 5.6c e 5.6d) sob influência de um eletrodo plano (SPE) sujeito a uma tensão contínua (*dc voltage*)  $y_0 = 4$ , e força iônica 0,5 M. Comparando-se as Figs. 5.6a e 5.6b, não se percebe uma influência significativa dos efeitos de tamanho na dinâmica do potencial elétrico. Por outro lado, os efeitos de correlação de tamanho têm papel importante na dinâmica das cargas livres (Figs. 5.6c e 5.6d). Para o modelo PNP (Fig. 5.6c), a formação da distribuição de equilíbrio dos íons é mais lenta quando comparada com os resultados para o modelo mPNP (Fig. 5.6d); isto é, o SS é alcançado mais rapidamente quando os efeitos de tamanho são contabilizados a partir da EdE BMCSL.

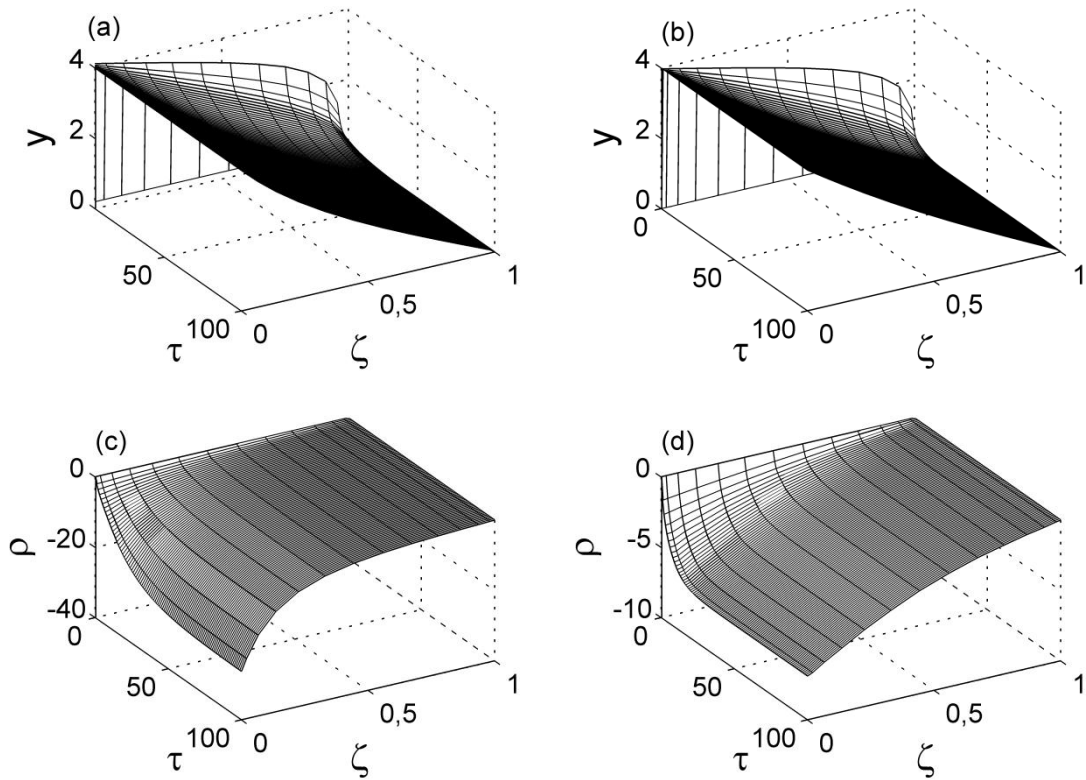
Em decorrência da repulsão estérica, a magnitude da densidade de cargas livres tende a diminuir nas vizinhanças do eletrodo, tornando a difusão iônica menos intensa entre a condição inicial tipo *bulk* ( $\rho = 0$ ) até o SS, quando confrontada com a solução via modelo PNP, em que os efeitos de tamanho são desprezados. Portanto, a Fig. 5.6 indica que a dinâmica de íons calculada por modelos contínuos do tipo PNP é controlada pela difusão iônica.



**Figura 5.5.** Evolução dinâmica da solução numérica do modelo PNP (linhas contínuas) no meio do domínio ( $\zeta = 0,5$ ) para um eletrólito simétrico (1:1) com  $I = 0,5 \text{ M}$  e  $y_0 = 4$ , confrontada com a solução analítica da PBE (linhas tracejadas) para: (a) potencial elétrico ( $y$ ), e (b) concentração dos ânions ( $\chi_-$ ).

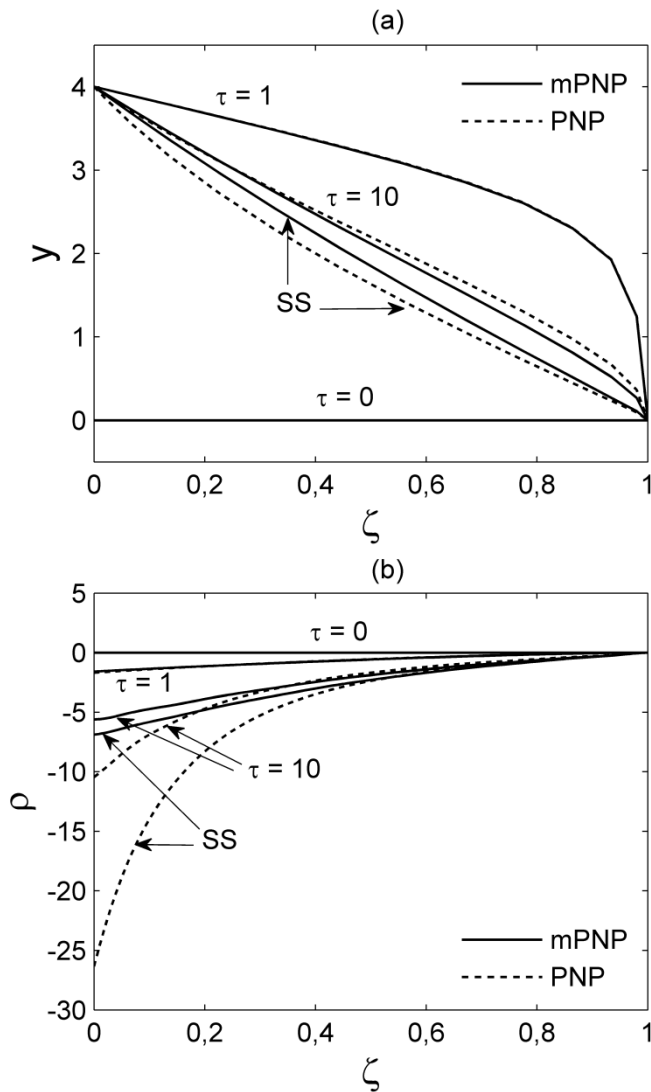
Na Fig. 5.7 explora-se mais profundamente o papel dos efeitos de correlação de tamanho nas superfícies apresentadas na Fig. 5.6, destacando-se algumas secções destas em certos instantes  $\tau = 0, 1, 10$  e no SS. Como se vê, os efeitos de tamanho tendem a crescer com o tempo. A partir da Fig. 5.7a, observa-se que os perfis de potencial elétrico não são os exatamente os mesmos - como poderíamos erradamente inferir ao observar as superfícies nas Figs. 5.6a e 5.6b -, especialmente no SS. Inicialmente ( $\tau = 0$ ), o sistema assume as condições do seio da fase fluida (*bulk*); portanto sem que a formação da dupla camada elétrica possa promover efeitos de correlação de tamanho. A partir do momento em que a tensão contínua é aplicada ( $\tau > 0$ ), entretanto, as cargas móveis se

reorganizam por influência do campo elétrico, e os efeitos de repulsão estérica começam a ser significativos, até que o estado estacionário (SS) é atingido.



**Figura 5.6.** Evolução dinâmica para uma placa plana (SPE) com  $y_0 = 4$  imersa em um eletrólito 1:1 de força iônica 0,5 M: (a) e (b) potencial elétrico  $y$ ; (c) e (d) densidade de cargas  $\rho$ ; ambos calculados para os modelos PNP (a e c) e mPNP (b e d).

No estado estacionário (SS), observa-se que os efeitos de tamanho tendem a aumentar a magnitude do potencial elétrico (Fig. 5.7a) ao mesmo tempo em que diminuem o acúmulo de cargas livres próximo ao eletrodo positivamente carregado (Fig. 5.7b) devido à repulsão estérica. Ademais, a tendência natural de redução da influência dos efeitos de correlação de tamanho com o aumento da distância em relação ao eletrodo  $\zeta$  é também observada.

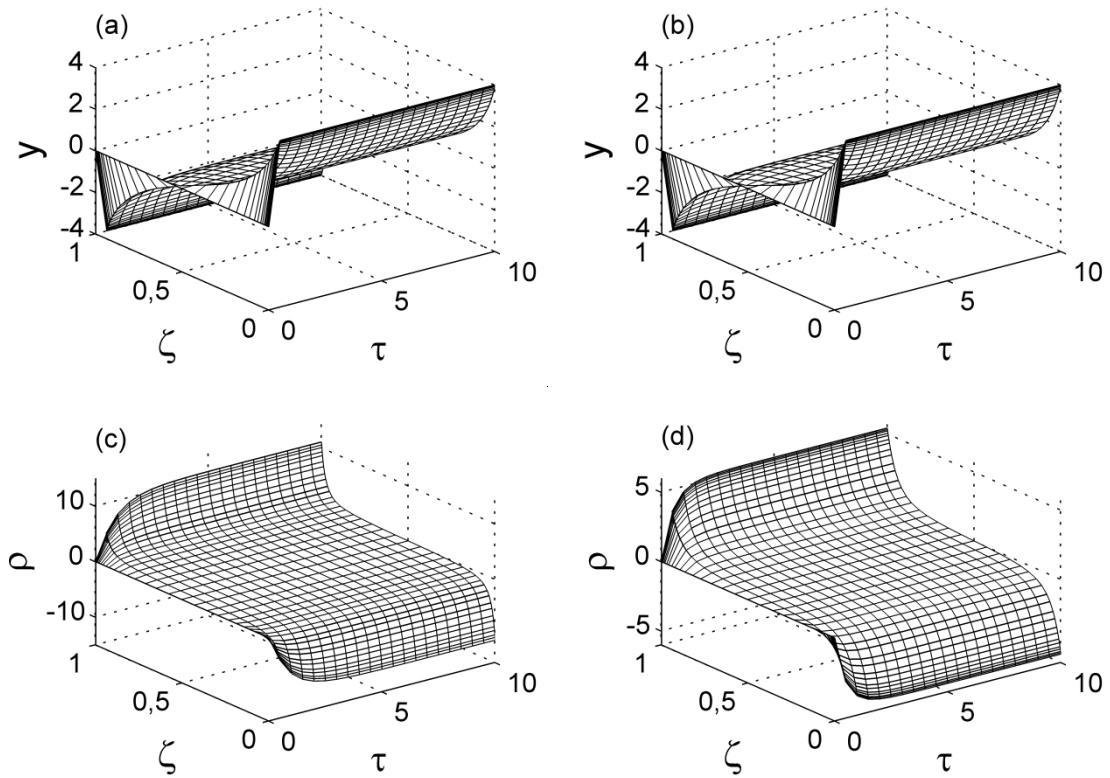


**Figura 5.7.** Evolução dinâmica das respostas obtidas via modelos mPNP (linhas contínuas) e PNP (linhas tracejadas) para uma placa plana (SPE) com  $y_0 = 4$  imersa em um eletrólito 1:1 de força iônica 0,5 M: (a) potencial elétrico  $y$ ; (b) densidade de cargas livres  $\rho$ . A sigla “SS” indica os perfis estacionários.

A mesma análise é realizada na Fig. 5.8 para um par de eletrodos planos paralelos (PPE). As placas são separadas por uma distância correspondente a 10 vezes o comprimento de Debye ( $L = 10\kappa^{-1}$ ), sendo carregadas com uma voltagem contínua de  $y_0 = \pm 4$  (isto é,  $y_0|_{\zeta=0} = 4$  e  $y_0|_{\zeta=1} = -4$ ). Um comportamento similar ao observado para o caso da configuração SPE (Figs. 5.6a e 5.6b) é representado nas Figs. 5.8a e 5.8b para o potencial elétrico calculado via PNP e mPNP, respectivamente; indicando uma pequena influência dos efeitos de correlação de tamanho na dinâmica do potencial elétrico. Quando comparada à configuração SPE, os efeitos de correlação de tamanho têm papel menos acentuado nos perfis dinâmicos de densidade de cargas livres  $\rho$ , ainda



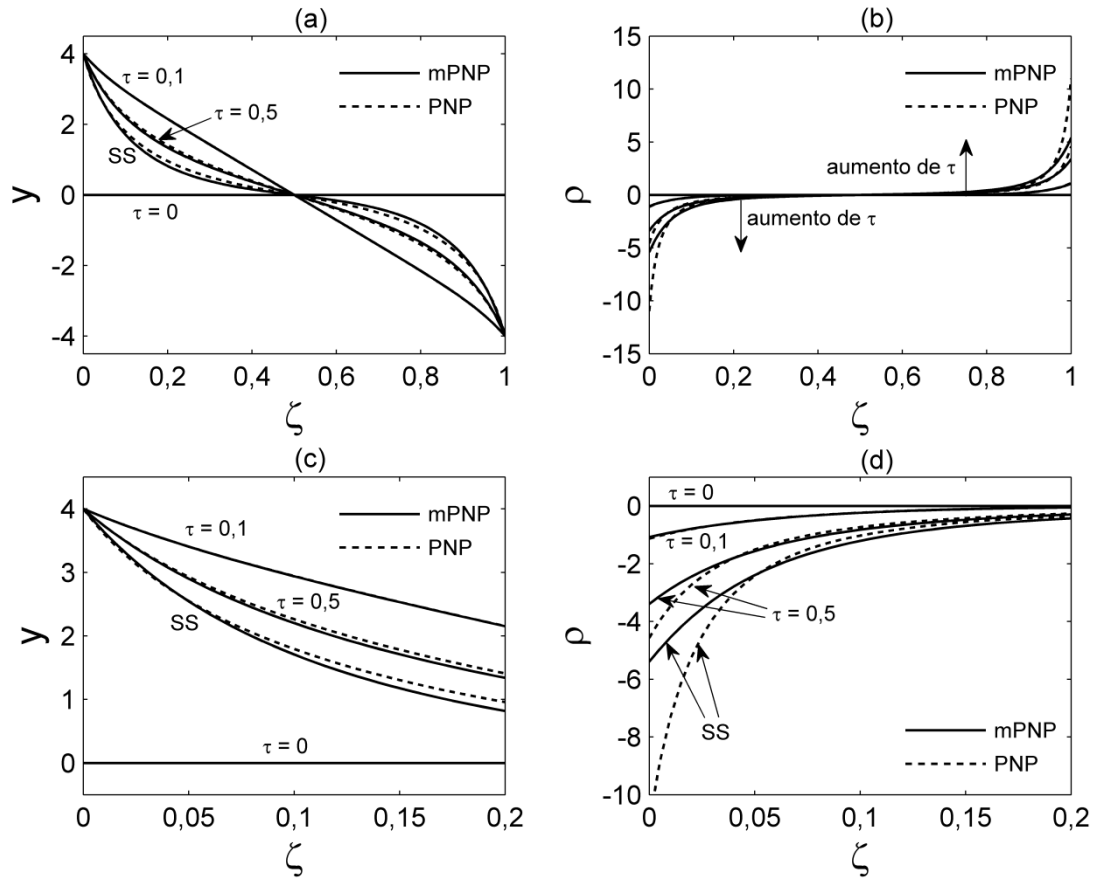
que os efeitos estéricos repulsivos tendam a diminuir a acumulação de cargas nas vizinhanças dos eletrodos, como se pode perceber pela comparação entre os perfis obtidos via PNP (Fig. 5.8c) e mPNP (Fig. 5.8d). Os efeitos difusivos têm menor importância na configuração PPE devido ao domínio espacial limitado entre os eletrodos, o que explica a pequena distinção entre os tempos da resposta dinâmica de  $\rho$  obtida pelos modelos PNP e mPNP para a configuração PPE, a despeito das significativas diferenças encontradas para a configuração SPE (Figs. 5.6c e 5.6d).



**Figura 5.8.** Evolução dinâmica para eletrodos planos paralelos (PPE) com  $y_0 = \pm 4$  imersa em um eletrólito 1:1 de força iônica 0,5 M: (a) e (b) potencial elétrico  $y$ ; (c) e (d) densidade de cargas  $\rho$ ; ambos calculados para os modelos PNP (a e c) e mPNP (b e d).

A Fig. 5.9 detalha os perfis dinâmicos apresentados na Fig. 5.8 a partir de secções das superfícies apresentadas para alguns instantes característicos. As Figs. 5.9a e 5.9b apresentam perfis para todo o domínio, enquanto nas Figs. 5.9c e 5.9d o foco concentra-se na dupla camada elétrica próxima ao eletrodo positivo ( $\zeta = 0$ ), a fim de que se possa observar em mais detalhes a influência dos efeitos de correlação de tamanho. Comportamentos bastante similares são observados nas Figs. 5.7 e 5.9, embora os efeitos de tamanho possam ser considerados praticamente insignificantes

para as placas paralelas (Fig. 5.9a), quando comparada à configuração SPE (Fig. 5.7a). Ademais, a Fig. 5.9d exibe características semelhantes às observadas na Fig. 5.7b, em que os efeitos de tamanho têm papel importante, reduzindo o excesso de cargas nas vizinhanças do eletrodo carregado positivamente devido à repulsão estérica.

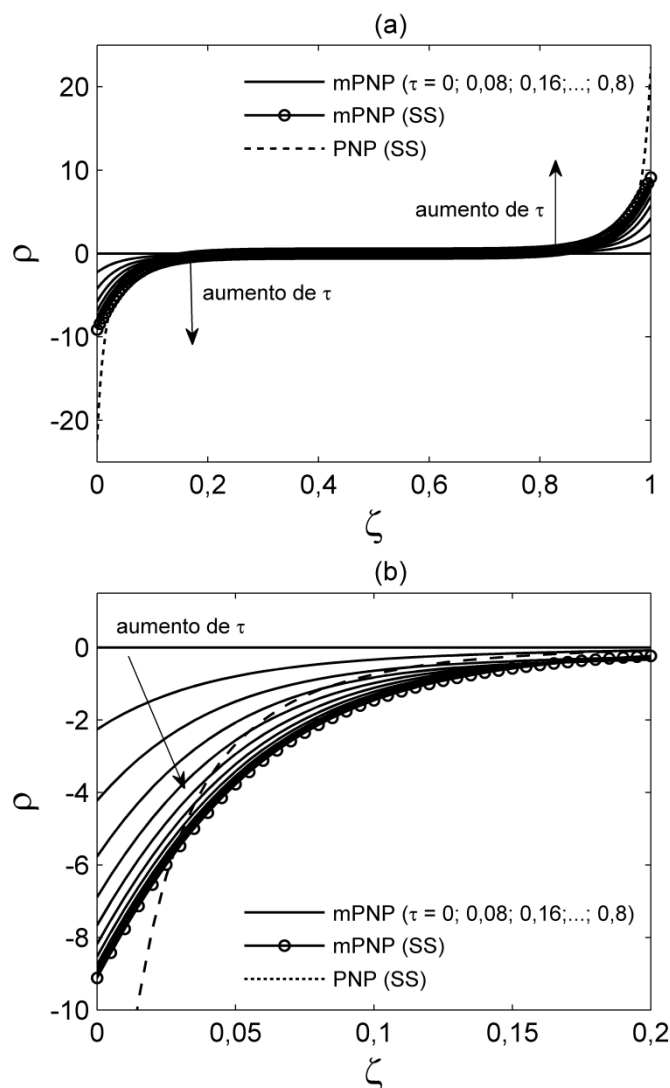


**Figura 5.9.** Perfis obtidos via modelos mPNP (linhas contínuas) e PNP (linhas tracejadas) para placas planas paralelas (PPE) com  $y_0 = \pm 4$  imersa em um eletrólito 1:1 de força iônica 0,5 M, a  $\tau = 0, 0,1, 0,5$  e no SS: (a) potencial elétrico  $y$ ; (b) densidade de cargas livres  $\rho$ ; (c) e (d) exibem detalhes de (a) e (b) nas vizinhanças do eletrodo positivo, respectivamente. A sigla “SS” indica os perfis estacionários.

Vale salientar que, devido aos diferentes adimensionamentos empregados para a reparametrização do tempo e espaço (ver Tabela 4.1, Capítulo 4), o comportamento dinâmico para a configuração PPE é cerca de uma ordem de magnitude mais rápida que o caso SPE. De acordo com a Tabela 4.1, para  $L = 10\kappa^{-1}$ ,  $\tau^{\text{SPE}} = 10\tau^{\text{PPE}}$ . As diferentes parametrizações no tempo foram definidas em consonância com as diferentes parametrizações espaciais definidas a fim de conduzir a um domínio finito e normalizado em ambas as geometrias.

Para avaliar em maior profundidade os efeitos de tamanho na dinâmica de íons, apresenta-se na Fig. 5.10 perfis de densidade de cargas livres calculados via modelo mPNP a potenciais mais altos. O potencial elétrico aplicado aos eletrodos vale  $y_0 = \pm 10$ , isto é, mais que o dobro daquele aplicado nos cenários anteriores, aumentando a influência dos efeitos de correlação de tamanho. O mapeamento da evolução dinâmica dos perfis da densidade de cargas livres é representado para vários instantes após a aplicação do campo elétrico em  $\tau = 0$ . A depleção do eletrólito do seio da fase fluida em direção aos eletrodos envolvida no processo de formação da dupla camada elétrica (*double layer charging*) é representada na Fig. 5.10a para o espaço entre os eletrodos; enquanto a Fig. 5.10b detalha a região próxima ao eletrodo positivamente carregado. Para fins comparativos, os perfis estacionários obtidos via modelos mPNP (linha contínua com marcadores esféricos) e PNP (linha tracejada) foram plotados na Fig. 5.10. A magnitude da densidade de cargas livres diminui em mais de 50% em decorrência dos efeitos de repulsão estérica nas vizinhanças dos eletrodos, indicando a forte influência dos efeitos de correlação de tamanho a voltagens elevadas.

Destaca-se que a abordagem aqui proposta para a inclusão dos efeitos de tamanho no modelo PNP é distinta daquela empregada em trabalhos recentes [29,43,76,78,96,102,103,128], que se baseiam na formulação de Bikerman [40], em que os íons devem necessariamente ter o mesmo tamanho com concentração saturando em um valor máximo característico. Ao contrário, na abordagem mPNP aqui proposta os efeitos de assimetria de tamanho surgem naturalmente a partir da EdE BMCSL, sem o artificialismo de se impor uma saturação definida para a densidade dos íons na superfície do(s) eletrodo(s) sujeito(s) a altas voltagens. Como a abordagem via EdE BMCSL é baseada na teoria do estado líquido, enquanto a abordagem de Bikerman é derivada da teoria de rede (*lattice theory*), esses efeitos surgem naturalmente.



**Figura 5.10.** Perfis de densidade de cargas livres  $\rho$  para eletrodos de placas planas paralelas (PPE) com  $y_0 = \pm 10$  imersa em um eletrólito 1:1 de força iônica 0,5 M: (a) modelo mPNP a  $\tau = 0, 0,08, 0,16, \dots, 0,8$  (linhas contínuas) e no SS (linhas contínuas com marcadores esféricos), e modelo PNP no SS (linha tracejada); (b) destaque na região próxima ao eletrodo positivamente carregado. A sigla “SS” indica os perfis estacionários.

A despeito de que a dinâmica de íons seja consideravelmente rápida, uma vez que o SS é atingido em tempos da ordem de  $\tau \approx 1$  (ou  $t \sim 10^{-8}$  s), as informações aqui apresentadas acerca do comportamento dinâmico dos íons são úteis ao fornecer uma ideia de como os íons se reorganizam quando sujeitos a perturbações em sua configuração inicial e/ou no campo elétrico externo. Além disso, a análise da dinâmica de íons é um passo fundamental no sentido de melhorar a descrição de fenômenos eletrocinéticos e de propriedades (macroscópicas) de transporte, cuja origem está associada às interações entre o campo elétrico e escoamento do seio da fase fluida.

Portanto, o modelo mPNP aqui proposto - tal como outros modelos contínuos com diferentes funcionais de energia para inclusão de efeitos não eletrostáticos de natureza diversa - tem grande potencial de aplicação, sem resultar em dificuldades adicionais em termos de custo computacional para a solução numérica. Em verdade, a solução numérica do modelo mPNP é mais suave e adequada, em especial para elevados potenciais elétricos, quando a concentração dos íons calculada via PNP nas vizinhanças dos eletrodos diverge exponencialmente. Evidentemente, esse comportamento é não físico, desde que o modelo PNP prevê concentração infinita a voltagens suficientemente elevadas (ver, por exemplo, a Fig. 5.10); enquanto a repulsão estérica imposta via mPNP impede que respostas de natureza exponencialmente divergente ocorram.

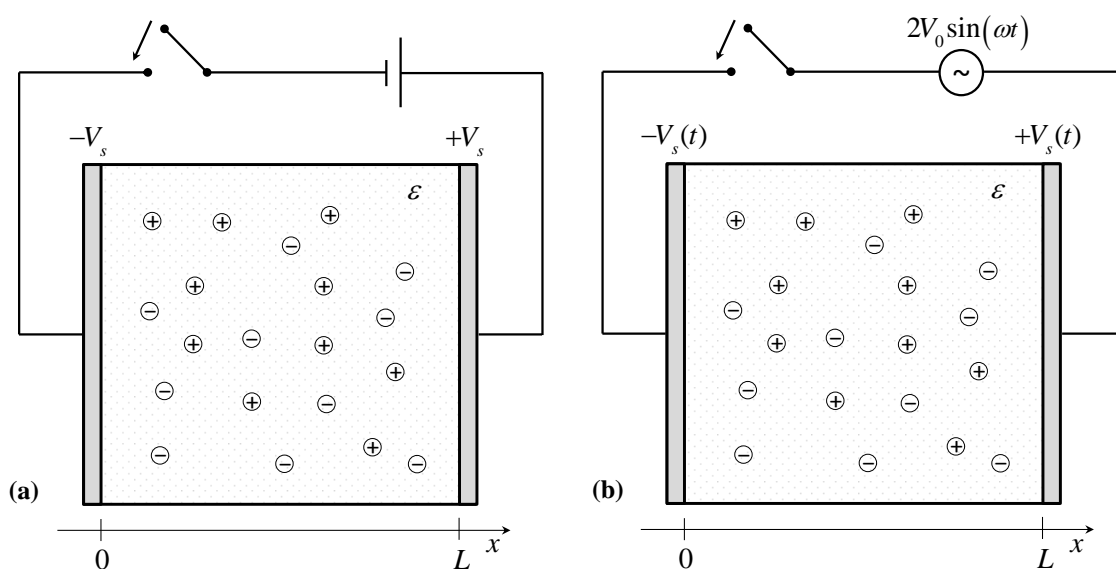
Por fim, a metodologia envolvida na derivação do modelo mPNP permite a exploração de novas modificações, representando um possível caminho para avanços futuros na descrição da dinâmica de cargas livres via abordagens do tipo Poisson-Nernst-Planck. Alguns dos avanços possíveis são apresentados na próxima seção, em que efeitos de *correlação eletrostática* são estudados no contexto de eletrodos sujeitos a tensões alternadas (*ac voltages*).

### **5.3 Dinâmica de íons sujeitos a voltagem alternada: efeitos de tamanho e de correlação eletrostática**

Nesta seção apresentam-se resultados de análises de efeitos de tamanho e, em especial, de correlação eletrostática, no contexto do modelo mPNP descrito no Capítulo 4. Desta vez, no entanto, o comportamento dinâmico dos eletrólitos frente a oscilações do potencial elétrico produzidas por corrente alternada (*ac voltages*) é analisado. Os resultados aqui apresentados fazem parte de um trabalho recentemente publicado no periódico *Electrochimica Acta* [14], constituindo-se em uma das importantes contribuições desta tese, desde que pela primeira vez foram reportados resultados de simulações em tensões alternadas por meio de um modelo mPNP que inclui as correlações íon-íon via resposta dielétrica local [95].

A Figura 5.11 apresenta um esquema do sistema em análise nesta seção. Trata-se de um desenho bastante similar ao apresentado na Figura 4.1, em que se permite aplicar aos eletrodos planos paralelos (PPE) tanto voltagens contínuas (Fig. 5.11a) quanto voltagens alternadas (Fig. 5.11b). No primeiro caso, aplica-se uma perturbação

degrau  $V_s = V_0$  no potencial de cada um dos eletrodos, resultando em uma diferença de potencial global equivalente a  $2V_0$ . No último caso, um potencial harmônico  $V_s(t) = V_0 \sin(\omega t)$  é aplicado aos eletrodos, resultando em uma diferença de potencial global de  $2V_0 \sin(\omega t)$  através da célula. Mais uma vez, o solvente é um contínuo (implícito) caracterizado apenas por sua constante dielétrica  $\epsilon$ ; os eletrodos são impermeáveis aos íons (*blocking electrodes*), isto é, *reações Faradaicas* nos eletrodos são desconsideradas.



**Figura 5.11.** Esquema da dinâmica de íons em modelo unidirecional (1D). Soluções eletrolíticas confinadas entre eletrodos planos paralelos (PPE) e impermeáveis, separados por uma distância  $L$ , sob influência de: (a) tensão contínua (*dc voltage*) de magnitude  $2V_0$ ; e (b) tensão alternada (*ac voltage*)  $V_s(t) = V_0 \sin(\omega t)$ , resultando em uma diferença de potencial global de  $2V_0 \sin(\omega t)$ . O solvente é um meio contínuo de constante dielétrica  $\epsilon$ .

Configurações similares foram recentemente propostas, seja em simulações de voltagens contínuas [29,84,97], em voltametria cíclica [107], ou em voltagens alternadas [78]. Em suma, o sistema em análise nesta seção é bastante similar ao apresentado na Seção 5.2 (e em ALIÓ *et al.* [13]), exceto pelo fato de que o foco aqui está nos efeitos de correlação eletrostática sobre o comportamento dinâmico dos íons, quando os eletrodos estão sujeitos a tensões alternadas - e não a uma variação “degrau” no potencial -, observando-se a resposta periódica após o sistema atingir o estado estacionário.

Considera-se que todos os íons assumem as concentrações *bulk* em  $\tau = 0$ . Portanto, inicialmente todos os íons estão uniformemente distribuídos na célula eletroquímica, como se não existisse campo elétrico aplicado aos eletrodos, isto é,  $\chi_i(\zeta)|_{\tau=0} = 1$ , para  $i = 1, \dots, n_c$ . Como observamos na Seção 5.2, o comportamento dinâmico dos íons está naturalmente associado à difusão iônica e à interação com o campo elétrico. Assim, o papel dos efeitos de tamanho dos íons é fundamental, em especial a altas voltagens. A inclusão destes efeitos - como também de efeitos de correlação eletrostática -, resulta no modelo de mPNP apresentado no Capítulo 4. Os efeitos de correlação de tamanho são contabilizados tanto via EdE BMCSL quanto via modelo de Bikerman, resultando na expressão do potencial químico dada pela Equação (5.1), em que  $m = BMCSL$  ou  $m = Bik$ , a depender da abordagem em questão; isto é,  $\sum_j \bar{\xi}_{ij} = w_i^{BMCSL}$  ou  $\sum_j \bar{\xi}_{ij} = w_i^{Bik}$ .

### 5.3.1 Comparação com Simulações de Monte Carlo (MC)

Antes da apresentação dos resultados das análises do comportamento dinâmico de íons sujeitos a potenciais oscilatórios, aplica-se uma tensão contínua (*dc voltage*) a um eletrodo plano plano (SPE), observando-se o perfil de concentração de cada um dos íons após o estabelecimento do estado estacionário. Esta situação corresponde à configuração SPE, analisada na Seção 5.2, ou, equivalentemente, à configuração PPE quando as placas estão infinitamente separadas (Fig. 5.11, com  $L \rightarrow \infty$ ). O propósito aqui é estabelecer uma formulação mais geral possível para o modelo mPNP - em especial para os efeitos de correlação eletrostática -, de modo a descrever resultados de simulações de Monte Carlo (MC) reportadas por BODA *et al.* [166] para eletrólitos do tipo 1:1 e 2:1; portanto, eletrólitos em que se esperam efeitos desprezíveis e fortes no que diz respeito às correlações íon-íon, respectivamente.

A Tabela 5.3 apresenta os valores das constantes empregadas nas simulações realizadas nesta seção. Na Fig. 5.12, comparam-se perfis estacionários de distribuição iônica ( $\chi_i = c_i/c_{i,\infty}$ ) calculados pelo modelo mPNP (via três diferentes abordagens para os efeitos de correlação de tamanho) com os resultados de simulações de MC reportadas por Boda e colaboradores [166]. As Figs. 5.12a, 5.12d, e 5.12f foram obtidas via abordagem de Bikerman [40], EdE BMCSL [53,54], e desprezando-se os efeitos de correlação de tamanho ( $\mathbf{w} = \mathbf{0}$ ), respectivamente, para um eletrólito 2:1 com densidade

superficial de cargas igual a  $-0,3 \text{ C m}^{-2}$  e diâmetro dos íons iguais a  $\sigma = 0,3 \text{ nm}$ , seja com (linhas contínuas) ou sem (linhas tracejadas) a inclusão dos efeitos de correlação eletrostática.

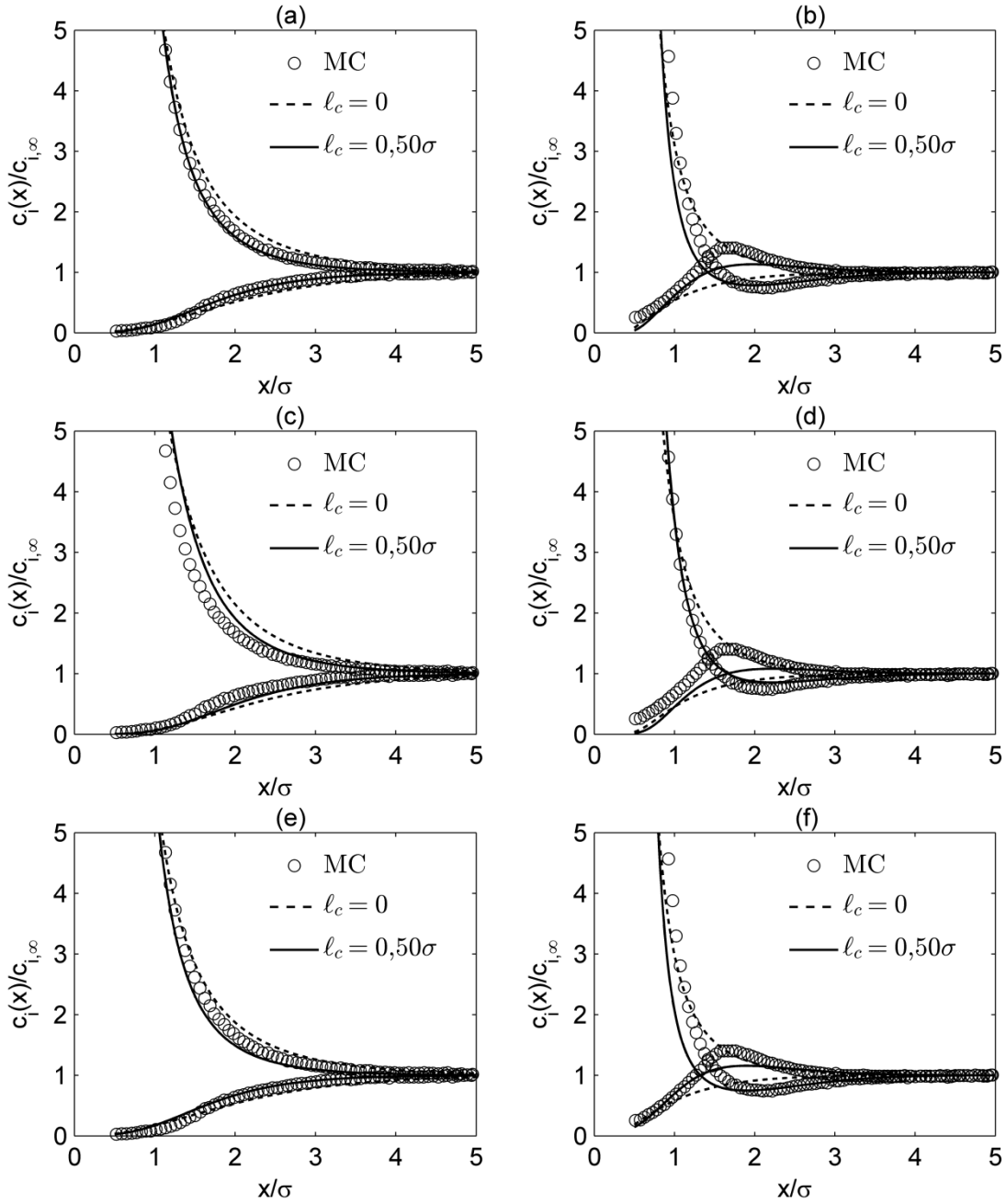
**Tabela 5.3.** Constantes universais e parâmetros do modelo mPNP desta seção.

$e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$	$\varepsilon = 6,951 \times 10^{-10} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$	$k_B = 1,38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
$I = 1,0 \text{ M}$	$T = 298,15 \text{ K}$	$L = 1,0 \text{ } \mu\text{m}$
$y_0 = 5$	$\sigma = 0,3 \text{ nm}$	$\bar{\omega} = 0,3$
		$\lambda = 0,3$

Como observado em trabalhos anteriores [94,98], os resultados aqui reportados reforçam a tese de que o modelo mPNP só permite uma boa descrição da dupla camada elétrica em equilíbrio, em comparação com simulações de MC, quando os efeitos de correlação íon-íon são incluídos ( $\ell_c \neq 0$ ) no contexto da resposta dielétrica local proposta por BAZANT *et al.* [95]. As abordagens convencionais ( $\ell_c = 0$ ) não são capazes de capturar a comportamento físico conhecido como *overscreening* - isto é, a formação de sucessivas camadas de íons compensando as cargas de camadas anteriores (ver discussão no Capítulo 2) -, sendo limitadas à descrição dos perfis de distribuição iônica de decaimento monotônico.

Estabelecendo-se um valor característico para o comprimento de correlação igual ao raio iônico  $\ell_c = 0,5\sigma$ , observou-se boa capacidade preditiva do modelo mPNP frente aos dados de simulações de MC. Embora BAZANT *et al.* [95] e SANTANGELO [174] tenham sugerido que o comprimento de correlação esperado para eletrólitos constituídos de cargas pontuais em solventes polares deva ser da ordem do *comprimento de Bjerrum*  $\ell_B = e^2 / (4\pi\epsilon k_B T)$ , SANTANGELO [174] argumenta que a validade desta teoria é independente da escolha de  $\ell_c$ . Ademais, STOREY e BAZANT [98] aplicaram esta teoria a soluções eletrolíticas, propondo um comprimento de correlação em escala molecular ( $\ell_c = \sigma$ ) a fim de fornecer uma melhor descrição dos resultados de MC de BODA *et al.* [166] para um eletrólito 2:1 (apresentado nas Figs. 5.12b, 5.12d, e 5.12f). Nesse contexto, propõe-se uma redução da ordem de 50% do comprimento de correlação a fim de estender a descrição do modelo mPNP para eletrólitos 1:1 a partir de um único parâmetro de correlação.





**Figura 5.12.** Comparação entre perfis estacionários da dupla camada elétrica obtidos via modelo mPNP incluindo efeitos de correlação eletrostática (linhas contínuas), e desprezando estes efeitos (linhas tracejadas), com resultados de simulação de Monte Carlo (MC) de BODA *et al.* [166] (esferas). Os perfis de concentração são para eletrólitos do tipo 1:1 (a, c, e) e 2:1 (b, d, f), sob influência de uma superfície plana de densidade superficial de carga igual a  $-0,3 \text{ C m}^{-2}$ , nas condições da Tabela 5.3 e com diâmetro dos íons iguais a  $\sigma = 0,3 \text{ nm}$ . Resultados para diferentes abordagens para os efeitos de tamanho são apresentadas: (a, b) modelo de Bikerman; (c, d) EdE BMCSL; e (e, f) sem correlação de tamanho ( $\mathbf{w} = \mathbf{0}$ ).

Comparando-se os resultados apresentados nas Figs. 5.12b, 5.12d e 5.12f, observa-se que os efeitos de correlação de tamanho aparentemente têm papel menos relevante frente aos efeitos de correlação eletrostática. O caráter oscilatório dos perfis

estacionários de concentração não pode ser descrito sem que as correlações íon-íon sejam contabilizadas. Ademais, as Figs. 5.12b e 5.12f descrevem igualmente bem os dados de MC, enquanto a Fig. 5.12d aparentemente fornece uma melhor descrição da distribuição dos contra-íons, embora os efeitos de tamanho tendam a subestimar a concentração do co-íon. Esse comportamento é esperado, desde que, ao nível de potencial elétrico em análise (da ordem de 0,1 V), os efeitos de correlação eletrostática prevalecem frente aos efeitos de tamanho - ou, nas palavras de Bazant e colaboradores [95], “*overscreening beats crowding*” -, a despeito de que estes últimos possam ser predominantes a altos potenciais.

As Figuras 5.12a, 5.12c e 5.12e apresentam perfis de densidade de uma solução eletrolítica 1:1 quando os efeitos de tamanho são contabilizados via modelo de Bikerman (Fig. 5.12a), EdE BMCSL (Fig. 5.12c), e sem considerar os efeitos de tamanho (Fig. 5.12e). Como é esperado em eletrólitos monovalentes, observam-se efeitos modestos das correlações íon-íon, sem a formação de sucessivas camadas de blindagem eletrostática (ou inversão de cargas) observada para o eletrólito 2:1. Entretanto, as linhas contínuas ( $\ell_c = 0,5\sigma$ ) tendem a melhorar a descrição dos resultados obtidos via MC, quando comparadas as linhas tracejadas ( $\ell_c = 0$ ), em especial no caso em que o modelo de Bikerman é empregado para as correlações de tamanho. Ou seja, os efeitos de correlação eletrostática também contribuem para melhorar a descrição de eletrólitos 1:1, em que se espera fraca correlação íon-íon.

De forma geral, observa-se que os efeitos de tamanho parecem desempenhar papel secundário nas condições da Fig. 5.12. Quando confrontados com os resultados obtidos via modelo de Bikerman (Figs. 5.12a,b) ou via EdE BMCSL (Figs. 5.12c,d), o desprezo pelos efeitos de correlação de tamanho (Figs. 5.12d,e) não resulta em perdas significativas na capacidade preditiva do modelo mPNP. Em verdade, a inclusão de efeitos de tamanho via EdE BMCSL parece ter fornecido a pior descrição dos resultados de simulações de MC. ANTYPOV *et al.* [56] argumentaram que, em certas situações, teorias de densidade local (*local density theories*) - como a EdE BMCSL - tendem a superestimar os efeitos de tamanho nas vizinhanças dos eletrodos, podendo não melhorar a descrição frente a equações convencionais de PB, em que os íons são tratados como cargas pontuais. Em verdade, os autores argumentam que as teorias de densidade local podem até mesmo piorar a descrição da dupla camada elétrica quando comparada às abordagens tradicionais de PB. Portanto, apesar das vantagens associadas

à possibilidade de se incluir naturalmente os efeitos de assimetria de tamanho, a equação de estado de BMCSL pode não ser adequada para a descrição dos efeitos de correlação de tamanho em sistemas eletrolíticos simples sujeitos a potenciais de moderada a baixa magnitude.

Neste ponto, vale destacar que o modelo mPNP aqui proposto, com comprimento de correlação característico da ordem de  $\ell_c = 0,5\sigma$ , não somente reproduz qualitativamente a formação de camadas sucessivas características do fenômeno conhecido como *overscreening*, predito por simulações de MC para eletrólitos 2:1, como também melhora a descrição de resultados de MC para eletrólitos 1:1, sem perda de generalidade. Tal fato confere uma boa capacidade preditiva ao modelo mPNP, desde que pode-se descrever com um único parâmetro  $\ell_c$  soluções eletrolíticas em que se esperam fortes (eletrólitos 2:1) e fracos (eletrólitos 1:1) efeitos de correlação eletrostática.

Na próxima seção apresentam-se resultados para os mesmos sistemas eletrolíticos 1:1 e 2:1 aqui estudados, porém agora sujeitos a tensões alternadas (*ac voltages*), com o objetivo de avaliar qual o papel dos efeitos de tamanho e de correlação eletrostática nessas condições. Como o modelo de Bikerman (Figs. 5.12c,d) para os efeitos de tamanho foi o que melhor descreveu os resultados das simulações de MC para a dupla camada elétrica em equilíbrio, apresentam-se na próxima seção resultados obtidos apenas por meio dessa abordagem. Ressalta-se que nesta seção consideram-se apenas íons de mesmo tamanho (sistemas simétricos) por questão consistência com os resultados das simulações de MC reportadas por BODA *et al.* [166], em que os íons apresentam o mesmo tamanho  $\sigma = 0,3 \text{ nm}$ .

Por esta razão, a escolha da abordagem de Bikerman é encorajada, visto que sua formulação para sistemas eletrolíticos simétricos em tamanho é direta, com desempenho bastante satisfatório, e um equacionamento bem mais simples, quando comparada a EdE BMCSL. Assim, na seção seguinte optou-se por apresentar resultados de simulações dinâmicas de soluções eletrolíticas concentradas obtidas via mPNP com  $\ell_c = 0,5\sigma$  e efeitos de correlação de tamanho via modelo de Bikerman. Entretanto, nada impede a aplicação do modelo mPNP para sistemas assimétricos em tamanho, bastando para tanto empregar a expressão da EdE BMCSL, atentando para as regiões de exclusão que surgem devido à assimetria de tamanho e à impenetrabilidade dos íons na superfície dos eletrodos (ver discussão associada às Figs. 3.1 e 3.2 no Capítulo 3). Portanto, embora

relevante, a análise dos efeitos de assimetria de tamanho no modelo mPNP foge do escopo desta tese.

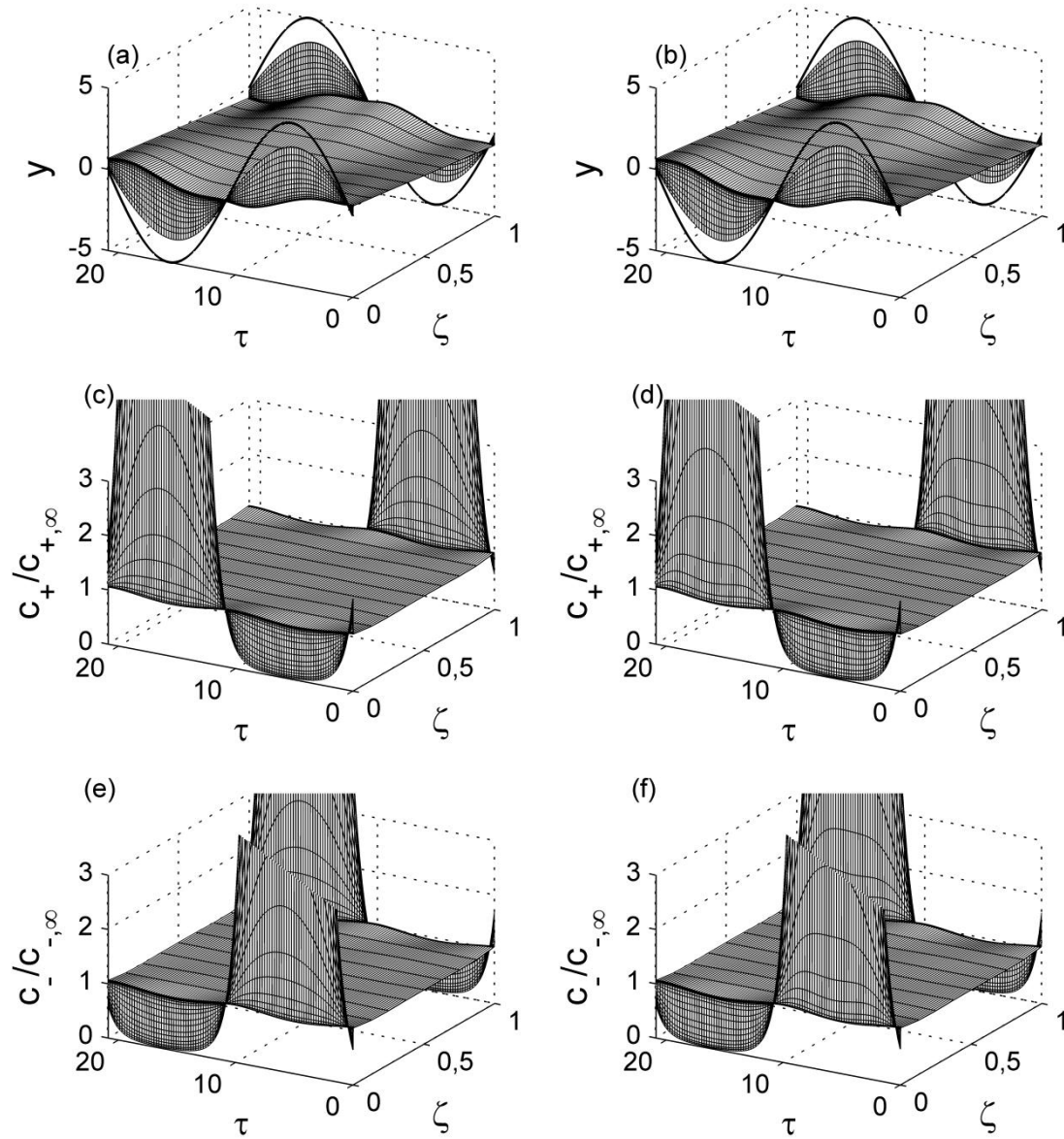
### 5.3.2 Comportamento dinâmico de eletrólitos sujeitos a voltagens alternadas

Visando observar adequadamente os efeitos de correlação eletrostática, apresentam-se nesta seção o comportamento dinâmico de soluções eletrolíticas do tipo 1:1 e 2:1 sujeitas a potenciais harmônicos alternados (*ac voltages*). Ao contrário de OLESEN *et al.* [78], que apresentaram um enfoque em potenciais extremamente elevados, apresentam-se aqui potenciais mais moderados, a fim de evitar que os efeitos de repulsão estérica prevaleçam frente aos efeitos de correlação eletrostática, demonstrando-se que estes últimos podem ter papel fundamental para soluções eletrolíticas simples mesmo em potenciais elétricos baixos ou moderados. Portanto, optou-se por estabelecer uma amplitude de oscilação  $y_0$  do campo elétrico externo  $y_s(\tau)$  que está na mesma ordem de grandeza da densidade superficial de cargas empregada na Seção 5.3.1 (Fig. 5.12). Outras constantes encontram-se listadas na Tabela 5.3, sendo similares aos empregados por Olesen e colaboradores [78].

Em princípio, não existem limitações (sejam numéricas ou teóricas) envolvidas na escolha da frequência  $\bar{\omega}$  de oscilação do potencial elétrico. Porém, foge do escopo desta tese uma análise mais profunda acerca da influência da frequência de oscilação do campo elétrico na resposta dinâmica dos íons. Portanto, utiliza-se exatamente o valor  $\bar{\omega} = 0,3$ , que está em torno da ordem de magnitude característica do inverso da escala de tempo para o circuito resistor-capacitor (*RC time scale*) [78].

Nas Figs. 5.13 e 5.14, apresentam-se superfícies de resposta para o potencial elétrico ( $y$ ), concentração de cátions ( $\chi_+ = c_+/c_{+, \infty}$ ), e ânions ( $\chi_- = c_-/c_{-, \infty}$ ) em soluções eletrolíticas do tipo 1:1 ou 2:1, incluindo-se ou desprezando-se os efeitos de correlação eletrostática. As linhas contínuas nas Figs. 5.13a e 5.14a representam o potencial elétrico externo  $y_s(\tau)$  aplicado aos eletrodos, enquanto as superfícies são as respostas do sistema como resultado da solução numérica do modelo mPNP. Da mesma maneira que nos perfis estacionários apresentados na Fig. 5.12, as correlações íon-íon aparentemente têm papel periférico para eletrólitos do tipo 1:1. A Fig. 5.13 apresenta superfícies de resposta para o potencial elétrico (Figs. 5.13a,b), concentração de cátions (Figs. 5.13c,d), e ânions (Figs. 5.13e,f) após a aplicação do potencial elétrico externo

para o modelo incluindo (Figs. 5.13b, 5.13d, e 5.13f) ou desprezando (Figs. 5.13a, 5.13c, e 5.13e) os efeitos de correlação eletrostática. Observa-se uma influência quase imperceptível dos efeitos de correlação eletrostática nessas condições, de forma consistente com os perfis estacionários apresentados na Fig. 5.12.



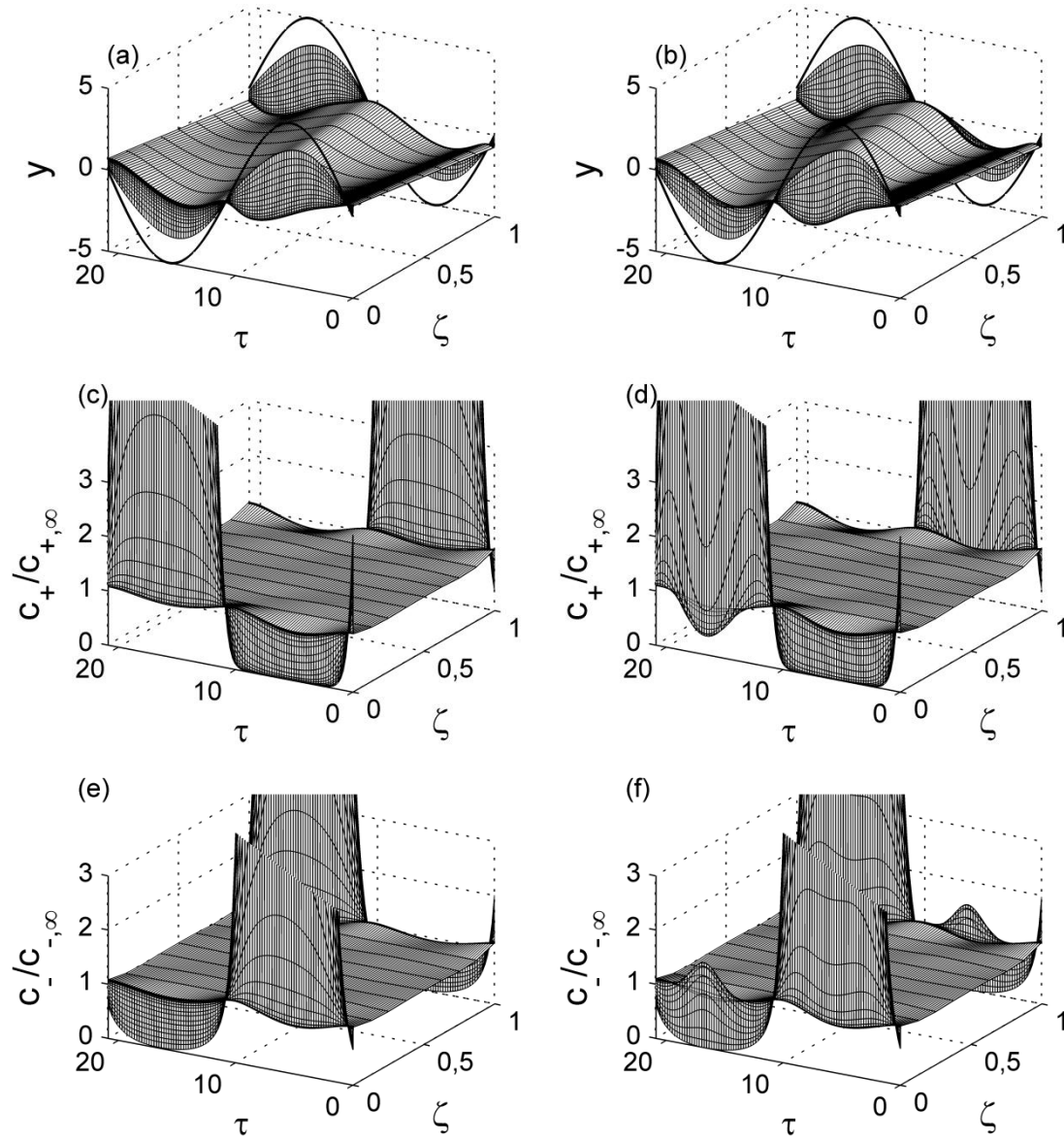
**Figura 5.13.** Soluções numéricas obtidas via modelo mPNP para um eletrólito 1:1 nas condições da Tabela 5.3 para: (a, b) potencial elétrico; (c, d) concentração de cátions; (e, f) concentração de ânions. As superfícies apresentadas em (a), (c), e (e) foram obtidas negligenciando-se os efeitos de correlação eletrostática ( $\ell_c = 0$ ); enquanto as soluções apresentadas em (b), (d), e (f) consideram estes efeitos ( $\ell_c = 0,5\sigma$ ). Linhas contínuas representam o potencial elétrico externo aplicado aos eletrodos  $y_s(\tau) = y_0 \sin(\bar{\omega}\tau)$ .

Efeitos de correlação eletrostática passam a ter papel fundamental para eletrólitos 2:1, como pode ser observado na Fig. 5.14, que apresenta os mesmos perfis ilustrados na Fig. 5.13, agora para um eletrólito 2:1. Os perfis de concentração (Figs. 5.14d,f) apresentam um comportamento oscilatório nas vizinhanças dos eletrodos, o que representa uma forte evidência em favor da formação de camadas sucessivas que se formam uma compensando a carga da outra como efeitos das correlações íon-íon, isto é, de *overscreening*. Para enfatizar a influência dos efeitos de correlação eletrostática para eletrólitos 1:1 (Fig. 5.15a) e 2:1 (Fig. 5.15b), apresentam-se na Fig. 5.15 a evolução temporal em distintas posições  $\zeta$  do domínio para a densidade de cargas livres adimensional  $\bar{\rho} = \beta_4 (z_+ c_+ + z_- c_-) = (\beta_4 / e) \rho$ , com enfoque na região próxima às vizinhanças dos eletrodos, onde as correlações íon-íon são predominantes. As linhas tracejadas representam os perfis de evolução temporal sem considerar os efeitos de correlação eletrostática ( $\ell_c = 0$ ), enquanto as linhas contínuas representam a evolução temporal obtida via modelo mPNP em que os efeitos de correlação íon-íon são contabilizados ( $\ell_c = 0,5\sigma$ ).

De forma consistente com as superfícies apresentadas na Fig. 5.13 para eletrólitos 1:1, a Fig. 5.15a demonstra que as correlações íon-íon têm papel menos relevante no perfil de densidade de cargas livres. Os efeitos de correlação têm importância significativa apenas em uma região muito estreita nas vizinhanças dos eletrodos, na ordem de  $0 \leq \zeta \leq 10^{-5}$  ou  $0 \leq x \leq 0,01$  nm. As curvas podem ser consideradas ondas planas com amplitudes pico a pico constantes em relação ao eixo  $\bar{\rho} = 0$ , que é o valor característico assumido em condições de seio da fase fluida (*bulk*), isto é, no plano médio entre os eletrodos ( $\zeta = 0,5$ ). Ademais, não é observado um comportamento oscilatório ou uma mudança brusca de comportamento nos perfis dinâmicos, sendo estes bastante similares nas vizinhanças dos eletrodos.

Em contrapartida, a Fig. 5.15b confirma a importância dos efeitos de correlação eletrostática em eletrólitos do tipo 2:1. Na primeira parte do gráfico (em  $0 \leq \tau \leq 10,47$ , quando  $\bar{\rho} < 0$ ), as Figs. 5.15a e 5.15b têm um comportamento qualitativo bastante similar, indicando que a interferência dos efeitos de correlação íon-íon é equivalente, e pouco relevante. Tal fato pode ser explicado de maneira muito simples. Nesse intervalo de tempo, a superfície do eletrodo em questão está positivamente carregada, de modo que o contra-íon, tanto para o eletrólito 1:1 quanto 2:1, é o ânion (monovalente).

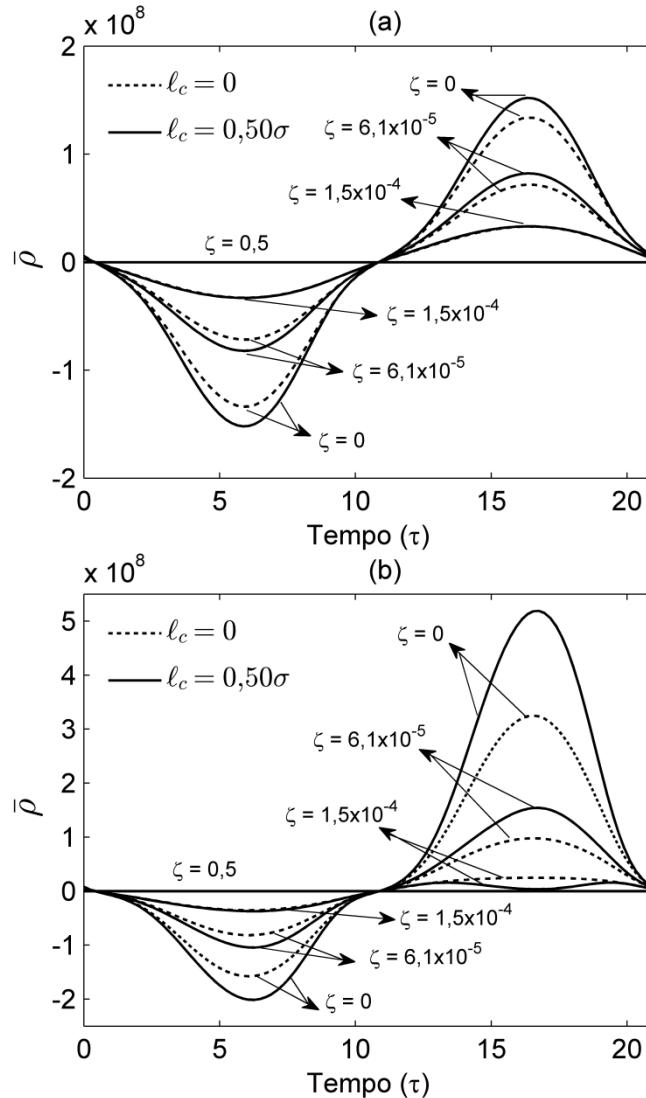
Portanto, espera-se que os efeitos de correlação eletrostática não tenham papel fundamental nessas condições.



**Figura 5.14.** Soluções numéricas obtidas via modelo mPNP para um eletrólito 2:1 nas condições da Tabela 5.3 para: (a, b) potencial elétrico; (c, d) concentração de cátions; (e, f) concentração de ânions. As superfícies apresentadas em (a), (c), e (e) foram obtidas negligenciando-se os efeitos de correlação eletrostática ( $\ell_c = 0$ ); enquanto as soluções apresentadas em (b), (d), e (f) consideram estes efeitos ( $\ell_c = 0,5\sigma$ ). Linhas contínuas representam o potencial elétrico externo aplicado aos eletrodos  $y_s(\tau) = y_0 \sin(\bar{\omega}\tau)$ .

Na segunda parte do gráfico ( $10,47 \leq \tau \leq 20,94$ , quando  $\bar{\rho} > 0$ ), entretanto, a superfície do eletrodo encontra-se negativamente carregada, e o contra-íon é o cátion. Assim, para o eletrólito 2:1, o contra-íon (divalente) contribui para acentuar os efeitos

de correlação íon-íon, resultando em diferenças mais significativas na segunda parte do gráfico das Figs. 5.15a e 5.15b. Particularmente, na Fig. 5.15b observa-se um comportamento interessante na posição  $\zeta \approx 1,5 \cdot 10^{-4}$ . Os efeitos de correlação eletrostática começam a promover oscilações nos perfis de densidade de cargas livres, o que, mais uma vez, se constitui em uma forte evidência de *overscreening* devido à influência das correlações íon-íon.



**Figura 5.15.** Evolução dinâmica da densidade de cargas livres adimensional  $\bar{\rho} = (\beta/e)\rho$  obtida a partir da solução numérica do modelo mPNP para eletrólitos: (a) 1:1, e (b) 2:1; calculados para diferentes posições entre os eletrodos:  $\zeta = 0$  (superfície do eletrodo);  $\zeta = 6,1 \times 10^{-5}$ ;  $\zeta = 1,5 \times 10^{-4}$ ; e  $\zeta = 0,5$  (plano médio entre os eletrodos). Linhas contínuas representam a solução incluindo efeitos de correlação eletrostática ( $l_c = 0,5\sigma$ ), enquanto as linhas tracejadas representam a solução quando estes efeitos são desprezados ( $l_c = 0$ ).



Portanto, os resultados aqui apresentados reforçam a tese de que os efeitos de correlação eletrostática devem ser considerados em vista de uma melhor compreensão e descrição do comportamento dinâmico de íons próximos a eletrodos sujeitos a voltagens alternadas (*ac voltages*); em especial para eletrólitos multivalentes, nos quais os efeitos de correlação íon-íon podem ser significativos. Apesar de trabalhos recentes se dedicarem a analisar efeitos de tamanho em eletrólitos simétricos sujeitos a tensões alternadas [78], bem como para eletrólitos assimétricos em simulações de voltametria cíclica [107], os resultados aqui apresentados nesta seção são inéditos e se constituem no primeiro estudo envolvendo efeitos de correlação eletrostática via modelos do tipo Poisson-Nernst-Planck.

# Capítulo 6

## Conclusões

O acoplamento de fenômenos de naturezas distintas, que se manifestam em diferentes escalas, tais como escoamento de fluidos e efeitos elétricos constitui um dos grandes desafios na análise de fenômenos eletrocinéticos. Estes fenômenos encontram aplicações em diversas áreas, estando presentes sempre que há o movimento relativo de fases eletricamente carregadas. Os modelos para a descrição de fenômenos eletrocinéticos, no entanto, são de difícil solução, uma vez que devem ser capazes de incluir de forma consistente os diversos fenômenos que estão intimamente acoplados, fenômenos estes que podem apresentar escalas de tempo e espaço bastante distintas. Assim, é indispensável obedecer a natureza transiente destes fenômenos, propondo modelos dinâmicos capazes de prever qualitativa e quantitativamente os comportamentos observados na prática.

Embora exista um número relativamente grande de trabalhos envolvendo a modelagem de fenômenos eletrocinéticos, estes em sua grande maioria se ocupam da análise de modelos estacionários, desprezando a dinâmica do sistema e valendo-se de aproximações que podem ter impacto significativo nas respostas obtidas. O modelo transiente “padrão” - largamente empregado em aplicações diversas e implementado na maioria dos simuladores comerciais - está baseado na solução simultânea da equação de Poisson (campo elétrico), das equações de Nernst-Planck (transporte de íons), e de Navier-Stokes (escoamento), resultando na família de modelos conhecida como PNP/NS. A complexidade matemática envolvida na solução numérica deste modelo tem favorecido o desenvolvimento de aproximações e, de certa maneira, limitado o desenvolvimento de melhorias.

Parte integrante fundamental de todo fenômeno eletrocinético, é na *dinâmica de íons* que residem boa parte das limitações das abordagens tradicionais baseadas em modelos do tipo PNP/NS. Estas estão associadas, principalmente, aos efeitos de

tamanho e de especificidade iônica, aos efeitos de solvatação (ordenamento local do solvente), efeitos de imagem, e de correlação íon-íon (ou correlação eletrostática). Assim, nesta tese busca-se melhorar a descrição do comportamento estático e dinâmico de eletrólitos concentrados próximos a eletrodos, por meio da contabilização de efeitos de correlação de tamanhos, de especificidade iônica, e de correlação eletrostática via modelos contínuos do tipo Poisson-Boltzmann modificado (mPB), para o caso estacionário, ou Poisson-Nernst-Planck modificado (mPNP), para o modelo dinâmico.

Sob o ponto de vista do modelo estacionário, apresenta-se no Capítulo 3 uma metodologia termodinamicamente consistente para a inclusão de efeitos de especificidade iônica e de correlação de tamanho diretamente no potencial químico de cada íon em solução (solvente implícito), dando origem a uma equação de Poisson-Boltzmann modificada (mPBE), em que merece destaque a possibilidade de se contabilizar efeitos de assimetria de tamanho dos íons. Um procedimento numérico capaz de resolver o sistema algébrico-diferencial resultante - com dependência não explícita entre as variáveis dependentes e os termos de correlação de tamanho (restrições algébricas) - de forma simultânea é apresentado. Resultados da aplicação desse modelo a sistemas coloidais assimétricos indicam a importância de se levar em conta a assimetria de tamanho dos íons na modelagem de sistemas coloidais de interesse prático.

Um modelo dinâmico do tipo mPNP é apresentado no Capítulo 4, e constitui-se em uma das mais importantes contribuições desta tese, uma vez que torna possível a descrição do comportamento dinâmico dos íons, etapa fundamental na modelagem de fenômenos eletrocínéticos. Essencialmente, a diferença em relação ao modelo estacionário está na imposição das equações de Nernst-Planck para a distribuição iônica, em lugar de se impor a distribuição de Boltzmann. Além dos efeitos de tamanho, propõe-se a inclusão de efeitos de correlação eletrostática via uma abordagem baseada em resposta dielétrica local, em que a permissividade passa a ser um operador, escalonado por um parâmetro de correlação. Em última análise, o modelo resulta em uma equação de Poisson de quarta ordem (ou equação de Poisson-Fermi). Um eficiente procedimento numérico é proposto para a solução desse problema aplicado à dinâmica de íons sujeitos a potenciais fixos ou oscilantes.

Demonstrou-se que os efeitos de tamanho têm papel fundamental no comportamento dinâmico dos íons, interferindo tanto no tempo de resposta transiente, quanto na resposta estacionária final; em especial evitando comportamentos não físicos

nas vizinhanças dos eletrodos em altos potenciais e/ou altas concentrações iônicas. Embora isso não tenha sido explorado no âmbito desta tese, a metodologia proposta permite a inclusão de efeitos de assimetria de tamanho no modelo mPNP, de forma termodinamicamente consistente, de forma similar ao modelo estacionário. No que diz respeito aos efeitos de correlação eletrostática, ajustaram-se perfis estacionários para eletrólitos monovalentes e divalentes a partir de um único parâmetro de correlação, em que se observou boa concordância com resultados de simulações de Monte Carlo reportadas na literatura. Merece destaque o fato de que, com um único parâmetro de correlação, foi possível ajustar razoavelmente bem sistemas em que se esperam fortes (eletrólitos divalentes) e fracas (eletrólitos monovalentes) correlações íon-íon, o que difere das abordagens usuais na literatura, que tendem a ajustar modelos distintos para cada situação.

Com o parâmetro ajustado a partir dos perfis estacionários, investigou-se a relevância dos efeitos de correlação eletrostática no comportamento dinâmico de íons próximos a eletrodos sujeitos a voltagens harmônicas alternadas. Constatou-se que esses efeitos não podem ser desprezados, em especial para o eletrólito 2:1, em que se observa um comportamento oscilatório próximo aos eletrodos, característico de sistemas fortemente correlacionados, com formação de camadas sucessivas de espécies iônicas cujas cargas até certo ponto se compensam, em um fenômeno conhecido como *overscreening*. Esses resultados são inéditos, uma vez que até o momento se constituem na primeira análise envolvendo efeitos de correlação eletrostática contabilizados via modelos do tipo PNP sujeitos a tensões alternadas.

Um parâmetro a se considerar na avaliação de uma tese ou trabalho científico está associado não apenas à relevância do que foi feito, mas, sobretudo, em seu legado; isto é, no que se coloca como *a fazer* (o que, conseqüentemente, levanta questionamentos do tipo *como fazer?*). Nesse sentido, esta tese abre muitos possíveis caminhos e questionamentos, alguns dos quais destacarei aqui:

- *Extensão do modelo mPNP para eletrólitos assimétricos em tamanho*: embora aparentemente simples, envolve alguns aspectos relevantes a serem considerados. Primeiro, é natural que se pense que sistemas assimétricos em tamanho também sejam assimétricos do ponto de vista da difusão, isto é, a hipótese de que os coeficientes de difusão sejam iguais para todos os íons torna-se inadequada. Neste caso, são necessárias informações acerca dos coeficientes de difusão das espécies

iônicas individuais (em dado solvente), os quais podem não ser facilmente acessíveis experimentalmente e/ou teoricamente. Ademais, o tratamento da interface introduz algumas barreiras, sendo justa a pergunta: como se introduzir no contexto do modelo dinâmico a região nas vizinhanças do eletrodo em que apenas o menor íon pode adentrar (*região de exclusão*), em que a concentração do maior íon é necessariamente nula?

- *Extensão do modelo para inclusão de reações Faradaicas*: em situações de altos potenciais elétricos e/ou altas concentrações de eletrólito, a hipótese de que os eletrodos são impermeáveis aos íons pode ser considerada severa, de modo que reações eletroquímicas na superfície dos eletrodos devem ser consideradas. Em particular, na modelagem de baterias, dispositivos de dessalinização de água, e células a combustível, estas reações são parte fundamental do fenômeno e não podem ser desconsideradas.
- *Comparação do modelo mPNP com Dinâmica Molecular*: com o avanço das técnicas de simulação molecular, torna-se viável a realização de simulações do comportamento dinâmico de íons próximos a eletrodos através de Dinâmica Molecular, oferecendo uma boa base de comparação para o modelo mPNP aqui proposto.
- *Utilização de técnicas de teoria do funcional de densidade dinâmico (DDFT)*: a inclusão de efeitos de correlação eletrostática diretamente no potencial químico de cada íon em solução pode ser realizada por meio de funções de correlação de densidade, que podem ser tratadas através de técnicas de teoria do funcional de densidade dinâmico (DDFT, de *Dynamic Density Functional Theory*), que têm sido desenvolvidas recentemente a partir da extensão dos funcionais de DFT (estáticos) para regime transiente. Embora seu custo computacional tenda a ser superior à abordagem mPNP, o desenvolvimento de procedimentos numéricos cada vez mais eficientes tem tornado essa abordagem cada vez mais competitiva.
- *Aplicação do modelo mPNP no cálculo de estabilidade de emulsões*: sabe-se que os efeitos de tamanho e de correlação eletrostática são importantes no cálculo da concentração micelar crítica de emulsões, em especial quando as “cabeças” das emulsões são constituídas de íons multivalentes. Apesar disso, a maioria dos trabalhos apresentam metodologias bastante simplificadas, em sua maioria baseadas na equação de Poisson-Boltzmann clássica ou na equação de Debye-Hückel.

- *Acoplamento do modelo mPNP à equação de Navier-Stokes*: uma extensão natural deste trabalho, associada à sua principal motivação, envolve a aplicação do modelo mPNP à análise de fenômenos eletrocinéticos, como o fluxo eletrosmótico através de microcanais. Nesse caso, o escoamento do seio da fase fluida deve ser considerado, e a equação de Navier-Stokes precisa ser resolvida em conjunto com as equações mPNP, constituindo-se uma versão modificada do modelo “padrão”, isto é, um modelo do tipo mPNP/NS.

Portanto, considera-se que, para além das contribuições explicitadas ao longo desta tese, abrem-se muitas possibilidades de pesquisa, que certamente não se esgotarão aqui. Por fim, vale salientar que a metodologia aqui proposta na derivação do modelo mPNP permite a exploração de novas modificações, abrindo um importante caminho para avanços futuros na descrição da dinâmica de cargas livres via modelos contínuos do tipo Poisson-Nernst-Planck.

# Referências

- [1] MASLIYAH, J. H., BHATTACHARJEE, S., 2006, *Electrokinetic and Colloid Transport Phenomena*. Hoboken, John Wiley & Sons, Inc.
- [2] REUSS, F. F., 1809, *Memoires de la Societe Imperiale de Naturalistes de Moscou*, v. 2, pp. 327.
- [3] HELMHOLTZ, H. V., 1879, “Studien uber elctrische grenschichten”, *Annalen der Physik und Chemie*, v. 7, pp. 337-387.
- [4] SMOLUCHOWSKI, M. VON, 1903, “Contribution a la theorie de l’endosmose electrique et de quelques phenomenes correlatifs”, *Bulletin International de l’Académie des Sciences de Cracovie*, v. 8, pp. 182–200.
- [5] BAZANT, M. Z., KILIC, M. S., STOREY, B. D., *et al.*, 2009, “Towards an understanding of induced-charge electrokinetics at large applied voltages in concentrated solutions”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 152, n. 1-2, pp. 48-88.
- [6] ROTENBERG, B., PAGONABARRAGA, I., 2013, “Electrokinetics: insights from simulation on the microscopic scale”, *Molecular Physics*, v. 111, n. 7, pp. 827-842.
- [7] SQUIRES, T. M., QUAKE, S. R., 2005, “Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale”, *Reviews of Modern Physics*, v. 77, n. 3, pp. 977-1026.
- [8] ZIMMERMAN, W. B., 2011, “Electrochemical microfluidics”, *Chemical Engineering Science*, v. 66, n. 7, pp. 1412-1425.
- [9] ZHAO, C., YANG, C., 2012, “Advances in electrokinetics and their applications in micro/nano fluidics”, *Microfluidics and Nanofluidics*, v. 13, n. 2, pp. 179-203.
- [10] PRIEVE, D. C., SIDES, P. J., WIRTH, C. L., 2010, “2-D assembly of colloidal particles on a planar electrode”, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, v. 15, n. 3, pp. 160-174.
- [11] BAZANT, M. Z., 2013, “Theory of Chemical Kinetics and Charge Transfer based on Nonequilibrium Thermodynamics”, *Accounts of Chemical Research*, v. 46, n. 5, pp. 1144-1160.
- [12] ALIJÓ, P. H. R., TAVARES, F. W., BISCAIA Jr., E. C., 2012, “Double layer interaction between charged parallel plates using a modified Poisson-Boltzmann

- equation to include size effects and ion specificity”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 412, pp. 29-35.
- [13] ALIJÓ, P. H. R., TAVARES, F. W., BISCAIA Jr., E. C., *et al.*, 2014, “Steric effects on ion dynamics near charged electrodes”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 362, pp. 177-186.
- [14] ALIJÓ, P. H. R., TAVARES, F. W., BISCAIA Jr., E. C., *et al.*, 2015, “Effects of electrostatic correlations on ion dynamics in alternating current voltages”, *Electrochimica Acta*, v. 152, pp. 84-92.
- [15] ALIJÓ, P. H. R., SECCHI, A. R., TAVARES, F. W., *et al.*, “Solução Dinâmica da Equação de Poisson-Boltzmann”. *VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada*, 1-10, Salvador, Bahia, Brasil, 22-25 Novembro 2011.
- [16] ALIJÓ, P. H. R., TAVARES, F. W., BISCAIA Jr., E. C., *et al.*, “Electrostatic correlations and non-electrostatic effects on ion dynamics in alternating current voltages”. *XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 1-8, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil, 19-22 Outubro 2014.
- [17] ALIJÓ, P., TAVARES, F. W., BISCAIA Jr., E. C., *et al.*, “Steric effects on ion dynamics near charged electrodes”. *13<sup>th</sup> International Conference on Properties and Phase Equilibria for Products and Process Design*, 222-1-18, Iguazu Falls, Brasil-Argentina, 26-30 May 2013.
- [18] ALIJÓ, P. H. R., 2011, *Cálculo de Propriedades Físico-Químicas de Sistemas Coloidais Assimétricos via Equação de Poisson-Boltzmann Modificada*. Dissertação de M.Sc., PEQ – COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [19] HIEMENZ, P. C., RAJAGOPALAN, R., 1997, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. 3 ed. New York, Marcel Dekker, Inc.
- [20] LEVIN, Y., 2002, “Electrostatic correlations: from plasma to biology”, *Reports on Progress in Physics*, v. 65, n. 11, pp. 1577–1632.
- [21] ISRAELACHVILI, J., 1992, *Intermolecular and surface forces*. 2 ed., London, Academic Press.
- [22] HELMHOLTZ, H., 1853, “Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuch”, *Annalen der Physik und Chemie*, v. 89, 211-233, pp. 353-377.
- [23] GOUY G., 1910, “Sur la constitution de la électrique a la surface d’un électrolyte”, *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, v. 9, n. 1, pp. 457-468.



- [24] CHAPMAN, D. L., 1913, “A contribution to the theory of electrocapillarity”, *Philosophical Magazine*, v. 25, n. 6, pp. 475-481.
- [25] GROCHOWSKI, P., TRYLSKA, J., 2008, “Continuum molecular electrostatics, salt effects, and counterion binding: a review of the Poisson-Boltzmann theory and its modifications”, *Biopolymers*, v. 89, n. 2, pp. 93-113.
- [26] MCQUARRIE, D. A., 1976, *Statistical Mechanics*. New York, Harper and Row.
- [27] VOYUTSKY, 1978, *Colloid Chemistry*. Traduzido para o inglês por Brobov, N., Moscow, Mir Publishers.
- [28] KILIC, M. S., BAZANT, M. Z., AJDARI, A., 2007a, “Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages: I Double-layer charging”, *Physical Review E*, v. 75, pp. 021502-1-16.
- [29] KILIC, M. S., BAZANT, M. Z., AJDARI, A., 2007b, “Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages: II. Modified Poisson-Nernst-Planck equations”, *Physical Review E*, v. 75, pp. 021503-1-11.
- [30] ATTARD, P., 1996, “Electrolytes and the electrical double layer”, *Advances in Chemical Physics*, v. 92, pp. 1–159.
- [31] VLACHY, V., 1990, “Ionic effects beyond Poisson–Boltzmann theory”, *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 50, pp. 145-165.
- [32] BORUKHOV, I., ANDELMAN, D., ORLAND, H., 1997, “Steric Effects in Electrolytes: A Modified Poisson-Boltzmann Equation”, *Physical Review Letters*, v. 79, n. 3, pp. 435-438.
- [33] GILLESPIE, D., NONNER, W., EISENBERG, R. S., 2002, “Coupling Poisson–Nernst–Planck and density functional theory to calculate ion flux”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 46, pp. 12129–12145.
- [34] KALCHER, I., SCHULZ, J. C. F., DZUBIELLA, J., 2010, “Ion-Specific Excluded-Volume Correlations and Solvation Forces”, *Physical Review Letters*, v. 104, n. 9, pp. 097802-1-4.
- [35] STERN, O., 1924, “Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht”, *Zeitschrift für Elektrochemie*, v. 30, pp. 508-516.
- [36] LIMA, E. R. A., 2008, *Cálculo de Propriedades Físico-Químicas de Sistemas Coloidais via Equação de Poisson-Boltzmann*. Tese de D.Sc., PEQ – COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [37] KIRKWOOD, J. G., 1934, “On the Theory of Strong Electrolyte Solutions”, *Journal of Chemical Physics*, v. 2, pp. 767-781.

- [38] LOEB, A. L., 1951, "An interionic attraction theory applied to the diffuse layer around colloid particles. I", *Journal of Colloid Science*, v. 6, n. 1, pp. 75-91.
- [39] LEVINE, S., OUTHWAITE, C. W., 1978, "Comparison of Theories of the Aqueous Electric Double Layer at a Charged Plane Interface", *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II*, v. 74, pp. 1670-1689.
- [40] BIKERMAN, J. J., 1942, "Structure and capacity of electrical double layer", *Philosophical Magazine*, v. 33, n. 220, pp. 384-397.
- [41] EIGEN, M., WICKE, E., 1954, "The Thermodynamics of electrolytes at higher concentration", *The Journal of Physical Chemistry*, v. 58, n. 9, pp. 702-714.
- [42] LÓPEZ-GARCÍA, J. J., ARANDA-RASCÓN, M. J., HORNO, J., 2007, "Electrical double layer around a spherical colloid particle: The excluded volume effect", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 316, n. 1, pp. 196-201.
- [43] LÓPEZ-GARCÍA, J. J., ARANDA-RASCÓN, M. J., HORNO, J., 2008, "Excluded volume effect on the electrophoretic mobility of colloidal particles", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 323, n. 1, pp. 146-152.
- [44] BHUIYAN, L. B., OUTHWAITE, C. W., 2009, "Comparison of exclusion volume corrections to the Poisson-Boltzmann equation for inhomogeneous electrolytes", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 331, n. 2, pp. 543-547.
- [45] BIESHEUVEL, P. M., VAN SOESTBERGEN, M., 2007, "Counterion volume effects in mixed electrical double layers", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 316, n. 2, pp. 490-499.
- [46] SPARNAAY, M. J., 1958, "Corrections of the theory of the flat diffuse double layer", *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, v. 77, pp. 872-888.
- [47] CARNAHAN, N. F., STARLING, K. E., 1969, "Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres", *Journal of Chemical Physics*, v. 51, pp. 635-636.
- [48] DI CAPRIO, D., BORKOWSKA, Z., STAFIEJ, J., 2003, "Simple extension of the Gouy-Chapman theory including hard sphere effects. Diffuse layer contribution to the differential capacity curves for the electrode | electrolyte interface", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 540, pp. 17-23.
- [49] BIESHEUVEL, P. M., LYKLEMA, J., 2005, "Sedimentation diffusion equilibrium of binary mixtures of charged colloids including volume effects", *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 17, n. 41, pp. 6337-6352.

- [50] BIESHEUVEL, P. M., LEERMAKERS, F. A. M., COHEN STUART, M. A., 2006, “Self-consistent field theory of protein adsorption in a non-Gaussian polyelectrolyte brush”, *Physical Review E*, v. 73, n. 1, pp. 011802-1-9.
- [51] DE VOS, W. M., BIESHEUVEL, P. M., DE KEIZER, A., *et al.*, 2008, “Adsorption of the Protein Bovine Serum Albumin in a Planar Poly(acrylic acid) Brush Layer As Measured by Optical Reflectometry”, *Langmuir*, v. 24, n. 13, pp. 6575-6584.
- [52] LUE, L., ZOELLER, N., BLANKSCHTEIN, D., 1999, “Incorporation of Nonelectrostatic Interactions in the Poisson-Boltzmann Equation”, *Langmuir*, v. 15, n. 11, pp. 3726-3730.
- [53] BOUBLIK, T., 1970, “Hard-Sphere Equation of State”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 53, pp. 471-472.
- [54] MANSOORI, G. A., CARNAHAN, N. F., STARLING, K. E., *et al.*, 1971, “Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixture of Hard Spheres”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 54, n. 4, pp. 1523-1525.
- [55] WU, J. Z. “Density Functional Theory for Liquid Structure and Thermodynamics”. In: *Molecular Thermodynamics of Complex Systems*, v. 131, *Structure and Bounding*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 1-73, 2009.
- [56] ANTYPPOV, D., BARBOSA, M. C., HOLM, C., 2005, “Incorporation of excluded-volume correlations into Poisson-Boltzmann theory”, *Physical Review E*, v. 71, pp. 061106-1-10.
- [57] RIES-KAUTT, M. M., DUCRUIX, A. F., 1989, “Relative effectiveness of various ions on the solubility and crystal growth of lysozyme”, *Journal of Biological Chemistry*, v. 264, n. 2, pp. 745-748.
- [58] CARBONNAUX, C., RIES-KAUTT, M., DUCRUIX, A., 1995, “Relative effectiveness of various anions on the solubility of acidic Hypoderma lineatum collagenase at pH 7.2”, *Protein Science*, v. 4, n. 10, pp. 2123-2128.
- [59] KUNZ, W., HENLE, J., NINHAM, B. W., 2004, “ ‘Zur Lehre von der Wirkung der Salze’ (about the science of the effect of salts): Franz Hofmeister’s historical papers”, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, v. 9, n. 1-2, pp. 19-37.
- [60] LO NOSTRO, P., NINHAM, B. W., 2012, “Hofmeister Phenomena: An Update on Ion Specificity in Biology”, *Chemical Reviews*, v. 112, n. 4, pp. 2286-2322.

- [61] NINHAM, B. W., DUGNAN, T. T., PARSONS, D. F., 2011, “Approaches to hydration, old and new: Insights through Hofmeister effects”, *Current Opinion in Colloids and Interface Science*, v. 16, n. 6, pp. 612-617.
- [62] PARSONS, D. F., BOSTRÖM, M., LO NOSTRO, P., *et al.*, 2011, “Hofmeister effects: interplay of hydration, nonelectrostatic potentials, and ion size”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, n. 27, pp. 12352–12367.
- [63] ZHANG, Y., CREMER, P. S., 2006, “Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series”, *Current Opinion in Chemical Biology*, v. 10, n. 6, pp. 658–663.
- [64] 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.
- [65] NINHAM, B. W., LO NOSTRO, P., “Molecular Forces and Self Assembly”. In: *Colloid, Nano Sciences and Biology, Cambridge Molecular Science*, Cambridge University Press: Cambridge, U.K., pp. 1-365, 2010.
- [66] KUNZ, W. (ed.), 2010, *Specific Ion Effects*, World Scientific, Singapore.
- [67] NINHAM, B. W., YAMINSKY, V., 1997, “Ion binding and ion specificity: The Hofmeister effect and Onsager and Lifshitz theories”, *Langmuir*, v. 13, n. 7, pp. 2097-2108.
- [68] BOSTRÖM, M., WILLIAMS, D. R. M., NINHAM, B. W., 2001a, “Specific Ion Effects: Why DLVO Theory Fails for Biology and Colloid Systems”, *Physical Review Letters*, v. 87, n. 16, pp. 168103-1-4.
- [69] BOSTRÖM, M., WILLIAMS, D. R. M., NINHAM, B. W., 2001b, “Surface Tension of Electrolytes: Specific Ion Effects Explained by Dispersion Forces”, *Langmuir*, v. 17, n. 15, pp. 4475-4478.
- [70] BOSTRÖM, M., WILLIAMS, D. R. M., NINHAM, B. W., 2002, “Ion Specificity of Micelles Explained by Ionic Dispersion Forces”, *Langmuir*, v. 18, n. 16, pp. 6010-6014.
- [71] PARSONS, D. F., NINHAM, B. W., 2010, “Charge Reversal of Surfaces in Divalent Electrolytes: The Role of Ionic Dispersion Interactions”, *Langmuir*, v. 26, n. 9, pp. 6430-6436.
- [72] HORINEK, D., NETZ, R. R., 2007, “Specific Ion Adsorption at Hydrophobic Solid Surfaces”, *Physical Review Letters*, v. 99, n. 22, pp. 226104-1-4.

- [73] LIMA, E. R. A., HORINEK, D., NETZ, R. R., *et al.*, 2008, “Specific Ion Adsorption and Surface Forces in Colloid Science”, *The Journal of Physical Chemistry B*, v.112, n. 6, pp. 1580-1585.
- [74] BOSTRÖM, M., LIMA, E. R. A., BISCAIA Jr., E. C., *et al.*, 2009, “Anion-Specific Partitioning in Two-Phase Finite Volume Systems: Possible Implications for Mechanisms of Ion Pumps”, *The Journal of Physical Chemistry B*, v.113, n. 23, pp. 8124-8127.
- [75] BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N., 2002, *Transport Phenomena*. 2 ed. New York, John Wiley & Sons, Inc.
- [76] BAKER-JARVIS, J., RIDDLE, B., YOUNG, A. M., 1999, “Ion Dynamics near Charged Electrodes with Excluded Volume Effect”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 5, n. 2, pp. 226-235.
- [77] NUSSENZVEIG, H. M., 1997, *Curso de Física Básica 3. Eletromagnetismo*. São Paulo, Edgar Blücher Ltda.
- [78] OLESEN, L. H., BAZANT, M. Z., BRUUS, H., 2010, “Strongly nonlinear dynamics of electrolytes in large ac voltages”, *Physical Review E*, v. 82, n. 1, pp. 011501-1-29.
- [79] SCHÖNKE, J., 2012, “Unsteady analytical solutions to the Poisson–Nernst–Planck equations”, *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, v. 45, n. 45, pp. 455204-1-13.
- [80] GOLOVNEV, A., TRIMPER, S., 2012, “Analytical solution of the PNP equations at AC applied voltage”, *Physics Letters A*, v. 376, n. 16, pp. 1391-1395.
- [81] GOLOVNEV, A., TRIMPER, S., 2011, “Analytical solution of the Poisson–Nernst–Planck equations in the linear regime at an applied dc-voltage”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 134, n. 15, pp. 154902-1-6.
- [82] GOLOVNEV, A., TRIMPER, S., 2010, “Steady state solution of the Poisson–Nernst–Planck equations”, *Physics Letters A*, v. 374, n. 28, pp. 2886-2889.
- [83] GOLOVNEV, A., TRIMPER, S., 2009, “Exact solution of the Poisson-Nernst-Planck equations in the linear regime”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 131, n. 11, pp. 114903-1-6.
- [84] BAZANT, M. Z., THORNTON, K., AJDARI, A., 2004, “Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems”, *Physical Review E*, v. 70, n. 2, pp. 021506-1-24.

- [85] BEUNIS, F., STRUBBE, F., MARESCAUX, M., *et al.*, 2008, “Dynamics of charge transport in planar devices”, *Physical Review E*, v. 78, n. 1, pp. 011502-1-15.
- [86] LUCHINSKY, D. G., TINDJONG, R., MCCLINTOCK, P. V. E., *et al.*, 2009, “Self-consistent analytic solution for the current and the access resistance in open ion channels”, *Physical Review E*, v. 80, n. 2, pp. 021925-1-12.
- [87] CHOI, Y. S., KIM, S. J., 2009, “Electrokinetic flow-induced currents in silica nanofluidic channels”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 333, n. 2, pp. 672-678.
- [88] URTENOV, M. A. KH., KIRILLOVA, E. V., SEIDOVA, N. M., *et al.*, 2007, “Decoupling of the Nernst-Planck and Poisson Equations. Application to a Membrane System at Overlimiting Currents”, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 111, n. 51, pp. 14208-14222.
- [89] ZHENG, Q., WEI, G.-W., 2011, “Poisson-Boltzmann-Nernst-Planck model”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 134, n. 19, pp. 194101-17.
- [90] LU, B., HOLST, M. J., MCCAMMON, J. A., *et al.*, 2010, “Poisson–Nernst–Planck equations for simulating biomolecular diffusion–reaction processes I: Finite element solutions”, *Journal of Computational Physics*, v. 229, n. 19, pp. 6979–6994.
- [91] LU, B., ZHOU, Y. C., 2011, “Poisson–Nernst–Planck Equations for Simulating Biomolecular Diffusion–Reaction Processes II: Size Effects on Ionic Distributions and Diffusion–Reaction Rates”, *Biophysical Journal*, v. 100, n. 10, pp. 2475–2485.
- [92] ZHENG, Q., CHEN, D., WEI, G.-W., 2011, “Second-order Poisson–Nernst–Planck solver for ion transport”, *Journal of Computational Physics*, v. 230, n. 13, pp. 5239–5262.
- [93] HLUSHKOU, D., SEIDEL-MORGENSTERN, A., TALLAREK, U., 2005, “Numerical Analysis of Electroosmotic Flow in Dense Regular and Random Arrays of Impermeable, Nonconducting Spheres”, *Langmuir*, v. 21, n. 13, pp. 6097-6112.
- [94] LIU, J. -L., 2013, “Numerical methods for the Poisson–Fermi equation in electrolytes”, *Journal of Computational Physics*, v. 247, pp. 88-99.
- [95] BAZANT, M. Z., STOREY, B. D., KORNYSHEV, A. A., 2011, “Double Layer in Ionic Liquids: Overscreening versus Crowding”, *Physical Review Letters*, v. 106, n. 4, pp. 046102-1-4.

- [96] KHAIR, A. S., SQUIRES, T. M., 2009, “Ion steric effects on electrophoresis of a colloidal particle”, *Journal of Fluid Mechanics*, v. 640, pp. 343-356.
- [97] ZHAO, H., 2011, “Diffuse-charge dynamics of ionic liquids in electrochemical systems”, *Physical Review E*, v. 84, n. 5, pp. 051504-1-10.
- [98] STOREY, B. D., BAZANT, M. Z., 2012, “Effects of electrostatic correlations on electrokinetic phenomena”, *Physical Review E*, v. 86, n. 5, pp. 056303-1-11.
- [99] LEE, D. W., IM, D. J., KANG, I. S., 2013, “Electric Double Layer at the Interface of Ionic Liquid–Dielectric Liquid under Electric Field”, *Langmuir*, v. 29, n. 6, pp. 1875-1884.
- [100] YOCHELIS, A., 2014a, “Transition from non-monotonic to monotonic electrical diffuse layers: impact of confinement on ionic liquids”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, n. 7, pp. 2836-2841.
- [101] YOCHELIS, A., 2014b, “Spatial Structure of Electrical Diffuse Layers in Highly Concentrated Electrolytes: A Modified Poisson–Nernst–Planck Approach”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 11, pp. 5716–5724.
- [102] STOREY, B. D., EDWARDS, L. R., KILIC, M. S., *et al.*, 2008, “Steric effects on ac electro-osmosis in dilute electrolytes”, *Physical Review E*, v. 77, n. 3, pp. 036317-1-11.
- [103] ZHAO, H., 2010, “On the Influence of Ion Excluded Volume (Steric) Effects on the Double-Layer Polarization of a Nonconducting Spherical Particle in an AC Field”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 18, pp. 8389–8397.
- [104] POETSCHKE, M., BOBETH, M., CUNIBERTI, G., 2013, “Ion Fluxes and Electro-osmotic Fluid Flow in Electrolytes around a Metallic Nanowire Tip under Large Applied ac Voltage”, *Langmuir*, v. 29, n. 36, pp. 11525-11534.
- [105] SCHNITZER, O., YARIV, E., 2014, “Nonlinear oscillations in an electrolyte solution under ac voltage”, *Physical Review E*, v. 89, n. 3, pp. 032302-1-4.
- [106] WANG, H., PILON, L., 2012, “Physical interpretation of cyclic voltammetry for measuring electric double layer capacitances”, *Electrochimica Acta*, v. 64, n. 1, pp. 130-139.
- [107] WANG, H., THIELE, A., PILON, L., 2013, “Simulations of Cyclic Voltammetry for Electric Double Layers in Asymmetric Electrolytes: A Generalized Modified Poisson–Nernst–Planck Model”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 36, pp. 18286–18297.

- [108] KORNYSHEV, A. A., 2007, “Double-Layer in Ionic Liquids: Paradigm Change?”, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 111, n. 20, pp. 5545-5557.
- [109] FEDOROV, M. V., KORNYSHEV, A. A., 2008a, “Towards understanding the structure and capacitance of electrical double layer in ionic liquids”, *Electrochimica Acta*, v. 53, n. 23, pp. 6835–6840.
- [110] FEDOROV, M. V., KORNYSHEV, A. A., 2008b, “Ionic Liquid Near a Charged Wall: Structure and Capacitance of Electrical Double Layer”, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, n. 38, pp. 11868-11872.
- [111] LIU, J. -L., EISENBERG, B., 2013, “Correlated Ions in a Calcium Channel Model: A Poisson – Fermi Theory”, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 117, n. 40, pp. 12051-12058.
- [112] FEDOROV, M. V., KORNYSHEV, A. A., 2014, “Ionic Liquids at Electrified Interfaces”, *Chemical Reviews*, v. 114, n. 5, pp. 2978-3036.
- [113] GEBBIE, M. A., VALTINER, M., BANQUY, X., *et al.*, 2013, “Ionic liquids behave as dilute electrolyte solutions”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 110, n. 24, pp. 9674-9679.
- [114] CAHILL, B. P., HEYDERMAN, L. J., GOBRECHT, J., *et al.*, 2005, “Electro-osmotic pumping on application of phase-shifted signals to interdigitated electrodes”, *Sensors and Actuators B*, v. 110, n. 1, pp. 157–163.
- [115] HRDLIČKA, J., ČERVENKA, P., PŘIBYL, M., *et al.*, 2010, “Mathematical modeling of AC electroosmosis in microfluidic and nanofluidic chips using equilibrium and non-equilibrium approaches”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 40, n. 5, pp. 967-980.
- [116] LIU, Y., NARAYANAN, J., LIU, X. -Y., 2006, “Colloidal phase transition driven by alternating electric field”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 124, n. 12, pp. 124906-1-8.
- [117] JAIN, S., GUPTA, S., 2013, “Dielectrophoretic Coassembly of Binary Colloidal Mixtures in AC Electric Fields”, *Langmuir*, v. 29, n. 52, pp. 16105-16112.
- [118] DEMORTIERE, A., SNEZHKO, A., SAPOZHNIKOV, M. V., *et al.*, 2014, “Self-assembled tunable networks of sticky colloidal particles”, *Nature Communications*, v. 5, pp. 3117-1-7.
- [119] YARIV, E., SCHNITZER, O., 2013, “Electrokinetic particle-electrode interactions at high frequencies”, *Physical Review E*, v. 87, n. 1, pp. 012310-1-9.



- [120] BRAFF, W. A., BAZANT, M. Z., BUIE, C. R., 2013, “Membrane-less hydrogen bromine flow battery”, *Nature Communications*, v. 4, pp. 2346-1-6.
- [121] RICA, R. A., ZIANO, R., SALERNO, D., *et al.*, 2012, “Thermodynamic Relation between Voltage-Concentration Dependence and Salt Adsorption in Electrochemical Cells”, *Physical Review Letters*, v. 109, n. 15, pp. 156103-1-5.
- [122] KONDRAT, S., WU, P., QIAO, R., *et al.*, 2014, “Accelerating charging dynamics in subnanometre pores”, *Nature Materials*, v. 13, pp. 387–393.
- [123] VAN SOESTBERGEN, M., BIESHEUVEL, P. M., BAZANT, M. Z., 2010, “Diffuse-charge effects on the transient response of electrochemical cells”, *Physical Review E*, v. 81, pp. 024503-1-13.
- [124] VAN SOESTBERGEN, 2010, “Diffuse layer effects on the current in galvanic cells containing supporting electrolyte”, *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 5, pp. 1848-1854.
- [125] PORADA, S., ZHAO, R., VAN DER WAL, A., *et al.*, 2013, “Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization”, *Progress in Materials Science*, v. 58, n. 8, pp. 1388–1442.
- [126] ADAMCZYK, Z., WARSZYHSKI, P., 1996, “Role of electrostatic interactions in particle adsorption”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 63, pp. 41–149.
- [127] ADAMCZYK, Z., BELOUSCHEK, P., LORENZ, D., 1990, “Electrostatic Interactions of Bodies Bearing Thin Double-Layers I. General Formulation”, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, v. 94, n. 12, pp. 1483–1492.
- [128] ARANDA-RASCÓN, M. J., GROSSE, C., LÓPEZ-GARCÍA, J. J., *et al.*, 2009, “Electrokinetics of Suspended Charged Particles Taking into Account the Excluded Volume Effect”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 335, n. 2, pp. 250-256.
- [129] LÓPEZ-GARCÍA, J. J., ARANDA-RASCÓN, M. J., GROSSE, C., *et al.*, 2010, “Equilibrium Electric Double Layer of Charged Spherical Colloidal Particles: Effect of Different Distances of Minimum Ion Approach to the Particle Surface”, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 114, n. 22, pp. 7548–7556.
- [130] LÓPEZ-GARCÍA, J. J., ARANDA-RASCÓN, M. J., GROSSE, C., *et al.*, 2010b, “Electrokinetics of Charged Spherical Colloidal Particles Taking into Account the

- Effect of Ion Size Constraints”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 356, n. 1, pp. 325-330.
- [131] LÓPEZ-GARCÍA, J. J., HORNO, J., 2011, “Poisson-Boltzmann Description of the Electrical Double Layer Including Ion Size Effects”, *Langmuir*, v. 27, n. 23, pp. 13970-13974.
- [132] LÓPEZ-GARCÍA, J. J., HORNO, J., GROSSE, C., 2012, “Equilibrium Properties of Charged Spherical Colloidal Particles Suspended in Aqueous Electrolytes: Finite Ion Size and Effective Ion Permittivity Effects”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 380, n. 1, pp. 213-221.
- [133] LÓPEZ-GARCÍA, J. J., HORNO, J., GROSSE, C., 2013, “Influence of the dielectrophoretic force in mixed electrical double layers”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 405, n. 1, pp. 336-343.
- [134] DAVIDSON, J. D., GOULBOURNE, N. C., 2011, “Nonlinear capacitance and electrochemical response of ionic liquid-ionic polymers”, *Journal of Applied Physics*, v. 109, n. 8, pp. 084901-1-14.
- [135] EISENBERG, B., HYON, Y., LIU, C., 2010, “Energy Variational Analysis of Ions in Water and Channels: Field Theory for Primitive Models of Complex Ionic Fluids”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 133, n. 10, pp. 104104-1-23.
- [136] EISENBERG, B., 2010, “Multiple Scales in the Simulation of Ion Channels and Proteins”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 48, pp. 20719–20733.
- [137] EISENBERG, B., “Crowded Charges in Ion Channels”. In: Rice, S. A., Dinner, A. R. (eds.), *Advances in Chemical Physics*, v. 148, John Wiley & Sons: Hoboken, pp. 77-223, 2012.
- [138] HORNG, T. -L., LIN, T. -C., LIU, C., *et al.*, 2012, “PNP Equations with Steric Effects: A Model of Ion Flow through Channels”, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 116, n. 37, pp. 11422-11441.
- [139] LIN, T. -C., EISENBERG, B., 2014, “A new approach to the Lennard-Jones potential and a new model: PNP-steric equations”, *Communications in Mathematical Sciences*, v. 12, n. 1, pp. 149-173.
- [140] ZHOU, Y. C., 2012, “Electrodifusion of lipids on membrane surfaces”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 136, n. 20, pp. 205103-1-8.
- [141] SOARES, R. P., SECCHI, A. R., 2003, “EMSO: A New Environment for Modeling, Simulation and Optimization”, *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 14, pp. 947-952.

- [142] WIGNER, E., 1934, “On the Interaction of Electrons in Metals”, *Physical Review*, v. 46, n. 11, pp. 1002-1011.
- [143] SHKLOVSKII, B. I., 1999, “Screening of a macroion by multivalent ions: Correlation-induced inversion of charge”, *Physical Review E*, v. 60, n. 5, pp. 5802-5811.
- [144] GROSBERG, A. YU., NGUYEN, T. T., SHKLOVSKII, B. I., 2002, “Colloquium: The physics of charge inversion in chemical and biological systems”, *Reviews of Modern Physics*, v. 74, n. 2, pp. 329-345.
- [145] QUESADA-PÉREZ, M., GONZÁLEZ-TOVAR, E., MARTÍN-MOLINA, A., *et al.*, 2003, “Overcharging in Colloids: Beyond the Poisson-Boltzmann Approach”, *ChemPhysChem*, v. 4, n. 3, pp. 234-248.
- [146] LYKLEMA, J., 2006, “Overcharging, charge reversal: Chemistry or physics?”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 291, n. 1-3, pp. 3-12.
- [147] LYKLEMA, J., 2009, “Quest for ion-ion correlations in electric double layers and overcharging phenomena”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 147-148, pp. 205-213.
- [148] PATEY, G. N., 1980, “Models for strongly polar liquids – the influence of molecular polarizability”, *Journal of Chemical Physics*, v. 72, n. 10, pp. 5763-5771.
- [149] KJELLANDER, R., MARCELJA, S., 1984, “Double-Layer Interaction in the Primitive Model and the Corresponding Poisson-Boltzmann Description”, *Chemical Physics Letters*, v. 112, n. 1, pp. 49-53.
- [150] KEPLER, G. C., FRADEN, S., 1994, “Attractive Potential between Confined Colloids at Low Ionic Strength”, *Physical Review Letters*, v. 73, n. 2, pp. 356-359.
- [151] GRØNBECH-JENSEN, N., MASHL, R. J., BRUINSMA, R. F., *et al.*, 1997, “Counterion-Induced Attraction between Rigid Polyelectrolytes”, *Physical Review Letters*, v. 78, n. 12, pp. 2477-2480.
- [152] MOREIRA, A., NETZ, R. R., 2001, “Binding of Similarly Charged Plates with Counterions Only”, *Physical Review Letters*, v. 87, n. 7, pp. 078301-1-4.
- [153] ŠAMAJ, L., TRIZAC, E., 2011, “Counterions at Highly Charged Interfaces: From One Plate to Like-Charge Attraction”, *Physical Review Letters*, v. 106, n. 7, pp. 078301-1-4.

- [154] ARANDA-ESPINOZA, H., CHEN, Y., DAN, N., *et al.*, 1999, “Electrostatic repulsion of positively charged vesicles and negatively charged objects”, *Science*, v. 285, n. 5426, pp. 394-397.
- [155] WU, J. Z., BRATKO, D., BLANCH, H. W., *et al.*, 2000, “Interactions between oppositely charge micelles or globular proteins”, *Physical Review E*, v. 62, n. 4, pp. 5273-5280.
- [156] NGUYEN, T. T., ROUZINA, I., SHKLOVSKII, B. I., 2000, “Reentrant condensation of DNA induced by multivalent counterions”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 112, n. 5, pp. 2562-2568.
- [157] LOZADA-CASSOU, M., OLIVARES, W., SULBARÁN, B., 1996, “Violation of the electroneutrality condition in confined charged fluids”, *Physical Review E*, v. 53, n. 1, pp. 522-530.
- [158] LOZADA-CASSOU, M., DÍAZ-HERRERA, E., 1990a, “Three point extension for hypernetted chain and other integral equation theories: Numerical results”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 92, n. 2, pp. 1194-1210.
- [159] LOZADA-CASSOU, M., DÍAZ-HERRERA, E., 1990b, “Three-point extension hypernetted chain, conventional hypernetted chain, and superposition approximations: Numerical results for the force between two plates”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 93, n. 2, pp. 1386-1398.
- [160] DESERNO, M., JIMÉNEZ-ÁNGELES, F., HOLM, C., *et al.*, 2001, “Overcharging of DNA in the Presence of Salt: Theory and Simulation”, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n. 44, pp. 10983-10991.
- [161] BORDIN, J. R., DIEHL, A., BARBOSA, M. C., *et al.*, 2012, “Ion fluxes through nanopores and transmembrane channels”, *Physical Review E*, v. 85, n. 3, pp. 031914-1-7.
- [162] LIMMER, D. T., MERLET, C., SALANNE, M., *et al.*, 2013, “Charge Fluctuations in Nanoscale Capacitors”, *Physical Review Letters*, v. 111, n. 10, pp. 106102-1-5.
- [163] LYNDEN-BELL, R. M., FROLOV, A. I., FEDOROV, M. V., 2012, “Electrode screening by ionic liquids”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, n. 8, pp. 2693-2701.
- [164] KIRCHNER, K., KIRCHNER, T., IVANISTSEV, V., *et al.*, 2013, “Electrical double layer in ionic liquids: Structural transitions from multilayer to monolayer structure at the interface”, *Electrochimica Acta*, v. 110, pp. 762-771.

- [165] UYSAL, A., ZHOU, H., FENG, G., *et al.*, 2014, “Structural Origins of Potential Dependent Hysteresis at the Electrified Graphene/Ionic Liquid Interface”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 1, pp. 569-574.
- [166] BODA, D., FAWCETT, W. R., HENDERSON, D., *et al.*, 2002, “Monte Carlo, density functional theory, and Poisson–Boltzmann theory study of the structure of an electrolyte near an electrode”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 116, n. 16, pp. 7170-7176.
- [167] BOSTRÖM, M., TAVARES, F. W., BRATKO, D., *et al.*, 2005, “Specific Ion Effects in Solutions of Globular Proteins: Comparison between Analytical Models and Simulation”, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 51, pp. 24489-24494.
- [168] LAMPERSKI, S., HENDERSON, D., 2011, “Simulation study of capacitance of the electrical double layer of an electrolyte near a highly charged electrode”, *Molecular Simulation*, v. 37, n. 4, pp. 264-268.
- [169] LAMPERSKI, S., OUTHWAITE, C. W., 2008, “Monte-Carlo simulation of mixed electrolytes next to a plane charged surface”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 328, n. 2, pp. 458-462.
- [170] VALISKÓ, M., BODA, D., GILLESPIE, D., 2007, “Selective Adsorption of Ions with Different Diameter and Valence at Highly Charged Interfaces”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 43, pp. 15575-15585.
- [171] HENDERSON, D., LAMPERSKI, S., JIN, Z., *et al.*, 2011, “Density Functional Study of the Electric Double Layer Formed by a High Density Electrolyte”, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 115, n. 44, pp. 12911-12914.
- [172] JIANG, D., JIN, Z., WU, J., 2011, “Oscillation of Capacitance inside Nanopores”, *Nano Letters*, v. 11, n. 12, pp. 5373-5377.
- [173] MOTOBAYASHI, K., MINAMI, K., NISHI, N., *et al.*, 2013, “Hysteresis of Potential-Dependent Changes in Ion Density and Structure of an Ionic Liquid on a Gold Electrode: In Situ Observation by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy”, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 4, n. 18, pp. 3110–3114.
- [174] SANTANGELO, C. D., 2006, “Computing counterion densities at intermediate coupling”, *Physical Review E*, v. 73, n. 4, pp. 041512-1-7.

- [175] HATLO, M. M., LUE, L., 2010, “Electrostatic interactions of charged bodies from the weak- to the strong-coupling regime”, *Europhysics Letters*, v. 89, n. 2, pp. 25002-1-6.
- [176] HILDEBRANDT, A., BLOSSEY, R., RJASANOW, S., *et al.*, 2004, “Novel Formulation of Nonlocal Electrostatics”, *Physical Review Letters*, v. 93, n. 10, pp. 108104-1-4.
- [177] KORNYSHEV, A. A., RUBINSHTEIN, A. I., VOROTYNTSEV, M. A., 1978, “Model nonlocal electrostatics. I”, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 11, n. 15, pp. 3307-3322.
- [178] JIANG, X., HUANG, J., ZHAO, H., *et al.*, 2014, “Dynamics of electrical double layer formation in room-temperature ionic liquids under constant-current charging conditions”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 26, n. 28, pp. 284109-1-9.
- [179] STOUT, R. F., KHAIR, A. S., 2014, “A continuum approach to predicting electrophoretic mobility reversals”, *Journal of Fluid Mechanics*, v. 752, pp. R1-1-12.
- [180] TAVARES, F. W., BRATKO, D., BLANCH, H., *et al.*, 2004, “Ion-Specific Effects in the Colloid-Colloid or Protein-Protein Potential of Mean Force: Role of Salt-Macroion van der Waals Interactions”, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 26, pp. 9228-9235.
- [181] PETZOLD, L. R., “A Description of DASSL: A differential/algebraic system solver”. In: Stepleman, R. S., *et al.* (eds), *Scientific Computing*, pp. 65-68, North-Holland, Amsterdam, 1983.
- [182] HUNTER, R. J., 1981, *Zeta Potential in Colloid Science*. London, Academic Press.
- [183] PARSONS, D. F., NINHAM, B. W., 2009a, “Ab Initio Molar Volumes and Gaussian Radii”, *Journal of Physical Chemistry A*, v. 113, n. 6, pp. 1141-1150.
- [184] PARSONS, D. F., DENIZ, V., NINHAM, B. W., 2009b, “Nonelectrostatic interactions between ions with anisotropic *ab initio* dynamic polarisabilities”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 343, n. 1-3, pp. 57-63.
- [185] ASCHER, U. M., PETZOLD, L. R., 1998, *Computer Methods for Ordinary Differential Equations and Differential-Algebraic Equations*. Philadelphia, Society for Industrial and Applied Mathematics.

- [186] 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.
- [187] VILLADSEN, J., MICHELSEN, M. L., 1978, *Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation*. Englewood Cliffs, New Jersey 07632, Prentice-Hall, Inc.
- [188] SECCHI, A. R., Differential-Algebraic System Solver in C - Version 3.7 (2010). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brazil. <http://www.enq.ufrgs.br/enqlib/numeric>, Acessado em: 29/12/2013.
- [189] COLLINS, K., 2004, “Ions from the Hofmeister series and osmolytes: effects on proteins in solution and in the crystallization process”, *Methods*, v. 34, n. 3, pp. 300-311.
- [190] COLLINS, K., 2006, “Ion hydration: Implications for cellular function, polyelectrolytes, and protein crystallization”, *Biophysical Chemistry*, v. 119, n. 3, pp. 271-281.
- [191] LIMA, E. R. A., BOSTRÖM, M., BISCAIA Jr., E. C., *et al.*, 2009, “Ion specific forces between charged self-assembled monolayers explained by modified DLVO theory”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 346, n. 1-3, pp. 11-15.
- [192] STEVENS, M. J., ROBBINS, M. O., 1990, “Density Functional Theory of Ionic Screening: When do Like Charges Attract?”, *Europhysics Letters*, v. 12, n. 1, pp. 81-86.
- [193] STEVENS, M. J., FALK, M. L., ROBBINS, M. O., 1996, “Interactions between Charged Spherical Macroions”, *Journal of Chemical Physics*, v. 104, n. 13, pp. 5209-5220.
- [194] WU, J. Z., BRATKO, D., BLANCH, H. W., *et al.*, 1999, “Monte Carlo simulation for the potential of mean force between ionic colloids in solutions of asymmetric salts”, *Journal of Chemical Physics*, v. 111, n. 15, pp. 7084-7094.
- [195] ISE, N., 1986, “Ordering of Ionic Solutes in Dilute Solutions through Attraction of Similarly Charged Solutes—A Change of Paradigm in Colloid and Polymer Chemistry”, *Angewandte Chemie-International Edition English*, v. 25, n. 4, pp. 323-334.
- [196] ISRAELACHVILI, J., CHRISTENSON, H., 1986, “Liquid structure and short-range forces between surfaces in liquids”. *Physica A*, v. 140, n. 1-2, pp. 278-284.

# Apêndice A

## Equações de ondas inhomogêneas<sup>16</sup>

Partindo-se das equações de Maxwell não homogêneas no vácuo:

$$\nabla \times \mathbf{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \mu_0 \mathbf{J} \quad (\text{A.1})$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (\text{A.2})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (\text{A.3})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{A.4})$$

Em que  $c = (\mu_0 \epsilon_0)^{1/2}$  é a velocidade da luz no vácuo, com  $\mu_0$  e  $\epsilon_0$  sendo a permeabilidade magnética e a constante dielétrica do meio, respectivamente.  $\mathbf{B}$  e  $\mathbf{E}$  são os campos magnético e elétrico, respectivamente.  $\mathbf{J}$  é a densidade de corrente elétrica e  $\rho$  é a densidade de cargas livres, dados por relações constitutivas do tipo  $\mathbf{J} = \mathbf{J}(\mathbf{x}, t)$  e  $\rho = \rho(\mathbf{x}, t)$ , que satisfazem a equação da continuidade:

$$\nabla \cdot \mathbf{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (\text{A.5})$$

Na eletrostática, tem-se  $\partial \mathbf{B} / \partial t = 0$  e, de (A.2), tem-se  $\nabla \times \mathbf{E} = 0$ , implicando em  $\mathbf{E} = -\nabla \psi$ , em que  $\psi(\mathbf{x})$  é o *potencial escalar (Coulombiano)*.

Pode-se também introduzir *potenciais* a partir das equações de Maxwell homogêneas (A.2) e (A.4). De (A.4), tem-se:

---

<sup>16</sup> Grande parte do que se discute aqui está apresentado em detalhes no Capítulo 12 de NUSSENZVEIG [77].



$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (\text{A.6})$$

em que  $\mathbf{A}$  é o *potencial vetor* (ou *vetor potencial*).

Substituindo em (A.2), tem-se:

$$\nabla \times \left( \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\nabla \psi \quad (\text{A.7})$$

A Equação (A.7) é idêntica à Equação (2.24) (ver Capítulo 2), sendo  $\psi$  o potencial escalar. A eletrostática corresponde ao caso particular em que  $\partial \mathbf{A} / \partial t = 0$ .

Portanto, deseja-se relacionar o conjunto  $(\mathbf{A}, \psi)$  com o conjunto  $(\mathbf{E}, \mathbf{B})$ . Aproveitando-se de que o rotacional do gradiente de um escalar qualquer é nulo  $\nabla \times (\nabla \bullet) \equiv 0$ , pode-se *deslocar* o vetor potencial – sem que  $\mathbf{B}$  se altere – da seguinte maneira:

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}^* + \nabla \chi \quad (\text{A.8})$$

em que  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = \nabla \times \mathbf{A}^*$ . Note que  $\chi = \chi(\mathbf{x}, t)$  na Equação (A.8) é uma função escalar **arbitrária**.

Substituindo-se (A.8) em (A.7), tem-se:

$$\mathbf{E} = -\nabla \psi - \frac{\partial \mathbf{A}^*}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \chi) = -\nabla \psi^* - \frac{\partial \mathbf{A}^*}{\partial t} \quad (\text{A.9})$$

em que:

$$\psi = \psi^* - \frac{\partial \chi}{\partial t} \quad (\text{A.10})$$

As relações definidas em (A.8) e (A.10) são conhecidas como *transformações de calibre*, em que uma dada escolha – arbitrária – de  $\chi$  corresponde a um *calibre*. Note que transformações desta natureza não alteram os campos elétrico e magnético  $(\mathbf{E}, \mathbf{B})$ .

Substituindo (A.6) e (A.7) nas equações de Maxwell inhomogêneas (A.1) e (A.3), tem-se:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \left( -\nabla \psi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) = \mu_0 \mathbf{J} \quad (\text{A.11})$$

$$-\nabla \cdot \left( \nabla \psi + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (\text{A.12})$$

Valendo-se da propriedade  $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla \cdot \nabla \mathbf{A} \equiv \nabla (\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}$ , tem-se:

$$\nabla \left( \nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) - \nabla^2 \mathbf{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = \mu_0 \mathbf{J} \quad (\text{A.13})$$

$$-\nabla^2 \psi + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{c^2} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{A} \right) = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (\text{A.14})$$

em que em (A.14) somou-se e subtraiu-se o termo  $\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}$ .

Aqui dá-se o passo mais importante. Como a **escolha dos potenciais é arbitrária**, pode-se impor a *condição de Lorentz*:

$$\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0, \quad (\text{A.15})$$

resultando em:

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \nabla^2 \psi = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{A} = \mu_0 \mathbf{J} \quad (\text{A.17})$$

Note que as Equações (A.16) e (A.17) são idênticas às Equações (2.28) e (2.29), apresentadas no Capítulo 2, respectivamente. Assim, tanto  $\mathbf{A}$  quanto  $\psi$  a *equação tridimensional de ondas inhomogênea*, com termos fonte dados por  $\mathbf{J}$  e  $\rho$ .

Para verificar se é possível impor a condição de Lorentz, supõe-se que *a priori* esta não seja aplicável a um determinado par  $(\mathbf{A}, \psi)$ . Aplicando uma transformação de calibre neste par e substituindo em (A.15), obtém-se:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \psi}{\partial t} &= \nabla \cdot (\mathbf{A}^* + \nabla \chi) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \left( \psi^* - \frac{\partial \chi}{\partial t} \right) \\ &= \nabla \cdot \mathbf{A}^* + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \psi^*}{\partial t} + \left( \nabla^2 \chi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \chi}{\partial t^2} \right)\end{aligned}\tag{A.18}$$

Escolhendo-se  $\psi$  arbitrariamente como sendo a solução de:

$$\nabla^2 \chi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \chi}{\partial t^2} = \nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \psi}{\partial t}\tag{A.19}$$

Como o segundo membro da Equação (A.19) é supostamente não-nulo (e conhecido), conclui-se que esta é uma equação de ondas inhomogênea. Assim, conclui-se que  $(\mathbf{A}^*, \psi^*)$  necessariamente satisfazem a condição de Lorentz. Portanto, a solução das equações de Maxwell inhomogêneas é equivalente à resolução da equação de ondas (tridimensional) inhomogênea.

# Apêndice B

## Adimensionamento do modelo de Poisson-Nernst-Planck modificado

### B.1. Configuração SPE

Partindo-se das equações originais:

$$\left( \ell_c^2 \frac{\partial^4 \psi}{\partial x^4} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right) = \frac{e}{\varepsilon} \sum_i z_i c_i \quad (\text{B.1})$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = - \frac{\partial \Gamma_i}{\partial x}, \text{ para } i = 1, \dots, n_c \quad (\text{B.2})$$

$$\Gamma_i = - \frac{D_i}{k_B T} c_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x}, \text{ for } i = 1, \dots, n_c \quad (\text{B.3})$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln c_i + z_i e \psi + \sum_{j=1}^{n_e} \xi_{ij}, \text{ para } i = 1, \dots, n_c \quad (\text{B.4})$$

Associando-se uma nova variável dependente  $\phi$ , dada pela seguinte transformação em  $y = e\psi/(k_B T)$ :

$$\phi = \frac{1}{\kappa^2} \frac{d^2 y}{dx^2} \quad (\text{B.5})$$

em que  $\kappa^{-1} = \left( \frac{\varepsilon k_B T}{e^2 \sum_i z_i^2 c_0} \right)^{1/2} = \left( \frac{\varepsilon k_B T}{2e^2 I} \right)^{1/2}$  é o comprimento de Debye.

Aplicando-se (B.5) em (B.1), tem-se:

$$\ell_c^2 \frac{d^2 \phi}{dx^2} - \phi = \frac{e^2}{\kappa^2 \epsilon k_B T} \sum_i z_i c_i \quad (\text{B.6})$$

Seja a nova variável independente  $\zeta = 1 - \exp(-\kappa x)$ , tem-se:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \kappa(1-\zeta) \frac{\partial f}{\partial \zeta} \quad (\text{B.7})$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \kappa^2(1-\zeta) \left[ (1-\zeta) \frac{\partial^2 f}{\partial \zeta^2} - \frac{\partial f}{\partial \zeta} \right] \quad (\text{B.8})$$

em que  $f$  é uma função genérica.

As Equações (B.5) e (B.6) podem então serem escritas como:

$$\phi = (1-\zeta)^2 \frac{\partial^2 y}{\partial \zeta^2} - (1-\zeta) \frac{\partial y}{\partial \zeta} \quad (\text{B.9})$$

$$\kappa^2 \ell_c^2 (1-\zeta)^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial \zeta^2} - \kappa^2 \ell_c^2 (1-\zeta) \frac{\partial \phi}{\partial \zeta} - \phi = \frac{1}{2I} \sum_i z_i c_{i,\infty} \chi_i \quad (\text{B.10})$$

em que  $\chi_i = c_i / c_{i,\infty}$  é a concentração adimensional.

Aplicando as relações propostas na Tabela 4.2 (Capítulo 4) nas Equações (B.2) e (B.3), tem-se:

$$\bar{\Gamma}_i = \frac{D_i}{D_0} (\zeta - 1)^2 \chi_i \frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial \zeta}, \quad \text{para } i = 1, \dots, n_c \quad (\text{B.11})$$

em que o potencial químico  $\bar{\mu}_i$  e a equação de Nernst-Planck adimensionais são dados pelas Equações (4.12) e (4.10), respectivamente.

Assim, as Equações (B.9-B.11), juntamente com as Equações (4.10) e (4.12), constituem o modelo mPNP para a configuração de uma única placa plana eletricamente carregada (SPE), obedecendo a formulação geral correspondente às Equações (4.8-4.12), cujos parâmetros são dados na Tabela 4.2.

### B.1. Configuração PPE

As diferentes variáveis independentes introduzidas para ambas as geometrias sugerem que estratégias diferentes podem ser adotadas ao reescrever a Equação (B.1) em termos da variável auxiliar  $\phi$ . Nesse sentido, para a configuração PPE, a aplicação das relações apresentadas na Tabela 4.1 resulta em:

$$\alpha^2 \frac{\partial^4 y}{\partial \zeta^4} - \frac{\partial^2 y}{\partial \zeta^2} = \beta \sum_{i=1}^{n_c} z_i c_{i,\infty} \chi_i \quad (\text{B.12})$$

em que  $\alpha \equiv \ell_c/L$  e  $\beta \equiv e^2 L^2 / (\varepsilon k_B T)$ . Rearranjando a Equação (B.12), tem-se:

$$\frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \left( \alpha^2 \frac{\partial^2 y}{\partial \zeta^2} - y \right) = \beta \sum_{i=1}^{n_c} z_i c_{i,\infty} \chi_i \quad (\text{B.13})$$

Introduzindo a variável auxiliar  $\phi$ , essa equação diferencial parcial de quarta ordem é então finalmente convertida em um sistema de equações diferenciais parciais de segunda ordem:

$$\phi = \alpha^2 \frac{\partial^2 y}{\partial \zeta^2} - y \quad (\text{B.14})$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial \zeta^2} = \beta \sum_{i=1}^{n_c} z_i c_{i,0} \chi_i \quad (\text{B.15})$$

A equação da difusão (B.3) é, por sua vez, dada por:

$$\bar{\Gamma}_i = \frac{D_i}{\kappa L D_0} \chi_i \frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial \zeta}, \quad \text{para } i = 1, \dots, n_c \quad (\text{B.16})$$

em que o potencial químico  $\bar{\mu}_i$  e a equação de Nernst-Planck adimensionais são dados pelas Equações (4.12) e (4.10), respectivamente.

Assim, as Equações (B.14-B.16), juntamente com as Equações (4.12) e (4.10), constituem o modelo mPNP para a configuração de placas planas paralelas eletricamente carregadas (PPE), obedecendo a formulação geral correspondente às Equações (4.8-4.12), cujos parâmetros são dados na Tabela 4.2.