

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Tese de Doutorado

Estudos em Sistemas Eletrolíticos: Interfaces e Coloides ¹

Alexandre Pereira dos Santos

Tese de Doutorado elaborada sob orientação do Prof. Dr. Yan Levin e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como requisito final à obtenção do título de Doutor em Física.

Agosto/2012

¹Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ)

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Yan Levin, pela dedicada orientação.
- Ao Instituto de Física da UFRGS, pelo suporte.
- Ao meu primo e amigo Fernando, pelas correções.
- À minha mãe, por diversos motivos que não caberiam na página.
- À minha filha Sofia, pelo amor e carinho, que tornam a vida mais especial.
- Ao grande amor da minha vida, Michele, pela total dedicação, apoio e compreensão.

Artigos Publicados

1. **Ions at the Air-Water Interface: An End to a Hundred-Year-Old Mystery?** Yan Levin, Alexandre P. dos Santos e Alexandre Diehl, *Physical Review Letters* **103**, 257802 (2009)
2. **Colloidal charge renormalization in suspensions containing multivalent electrolyte.** Alexandre P. dos Santos, Alexandre Diehl e Yan Levin, *Journal of Chemical Physics* **132**, 104105 (2010)
3. **Surface Tensions, Surface Potentials, and the Hofmeister Series of Electrolyte Solutions.** Alexandre P. dos Santos, Alexandre Diehl e Yan Levin, *Langmuir* **26**, 10778 (2010)
4. **Surface Tensions and Surface Potentials of Acid Solutions.** Alexandre P. dos Santos e Yan Levin, *Journal of Chemical Physics* **133**, 154107 (2010)

5. **Ion Specificity and the Theory of Stability of Colloidal Suspensions.**
Alexandre P. dos Santos e Yan Levin, *Physical Review Letters* **106**, 167801 (2011)

6. **Effects of the Dielectric Discontinuity on the Counterion Distribution in a Colloidal Suspension.** Alexandre P. dos Santos, Amin Bakhshandeh e Yan Levin, *Journal of Chemical Physics* **135**, 044124 (2011)

7. **Weak and Strong Coupling Theories for Polarizable Colloids and Nanoparticles.** Amin Bakhshandeh, Alexandre P. dos Santos e Yan Levin, *Physical Review Letters* **107**, 107801 (2011)

8. **Ions at the Water-Oil Interface: Interfacial Tension of Electrolyte Solutions.** Alexandre P. dos Santos e Yan Levin, *Langmuir* **28**, 1304 (2012)

9. **Equation of State of Charged Colloidal Suspensions and its Dependence on the Thermodynamic Route.** Thiago E. Colla, Alexandre P. dos Santos e Yan Levin, *Journal of Chemical Physics* **136**, 194103 (2012)

10. **Surface Tension of Electrolyte-Air Interface: A Monte-Carlo Study.**

Alexandre Diehl, Alexandre P. dos Santos e Yan Levin, *J. Phys.: Condens. Matter*,
24, 284115 (2012)

11. **Surface and Interfacial Tensions of Hofmeister Electrolytes.** Alexandre

P. dos Santos e Yan Levin, *Faraday Discussions*, **aceito para publicação** (2012)

Resumo

Na presente Tese, vamos desenvolver teorias para eletrólitos próximos de interfaces e para suspensões coloidais carregadas. No caso de interfaces, a nova teoria permite-nos calcular quantitativamente tensões e potenciais superficiais, e perfis de densidade para ambas interfaces água-ar e água-óleo. Para suspensões coloidais hidrofóbicas, a teoria permite-nos calcular as concentrações críticas de coagulação (CCC) para várias soluções eletrolíticas. Os resultados teóricos estão em excelente acordo com dados experimentais. A interação iônica com interfaces é relacionada com a classificação dos íons em caotrópicos e cosmotrópicos. A teoria, portanto, traz novo enfoque à série de Hofmeister que governa a estabilidade de soluções proteicas. Em suspensões coloidais, estudamos também o papel das correlações eletrostáticas na distribuição de íons multivalentes próximos da superfície coloidal. Uma nova teoria é introduzida que nos permite incluir as correlações interiônicas como uma nova condição de contorno renormalizada para a equação de Poisson-Boltzmann. Os perfis de densidade calculados são comparados com simulações de Monte Carlo, demonstrando uma boa concordância. Finalmente, exploramos o papel da polarizabilidade coloidal na distribuição iônica. Encontramos que a polarizabilidade causa a repulsão superficial dos contraíons e pode afetar a mobilidade eletroforética de partículas coloidais.

Abstract

In the present Thesis we will develop theories for electrolytes near interfaces and for charge stabilized colloidal suspensions. In the case of interfaces the new theory allows us to quantitatively calculate surface tensions, surface potentials, and the ionic density profiles both for the water-air and the water-oil interfaces. For the hydrophobic colloidal suspensions, the theory allows us to calculate the critical coagulation concentrations (CCC) for various electrolyte solutions. The theoretical results are found to be in excellent agreement with the experimental data. The ionic interaction with the interfaces is found to be related to the classification of ions into chaotropes and kosmotropes. The theory, therefore, sheds new light on the Hofmeister series which governs the stability of protein solutions. For colloidal suspensions, we also study the role of electrostatic correlations on the distribution of multivalent ions near the colloidal surface. A new theory is introduced which allows us to include the interionic correlations as a renormalized boundary condition for the Poisson-Boltzmann equation. The calculated ionic density profiles are then compared with the Monte Carlo simulations, showing a good agreement. Finally, we explore the role of colloidal polarizability on the ionic distribution. We find that polarizability causes the counterion repulsion from the surface and can affect the electrophoretic mobility of colloidal particles.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Debye e Hückel	2
1.2	Coloides	5
1.2.1	Estabilidade de Suspensões	6
1.3	Tensões Superficiais	8
1.3.1	Equação de Adsorção de Gibbs	9
1.3.2	Métodos Experimentais	11
1.4	A Série de Hofmeister	13
1.5	Organização da Tese	15
2	Interfaces	16
2.1	Sais em uma Interface Eletrólito-Ar	20
2.1.1	Carga Imagem	20
2.1.2	Polarização Iônica na Interface	24
2.1.3	Processo de Solvatação na Interface	26
2.1.4	Perfis de Densidade, Tensões e Potenciais Superficiais	28
2.2	Ácidos em uma Interface Eletrólito-Ar	37
2.2.1	Tensões e Potenciais Superficiais	38
2.3	Sais em uma Interface Eletrólito-Óleo	41
2.3.1	Tensões interfaciais	41
2.4	Ácidos em uma Interface Eletrólito-Óleo	45
2.5	Simulações de Monte Carlo em uma Interface Eletrólito-Ar	46
3	Coloides	52
3.1	Renormalização de Carga em Suspensões Coloidais	52
3.2	Efeitos da Polarização Coloidal em Suspensões	60

3.2.1	Simulações de Monte Carlo	62
3.2.2	Teoria para o Regime de Fraco Acoplamento Eletrostático	64
3.2.3	Teoria para o Regime de Forte Acoplamento Eletrostático	67
3.3	Estabilidade de Suspensões Coloidais Hidrofóbicas	70
4	Conclusão	79
A	Solução Numérica da Equação de Poisson-Boltzmann	81
B	Método de Monte Carlo	84
B.1	<i>Ensemble</i> NVT	85
B.2	<i>Ensemble</i> μ VT	86
B.3	Somas de Ewald	87
B.4	Forças de Depleção em Simulações de Monte Carlo	89
	Referências	92

1 Introdução

Além de naturalmente fazerem parte de muitos sistemas biológicos, os eletrólitos apresentam uma vasta gama de aplicações tecnológicas. Como um exemplo recente, podemos citar o desenvolvimento de líquidos iônicos à temperatura ambiente [1] para processos eletroquímicos e componentes eletrônicos. Historicamente presume-se que Kohlrausch foi o primeiro cientista a descobrir o caráter condutor de um sistema eletrolítico, no século XIX. Arrhenius [2], que estudou com Kohlrausch, foi quem propôs que algumas partículas neutras dissociavam em soluções aquosas formando íons carregados. Possivelmente, o estudo de sistemas eletrolíticos teve seu maior avanço com o histórico trabalho teórico de Debye e Hückel [3], no início do século XX. Influenciaram, por exemplo, os trabalhos de Wagner [4] e Onsager e Samaras [5] em tensões superficiais, além de serem muito utilizados até hoje em várias áreas científicas.

Mesmo atraindo significativa atenção científica desde o século XIX, muitos fenômenos interessantes somente foram elucidados recentemente, como a separação de fases, líquido-gás, em um eletrólito simples [6]. Outros ainda continuam sem uma explicação concreta, como a série de Hofmeister [7], uma lista de íons originalmente ranqueados de acordo com a habilidade em precipitar soluções proteicas. Tal sequência iônica é observada em muitos sistemas diferentes, e é assunto de intensa repercussão acadêmica [8, 9].

Outros fenômenos interessantes, como a reversão da mobilidade eletroforética [10, 11], podem ocorrer em suspensões coloidais com a adição de sal multivalente. Uma força de atração pode ser observada entre coloides de mesma carga, dependendo do eletrólito adicionado [12–16]. Tais efeitos são consequência de fortes correlações eletrostáticas [17] entre as macropartículas e contraíons, além de correlações posicionais entre contraíons condensados. Em processos de terapias genéticas, moléculas de DNA (mDNA) necessitam ser introduzidas em células, processo denominado transfecção [17]. A membrana celular é constituída de fosfolipídeos, que possuem a mesma carga das mDNA, impossibilitando o processo. Uma das maneiras de resolver o problema é formar complexos denominados *lipoplex*, que são constituídos pelas próprias mDNA, lipídeos e cátions, que aderem às mDNA devido às interações hidrofóbicas e eletrostáticas, respectivamente. Tais compostos podem ter uma carga inversa à carga original das mDNA fazendo com que

possam ser atraídas pelos fosfolipídeos [18]. Outros métodos utilizam íons divalentes, que potencializam a blindagem eletrostática [19]. Estudos científicos e avanços tecnológicos em sistemas eletrolíticos merecem muita atenção, tendo em vista a importância dos mesmos para o desenvolvimento em geral.

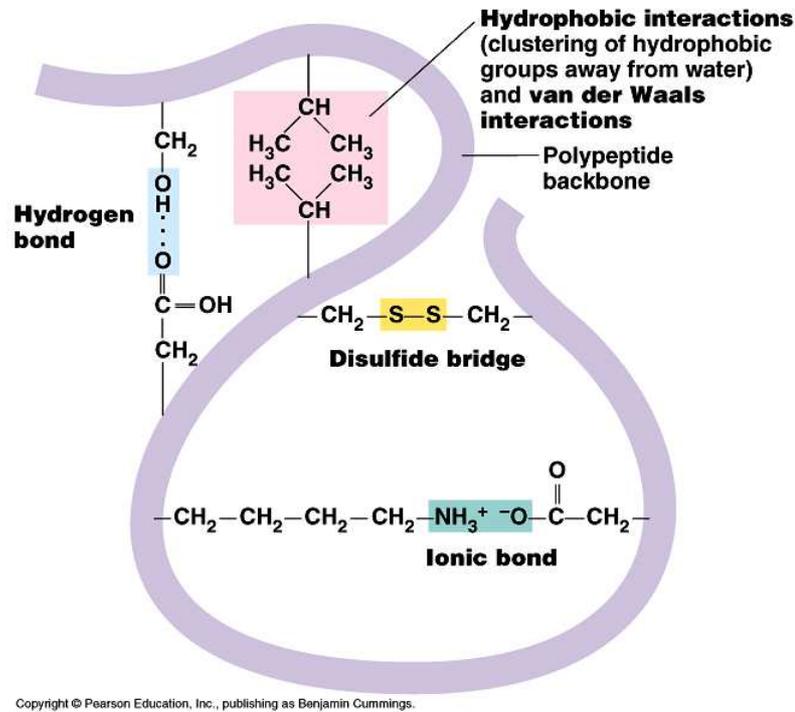


Figura 1: Exemplo da importância de eletrólitos em suspensões proteicas. Íons podem aderir a parte hidrofóbica da molécula, afetando fortemente a interação proteína-proteína e a estabilidade de uma suspensão.

1.1 Debye e Hückel

Consideramos N_+ cátions de carga q e N_- ânions de carga $-q$ em um volume V . No modelo primitivo, os íons são esferas rígidas de diâmetro d com suas cargas centralizadas. O meio é considerado uniforme e de constante dielétrica ϵ . Para entender o efeito do eletrólito em um dos íons, fixamos um cátion no centro do sistema de coordenadas. Na região $r > d$, temos a presença do eletrólito, logo, resolvemos a equação de Poisson,

$$\nabla^2 \phi(r) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho_q(r), \quad (1.1)$$

onde $\rho_q(r)$ é a densidade de carga. Podemos defini-la de acordo com as distribuições radiais dos íons, $g_{++}(r)$ e $g_{+-}(r)$,

$$\rho_q(r) = q\rho g_{++}(r) - q\rho g_{+-}(r) , \quad (1.2)$$

onde $\rho = N_+/V = N_-/V$. As distribuições são dadas por [20]

$$g_{++}(r) = e^{-\beta w_{++}} \quad \text{e} \quad g_{+-}(r) = e^{-\beta w_{+-}} , \quad (1.3)$$

onde w_{++} e w_{+-} são os potenciais de força média iônicos, $\beta = 1/k_B T$, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Debye e Hückel [3] então tiveram a ideia de aproximar os potenciais de força média de acordo com o potencial eletrostático da partícula centralizada, $w_{++} = q\phi(r)$ e $w_{+-} = -q\phi(r)$. Logo, a equação 1.1 fica

$$\nabla^2 \phi(r) = -\frac{4\pi q\rho}{\epsilon} (e^{-\beta q\phi(r)} - e^{\beta q\phi(r)}) . \quad (1.4)$$

Essa equação é denominada equação de Poisson-Boltzmann (PB). Com uma aproximação linear [3] obtemos a equação de Helmholtz

$$\nabla^2 \phi(r) = \kappa^2 \phi(r) , \quad (1.5)$$

onde $\kappa = \sqrt{\frac{8\pi q^2 \beta \rho}{\epsilon}}$. A solução da equação 1.5 na região $r > d$, denominada região 2, é dada por

$$\phi_2(r) = \frac{A_2 e^{-\kappa r}}{r} + \frac{B_2 e^{\kappa r}}{2\kappa r} . \quad (1.6)$$

Para que o potencial seja nulo no infinito definimos $B_2 = 0$. Na região $r < d$, denominada região 1, temos a ausência de cargas, exceto a carga do íon centralizado. Logo, uma solução para o potencial pode ser dada por

$$\phi_1(r) = \frac{q}{\epsilon r} + A_1 . \quad (1.7)$$

Considerando a continuidade do potencial eletrostático e da componente normal do campo elétrico em $r = d$, obtemos

$$\phi_1(r) = \frac{q}{\epsilon r} - \frac{q\kappa}{\epsilon(1 + \kappa d)} , \quad (1.8)$$

$$\phi_2(r) = f \frac{q}{\epsilon r} e^{-\kappa r} , \quad (1.9)$$

onde $f = \frac{e^{\kappa d}}{(1 + \kappa d)}$.

O potencial $\phi_2(r)$ pode ser entendido como um potencial eletrostático blindado gerado por um íon. O fator f é relacionado com a repulsão de caroço duro. A blindagem depende da concentração do eletrólito, e é responsável pela existência de um limite termodinâmico em sistemas eletrostáticos [17].

1.2 Coloides

Coloides podem ser encontrados em muitos sistemas de nosso cotidiano. As partículas do leite têm dimensões e propriedades típicas de coloides, assim como cremes e maionese. Tintas à base de água são formadas por uma rede aproximadamente periódica de coloides para manter a estabilidade da solução. As células vermelhas do sangue podem ser consideradas coloides. Um tipo de coloide obtido do próprio sangue, denominado albumina, é muito utilizado para expandir o volume interno de veias com baixa concentração sanguínea e, com isso, manter a oxigenação dos tecidos pelas células vermelhas restantes e restaurar a difusão das mesmas [21]. Perfluorocarbonos, coloides que têm a propriedade de transportar moléculas de O_2 , podem ser usados em casos de problemas pulmonares e intravasculares [22].

A principal propriedade que diferencia um coloide de outros tipos de partículas, é sua dimensão, ordens de grandeza maiores que comprimentos típicos moleculares [23]. O nome tem origem grega, *kolloid*, que significa “cola”, em português. No século XIX, Thomas Graham batizou esse tipo de partícula, pois utilizava cola, entre outras substâncias, em seus experimentos de difusão. Constatou na época que se tratava de um tipo diferente de componente, pois difundia muito mais lentamente que partículas comuns. Ainda no século XIX, John Tyndall verificou que a luz visível é espalhada através de algumas soluções coloidais, devido ao fato de as dimensões das partículas serem comparadas ao comprimento de onda da luz incidente. Tal efeito é utilizado na determinação da estrutura de uma suspensão [24]. Na mesma época, Faraday estudou suspensões coloidais de ouro e observou fenômenos interessantes como a formação de *clusters* com a adição de sal. Como foi proposto originalmente por Arrhenius [2], partículas de sal dissociam-se formando íons carregados denominados micropartículas. Linder e Picton [25] observaram que coloides naturais são estruturas carregadas, positivas ou negativas, dependendo do composto. Baseados nessas descobertas, Gouy [26] e Chapman [27] argumentaram que uma camada elétrica criada pela nuvem de micropartículas pode blindar a carga superficial de um coloide, diminuindo consideravelmente a repulsão eletrostática entre as macropartículas na suspensão. Anos mais tarde, Hamaker [28] desenvolveu um método para obter potenciais atrativos de dispersão entre objetos macroscópicos, integrando o potencial intermolecular de London [29]. Com isso, uma primeira teoria para a estabilidade de suspensões coloidais, baseada na

repulsão eletrostática e atração por efeitos de dispersão, pôde ser desenvolvida independentemente por Derjaguin e Landau [30] e Verwey-Overbeek [31], denominada teoria de DLVO.

Muitos fenômenos interessantes podem ser observados em sistemas coloidais. A estabilidade de suspensões tem forte dependência com o tipo de sal adicionado [32–35]. Concentrações críticas de coagulação com sal monovalente adicionado podem ter valores muito diferentes considerando os ânions I^- e F^- , por exemplo. A mobilidade eletroforética, que é a relação entre a velocidade de um coloide e o campo elétrico aplicado, pode ter um valor invertido dependendo dos constituintes onde a suspensão está diluída [10, 11]. A atração entre coloides de mesma carga pode ser observada em sistemas com contraíons multivalentes [12–16]. Estudamos, na presente Tese, a renormalização de carga no modelo de cela, para o caso de sal 3:1 adicionado [8]. Efeitos de polarização coloidal, geralmente desconsiderados em estudos de coloides, também são objetos de estudo na Tese [36, 37].

1.2.1 Estabilidade de Suspensões

Consideramos um sistema coloidal suspenso em um meio com sal completamente dissociado de concentração ρ . Podemos reescrever o potencial da equação 1.9, considerando uma carga iônica efetiva [17]

$$\phi_2(r) = \frac{q_{eff}}{\epsilon r} e^{-\kappa r}, \quad (1.10)$$

onde $q_{eff} = qf$. Modelando um coloide exatamente como fizemos com um íon, o potencial eletrostático gerado por um coloide de carga Z e diâmetro D de carga efetiva Z_{eff} , é dado analogamente por

$$\phi(r) = \frac{Z_{eff}}{\epsilon r} e^{-\kappa r}, \quad (1.11)$$

onde $Z_{eff} = Zf$ e $f = \frac{e^{\kappa D}}{(1 + \kappa D)}$. A energia potencial de dois coloides iguais separados a uma distância r é $Z_{eff}\phi(r)$. Então,

$$V(r) = \frac{Z^2 f^2}{\epsilon r} e^{-\kappa r}. \quad (1.12)$$

Essa é a energia potencial de DLVO e tem um caráter puramente repulsivo.

Na teoria de Hamaker, potenciais de dispersão entre objetos macroscópicos são obtidos através da integração do potencial intermolecular de van der Waals, ou London [29]. A energia potencial entre duas

esferas de diâmetro D , separadas a uma distância r é dado por [23]

$$H(r) = -\frac{A}{12} \left(\frac{D^2}{r^2 - D^2} + \frac{D^2}{r^2} + 2 \ln(1 - D^2/r^2) \right), \quad (1.13)$$

onde A é a constante de Hamaker e depende dos materiais envolvidos na interação.

Uma teoria simplificada para explicar o mecanismo da estabilidade de suspensões coloidais se dá pelas equações 1.12 e 1.13. A energia potencial de dispersão tem um caráter fortemente atrativo, forçando os coloides a se agregarem, enquanto que a energia potencial de DLVO tem um efeito contrário, forçando o sistema a se estabilizar, ver figura 2.

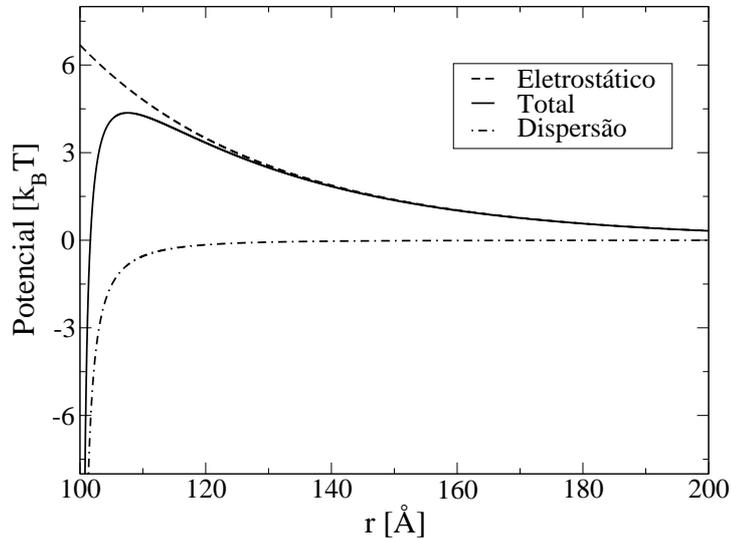


Figura 2: Potencial eletrostático e de dispersão. A barreira de potencial é de $\approx 5 k_B T$, a uma distância $r \approx 110 \text{ \AA}$. O coloide tem diâmetro $D = 100 \text{ \AA}$.

No exemplo, se a barreira de energia potencial de $\approx 5 k_B T$ for *vencida*, podemos ter uma separação de fases, e o sistema perde a estabilidade. Lembramos que essa é uma teoria muito simplificada, pois a energia potencial de DLVO é baseada em uma teoria linear e não leva em conta o efeito de renormalização de carga. A energia potencial de dispersão baseia-se na ideia de que o potencial de van der Waals é simplesmente aditivo, e isso não é trivial, pois efeitos de indução estão presentes nesses sistemas. Mais detalhes podem ser encontrados na referência [17]. O desenvolvimento de uma teoria para a estabilidade de suspensões coloidais hidrofóbicas [35] é um dos assuntos da Tese.

1.3 Tensões Superficiais

O aumento da tensão superficial da água pura com a adição de sal e a dependência da mesma com o tipo de íon dissolvido, observada primeiramente por Heydweiller [38], é um fenômeno que intrigava os cientistas da época, principalmente devido ao fato de a mesma sequência iônica ter sido obtida nos experimentos de Hofmeister [7]. Nesses experimentos, ele criou uma sequência de íons de acordo com a habilidade em estabilizar soluções proteicas. Até hoje não é conhecido se as causas da especificidade iônica nos dois experimentos são as mesmas. Uma primeira tentativa de cálculo teórico de tensões superficiais foi feita por Langmuir [39]. Utilizando a equação de adsorção de Gibbs, ele argumentou que a elevação da tensão superficial da água pura com a adição de sal é consequência da repulsão dos íons da interface eletrólito-ar. Langmuir também concluiu que a camada sem íons na interface deveria ter uma largura da ordem de 4 Å. Trabalhos posteriores [40, 41] mostraram a dependência dessa largura com a concentração iônica. Inspirado na teoria de Debye e Hückel [3], Wagner [4] mostrou que a repulsão iônica da interface é consequência de cargas induzidas na interface. Onsager e Samaras [5], com uma teoria mais simples, obtiveram uma lei limite para tensões superficiais válida para qualquer eletrólito em baixas concentrações, confirmada experimentalmente [42, 43]. Para concentrações mais altas, a teoria de Onsager e Samaras subestima muito os valores experimentais.

Diferentemente de todos os trabalhos teóricos anteriores que integram a equação de adsorção de Gibbs para obter a tensão superficial, Levin e Flores-Mena [44], calculando diretamente a energia livre de Helmholtz, desenvolveram uma teoria que ajusta muito bem os dados experimentais de tensão superficial para o sal NaCl até altas concentrações de 1M. A teoria considera, além das cargas interfaciais induzidas, a hidratação iônica que leva a uma maior repulsão da interface. Embora funcione muito bem para o sal NaCl, a teoria prediz erroneamente a sequência de tensões superficiais para os sais halogênios. Obviamente uma importante propriedade iônica não estava sendo levada em conta. Medidas antigas de Frumkin [45] já confirmavam que alguns íons halogênios teriam uma probabilidade de estar adsorvidos na interface, já que mediu diferenças de potencial eletrostático negativas entre o *bulk* e a superfície para todos halogênios, exceto para o F⁻. Forças de dispersão foram sugeridas [9] como sendo a causa

da especificidade iônica, mas a teoria prevê diferenças de potencial eletrostático de sinais contrários aos valores obtidos experimentalmente por Frumkin. Teorias para tensões superficiais que levam em conta a adsorção iônica específica [46–51] são alguns dos objetos de estudo da presente Tese.

1.3.1 Equação de Adsorção de Gibbs

A equação de adsorção de Gibbs [52] relaciona a concentração dos componentes de um sistema, conectado a uma interface, com a tensão interfacial. Consideramos um sistema composto por uma fase líquida e uma fase de vapor, coexistindo em equilíbrio, e também um soluto com concentração ρ_B na região longe da interface que separa as duas fases, ou seja no *bulk*. Definimos, então, o centro da região de separação das fases, chamada região I , em $z = 0$, sendo que se estende de $z = -z_i$ até $z = z_i$. A energia interna diferencial da região de interface é dada por

$$dE^I = TdS^I - PdV^I + \gamma dA^I + \mu_s dN_s^I + \mu_a dN_a^I, \quad (1.14)$$

onde E^I , S^I , V^I , A^I , N_s^I e N_a^I são a energia interna, a entropia, o volume, a área, o número de partículas de soluto e o número de partículas de água na região interfacial, respectivamente. T , P , γ , μ_s e μ_a , são a temperatura, a pressão, a tensão superficial, o potencial químico do soluto e o potencial químico da água, respectivamente.

Devido à extensividade de suas variáveis, a energia interna pode ser escrita na forma de Euler:

$$E^I = TS^I - PV^I + \gamma A^I + \mu_s N_s^I + \mu_a N_a^I. \quad (1.15)$$

Utilizando a definição da energia livre de Gibbs e a equação anterior, obtemos

$$G^I = \mu_s N_s^I + \mu_a N_a^I. \quad (1.16)$$

Por definição, a diferencial completa do potencial de Gibbs é dada por

$$dG^I = -S^I dT + V^I dP - A^I d\gamma + \mu_s dN_s^I + \mu_a dN_a^I. \quad (1.17)$$

Diferenciando a equação 1.16, obtemos

$$dG^I = \mu_s dN_s^I + \mu_a dN_a^I + N_s^I d\mu_s + N_a^I d\mu_a. \quad (1.18)$$

Subtraindo as duas equações anteriores obtemos

$$0 = N_s^I d\mu_s + N_a^I d\mu_a + S^I dT - V^I dP + A^I d\gamma . \quad (1.19)$$

Para cada tipo de componente no *bulk*, temos as seguintes relações

$$d\mu_a = -s_a^B dT + v_a^B dP + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial \rho_B} \right)_{T,P} d\rho_B , \quad (1.20)$$

$$d\mu_s = -s_s^B dT + v_s^B dP + \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial \rho_B} \right)_{T,P} d\rho_B , \quad (1.21)$$

onde $-s_a^B$ e $-s_s^B$ são as derivadas parciais dos potenciais químicos em relação à T , mantendo P e ρ_B constantes, enquanto v_a^B e v_s^B são as derivadas parciais dos potenciais químicos em relação à P , mantendo T e ρ_B constantes. Utilizando as duas equações anteriores na equação 1.19, temos

$$\begin{aligned} 0 = & dT \left(-N_s^I s_s^B - N_a^I s_a^B + S^I \right) - \\ & dP \left(-N_s^I v_s^B - N_a^I v_a^B + V^I \right) + \\ & d\rho_B \left[N_s^I \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial \rho_B} \right)_{T,P} + N_a^I \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial \rho_B} \right)_{T,P} \right] + A^I d\gamma . \end{aligned} \quad (1.22)$$

Considerando a equação 1.19 para o *bulk* em equilíbrio e derivando em relação à variável ρ_B , temos

$$0 = N_s^B \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial \rho_B} \right)_{T,P} + N_a^B \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial \rho_B} \right)_{T,P} , \quad (1.23)$$

onde N_s^B e N_a^B são os números de partículas de soluto e de água definidas no *bulk*, respectivamente.

Obtemos a seguinte equação para a tensão superficial, utilizando a equação anterior e a equação 1.22,

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_s} \right)_{T,P} = - \left[\frac{N_s^I}{A^I} - \frac{N_a^I N_s^B}{A^I N_a^B} \right] . \quad (1.24)$$

Definindo a concentração interfacial de soluto e de água como $\Gamma_s = \frac{N_s^I}{A^I}$ e $\Gamma_a = \frac{N_a^I}{A^I}$, respectivamente, obtemos a equação isotérmica de adsorção de Gibbs,

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_s} \right)_{T,P} = - \left[\Gamma_s - \Gamma_a \frac{N_s^B}{N_a^B} \right] . \quad (1.25)$$

No modelo simples que utilizamos para eletrólitos, consideramos um soluto composto por dois componentes, e o solvente não é considerado explicitamente. Então o excesso de tensão superficial em relação à tensão superficial da água pura é dado pela equação

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 . \quad (1.26)$$

1.3.2 Métodos Experimentais

As tensões superficiais ou interfaciais são medidas experimentalmente através de muitos métodos diferentes que dependem do tipo, da concentração e da estabilidade da solução. Vamos abordar alguns deles sem muitos detalhes, mais com o objetivo de conhecer tais métodos. Escolhemos os métodos utilizados nos artigos citados por nosso grupo. O método do volume da gota consiste em relacionar a tensão da interface líquido-ar com o volume medido de uma gota de ar produzida no interior de um líquido. Essa relação depende também do raio do tubo formador da gota e da diferença de densidade entre as fases [53]. O método da pressão máxima da bolha é um dos mais utilizados para medidas de tensões superficiais [54]. Um tubo com abertura de raio r produz, em um ambiente líquido, uma bolha de ar que, quando atinge o raio r , atinge o ponto de máxima pressão interna. Nesse ponto, a tensão superficial pode ser relacionada com a diferença de pressão medida e com o raio do tubo r . Talvez o método mais intuitivo seja



Figura 3: Equipamento típico utilizado para medições de tensões superficiais através do método da gota pendente.

o método do anel, no qual a força necessária para levantar um anel de platina imerso em um líquido é medida. A tensão superficial é relacionada com essa força e com o raio do anel [55]. O método da gota pendente consiste na análise ótica da gota de um líquido formada na saída de uma seringa, ver figura 3. A gota esférica é afetada pela força gravitacional. O formato distorcido pode ser ajustado à equação de Young-Laplace, que relaciona a tensão superficial ao formato observado da gota [56].

Os experimentos de tensões e potenciais superficiais são medidas macroscópicas e nos fornecem indicativos do comportamento de íons em interfaces. Entretanto, eles não nos proporcionam uma detalhada descrição da estrutura molecular nessa região. Com o intuito de investigar o comportamento iônico em regiões interfaciais, métodos experimentais de emissão fotoelétrica, primeiramente desenvolvidos para sistemas sólidos, foram utilizados em sistemas eletrolíticos [57–59]. Tais experimentos trouxeram uma nova visão para o comportamento de íons em interfaces, assunto que vai ser amplamente discutido em algumas das próximas seções. Nos experimentos de emissão fotoelétrica, um feixe de ondas eletromagnéticas, geralmente raios-x ou ultravioleta, é direcionado para o sistema em estudo, resultando na emissão de elétrons por efeito fotoelétrico, ver figura 4. O espectro de energia dos elétrons capturados é analisado, e com isso é possível obter informações do tipo de componente presente no sistema.

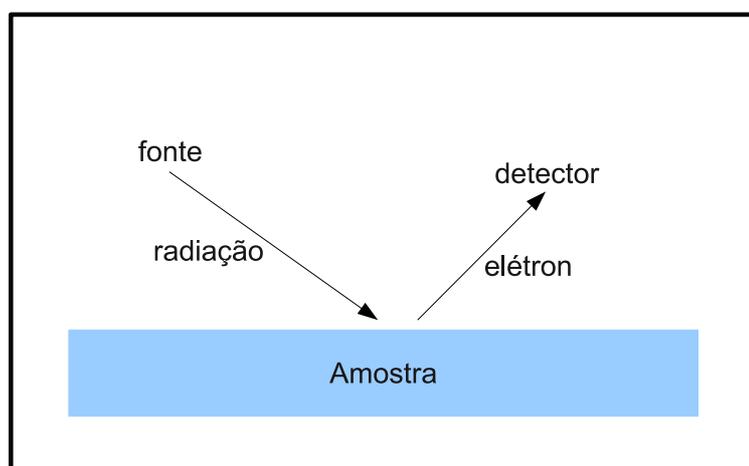


Figura 4: Esquema de um experimento de emissão fotoelétrica.

1.4 A Série de Hofmeister

No final do século XIX, Hofmeister [7], realizando experimentos com soluções proteicas, obteve experimentalmente uma série na qual íons são classificados de acordo com a habilidade de alterar a solubilidade das proteínas. Enquanto alguns íons já precipitam proteínas com uma concentração iônica bem baixa, outros sais necessitam de uma concentração bem mais alta para atingirem o mesmo objetivo. Sabemos que tal série governa outros efeitos em diferentes campos científicos. Além de ser relacionada com a estabilidade [60, 61] e com as interações proteicas [62, 63], a sequência iônica de Hofmeister pode ser observada na estabilidade de suspensões coloidais hidrofóbicas [32, 34, 64–66], na fibrilogênese de colágeno [67], na micelização de surfactantes [68], em atividades de enzimas [69, 70], crescimento bacteriano [71] e tensões superficiais [72, 73].

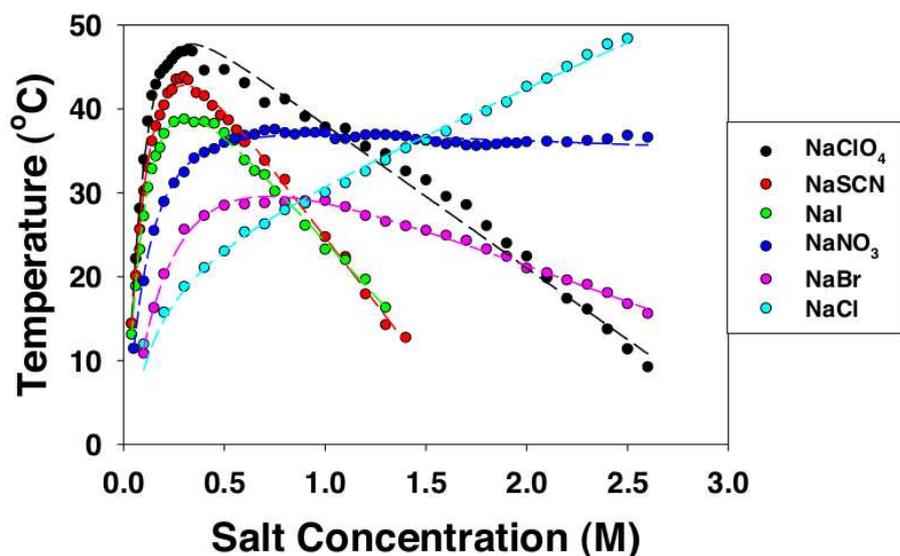


Figura 5: Temperatura de *cloud point* da lisozima [74]. Note a grande diferença de temperaturas na concentração de 2.5 M.

A série estendida é geralmente dada por



Consideramos somente a série aniônica, pois tem um efeito específico muito maior se comparada com a dos cátions.

Os íons localizados mais à esquerda interagem pouco com a parte hidrofóbica da proteína, fazendo com que efeitos hidrofóbicos dominem, diminuindo sua solubilidade. Em outras palavras tem um efeito *salting out*. Nessas condições a solução proteica pode sofrer precipitação. Íons localizados mais à direita tem um efeito contrário, adsorvendo na parte hidrofóbica da macromolécula, aumentando sua solubilidade, *salting in*, e dificultando a precipitação da solução. Esses íons têm efeitos também nas estruturas adjacentes das proteínas, desnaturando-as. Partindo do Cl^- para a esquerda, os íons são classificados em cosmotrópicos, enquanto que os íons do outro lado são denominados caotrópicos. A nomenclatura dessa classificação é relacionada com as interações iônicas com moléculas de água [75], sendo que íons cosmotrópicos tendem a estruturar as pontes de hidrogênio, *structure makers*, enquanto que os caotrópicos causam uma desordem na estrutura molecular da água, *structure breakers*. A equação de Jones-Dole expressa a viscosidade relativa em função da concentração de soluto. A constante relacionada com a dependência linear da viscosidade em relação à concentração, denominada constante B, é ligada à interação íon-solvente [76]. Íons cosmotrópicos têm constante B positiva e íons caotrópicos, negativa [76]. A classificação iônica também é relacionada com entalpias de hidratação [77].

Intuitivamente poderíamos creditar a série de Hofmeister às interações iônicas com moléculas de água [75, 78]. Mas experimentos recentes [79] mostram que a dinâmica da água não é afetada por íons cosmotrópicos nem caotrópicos, sugerindo que o alcance das perturbações iônicas em soluções aquosas são muito curtas, da ordem de uma camada de hidratação. Isso sugere que a série de Hofmeister pode ser relacionada com interações íon-interface, suposição utilizada nas teorias desenvolvidas na presente Tese.

1.5 Organização da Tese

Na seção 2 o assunto interfaces é desenvolvido. Sais e ácidos em uma interface água-ar são estudados nas subseções 2.1 e 2.2, respectivamente, onde definimos a maioria dos potenciais de interação com interfaces utilizados na Tese. Sais e ácidos em uma interface água-óleo são os objetos de estudo nas subseções 2.3 e 2.4, respectivamente. Na subseção 2.5, simulações de Monte Carlo para eletrólitos na interface água-ar são realizadas para o estudo desses sistemas.

Na seção 3 desenvolvemos o assunto coloides. A renormalização de carga em suspensões com sal 3:1, é tratada na subseção 3.1. Na subseção seguinte, 3.2, estudamos os efeitos de polarização coloidal. Concentrações críticas de coagulação são calculadas para o estudo da estabilidade de suspensões coloidais hidrofóbicas na subseção 3.3.

As conclusões do trabalho são apresentadas na seção 4, enquanto que respectivamente, no apêndice A e no apêndice B, o método de solução numérica da equação de Poisson-Boltzmann e o método simulacional de Monte Carlo são apresentados.

2 Interfaces

De acordo com trabalhos mais recentes de simulação do tipo *small water clusters* [80–82], simulações de campos de força polarizáveis [70, 83–86] e experimentos de emissão fotoelétrica [57–59], ânions grandes como o I^- e o Br^- preferem estar adsorvidos na região superficial, comprovando o sucesso dos antigos experimentos de Frumkin [45]. Um exemplo de resultado pode ser visto na figura 6, onde perfis de densidade iônicos são obtidos por simulação.

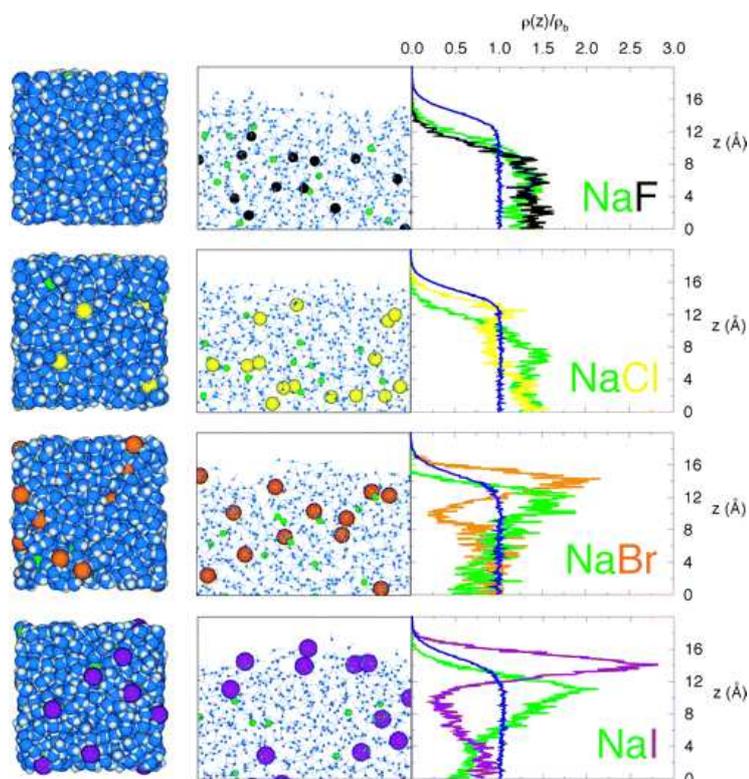


Figura 6: Perfis de densidade para os sais halogênios obtidos por simulação [70].

O modelo primitivo, que considera o íon como uma esfera rígida com a carga centralizada, embora funcione muito bem no *bulk* [3], não é a melhor escolha na descrição de íons polarizáveis em interfaces. À medida que deixam o meio aquoso, expõem sua nuvem eletrônica a um meio de muito menor constante dielétrica, levando a um estado de muito maior energia. A nuvem eletrônica tende então a permanecer no meio aquoso, polarizando o íon. Levin [87] introduziu uma abordagem diferente para tratar o problema. Fugindo do modelo primitivo, considerou a carga iônica distribuída em sua superfície, modelando o íon

como uma superfície condutora esférica. Calculou o custo energético do deslocamento da carga iônica ao atravessar uma interface eletrólito-ar e mostrou que a causa de tal adsorção pode ser expressa através da competição energética entre o custo eletrostático de localização da carga e a energia hidrofóbica, que diminui consideravelmente à medida que um íon atravessa a interface. Adiante vamos usar essas ideias para calcular tensões superficiais de vários tipos de eletrólitos e interfaces.

Para o modelo da interface eletrólito-ar(óleo), consideramos uma gota de água esférica de raio R e volume V , com N partículas de sal(ácido) completamente dissociadas em seu interior (Figura 7). O sistema é definido de acordo com o modelo primitivo; ou seja, íons são considerados esferas rígidas de raio a_{\pm} e os solventes, água e ar(óleo), como sendo meios uniformes de constantes dielétricas relativas $\epsilon_w = 80$ e $\epsilon_o = 1$, respectivamente. Definimos como superfície divisória de Gibbs (SDG), a superfície que separa os meios eletrólito e ar(óleo), em $r = R$, onde r é a distância em relação ao centro da gota.

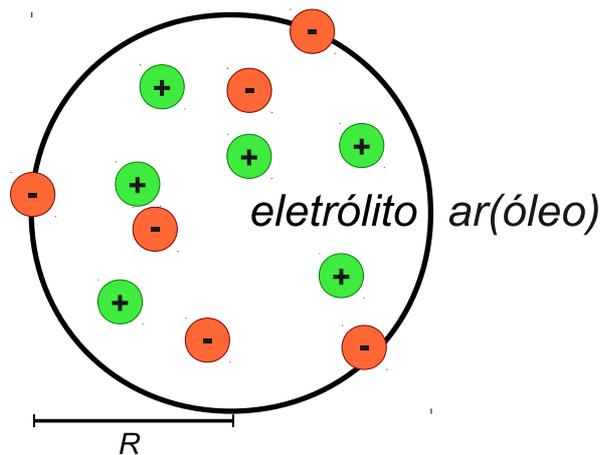


Figura 7: Representação do sistema: uma gota de água esférica de raio R com íons diluídos. Na parte externa da gota, ar(óleo).

Em sistemas reais, a separação entre fases não é descontínua; na verdade têm uma fase própria, ver figura 8. Tendo em vista a complexidade devido à inhomogeneidade da fase intermediária, ainda mais na presença de diferentes solutos, Gibbs propôs a aproximação de considerar uma superfície de largura zero, a SDG.

Para o cálculo da tensão superficial, uma abordagem canônica poderia ser implementada [44], mas utilizamos a equação de adsorção de Gibbs, derivada na subseção 1.3.1, a qual relaciona o excesso de

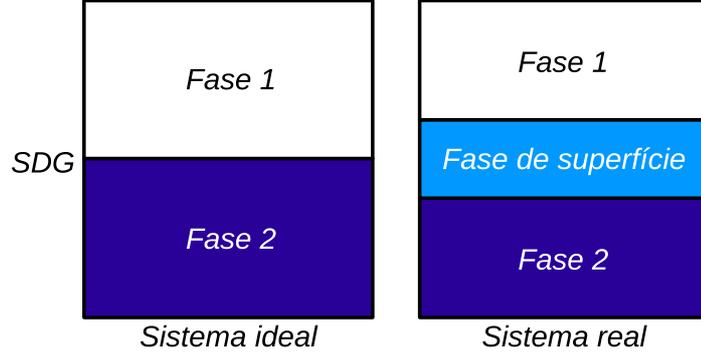


Figura 8: Comparação entre o sistema ideal e o sistema real. As fases no sistema ideal são separadas por uma superfície de largura zero, a SDG.

tensão superficial, em relação à tensão superficial da água pura, com a concentração de íons adsorvidos na interface eletrólito-ar(óleo),

$$d\gamma = -\Gamma_+ d\mu_+ - \Gamma_- d\mu_- , \quad (2.1)$$

onde $\Gamma_{\pm} = (N - c_{b\pm}V)/4\pi R^2$ é a concentração de íons adsorvidos na superfície, $c_{b\pm}$ é a concentração iônica no *bulk* (centro da gota) e μ_{\pm} é o potencial químico. Considerando o potencial químico no *bulk*, $\mu_{\pm} = k_B T \ln(\Lambda^3 c_{b\pm})$, obtemos:

$$d\gamma = -k_B T \left[\Gamma_+ \frac{dc_{b+}}{c_{b+}} + \Gamma_- \frac{dc_{b-}}{c_{b-}} \right] , \quad (2.2)$$

onde $\Lambda = \sqrt{h^2/2\pi m k_B T}$ é o comprimento de onda de de Broglie, h é a constante de Planck e m é a massa.

Para obter a concentração iônica no centro da gota, a concentração no *bulk*, $c_{b\pm}$, utilizamos uma equação de Poisson-Boltzmann (PB) modificada. A equação de PB é capaz de descrever corretamente o comportamento de eletrólitos no *bulk*, mas, como temos uma descontinuidade na constante dielétrica, levando a efeitos importantes, vamos introduzir modificações para levar em conta as interações iônicas interfaciais. A equação é dada por:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi(r) &= -\frac{4\pi}{\epsilon_w} [q_+ \rho_+(r) + q_- \rho_-(r)] , \\ \rho_{\pm}(r) &= A_{\pm} e^{-\beta q_{\pm} \phi(r) - \beta U_{\pm}(r)} , \end{aligned} \quad (2.3)$$

onde A_{\pm} são constantes de normalização, $\phi(r)$ é o potencial eletrostático, q_{\pm} são as cargas elétricas dos íons, $\rho_{\pm}(r)$ são as concentrações iônicas e $U_{\pm}(r)$ são as energias potenciais de interação entre os íons e a interface eletrólito-ar(óleo). A modificação da equação de PB se dá justamente por essas interações interfaciais. Nas próximas seções, vamos tratar especificamente de como podemos obter tais energias potenciais para cada tipo de íon presente no sistema. O método de solução numérica da equação de PB modificada é abordado no apêndice A.

2.1 Sais em uma Interface Eletrólito-Ar

Partículas de sal diluídas em meio aquoso dissociam-se formando íons, cátions e ânions. A teoria de Debye-Hückel [3] é capaz de descrever tal sistema no *bulk*. Perto de interfaces a teoria perde sua validade, pois o sistema apresenta inomogeneidades, as quais não são levadas em conta em uma teoria de campo médio. Uma partícula carregada induz uma carga na interface que separa um meio de constante dielétrica diferente do meio em que se localiza, influenciando fortemente o seu comportamento. Moléculas que compõem o solvente, no caso a água, interagem fortemente com os íons no *bulk*, blindando-os. Perto de uma interface, esse tipo de blindagem pode ter um comportamento diferente, dependendo do tipo de íon no sistema. Uma nova teoria que leve em conta essas inomogeneidades deve ser desenvolvida. Nas próximas subseções vamos analisar e quantificar as interações iônicas relacionadas com uma interface eletrólito-ar, calcular as tensões e potenciais superficiais para vários sais e comparar com dados experimentais. Vamos mostrar que o principal efeito responsável pela adsorção de alguns íons na interface, é a diminuição das perturbações nas pontes de hidrogênio, possibilitada devido à polarização iônica.

2.1.1 Carga Imagem

Uma partícula carregada, em um meio de maior constante dielétrica, induz uma carga de mesmo sinal na superfície que separa esse meio de um meio de menor constante dielétrica, fazendo com que seja repelida dessa região, ver figura 9. Wagner [4] mostrou que esse efeito é o responsável pela depleção superficial iônica, teoricamente predita por Langmuir [39] quando tentava explicar os experimentos de Heydweiller [38], que apontavam uma elevação da tensão superficial da água pura com a adição de sal.

Esse tipo de problema eletrostático é bastante complexo, devido à descontinuidade da constante dielétrica [88]. Levin e Flores-Mena [44] desenvolveram uma teoria que descreve muito bem a tensão superficial em eletrólitos, utilizando uma abordagem diferente da clássica equação de adsorção de Gibbs. Uma das principais características da teoria é que ela leva em conta a quebra de simetria da blindagem eletrostática com a proximidade a uma interface. Também leva em conta o raio de hidratação dos íons, que faz com que sejam efetivamente mais repelidos comparando com o caso de considerá-los partículas

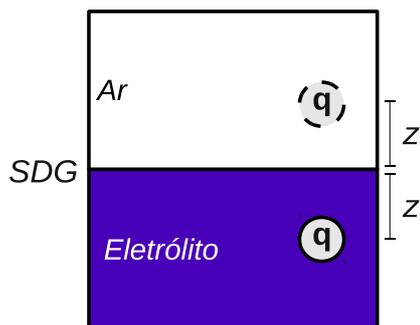


Figura 9: Representação da carga imagem de mesmo sinal, localizada no meio de menor constante dielétrica, o ar.

pontuais. Essas duas considerações são os motivos pelos quais a teoria de Levin e Flores-Mena é capaz de descrever muito melhor os resultados experimentais para tensões superficiais em comparação com a teoria de Onsager e Samaras [5].

Consideramos N íons de carga Q e N íons de carga $-Q$, todos com um raio de hidratação r_h , confinados em um cilindro de raio R e altura h , ver figura 10.

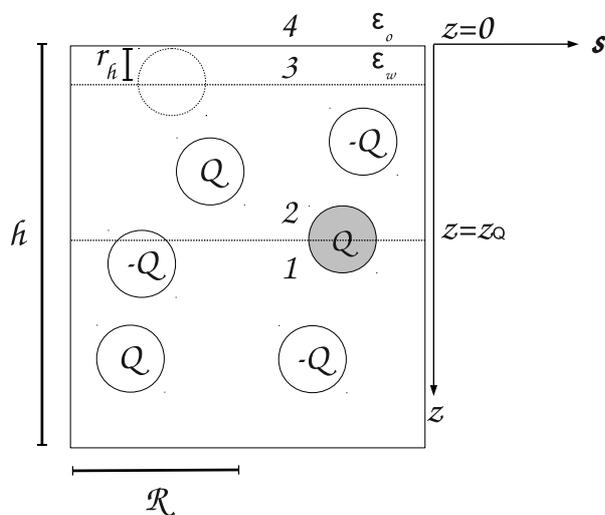


Figura 10: Representação de um eletrólito confinado na região $z > 0$. O raio hidratado r_h dos íons é a distância mínima que podem ter da interface, localizada em $z = 0$.

Vamos estudar agora como obter o trabalho necessário para trazer um íon Q do *bulk*, até uma distância z_Q da interface que separa dois meios de constantes dielétricas relativas ϵ_w e ϵ_o . Nas regiões 1 e 2, ver

figura 10, temos que resolver a equação de Helmholtz [17],

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{s}, z) = \kappa^2 \phi(\mathbf{s}, z) , \quad (2.4)$$

e nas regiões 3 e 4, como não há a presença de eletrólito, temos que resolver a equação de Laplace,

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{s}, z) = 0 , \quad (2.5)$$

onde $\kappa = \sqrt{8\pi\lambda_B c_b}$ é o comprimento inverso de Debye, $\lambda_B = \frac{\beta q^2}{\epsilon_w}$ é o comprimento de Bjerrum e c_b é a concentração da solução no *bulk*. Note a utilização de coordenadas cilíndricas. O potencial pode ser escrito como uma transformada de Fourier, $\phi(\mathbf{s}, z) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{s}} \hat{\phi}(\mathbf{k}, z)$. Com isso, obtemos as seguintes equações para as regiões 1 e 2, $\frac{\partial^2 \hat{\phi}(\mathbf{k}, z)}{\partial z^2} = (k^2 + \kappa^2) \hat{\phi}(\mathbf{k}, z)$ e para as regiões 3 e 4, $\frac{\partial^2 \hat{\phi}(\mathbf{k}, z)}{\partial z^2} = k^2 \hat{\phi}(\mathbf{k}, z)$. Considerando as condições de não divergência dos potenciais nos limites $z \rightarrow \infty$ e $z \rightarrow -\infty$, obtemos as seguintes soluções para cada região:

$$\begin{aligned} \hat{\phi}_1(\mathbf{k}, z) &= B_1 e^{-pz} , \\ \hat{\phi}_2(\mathbf{k}, z) &= A_2 e^{pz} + B_2 e^{-pz} , \\ \hat{\phi}_3(\mathbf{k}, z) &= A_3 e^{kz} + B_3 e^{-kz} , \\ \hat{\phi}_4(\mathbf{k}, z) &= A_4 e^{kz} , \end{aligned} \quad (2.6)$$

onde $p = \sqrt{k^2 + \kappa^2}$. Podemos expressar a densidade de carga da partícula Q em função de sua transformada de Fourier,

$$\sigma_Q = Q\delta(\mathbf{s}) = \frac{Q}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{s}} . \quad (2.7)$$

Para obter as constantes, consideramos as condições de continuidade do potencial eletrostático, $\hat{\phi}_3(\mathbf{k}, z) = \hat{\phi}_4(\mathbf{k}, z)$ em $z = 0$, $\hat{\phi}_2(\mathbf{k}, z) = \hat{\phi}_3(\mathbf{k}, z)$ em $z = r_h$ e $\hat{\phi}_2(\mathbf{k}, z) = \hat{\phi}_1(\mathbf{k}, z)$ em $z = z_Q$. Também consideramos as condições das componentes normais dos campos de deslocamento,

$$\begin{aligned} \epsilon_o \frac{\partial \hat{\phi}_4(\mathbf{k}, z)}{\partial z} - \epsilon_w \frac{\partial \hat{\phi}_3(\mathbf{k}, z)}{\partial z} &= 0 , \text{ em } z = 0 , \\ \epsilon_w \frac{\partial \hat{\phi}_3(\mathbf{k}, z)}{\partial z} - \epsilon_w \frac{\partial \hat{\phi}_2(\mathbf{k}, z)}{\partial z} &= 0 , \text{ em } z = r_h , \\ \epsilon_w \frac{\partial \hat{\phi}_2(\mathbf{k}, z)}{\partial z} - \epsilon_w \frac{\partial \hat{\phi}_1(\mathbf{k}, z)}{\partial z} &= 4\pi Q , \text{ em } z = z_Q . \end{aligned} \quad (2.8)$$

Considerando a constante do vapor $\epsilon_o = 0$, pois o valor da constante é muito baixo em comparação com a constante da água, $\epsilon_w = 80$, obtemos a seguinte expressão para a transformada do potencial eletrostático na região de interesse:

$$\hat{\phi}_2(\mathbf{k}, z) = \frac{2\pi Q}{\epsilon_w p} \left\{ e^{-p(z_Q - z)} + e^{-p(z + z_Q - 2r_h)} \frac{[p \cosh(kr_h) - k \sinh(kr_h)]}{[p \cosh(kr_h) + k \sinh(kr_h)]} \right\}. \quad (2.9)$$

Para obter o potencial utilizamos uma forma equivalente para a transformada de Fourier inversa,

$$\phi_2(\mathbf{s}, z) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty dk k J_0(ks) \hat{\phi}_2(\mathbf{k}, z), \quad (2.10)$$

onde $J_0(ks)$ é a função de Bessel de ordem 0. Como queremos o potencial para o íon localizado em $s = 0$ e $z = z_Q$, consideramos primeiramente $s \rightarrow 0$. Agora obtemos a integral do primeiro termo da equação 2.9, utilizando a relação 2.10,

$$\frac{Q}{\epsilon_w} \int_0^\infty dk k \frac{e^{-\sqrt{k^2 + \kappa^2}(z_Q - z)}}{\sqrt{k^2 + \kappa^2}}. \quad (2.11)$$

Note que, como estamos considerando a solução na região 2, $z_Q > z$, e a integral fica $\frac{Q}{\epsilon_w} \frac{e^{-\kappa(z_Q - z)}}{(z_Q - z)}$. Expandindo a exponencial em torno da solução desejada, $z = z_Q$, subtraindo o potencial produzido pela própria carga Q , $\frac{Q}{\epsilon_w(z_Q - z)}$, e fazendo $z \rightarrow z_Q$, obtemos para o primeiro termo, $-\frac{Q\kappa}{\epsilon_w}$. Considerando $z \rightarrow z_Q$ também para o segundo termo da equação 2.9, podemos expressar o potencial total sentido por uma carga Q localizada em z_Q por:

$$\phi(z_Q) = -\frac{Q\kappa}{\epsilon_w} + \frac{Q}{\epsilon_w} \int_0^\infty dk e^{-2p(z_Q - r_h)} \frac{k [p \cosh(kr_h) - k \sinh(kr_h)]}{p [p \cosh(kr_h) + k \sinh(kr_h)]}. \quad (2.12)$$

O primeiro termo do potencial anterior é devido à perturbação da atmosfera eletrostática ao redor do íon e o segundo termo é devido à polarização interfacial induzida pelo eletrólito. Utilizando o processo de carregamento de Güntelberg [89], obtemos o trabalho necessário para trazer uma carga Q do *bulk* até uma distância z_Q de uma interface que separa um meio de constante dielétrica alta, ϵ_w , de outro de constante dielétrica baixa. A expressão é dada por:

$$W_i(z_Q) = \frac{Q^2}{2\epsilon_w} \int_0^\infty dk e^{-2p(z_Q - r_h)} \frac{k [p \cosh(kr_h) - k \sinh(kr_h)]}{p [p \cosh(kr_h) + k \sinh(kr_h)]}, \quad (2.13)$$

onde $p = \sqrt{k^2 + \kappa^2}$.

Sabendo que o trabalho decai exponencialmente e que depende inversamente da distância até a interface [5], utilizamos uma aproximação (Figura 11) para a equação 2.13:

$$W_{ap}(z) = \frac{W_i(a_{\pm})a_{\pm}}{z} e^{-2\kappa(z-a_{\pm})}, \quad (2.14)$$

onde passamos a considerar $z = z_Q$ e os raios iônicos efetivos como a_{\pm} . Com isso, melhoramos muito o desempenho dos extensos cálculos, pois só precisamos calcular a integral completa, expressão 2.13, para $z = a_{\pm}$. Na região interfacial, para íons que podem estar presentes nessa região, modelamos a energia potencial de imagem como sendo nula fora do eletrólito até a SDG. Dentro do eletrólito começa a aumentar linearmente, a partir da SDG, até o valor de contato $W_i(a_{\pm})$, ver figura 11.

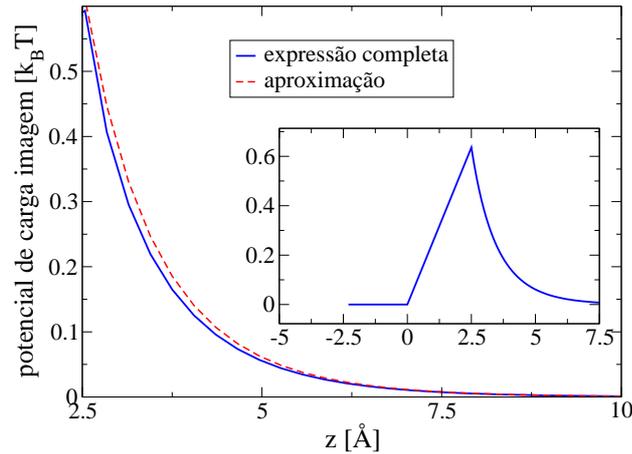


Figura 11: Comparação entre a aproximação 2.14 e a expressão completa 2.13, para íons com raio 2.5 Å, na concentração de 1M. No gráfico interno, a energia potencial de imagem modelada para a região interfacial.

2.1.2 Polarização Iônica na Interface

As teorias mais antigas de tensões superficiais, que funcionam bem para alguns tipos de sais, consideram que íons são repelidos da interface que separa o meio eletrólito do meio ar. Porém, como já foi discutido no início do texto, recentes trabalhos experimentais de emissão fotoelétrica [57–59] e de dinâmica molecular [70, 80–86] mostram uma adsorção de alguns tipos de ânions na interface, ver figura 6. Boström *et al.* [9] argumentam que a origem da adsorção são forças de dispersão, mas a teoria fornece potenciais

superficiais de sinal positivo, indicando uma adsorção preferencial para os cátions, o que contradiz os experimentos e simulações. Levin [87] desenvolveu uma teoria com a qual obtém perfis de densidade em uma gota para os íons halogênicos. Nesse trabalho, a possibilidade dos íons estarem adsorvidos é levada em conta considerando a competição energética entre efeitos eletrostáticos de polarização e efeitos relacionados com a desidratação iônica na interface. Nessa subseção vamos tratar da contribuição energética da polarização.

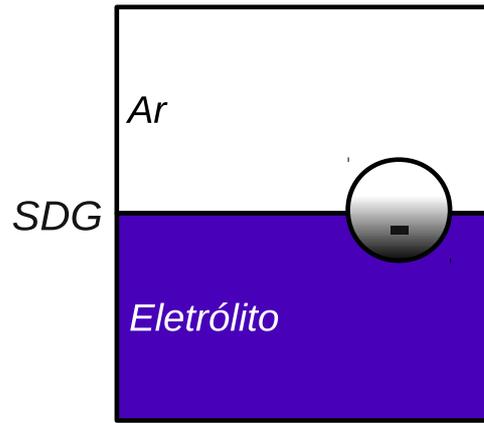


Figura 12: Representação de um íon polarizável na interface. A distribuição de carga, representada pela sombra negra, prefere ficar no meio de maior constante dielétrica.

A distribuição de carga de um íon polarizável, ao chegar perto de uma interface, é deslocada em direção ao meio de maior constante dielétrica, no caso a água, haja vista que a energia eletrostática é inversamente proporcional à constante dielétrica. A energia potencial eletrostática de um íon, modelado como sendo um condutor esférico, ao atravessar uma interface eletrólito-ar, foi obtida no citado trabalho [87] através de, entre outras considerações, o cálculo da capacitância (em termos de uma expansão de Taylor para $\epsilon_o/\epsilon_w < 1$) e argumentos de simetria. É dada por:

$$U_p(z) = \frac{q^2}{2\epsilon_w a_{\pm}} \left[\frac{\pi x^2}{\theta(z)} + \frac{\pi [1-x]^2 \epsilon_w}{[\pi - \theta(z)] \epsilon_o} \right] + \frac{(1-\alpha)}{\alpha \beta} \left[x - \frac{1 - \cos[\theta(z)]}{2} \right]^2, \quad (2.15)$$

onde $\alpha = \gamma_i/a_{\pm}^3$ é a polarizabilidade relativa, γ_i é a polarizabilidade iônica e $\theta(z) = \arccos[-z/a_{\pm}]$. A fração de carga que permanece no eletrólito, x , é obtida através da minimização da expressão 2.15:

$$x(z) = \frac{\left[\frac{q^2 \beta \pi}{a_{\pm} \epsilon_o [\pi - \theta(z)]} + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} [1 - \cos[\theta(z)]] \right]}{\left[\frac{q^2 \beta \pi}{\epsilon_w a_{\pm} \theta(z)} + \frac{q^2 \beta \pi}{a_{\pm} \epsilon_o [\pi - \theta(z)]} + 2 \frac{(1-\alpha)}{\alpha} \right]}. \quad (2.16)$$

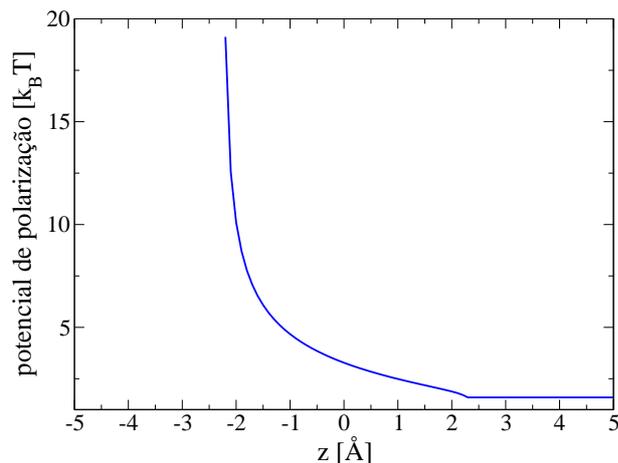


Figura 13: Energia potencial de polarização para o íon I^- . Note que é uma energia potencial puramente repulsiva em relação à interface. O raio e a polarizabilidade do íon I^- , utilizados nesse cálculo, são definidos na seção 2.1.4.

O primeiro termo dentro do primeiro conjunto de colchetes da expressão 2.15 é a energia eletrostática relacionada com a fração de carga que se desloca para o meio eletrólito; o segundo termo com a fração de carga que fica no meio ar e o último termo é relacionado com a energia gasta pelo processo de redistribuição de carga na superfície do íon. Na região de *bulk*, $z > a_{\pm}$, utilizamos $U_p^{bulk} = \frac{q^2}{2\epsilon_w a_{\pm}}$, que é a energia eletrostática de uma esfera de raio a_{\pm} e de carga q uniformemente distribuída em sua superfície. Note na figura 13, que é uma energia potencial puramente repulsiva.

2.1.3 Processo de Solvatação na Interface

Considerando que os íons podem atravessar a interface eletrólito-ar, devido ao fato de o processo eletrostático de polarização não ser muito custoso energeticamente, devemos levar em conta que menos moléculas de água vão blindar os íons. À medida que deixam o meio aquoso, o processo denominado solvatação torna-se menos importante. Segundo simulações de Monte Carlo, o custo energético da formação de uma cavidade esférica no meio aquoso, escala com o volume da cavidade, para volumes pequenos [90, 91], $U_{cav}^{bulk} = \nu a_{\pm}^3$. Levin [87] obteve $\nu \approx 0.3 k_B T / \text{Å}^3$ do ajuste de dados de simulações de Monte Carlo [92] na região de *bulk*. Também definiu a energia potencial de cavitação, na região de interface, como sendo proporcional ao volume da cavidade que permanece no meio aquoso com a mesma

constante de proporcionalidade obtida para as simulações no *bulk*. Esse é o principal mecanismo que faz com que íons polarizáveis possam adsorver na interface.

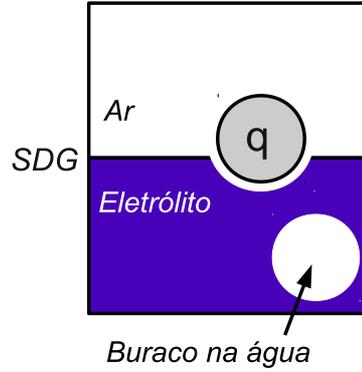


Figura 14: Representação de um íon polarizável deixando o meio aquoso. No *bulk*, o íon perturba mais pontes de hidrogênio do que na interface.

A energia potencial de cavitação é definida como:

$$U_{cav}(z) = \begin{cases} \nu a_{\pm}^3 & \text{para } z \geq a_{\pm} , \\ \frac{1}{4} \nu a_{\pm}^3 \left(\frac{z}{a_{\pm}} + 1 \right)^2 \left(2 - \frac{z}{a_{\pm}} \right) & \text{para } -a_{\pm} < z < a_{\pm} . \end{cases} \quad (2.17)$$

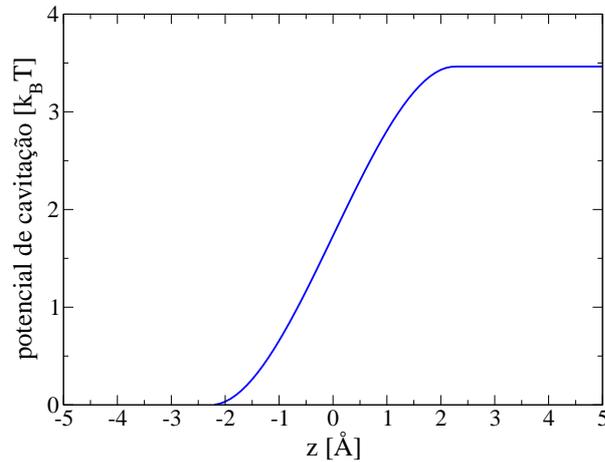


Figura 15: Energia potencial de cavitação para o íon I^- . Note que é uma energia potencial puramente atrativa em relação à interface. O raio do íon I^- , utilizado nesse cálculo, é definido na seção 2.1.4.

A adsorção iônica na interface se dá principalmente pela competição energética entre esses potenciais (ver Figuras 15 e 13), já que a energia potencial de carga imagem contribui pouco para a repulsão (ver Figura 11).

2.1.4 Perfis de Densidade, Tensões e Potenciais Superficiais

Os perfis de densidade e potenciais eletrostáticos dentro da gota podem ser calculados utilizando a equação de PB modificada (equação 2.3). O método de resolução numérico é tratado no apêndice A. Com isso, obtemos as tensões superficiais, através da relação 2.2, e comparamos com dados experimentais. Vamos estudar primeiro os sais halogênicos [46], NaF, NaCl, NaBr e NaI. Latimer et al. [93] obtiveram os raios dos íons F^- , Cl^- , Br^- e I^- ajustando à teoria de Born, energias livres medidas experimentalmente: 1.46, 1.91, 2.05 e 2.26 Å, respectivamente. As polarizabilidades dos íons são obtidas de Pyper et al. [94], $\gamma_{F^-} = 1.31 \text{ \AA}^3$, $\gamma_{Cl^-} = 3.77 \text{ \AA}^3$, $\gamma_{Br^-} = 5.07 \text{ \AA}^3$ e $\gamma_{I^-} = 7.4 \text{ \AA}^3$.

A polarizabilidade do íon I^- é bem alta comparada com as polarizabilidades dos outros íons halogênicos. Além disso, esse íon possui um raio bem grande, o que faz com que tenha uma densidade de carga bem baixa. Com isso, a blindagem das moléculas de água é fraca comparada com a blindagem dos outros íons. Logo, consideramos que pode ter sua carga deslocada e ganhar energia de cavitação ao atravessar a interface. Definimos então a energia potencial a que está submetido, como sendo a soma das contribuições de imagem, polarização e cavitação: $U_-(z) = W_{ap}(z) + U_p(z) + U_{cav}(z)$, lembrando que devemos levar em conta a correção à energia potencial de imagem, discutida no fim da seção 2.1.1, pois o íon está presente na região interfacial. O cátion Na^+ tem raio [95] e polarizabilidade [94] pequenos. Logo, a densidade de carga é muito alta e a hidratação, ou seja, a blindagem das moléculas de água, é muito forte. Consideramos então que o íon Na^+ não atravessa a interface, permanecendo sempre no meio aquoso. Sua energia potencial tem somente o termo de imagem: $U_+(z) = W_{ap}(z)$. Na resolução da equação de PB modificada deve ser levado em conta que o íon I^- pode chegar até a uma distância $r = R + a_-$ do centro da gota e o íon Na^+ somente até $r = R - a_+$. O raio hidratado do Na^+ é então ajustado para que a teoria forneça corretamente a tensão superficial do sal NaI medida experimentalmente (Figura 16). Obtemos $a_+ = 2.5 \text{ \AA}$. O íon Br^- também é considerado grande e altamente polarizável, como o I^- , logo, usamos o mesmo tipo de energia potencial $U_-(z)$, lembrando que vamos usar o raio ajustado do íon Na^+ para todos os sais estudados. Simulações de Monte Carlo [51] apoiam a ideia da utilização de um raio ajustado para levar em conta os efeitos correlacionais entre os íons que são completamente desprezados

na equação de PB.

Na Figura 16 comparamos o resultado com experimentos para o sal NaBr e vemos que coincidem muito bem. O íon F^- , diferentemente dos íons I^- e Br^- , é bem pequeno, logo, tem uma densidade de carga bem alta, sendo bem hidratado. Como a polarizabilidade desse íon é muito baixa, a carga do íon não se redistribui, sendo energeticamente desfavorável que o íon atravesse a interface. Logo, utilizamos a energia potencial somente com a contribuição de imagem, $U_-(z) = W_{ap}(z)$, assim como o cátion Na^+ , lembrando que a distância máxima em relação ao centro da gota que o íon F^- pode chegar é $r = R - a_-$. Como o íon permanece hidratado, utilizamos o raio hidratado [95]: $a_- = 3.52 \text{ \AA}$. Comparamos a teoria com experimentos para o sal NaF (Figura 16) e vemos que os resultados concordam bem. O caso do íon Cl^- é um pouco diferente. É um íon que tem uma polarizabilidade relativamente baixa, logo, o deslocamento de sua carga tem um custo energético alto. Perde hidratação, pois a densidade de carga não é muito alta, mas permanece no meio aquoso. Com isso, utilizamos uma energia potencial somente com a contribuição de imagem, assim como fizemos com o íon F^- , com um raio parcialmente hidratado, $a_- = 2 \text{ \AA}$, bem perto do valor obtido por Latimer et al. [93]. Na Figura 16 comparamos o resultado da teoria com dados experimentais para o sal NaCl. Na Figura 17 mostramos o cálculo dos perfis de densidade. Nota-se a adsorção dos íons I^- e Br^- na interface e a repulsão dos íons Na^+ , Cl^- e F^- , em acordo com simulações utilizando campos de força polarizáveis [70, 83–86].

Vamos estudar agora sais com ânions poliatômicos [47], $NaIO_3$, $NaBrO_3$, $NaClO_3$, $NaNO_3$, $NaClO_4$, Na_2CO_3 e Na_2SO_4 . Para o cálculo dos perfis de densidade e posteriormente das tensões superficiais, é necessário sabermos se um íon atravessa ou não a SDG. No caso dos sais halogênios baseamos-nos nos raios e nas polarizabilidades dos íons para deduzir esse comportamento. Agora utilizaremos uma abordagem diferente, pois os ânions poliatômicos não têm uma estrutura esférica como os halogênios. A estrutura de hidratação é determinante para sabermos se o íon tende a perder hidratação na interface ou não. Como não temos uma teoria definitiva para tal, utilizamos uma classificação já bem conhecida para íons em um meio aquoso: íons cosmotrópicos (*structure makers*), e caotrópicos (*structure breakers*). Essa nomenclatura está relacionada com a habilidade do íon em perturbar pontes de hidrogênio. A equação de

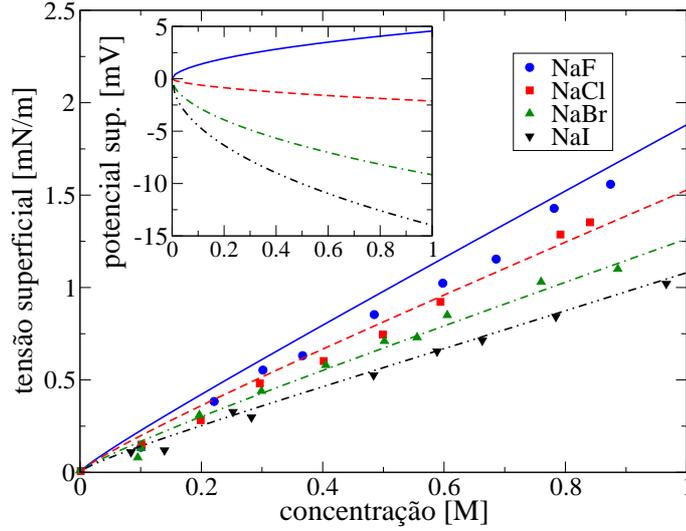


Figura 16: Tensões superficiais (excesso em relação à tensão superficial da água pura) para os sais halogênios. As linhas são obtidas por nossa teoria e os símbolos representam os dados experimentais de Matubayasi *et al.* [96–98]. Na figura interna, a diferença de potencial eletrostático.

Jones-Dole [76] relaciona a viscosidade relativa com a concentração de uma solução:

$$\eta_r = 1 + A\rho^{1/2} + B\rho, \quad (2.18)$$

onde A é um coeficiente relacionado com as interações entre os íons e B é um coeficiente relacionado com as interações íon-solvente. Os íons cosmotrópicos têm o coeficiente B positivo e os caotrópicos, negativo. Na Tabela 1 temos os coeficientes B para vários íons. Analisando os casos já estudados vemos

Tabela 1: Coeficientes B para vários íons [76].

Íons	Coeficiente B	Íons	Coeficiente B
Na^+	0.085	BrO_3^-	0.009
F^-	0.107	NO_3^-	-0.043
Cl^-	-0.005	ClO_3^-	-0.022
Br^-	-0.033	ClO_4^-	-0.058
I^-	-0.073	CO_3^{2-}	0.294
IO_3^-	0.140	SO_4^{2-}	0.206

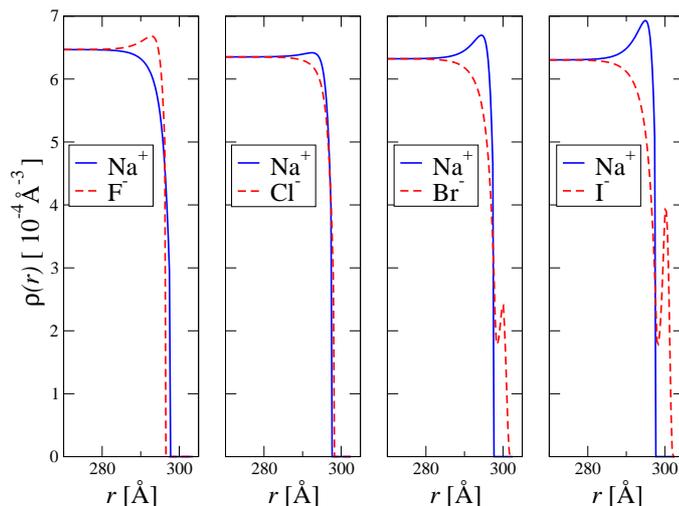


Figura 17: Perfis de densidade: fluoreto, cloreto, brometo e iodeto de sódio. A concentração é de 1M e a SDG está em $r = 300 \text{ \AA}$.

que os íons Na^+ e F^- têm o coeficiente B positivo. Com isso, consideramos que os íons com o coeficiente B positivo (cosmotrópicos), IO_3^- , CO_3^{2-} e SO_4^{2-} , não atravessam a interface e permanecem hidratados no eletrólito. Vemos que os íons Br^- e I^- têm coeficiente B negativo. Consideramos então os íons com coeficiente B negativo (caotrópicos), NO_3^- , ClO_3^- e ClO_4^- , como altamente polarizáveis e fracamente hidratados na interface. Assim como o íon Cl^- , o íon BrO_3^- tem um coeficiente B muito próximo de zero, logo, consideramos que não atravessa a interface e permanece parcialmente hidratado no eletrólito.

Necessitamos então das polarizabilidades, raios efetivos e raios hidratados dos íons em questão para o cálculo dos perfis de densidade e tensões superficiais. Os raios hidratados dos íons IO_3^- , CO_3^{2-} e SO_4^{2-} são obtidos de Nightingale [95], 3.74, 3.94 e 3.79 \AA , respectivamente. Como os íons NO_3^- , ClO_3^- e ClO_4^- não são esféricos, um raio empírico deve ser utilizado. Para isso utilizamos a fórmula [99]:

$$a_- = \frac{n_{oxi}}{4} (d + 1.4\text{\AA}) \quad (2.19)$$

onde d é o comprimento da ligação covalente M-O no correspondente cristal de sal e n_{oxi} é o número de oxigênios no ânion. O uso da fórmula anterior se justifica pelo fato dos raios empíricos calculados correlacionarem muito bem com medidas de entropias de hidratação [95]. Com isso, obtemos para os íons NO_3^- , ClO_3^- e ClO_4^- os valores 1.98, 2.16 e 2.83 \AA , respectivamente. As polarizabilidades dos íons NO_3^- e ClO_4^- são dadas por Pyper et al. [94], 4.09 \AA^3 e 5.4 \AA^3 . Não achamos um trabalho em que

tenha sido obtida a polarizabilidade para o íon ClO_3^- . Sendo a polarizabilidade, geralmente, proporcional ao volume do íon, estimamos o valor de $\approx 5.3 \text{ \AA}^3$ baseados na polarizabilidade, 8 \AA^3 , e raio empírico, 2.475 \AA , do íon IO_3^- . Obtemos o mesmo valor caso façamos o cálculo utilizando como referência o íon NO_3^- . Abaixo (Tabela 2) temos um resumo dos tipos de íon e os raios utilizados.

Tabela 2: Classificação dos íons em caotrópicos (ca) e cosmotrópicos (co) e os raios efetivos. Os raios dos cosmotrópicos são os hidratados ou parcialmente hidratados e os dos caotrópicos são os raios ditos não hidratados.

Ions	ca/co	raio (\AA)	Ions	ca/co	raio (\AA)
Na^+	co	2.5	BrO_3^-	co	2.41
F^-	co	3.54	NO_3^-	ca	1.98
Cl^-	co	2	ClO_3^-	ca	2.16
Br^-	ca	2.05	ClO_4^-	ca	2.83
I^-	ca	2.26	CO_3^{2-}	co	3.94
IO_3^-	co	3.74	SO_4^{2-}	co	3.79

Com todas as informações necessárias em mãos, podemos calcular os perfis de densidade utilizando a equação de PB (equação 2.3) e o mesmo raio parcialmente hidratado ajustado do íon Na^+ , 2.5 \AA . Os íons cosmotrópicos não atravessam a interface, logo, a distância máxima em relação ao centro da gota é $r = R - a_{\pm}$ e os potenciais de interface só têm o termo de carga imagem, $U_{\pm}(z) = W_{ap}(z)$. Os caotrópicos podem atravessar a interface, logo, podem ir até $r = R + a_-$, e os potenciais de interface têm todos os termos: de carga imagem, de polarização e de cavitação, $U_-(z) = W_{ap}(z) + U_p(z) + U_{cav}(z)$.

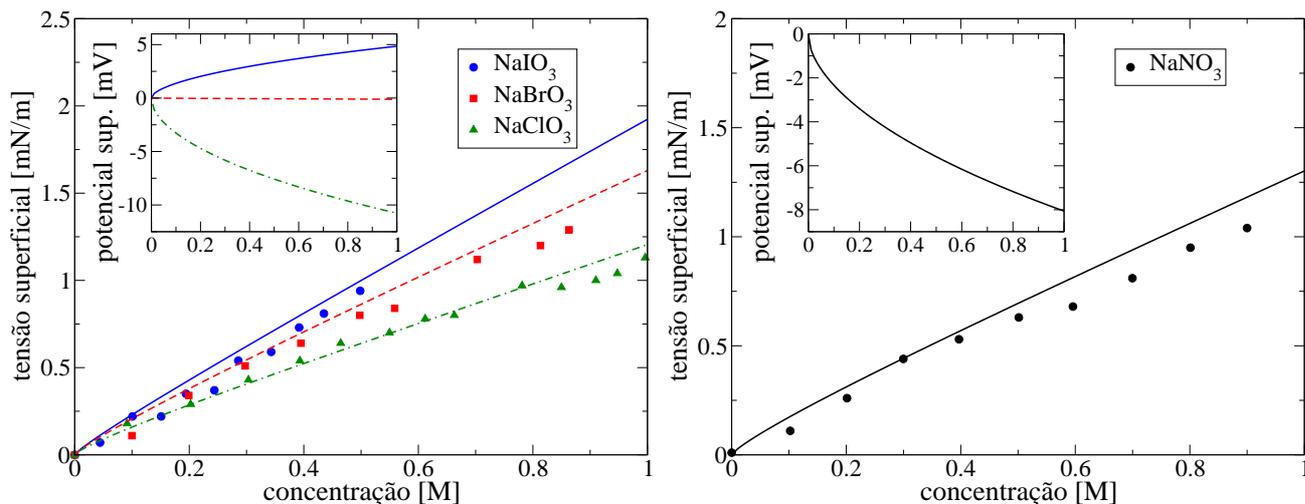


Figura 18: Tensões superficiais (excesso em relação à tensão superficial da água pura) para os sais NaIO_3 , NaBrO_3 , NaClO_3 e NaNO_3 . As linhas são obtidas por nossa teoria e os símbolos representam os dados experimentais de Matubayasi *et al.* [98, 100]. Nas figuras internas, as diferenças de potencial eletrostático.

Na Figura 18 mostramos os resultados do cálculo de tensão superficial para os sais NaIO_3 , NaBrO_3 , NaClO_3 e NaNO_3 . A teoria ajusta muito bem os dados experimentais.

O resultado do cálculo da tensão superficial do sal NaClO_4 (Figura 19) mostra uma discordância com os dados experimentais utilizando o raio calculado 2.83 \AA . Utilizando um raio um pouco menor, 2.75 \AA , podemos ajustar os experimentos. O problema nesse caso ocorre devido ao fato de o raio efetivo do íon perclorato ser muito grande. O fato da energia de cavitação escalar com o volume da cavidade, discutido na subseção 2.1.3, é válido para pequenos volumes; logo, um pequeno erro no raio iônico pode causar um grande erro na energia de cavitação.

A comparação da tensão superficial calculada com a tensão superficial medida experimentalmente para os sais com ânions divalentes, Na_2CO_3 e Na_2SO_4 é mostrada na Figura 19. A teoria não concorda muito bem com os dados experimentais de Matubayasi *et al.* [97], mas ajusta bem os resultados de Jarvis e Scheiman [101] e Weissenborn e Pugh [73].

Os perfis de densidade para os sais com ânions poliatômicos são mostrados na Figura 20. Notamos a adsorção dos íons considerados caotrópicos e uma repulsão dos íons considerados cosmotrópicos. O íon ClO_4^- apresenta maior adsorção na interface do que o ClO_3^- , em acordo com simulações de dinâmica

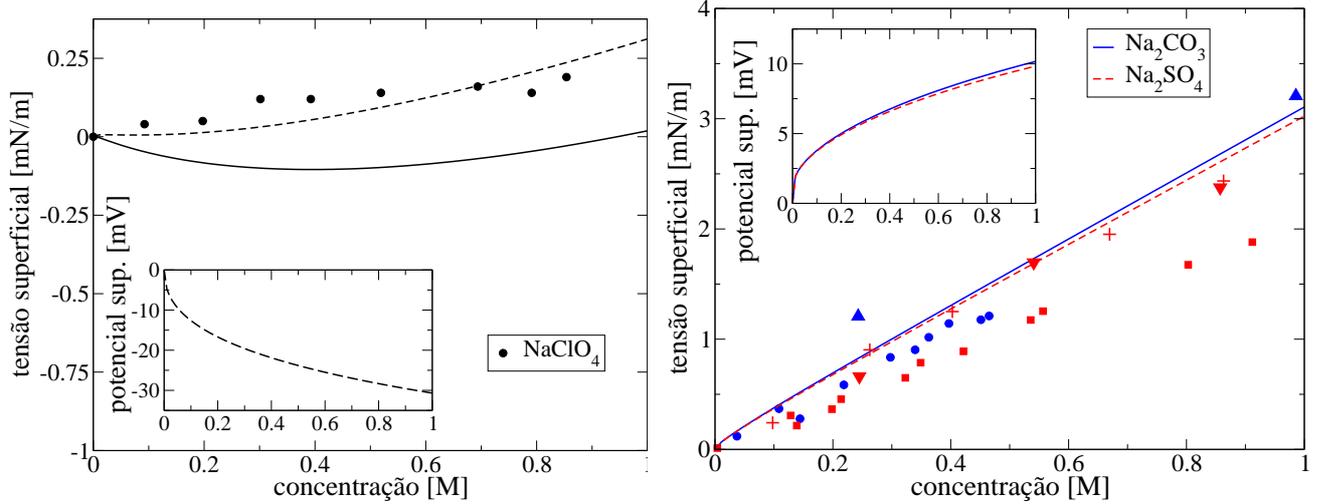


Figura 19: Na figura da esquerda, temos a tensão superficial (excesso em relação à tensão superficial da água) para o sal NaClO_4 . As linhas são obtidas por nossa teoria e os símbolos representam os dados experimentais de Matubayasi [98]. A linha tracejada foi calculada utilizando um raio $a_- = 2.75 \text{ \AA}$, e a linha contínua o raio calculado, $a_- = 2.83 \text{ \AA}$. Na figura da direita, temos a tensão superficial (excesso em relação à tensão superficial da água pura) para os sais Na_2CO_3 e Na_2SO_4 . As linhas representam os resultados de nossa teoria. Os círculos e quadrados representam os dados experimentais para Na_2CO_3 e Na_2SO_4 , respectivamente [97]. Os triângulos para cima e para baixo representam os dados de Jarvis e Scheiman [101]. Os símbolos de adição representam os dados de Weissenborn e Pugh [73] para o sal Na_2SO_4 . Nas figuras internas, temos as diferenças de potencial eletrostático.

molecular [102].

A diferença de potencial eletrostático entre o *bulk* e a interface é uma medida interessante, pois nos dá uma ideia do tipo de adsorção que temos no sistema; é dada por: $\Delta\chi = \phi(0) - \phi(R)$. Na Tabela 3 comparamos o valor da diferença de potencial, em 1M, obtida por nossa teoria com medidas experimentais antigas, e vemos que a tendência dos valores é mantida.

A sequência iônica, considerando os valores das diferenças de potencial eletrostático calculadas entre o *bulk* e a interface em ordem decrescente (Tabela 3), segue a mesma sequência da série liotrópica estendida (série de Hofmeister):



Não sabemos se o mesmo tipo de interação íon-interface é o responsável pela especificidade iônica

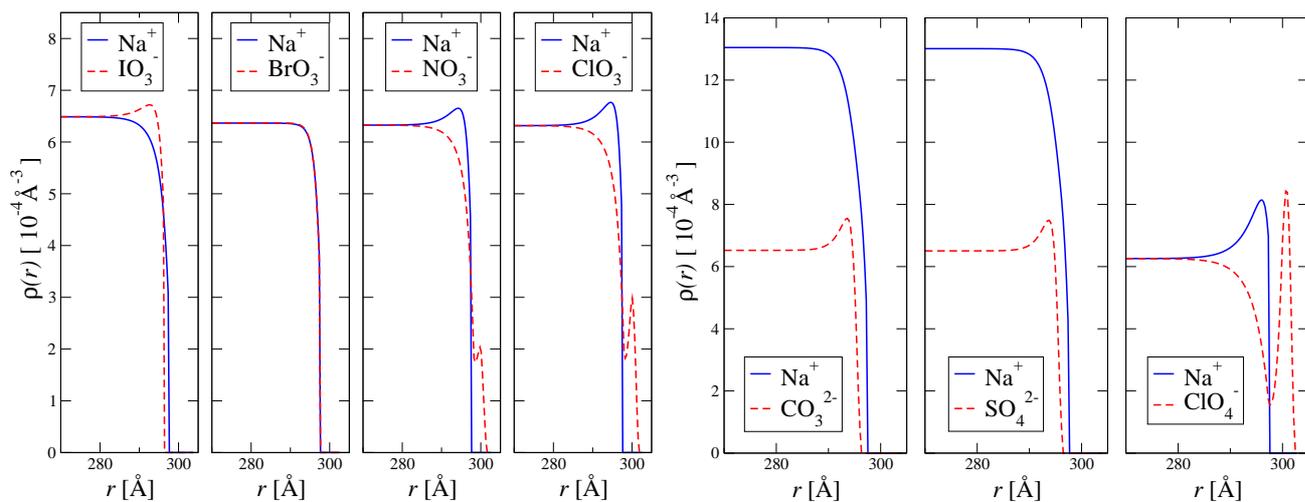


Figura 20: Perfis de densidade: iodato, bromato, nitrato, clorato, carbonato, sulfato e perclorato de sódio. A concentração é de 1M e a SDG está em $r = 300 \text{ \AA}$.

nos experimentos de Hofmeister e nas tensões e potenciais superficiais. Como uma contribuição, estudamos a estabilidade de suspensões coloidais hidrofóbicas [35] e concluímos que os efeitos principais que caracterizam as baixas concentrações críticas de segregação das suspensões no caso de íons caotrópicos, são forças atrativas de dispersão e de hidratação entre os íons e as superfícies dos coloides. Esse trabalho vai ser desenvolvido com mais detalhes na seção 3.3. Tendo em vista que a série de Hofmeister parece ser diretamente relacionada com a interação específica de íons com grupos apolares [60,61], vamos estudar a interface eletrólito-óleo e desenvolver uma nova teoria para a tensão superficial [49]. O assunto é desenvolvido na seção 2.3.

Tabela 3: Diferença de potencial em 1M para vários sais.

	Calculado (mV)	Frumkin [45, 103] (mV)	Jarvis <i>et al.</i> [101] (mV)
NaF	4.7	–	–
NaCl	-2.1	-1	≈ -1
NaBr	-9.4	–	≈ -5
NaI	-14.3	-39	≈ -21
NaIO ₃	5	–	–
NaBrO ₃	-0.12	–	–
NaNO ₃	-8.27	-17	≈ -8
NaClO ₃	-11.02	-41	–
NaClO ₄	-31.1	-57	–
Na ₂ CO ₃	10.54	3	≈ 6
Na ₂ SO ₄	10.17	3	≈ 35

2.2 Ácidos em uma Interface Eletrólito-Ar

Os ácidos, assim como os sais, formam íons quando dissolvidos em um meio aquoso, com a diferença de que o cátion formado é simplesmente um próton, H^+ . Podemos pensar que a descrição do sistema passa a ser mais simples comparada com os cátions típicos de sistemas salinos, Na^+ , K^+ e Li^+ , pois temos somente uma partícula puntiforme carregada positivamente. Na verdade o íon H^+ interage fortemente com moléculas de água, formando estruturas bem complexas, dificultando muito a descrição do sistema. Adiante vamos desenvolver uma teoria que leva em conta a adsorção do íon H^+ na interface, obter a tensão superficial para vários ácidos e comparar com dados experimentais. A diferença de potencial superficial é obtida através das contribuições do eletrólito e do alinhamento dos dipolos de água na superfície. Devemos levar em conta esse efeito à parte, devido à orientação preferencial do íon hidrônio, H_3O^+ , na interface. Para o cálculo dessa contribuição utilizaremos um argumento simples que fornece resultados qualitativos.

A maioria dos ácidos tende a diminuir a tensão superficial da água pura [73, 104]. Considerando os efeitos já estudados para ânions, isso só pode acontecer devido a uma forte adsorção do próton H^+ na interface. Segundo muitos trabalhos de dinâmica molecular [70, 105–109], o íon H^+ adsorve na forma do íon hidrônio H_3O^+ , mesmo que forme outros complexos com as moléculas de água, assim como o $H_5O_2^+$ [110–112]. O hidrônio, H_3O^+ , tem um comportamento peculiar na interface eletrólito-ar devido à sua particular estrutura piramidal trigonal; adsorvem na interface com uma orientação preferencial [106] com o oxigênio apontando para o meio ar e os hidrogênios para o eletrólito (ver figura 21). A orientação preferencial do íon H_3O^+ se deve ao fato de os hidrogênios serem energeticamente favoráveis formadores de pontes de hidrogênio, ou seja, preferem estar no eletrólito; diferentemente do oxigênio que, na molécula de hidrônio, prefere não formar pontes de hidrogênio [105]. Cálculos de energias de solvatação confirmam essa ideia [113].

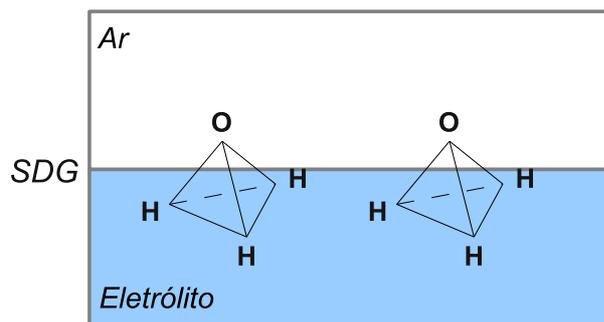


Figura 21: Representação do íon hidrônio em uma interface eletrólito-ar.

2.2.1 Tensões e Potenciais Superficiais

Na presente subseção vamos ampliar a teoria de tensões e potenciais superficiais já desenvolvida para sais [46, 47] para incluir ácidos [48]. Para o cálculo dos perfis de densidade e das tensões superficiais, utilizamos exatamente o mesmo método utilizado na seção anterior para sais [46, 47], com os ânions sendo divididos em caotrópicos, que adsorvem na interface, e cosmotrópicos, que são repelidos dessa região. A única diferença é a presença do cátion H^+ no lugar do Na^+ . Já vimos que esse íon, diferentemente do íon Na^+ , adsorve na interface. Logo, a energia potencial utilizada para esse íon deve conter a contribuição de carga imagem e uma contribuição de adsorção, $U_+(z) = W_{ap}(z) + U_{ads}(z)$. Na energia potencial de imagem, consideramos o raio do cátion H^+ como sendo nulo. Definimos a energia potencial de adsorção como:

$$U_{ads}(z) = \begin{cases} 0 & \text{para } z \geq 1.97\text{\AA} , \\ -3.05 k_B T & \text{para } z < 1.97\text{\AA} . \end{cases} \quad (2.20)$$

onde utilizamos 1.97\AA como comprimento de alcance da interação por ser o tamanho típico de uma ponte de hidrogênio. A profundidade do poço de energia potencial, $-3.05 k_B T$, é ajustada para que a teoria e os dados experimentais para a tensão superficial do ácido HCl concordem (Figura 22). Na mesma figura mostramos os resultados teóricos para os sais HF, HBr e HI.

Na Figura 22 também mostramos os resultados para os ácidos H_2SO_4 , HNO_3 e $HClO_4$. A teoria concorda bem com os dados experimentais para os dois primeiros ácidos. No último caso temos o mesmo

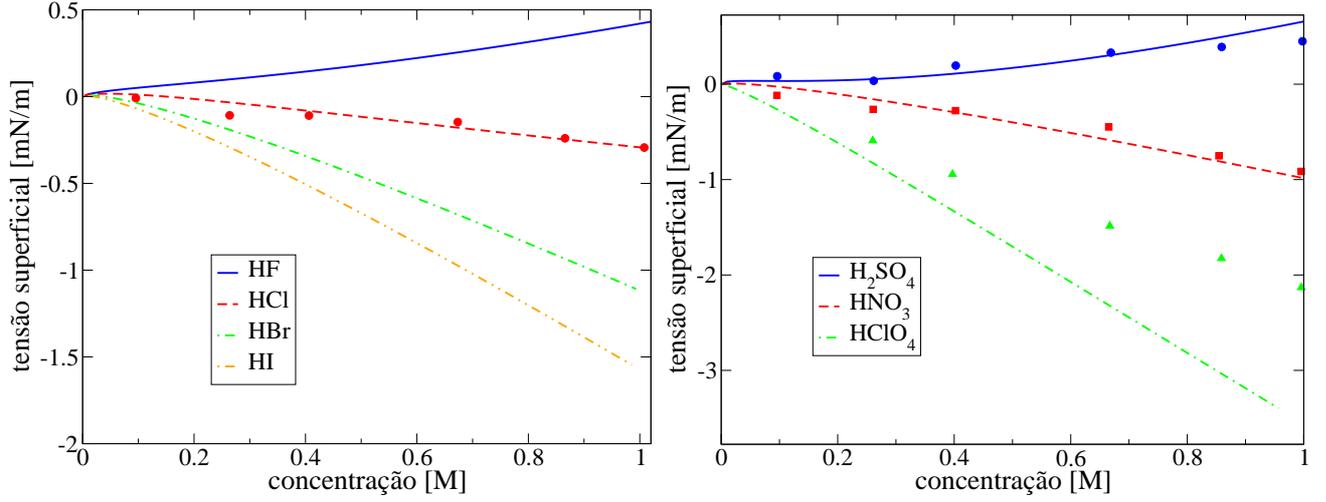


Figura 22: Tensões superficiais (excesso em relação à tensão superficial da água pura) para os ácidos HF, HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HNO₃ e HClO₄. As linhas representam os resultados da presente teoria. Os dados experimentais são de Weissenborn e Pugh [73].

problema enfrentado para o sal NaClO₄, estudado na subseção 2.1.4. A energia para criar uma cavidade em um meio aquoso escala com seu volume para pequenas cavidades, e o raio do íon ClO₄⁻ é grande comparado com os raios dos outros íons.

A presente teoria para ácidos fornece valores positivos para a diferença de potencial superficial, $\Delta\chi = \phi(0) - \phi(R)$, contradizendo os valores experimentais obtidos por Frumkin [45, 104]. Devemos levar em conta a orientação preferencial do íon hidrônio à parte para obter valores razoáveis para essa quantidade, pois a estrutura da camada de água na interface não é levada em conta na teoria. A presença de muitos íons hidrônio na interface faz com que seja formada uma camada dipolar. Normalmente, sem a presença de hidrônios, os dipolos de água apontam na direção paralela à superfície [114]. A camada de hidrônios produz um campo elétrico $E = 4\pi p N_h / \epsilon_o A d$, onde $p = 1.85D$ é o momento dipolar de uma molécula de água, D é o momento de dipolo de Debye, N_h é o número de hidrônios na interface, A é a área superficial e d é o comprimento do dipolo. A diferença de potencial devida à camada dipolar, considerando que todos hidrônios estão alinhados, é $\Delta\chi_d = -4\pi p \Gamma_+ / \epsilon_o$. Considerando a soma das duas contribuições, $\Delta\chi$ e $\Delta\chi_d$, calculamos a diferença de potencial para vários ácidos (Tabela 4). Notamos que os valores estão superestimados, principalmente devido à aproximação de considerar todos os hidrônios perfeitamente

Tabela 4: Diferenças de potencial superficial para vários ácidos, contribuições do eletrólito e dos dipolos de água alinhados.

Ácidos	calculados [mV]	Frumkin [45] [mV]
HF	85.5	-71
HCl	1.24	-23
HBr	-95	-34
HI	-144.8	-61
HNO ₃	-84.4	-48
HClO ₄	-412	-82

alinhados na interface em uma temperatura diferente de zero. Notamos que o único valor de diferença de potencial obtido teoricamente que está completamente fora da sequência experimental, é o valor do ácido HF. Na verdade o valor experimental obtido por Frumkin [45] parece estranho, pois não segue a tendência dos ácidos halogênicos. Randles [103], enquanto estuda os resultados de Frumkin para a diferença de potencial superficial em ácidos, não cita em seus trabalhos o valor para o HF, o que nos leva a crer que considerava uma medida não confiável.

2.3 Sais em uma Interface Eletrólito-Óleo

Já vimos que o principal mecanismo que possibilita a adsorção de íons caotrópicos na interface água-ar é a competição energética entre os processos de polarização e de solvatação dos íons na interface. Forças de dispersão não contribuem, pelo menos de forma significativa, para a adsorção iônica, embora tal argumento seja amplamente difundido no meio acadêmico [9]. No caso dos íons cosmotrópicos, podemos facilmente entender o mecanismo. No *bulk* os íons interagem com um número de moléculas de água. Perto da interface, por definição, não perdem hidratação, continuam interagindo com o mesmo número de moléculas, logo, a energia potencial de dispersão não se altera. No caso dos íons caotrópicos, usamos o seguinte argumento. Ao atravessar uma interface água-ar, a distribuição de carga iônica se desloca para o meio aquoso, criando um campo elétrico muito forte, que faz com que o número de moléculas que interagem com o íon seja quase o mesmo que no *bulk*, criando uma energia potencial de dispersão aproximadamente constante. A mesma hipótese de se ignorar as forças de dispersão não pode ser confirmada para a interação iônica com a interface água-óleo [49]. Como uma tentativa de estimar a intensidade dessa força calculamos uma constante de Hamaker efetiva definida como $A_{eff}^v = A_{mw}^v - A_{mo}^v$, onde A_{mw}^v é a constante de Hamaker para a interação de um metal com a água, e A_{mo}^v é a constante de Hamaker para a interação de um metal com o óleo, ambos os casos no vácuo. No caso estamos modelando o íon como sendo simplesmente um metal. As constantes são dadas por $A_{mw}^v = \sqrt{A_{mm}^v A_{ww}^v}$ e $A_{mo}^v = \sqrt{A_{mm}^v A_{oo}^v}$ onde A_{mm}^v é a constante de Hamaker para a interação metal-metal, A_{ww}^v para a interação água-água, e A_{oo}^v para a interação óleo-óleo, todos elas no vácuo. Utilizando as constantes de Hamaker da referência [115], para um metal típico, $A_{mm}^v = 35 \times 10^{-20} J$, para a água, $A_{ww}^v = 3.77 \times 10^{-20} J$, e para o dodecano, $A_{oo}^v = 5 \times 10^{-20} J$, obtemos uma constante efetiva $A_{eff}^v = -4 k_B T$. Na teoria desenvolvida na próxima subseção vamos ajustar a constante efetiva e comparar com esse valor estimado.

2.3.1 Tensões interfaciais

Um melhor entendimento do comportamento de sais em uma interface eletrólito-óleo [49] é de grande relevância tendo em vista que a interação específica de íons com grupos apolares parece estar relacionada

com a série de Hofmeister que governa a estabilidade de suspensões proteicas [60,61]. Seguimos o mesmo método utilizado anteriormente [46–48] para o cálculo dos perfis de densidade e tensões interfaciais. Consideramos que os íons continuam sendo divididos em caotrópicos e cosmotrópicos. O óleo (dodecano) tem uma constante dielétrica relativa muito baixa, ≈ 2 , o que nos leva a considerar o mesmo tipo de interação interfacial para os ânions cosmotrópicos, ou seja, somente o termo de imagem, $U_-(z) = W_{ap}(z)$. Os parâmetros utilizados para todos os ânions são os mesmos que utilizamos no caso da interface eletrólito-ar, na seção 2.1.4. Nos experimentos disponíveis para comparação [72] os sais utilizados têm como cátion o potássio, K^+ . Então assim como fizemos para o caso do cátion Na^+ , devemos ajustar o valor do raio hidratado do K^+ , lembrando que a energia potencial de interação para esse íon tem também somente o termo de imagem, $U_+(z) = W_{ap}(z)$. Para o ajuste utilizamos os dados experimentais do sal KCl, ver figura 23. Obtemos o valor $a_+ = 2 \text{ \AA}$.

Calculamos então a tensão interfacial para o sal KF, ver figura 23. Infelizmente não encontramos dados experimentais para comparação. No caso dos ânions caotrópicos, consideramos a mesma a energia potencial de polarização, equação 2.15, e de imagem, equação 2.14, já que o valor da constante dielétrica do óleo em questão é baixo assim como a constante do meio ar. A energia potencial de cavitação merece um pouco mais de atenção. A medida que o íon deixa o meio aquoso, perturba menos pontes de hidrogênio, mas interage com as moléculas de óleo. Entretanto, o peso molecular do dodecano é 10 vezes maior do que o da água, enquanto a densidade de massa é praticamente a mesma. Com isso, o número de moléculas de dodecano é 10 vezes menor que o número de moléculas de água em um mesmo espaço ocupado, o que nos leva a desprezar o custo energético de perturbar a estrutura do óleo. Com isso, a energia potencial de cavitação, equação 2.17, é também considerada para os ânions caotrópicos na interface água-óleo. Embora as forças de dispersão possam ser desprezadas para o caso da interface água-ar, para o caso da interface água-óleo elas são importantes [49]. A energia potencial de dispersão depende da polarizabilidade iônica, que depende do volume do íon. Com isso, definimos essa grandeza como sendo proporcional ao volume do íon exposto ao meio óleo, renormalizado pela polarizabilidade do

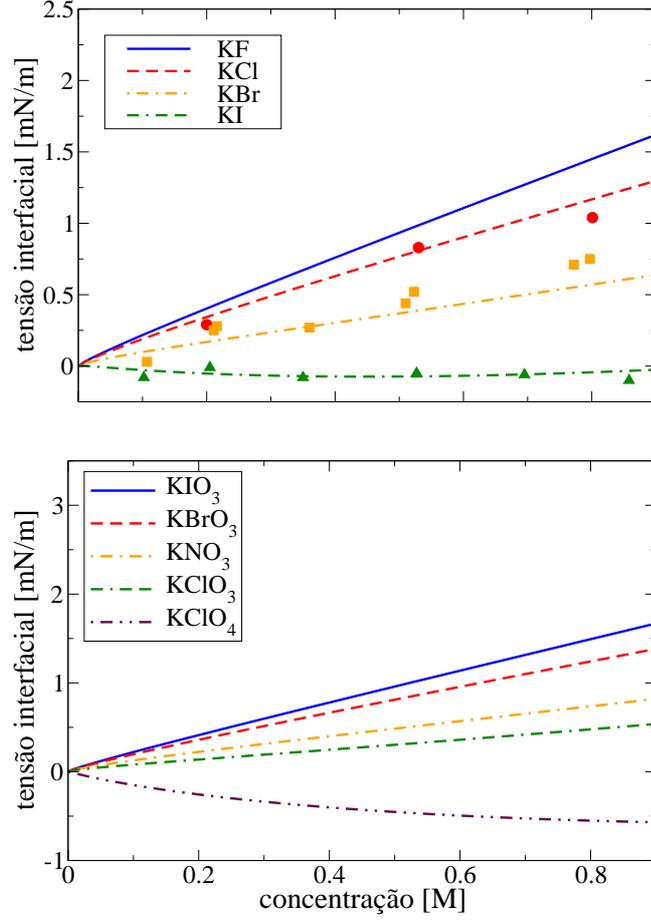


Figura 23: Tensões interfaciais (excesso em relação à tensão da interface água-óleo) para os sais KF, KCl, KBr, KI, KIO₃, KBrO₃, KNO₃, KClO₃ e KClO₄. As linhas são obtidas pela presente teoria. Os dados experimentais são de Aveyard e Saleem [72].

mesmo:

$$U_{dis}(z) = \begin{cases} 0 & \text{for } z \geq a_- , \\ A_{eff}\alpha \left[1 - \frac{(z/a_- + 1)^2(2 - z/a_-)}{4} \right] & \text{for } -a_- < z < a_- , \end{cases} \quad (2.21)$$

onde A_{eff} é a constante de Hamaker efetiva e α é a polarizabilidade iônica relativa definida após a equação 2.15. Com isso, a energia potencial para os ânions caotrópicos fica com todas as contribuições, $U_-(z) = W_{ap}(z) + U_p(z) + U_{cav}(z) + U_{dis}(z)$. Utilizando o mesmo raio hidratado do cátion K⁺, $a_+ = 2 \text{ \AA}$, e os mesmos parâmetros utilizados anteriormente, calculamos a tensão interfacial do sal KI ajustando o valor da constante de Hamaker efetiva em $A_{eff} = -4.4 k_B T$, ver figura 23. Vemos que esse valor é muito próximo do valor estimado anteriormente, $-4 k_B T$. Com o raio do cátion K⁺ e o valor da

constante de Hamaker ajustados, podemos calcular a tensão interfacial do sal KBr. A teoria ajusta muito bem os dados experimentais, ver figura 23, e poderia ajustar melhor caso a polarizabilidade do íon Br^- utilizada não estivesse superestimada, como mostra um trabalho recente de simulação *ab initio* [116]. Na figura 23 mostramos tensões interfaciais calculadas para vários sais com ânions cosmotrópicos e caotrópicos. Infelizmente não foram encontrados experimentos para uma comparação. Os valores das tensões superficiais para os sais na interface água-óleo seguem a série de Hofmeister.

2.4 Ácidos em uma Interface Eletrólito-Óleo

Alteramos pontualmente a teoria para sais em uma interface eletrólito-óleo, subseção 2.3, para considerar ácidos em uma interface eletrólito-óleo [50]. A única diferença é a substituição do íon K^+ pelo próton H^+ . Utilizamos o mesmo tipo de energia potencial de adsorção considerado na seção 2.2. Como não temos dados experimentais para ajustar o valor da energia potencial, utilizamos o mesmo valor ajustado para o caso água-ar, $-3.05 k_B T$. Na figura 24 temos os resultados para o excesso das tensões interfaciais de vários ácidos. A forte adsorção dos íons caotrópicos e do íon hidrônio levam a um decréscimo significativo das tensões interfaciais.

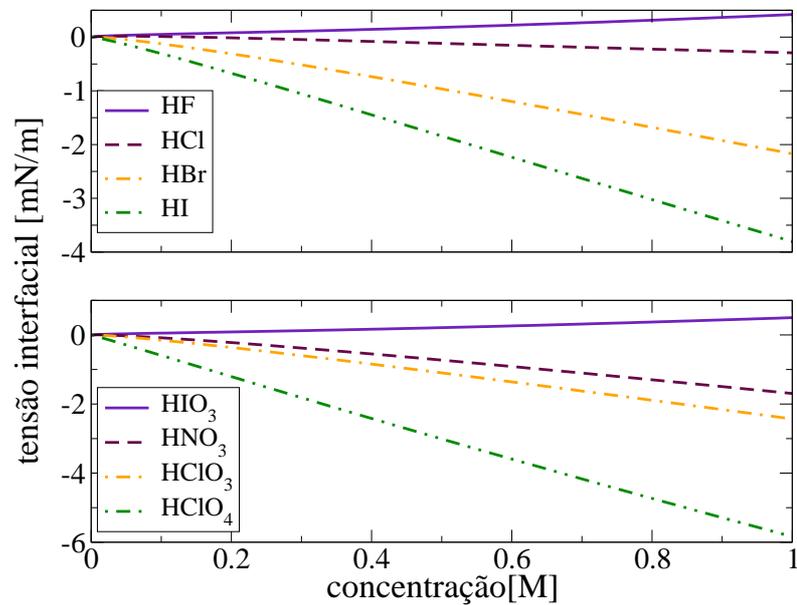


Figura 24: Tensões interfaciais (excesso em relação à tensão da interface água-óleo) para os ácidos HF, HCl, HBr, HI, HIO₃, HNO₃, HClO₃ e HClO₄. As linhas são obtidas pela presente teoria.

2.5 Simulações de Monte Carlo em uma Interface Eletrólito-Ar

Nas teorias desenvolvidas anteriormente utilizamos a equação de PB modificada (equação 2.3), que despreza qualquer tipo de correlação entre os íons, para obter os perfis de densidade iônicos na gota. Na equação de adsorção de Gibbs (equação 2.2) utilizamos o potencial químico de um gás ideal para integrar a tensão superficial, modelo que despreza interações entre as partículas. Argumentamos, na subseção 2.1.4, que o único parâmetro ajustado na teoria para sais é o raio hidratado do cátion Na^+ , e que o ajuste é necessário devido à aproximação de desconsiderar os efeitos correlacionais entre os íons. Nessa seção utilizaremos simulações de Monte Carlo para calcular as tensões superficiais dos sais com ânions cosmotrópicos em uma interface água-ar e comparar com os resultados experimentais [51]. A ideia é analisar a importância dos efeitos correlacionais entre os íons nos sistemas estudados. Simulações com íons caotrópicos são um desafio, já que devemos considerar a penetração do íon no meio ar. É um assunto para futura investigação.

No estudo de sistemas que apresentam descontinuidade dielétrica na geometria esférica, Lindell [117] e Norris [118] mostraram que podemos utilizar o mesmo método de cargas imagem, amplamente utilizado nos casos de geometria plana, de uma forma a satisfazer as condições impostas pelas equações de Maxwell [88]. Essas condições são a continuidade da componente tangencial do campo elétrico e da componente normal do campo de deslocamento, em $r = R$

$$\left. \frac{d\phi_1(r, \xi)}{d\xi} \right|_{r=R} = \left. \frac{d\phi_2(r, \xi)}{d\xi} \right|_{r=R} \quad \epsilon_1 \left. \frac{d\phi_1(r, \xi)}{dr} \right|_{r=R} = \epsilon_2 \left. \frac{d\phi_2(r, \xi)}{dr} \right|_{r=R}, \quad (2.22)$$

onde 1 é relacionado ao meio interno, 2 ao meio externo, ξ representa a componente tangencial à superfície esférica e R é a distância em relação à origem do sistema de coordenadas onde a superfície que separa os dois meios de constantes dielétricas ϵ_1 e ϵ_2 , está localizada.

Consideramos uma carga q_i localizada a uma distância r_i do centro de uma gota de água esférica de raio R , ver figura 25. A interface que separa os meios água e ar, de constantes dielétricas ϵ_w e ϵ_o , respectivamente, localiza-se na superfície da gota. As condições de contorno impostas pelas equações de Maxwell são satisfeitas se considerarmos uma carga pontual $q'_i = (R/r_i)q_i$, localizada a uma distância $r'_i =$

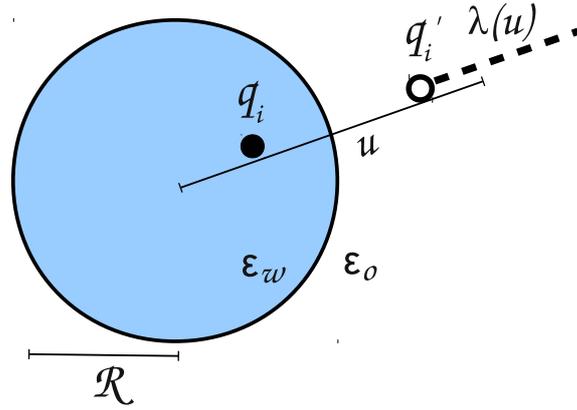


Figura 25: Representação de uma carga q_i dentro da gota de água, uma carga imagem q'_i e uma distribuição de carga $\lambda(u)$, ambas fora da gota, no meio ar.

R^2/r_i , e uma concentração de carga $\lambda(u)$ distribuída radialmente da posição \mathbf{r}'_i até o infinito [117, 118]. A distribuição de carga no limite em que $\epsilon_w \gg \epsilon_o$, é dada simplesmente por [117, 118] $\lambda = q_i/R$. Essa aproximação é muito importante, pois nos dá uma expressão analítica para o potencial eletrostático da distribuição de carga [36]. O potencial eletrostático gerado na posição \mathbf{r} (dentro da gota) pela carga q_i , localizada em \mathbf{r}_i , é dado por:

$$\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) = \frac{q_i}{\epsilon_w |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} + \frac{q_i R}{\epsilon_w r_i |\mathbf{r} - \frac{R^2}{r_i^2} \mathbf{r}_i|} + \psi_d(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) . \quad (2.23)$$

O primeiro termo é a contribuição eletrostática regular, o segundo é o termo de carga imagem, e o terceiro é o potencial eletrostático da distribuição de carga, definido por:

$$\psi_d(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) = \frac{R^2}{\epsilon_w r_i} \int_1^\infty d\eta \frac{\lambda\left(\eta \frac{R^2}{r_i}\right)}{|\mathbf{r} - \eta \frac{R^2}{r_i^2} \mathbf{r}_i|} . \quad (2.24)$$

Na aproximação de considerar $\epsilon_w \gg \epsilon_o$, a distribuição de carga é uniforme, possibilitando a obtenção de uma expressão analítica para o potencial:

$$\psi_d(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) = -\frac{q_i}{\epsilon_w R} \log \left(\frac{R^2 - \mathbf{r} \cdot \mathbf{r}_i + \sqrt{R^4 - 2R^2 \mathbf{r} \cdot \mathbf{r}_i + r^2 r_i^2}}{2R^2} \right) . \quad (2.25)$$

A carga q_i é influenciada pelas cargas induzidas por ela mesma. Na posição \mathbf{r}_i o auto-potencial (definido

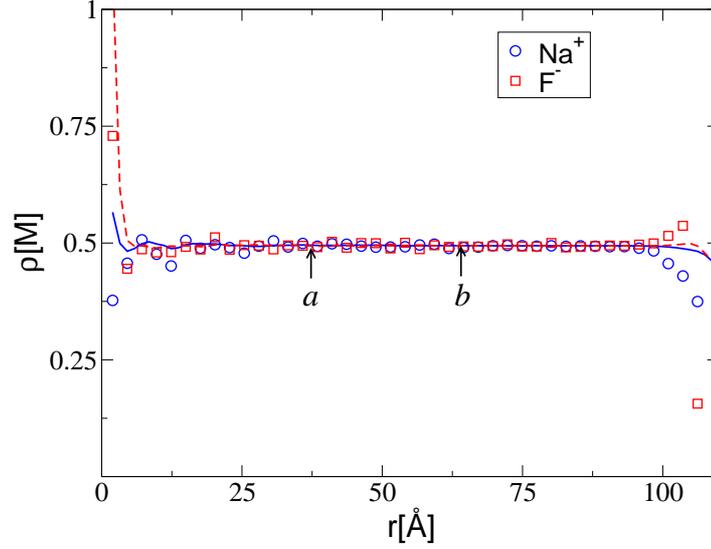


Figura 26: Os símbolos representam os perfis de densidade iônicos obtidos das simulações de MC-NVT. As linhas representam a função auxiliar f_{\pm} , equação 2.28. Os pontos a e b representam os limites utilizados na equação 2.29.

com uma barra superior) é dado por:

$$\bar{\phi}(r_i) = \frac{q_i R}{\epsilon_w (R^2 - r_i^2)} - \frac{q_i}{\epsilon_w R} \log \left(1 - \frac{r_i^2}{R^2} \right). \quad (2.26)$$

Com o potencial eletrostático total em mãos, podemos utilizar simulações de Monte Carlo no *ensemble* NVT (MC-NVT) para obter perfis de densidade iônicos dentro da gota. Consideramos então N cátions de carga q e raio r_c , e N ânions de carga $-q$ e raio r_a . Utilizamos o modelo primitivo que considera os íons esferas rígidas com as cargas centralizadas. A energia total do sistema, utilizada no método de MC-NVT, é dada por:

$$U = \sum_{i=1}^{2N-1} \sum_{j=i+1}^{2N} q_j \phi(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^{2N} \frac{q_i \bar{\phi}(r_i)}{2}. \quad (2.27)$$

O fator de $1/2$ no segundo termo anterior é devido ao trabalho necessário para produzir uma carga imagem, $d\bar{U} = \bar{\phi}(r_i) dq_i$. O método de Monte Carlo utilizado é tratado em detalhes no apêndice B.1.

Os perfis de densidade iônicos obtidos na gota apresentam um grau de ruído muito grande na região central, *bulk*, ver figura 26. Com isso, definimos uma função auxiliar, $f_{\pm}(r)$, para obter a concentração iônica nessa região. Essa função suaviza os perfis de densidade para regiões uniformes, e é dada por:

$$f_{\pm}(r) = \frac{3}{r^3} \int_0^r dr' r'^2 \rho_{\pm}(r'), \quad (2.28)$$

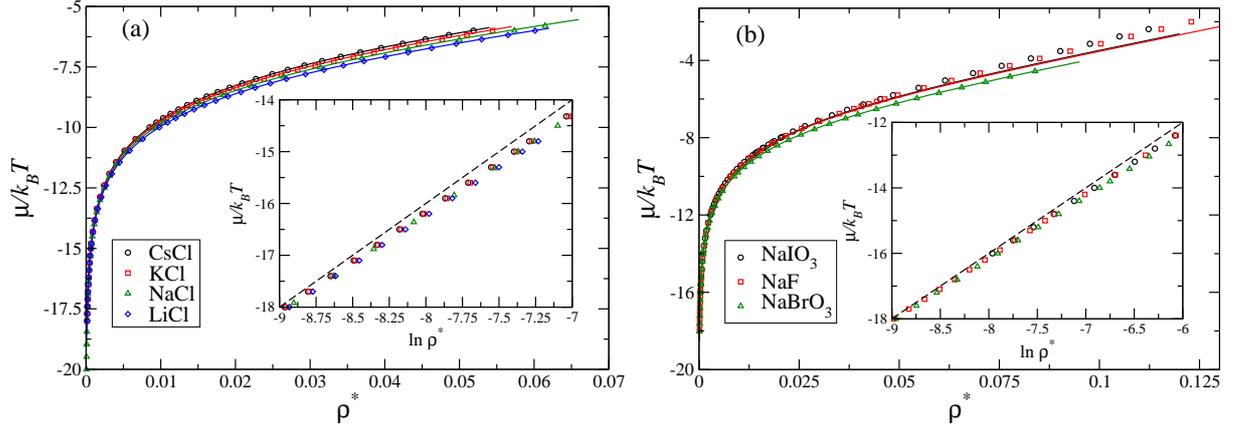


Figura 27: Potenciais químicos para vários sais. Os símbolos representam os resultados de nossas simulações, enquanto as linhas representam a teoria de MSA [119]. As linhas nas figuras internas mostram o limite de gás ideal.

onde r é a distância em relação ao centro da gota, e $\rho_{\pm}(r)$ são os perfis de densidade iônicos. Obtemos a concentração no *bulk* através da média da função $f_{\pm}(r)$ em uma região com perfis uniformes bem definidos:

$$c_b = \frac{1}{b-a} \int_a^b dr' \frac{f_+(r') + f_-(r')}{2}, \quad (2.29)$$

onde a e b são os limites utilizados na média. Na figura 26 mostramos os pontos a e b para o sal NaF em uma dada concentração.

Para o cálculo do excesso da tensão superficial através da equação de adsorção de Gibbs, $d\gamma = -\Gamma_+ d\mu_+ - \Gamma_- d\mu_-$, precisamos dos potenciais químicos iônicos, μ_{\pm} , e da concentração de íons adsorvidos, a qual pode ser obtida através da expressão $\Gamma_{\pm} = (N - c_b V)/4\pi R^2$, onde c_b é dada pela equação 2.29 e V é o volume da gota. Os potenciais químicos iônicos são obtidos através de simulações de Monte Carlo no ensemble μVT na região de *bulk*. O método é discutido no apêndice B.2.

Na figura 27 mostramos os potenciais para vários sais, em função da concentração reduzida, definida por $\rho^* = N \frac{\sigma^3}{L^3}$, onde $\sigma = r_c + r_a$. Notamos que os resultados da teoria de *mean spherical approximation* (MSA) [119] começam a divergir dos resultados de simulação somente nos casos em que a assimetria de tamanho entre cátions e ânions é maior, como no caso dos sais NaF e NaIO₃.

No cálculo do excesso de tensão superficial, utilizamos os mesmos raios hidratados dos ânions cos-

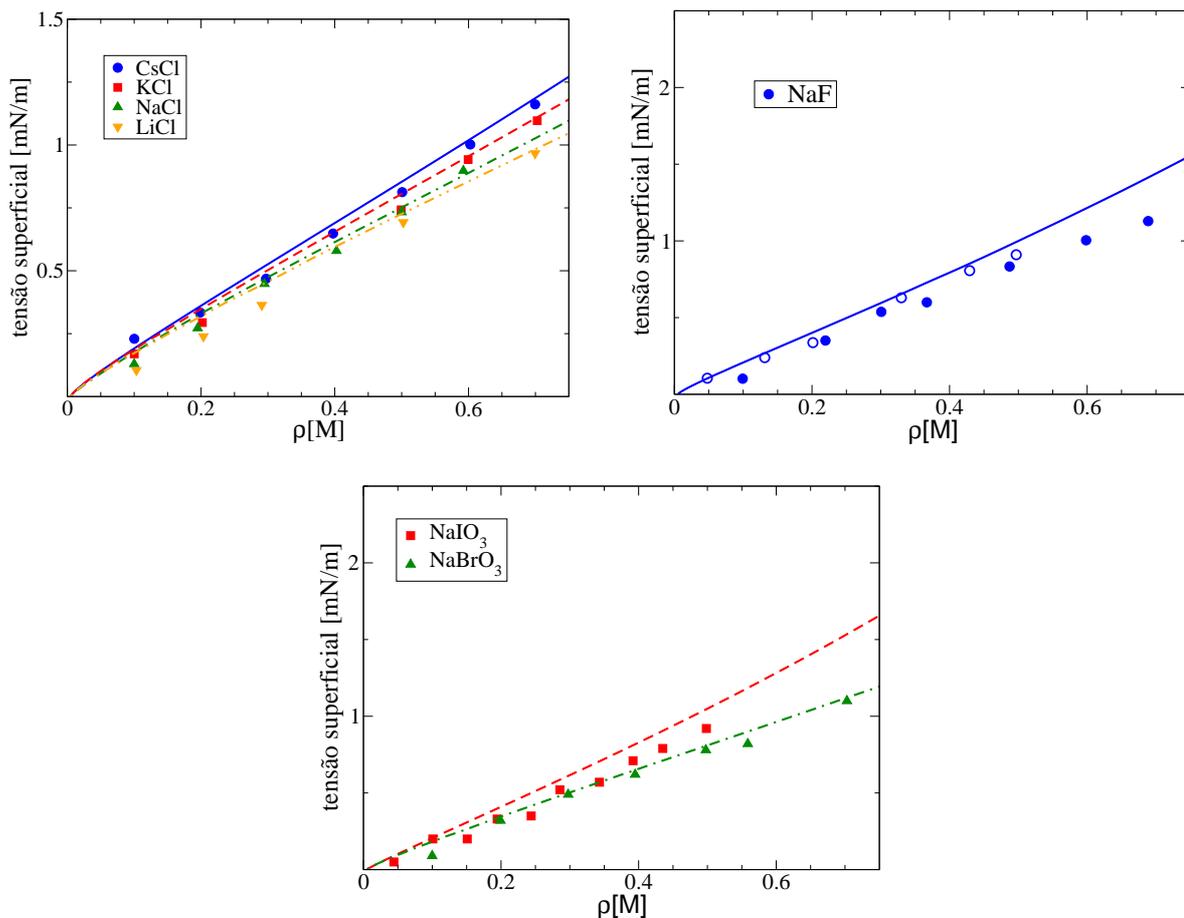


Figura 28: Tensões superficiais para vários sais. Símbolos representam dados experimentais [73, 97, 98] enquanto as linhas representam nossos resultados de simulações.

motrópicos que utilizamos na teoria [47], $r_a = 2, 3.52, 3.74$ e 2.41 Å, para os ânions Cl^- , F^- , IO_3^- e BrO_3^- , respectivamente. Ajustamos, então, o raio hidratado do cátion Na^+ para que a tensão superficial obtida coincida com os valores experimentais para o sal NaCl , ver figura 28. Obtemos $r_c = 1.8$ Å. Esse valor difere do valor ajustado na teoria [46, 47] devido ao fato de as correlações iônicas serem completamente desprezadas na equação de PB. O novo ajuste para o raio do íon Na^+ coincide com o raio efetivo obtido por Latimer [93] ao ajustar dados experimentais de energias de hidratação através da teoria de solvatação de Born. No artigo de Latimer [93] podemos encontrar os raio efetivos para outros cátions, $r_c = 2.54, 2.18$ e 1.45 Å, para os íons Cs^+ , K^+ e Li^+ , respectivamente. Realizamos simulações então para os sais CsCl , KCl e LiCl , ver figura 28. Os resultados concordam bem com os dados experimentais. Seguindo a mesma ideia obtemos as tensões superficiais para outros sais, NaF , NaIO_3 e NaBrO_3 , ver

figura 28. Os valores obtidos concordam razoavelmente bem com os dados experimentais, seguindo o mesmo nível de ajuste obtido pela teoria [46, 47], que utiliza um raio hidratado um pouco maior para o cátion Na^+ .

Embora o caráter cosmotrópico dos ânions estudados, em outras palavras, suas constantes B , nos indique os valores de seus raios efetivos, não sabemos até então porque os raios efetivos dos cátions obtidos por Latimer seriam os valores mais adequados a serem utilizados nas simulações.

3 Coloides

3.1 Renormalização de Carga em Suspensões Coloidais

Suspensões coloidais apresentam diversos fenômenos interessantes devido aos variados tipos de interações que fazem parte de sua natureza [23]. As interações eletrostáticas ocupam a maior parte do interesse científico desses sistemas, devido à predominância de tais forças. Um dos principais fenômenos observados é a renormalização da carga dos coloides, diretamente ligada à estabilidade das suspensões [34]. O alto grau de correlação entre estes ordens de grandeza menores, denominados micro-íons, e os coloides, denominados macro-íons, leva à tal fenômeno. Na receita de Alexander [120] a carga efetiva é definida como sendo a carga utilizada na equação de PB linearizada, cuja solução assintótica corresponde à solução da equação completa de PB, utilizando a carga original. As soluções são obtidas utilizando o modelo primitivo que considera um colóide, de raio a e carga $-Zq$, centralizado em uma cela esférica de raio R , e contraíons livres de carga q , onde q é a carga do próton. O meio é considerado uniforme, de constante dielétrica ϵ_w . Tal método pode ser empregado nos casos em que as correlações entre os íons são pequenas. Mesmo a equação completa de PB só pode ser utilizada em casos de fraco acoplamento eletrostático, pois correlações entre as partículas são completamente ignoradas em tal teoria. Tomando como exemplo um sistema como o descrito acima, mas adicionando partículas de sal 3:1 totalmente dissociadas, vemos que a simples teoria de PB não pode descrever corretamente os perfis de densidade iônicos, ver figura 29.

Para a obtenção dos perfis de densidade resolvemos a equação de PB na geometria esférica,

$$\nabla^2 \phi(r) = -\frac{4\pi}{\epsilon_w} \rho_q(r) , \quad (3.1)$$

onde $\phi(r)$ é o potencial eletrostático a uma distância r do centro da esfera e, considerando os contraíons do colóide monovalentes,

$$\rho_q(r) = -\frac{Zq}{4\pi a^2 \epsilon_w} \delta(r - a) + 3qC_1 e^{-3q\beta\phi(r)} + qC_2 e^{-q\beta\phi(r)} - qC_3 e^{q\beta\phi(r)} , \quad (3.2)$$

onde as constantes C_1 , C_2 e C_3 são constantes de normalização para os contraíons trivalente, monovalente e para os coíons, respectivamente. A solução é obtida através de um processo iterativo descrito no

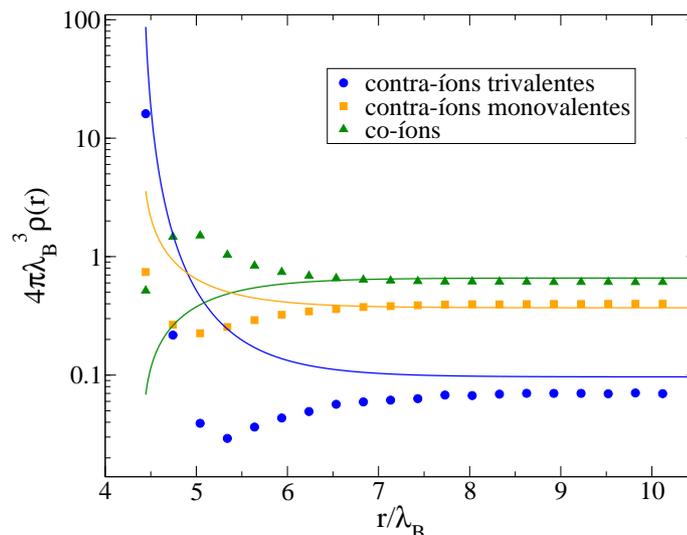


Figura 29: Perfis de densidade iônicos para um sal 3:1 na concentração de 75mM. A carga do coloide é $Z = -270q$. Os símbolos representam os dados de simulação, e as linhas a solução da equação de PB.

apêndice A. Os perfis de densidade são dados pelas exponenciais na expressão anterior multiplicadas pela respectivas constantes de normalização. As simulações de MC-NVT, apêndice B.1, são realizadas para uma cela cúbica de lado $L = 150 \text{ \AA}$ (equivalente a uma cela esférica de raio $R = 93.05 \text{ \AA}$), um coloide de raio $a = 30 \text{ \AA}$ e micro-íons de diâmetro $d_c = 4 \text{ \AA}$. O comprimento de Bjerrum, definido por $\lambda_B = q^2\beta/\epsilon_w$, é 7.2 \AA . Consideramos condições periódicas de contorno e escrevemos a energia potencial utilizando somas de Ewald, método discutido em mais detalhes na seção Apêndice B.3.

Uma definição de carga efetiva baseada na equação linearizada de PB para o sistema descrito acima é inviável, já que temos fortes correlações entre os contraíons trivalentes, de carga $3q$, e os coíons, de carga $-q$, além de fortes correlações posicionais entre os contraíons trivalentes agregados à superfície do coloide. Tais correlações podem ser levadas em conta utilizando teorias de funcionais de densidade [121, 122] ou equações integrais [123, 124], mas a um custo de complexidade. A teoria proposta na presente Tese é simples e autoconsistente [8], baseada nas ideias de Shklovskii [125] de igualar os potenciais químicos dos íons na região próxima e na região distante ao coloide, regiões que apresentam comportamentos bem diferentes. Tal ideia foi aplicada com sucesso para o caso sem sal adicionado [126].

Primeiramente vamos analisar a região mais afastada. Nessa região, devido às fortes interações eletrostáticas, os contraíons formam *clusters* com os coíons [127]. Como o sal adicionado no estudo é o 3:1,

consideramos que somente pares são formados, criando efetivamente partículas de carga $2q$. O problema passa a ser então como quantificar tais pares. Para isso utilizamos a lei de ação de massas, $\mu_p = \mu_l + \mu_-$, que relaciona o potencial eletroquímico do par, μ_p , com os dos íons, μ_l do contraíon trivalente livre e μ_- do coíon livre. Como uma aproximação, classificamos os contraíons trivalentes em contraíons condensados e não condensados. Entre os não condensados temos os que formam pares com os coíons e os livres. Os coíons também são classificados entre coíons que formam pares com os contraíons trivalentes e coíons livres. Os potenciais são dados por

$$\beta\mu_p = \ln\left[\frac{c_p\Lambda^6}{\xi_p}\right] + \beta\mu_p^{ex} \quad \beta\mu_l = \ln[c_l\Lambda^3] + \beta\mu_l^{ex} \quad \beta\mu_- = \ln[c_-\Lambda^3] + \beta\mu_-^{ex}, \quad (3.3)$$

onde Λ é o comprimento de de Broglie, c_p , c_l e c_- são as concentrações dos pares, dos contraíons livres e dos coíons livres, respectivamente, e ξ_p é a função de partição interna do par. É dada por

$$\xi_p = 4\pi \int_{d_c}^{R_s} e^{-\beta U(r)} r^2 dr, \quad (3.4)$$

onde $\beta U(r) = -3\lambda_B/r$ é a energia eletrostática e $R_s = 3\lambda_B/2$, é o limite superior que compreende o cluster, definido por Bjerrum [128]. Com isso, obtemos

$$\xi_p = \frac{2\pi d_c^3}{3} [b^3(E_i(b) - E_i(2) + e^2) - e^b(b^2 + b + 2)], \quad (3.5)$$

onde $b = 3\lambda_B/d_c$ e $E_i(x)$ é a função integral exponencial.

Os primeiros termos nas equações 3.3, são as partes ideais. Os potenciais químicos iônicos de excesso são obtidos através do seguinte método. Consideramos um íon localizado na origem do sistema de coordenadas. Na região $r > d_c$, onde o restante do sistema eletrolítico está presente, consideramos a equação de PB linearizada

$$\nabla^2 \phi_2(r) = \kappa^2 \phi_2(r), \quad (3.6)$$

onde κ é o comprimento inverso de Debye. A solução é dada por

$$\phi_2(r) = A_2 \frac{e^{-\kappa r}}{r}. \quad (3.7)$$

A solução para o potencial na região interna, $r \leq d_c$, é dada por

$$\phi_1(r) = \frac{q}{\epsilon_w r} + A_1 . \quad (3.8)$$

Mantendo a continuidade da componente normal à superfície do campo de deslocamento em $r = d_c$, $\epsilon_w \left[-\frac{d\phi_1(r)}{dr} - \frac{d\phi_2(r)}{dr} \right]_{r=d_c} = 0$, obtemos a constante

$$A_2 = \frac{q e^{\kappa d_c}}{\epsilon_w (1 + \kappa d_c)} . \quad (3.9)$$

Da condição de continuidade do potencial eletrostático, em $r = d_c$, obtemos

$$A_1 = \frac{-q\kappa}{\epsilon_w (1 + \kappa d_c)} . \quad (3.10)$$

O potencial eletrostático total, em $r \leq d_c$, tem a parte relativa à carga do próprio íon, e um termo relacionado com a nuvem eletrônica que o circunda,

$$\phi_1(r) = \frac{q}{\epsilon_w r} - \frac{q\kappa}{\epsilon_w (1 + \kappa d_c)} . \quad (3.11)$$

A parte eletrostática da energia livre por partícula pode então ser obtida através do processo de carregamento de Debye, em que a partícula é carregada de uma carga nula até sua carga q ,

$$f_e = \rho q \int_0^1 d\xi \psi(\xi q) d\xi, \quad (3.12)$$

onde ψ é o potencial eletrostático produzido pela nuvem, sentido por uma partícula, dado pelo segundo termo da equação 3.11. Lembramos que a carga da partícula está implícita na constante λ_B em κ , logo, $\kappa(\xi q) = \xi \kappa(q)$. Obtemos então

$$\beta f_e = -\frac{1}{4\pi d_c^3} \left(\ln(1 + \kappa d_c) - \kappa d_c + (\kappa d_c)^2/2 \right) . \quad (3.13)$$

A parte de excesso do potencial químico é obtida pela seguinte relação termodinâmica

$$\beta \mu^{ex} = \frac{d\beta f_e}{d\rho} = -\frac{\lambda_B \kappa}{2(1 + \kappa d_c)} . \quad (3.14)$$

Para o sistema em questão, temos que levar em conta a formação de pares na definição de κ . Com isso, definimos $\kappa_s = \sqrt{4\pi \lambda_B (4c_p + 9c_l + c_- + c_+)}$, onde $c_+ = Z/V$ é a concentração dos contraíons

provenientes do coloide e V é o volume acessível aos micro-íons. Os potenciais para os pares, os contraíons trivalentes e coíons livres, são, respectivamente,

$$\beta\mu_p^{ex} = -\frac{4\lambda_B\kappa_s}{2(1 + \kappa_s r_p)} \quad \beta\mu_l^{ex} = -\frac{9\lambda_B\kappa_s}{2(1 + \kappa_s d_c)} \quad \beta\mu_-^{ex} = -\frac{\lambda_B\kappa_s}{2(1 + \kappa_s d_c)}, \quad (3.15)$$

onde $r_p = 1.19d_c$ é o raio efetivo do volume de exclusão de um par de íons. Utilizando as equações 3.3 na lei de ação de massas, $\mu_p = \mu_l + \mu_-$, obtemos

$$c_p = \xi_p c_l c_- e^{-\beta(\mu_p^{ex} - \mu_l^{ex} - \mu_-^{ex})}. \quad (3.16)$$

Resolvendo a equação anterior iterativamente, para uma dada concentração de contraíons trivalentes, c_c e coíons, c_{co} , podemos obter a concentração de pares na região de *bulk*, com a ajuda das leis de conservação $c_c = c_l + c_p$ e $c_{co} = c_- + c_p$. Lembramos que a concentração de coíons está relacionada com a concentração de sal, c_s , através da relação $c_{co} = 3c_s$. A concentração de contraíons trivalentes não condensados, c_c , é relacionada com a concentração de contraíons condensados, $c_c = c_s - c_{cond}$.

Na região próxima ao coloide, para um regime de forte acoplamento eletrostático, os contraíons trivalentes condensados formam um líquido bidimensional fortemente correlacionado, com potencial químico, obtido por simulações [129], dado por,

$$\beta\mu_c = -(1.65\Gamma - 2.61\Gamma^{1/4} + 0.26 \ln \Gamma + 1.95), \quad (3.17)$$

onde Γ é o parâmetro de plasma, definido como a relação entre a energia eletrostática e a energia térmica de dois íons condensados, $\Gamma = \frac{9q^2}{\epsilon_w d k_B T}$ onde d é a distância média entre dois íons na superfície do coloide. Podemos imaginar como sendo o raio de uma área, $\pi d^2 = \frac{4\pi(a+d_c/2)^2}{N_c}$ preenchida por cada íon, onde N_c é o número de contraíons condensados. Com isso, o parâmetro fica $\Gamma = 9\lambda_B\sqrt{N_c}/2(a + d_c/2)$.

Podemos então igualar o potencial eletroquímico dos contraíons trivalentes condensados, na superfície do coloide, com o potencial dos contraíons não condensados localizados em r ,

$$\beta\mu_c + \ln[\Lambda^3 \rho_{lf}] + 3\beta q\phi(a + d_c/2) = \beta\mu_l + 3\beta q\phi(r), \quad (3.18)$$

onde $\phi(a + d_c/2)$ e $\phi(r)$ são os potenciais eletrostáticos no contato e na distância r em relação ao centro do coloide, respectivamente. Utilizamos o potencial dos contraíons livres, equação 3.3, pois consideramos

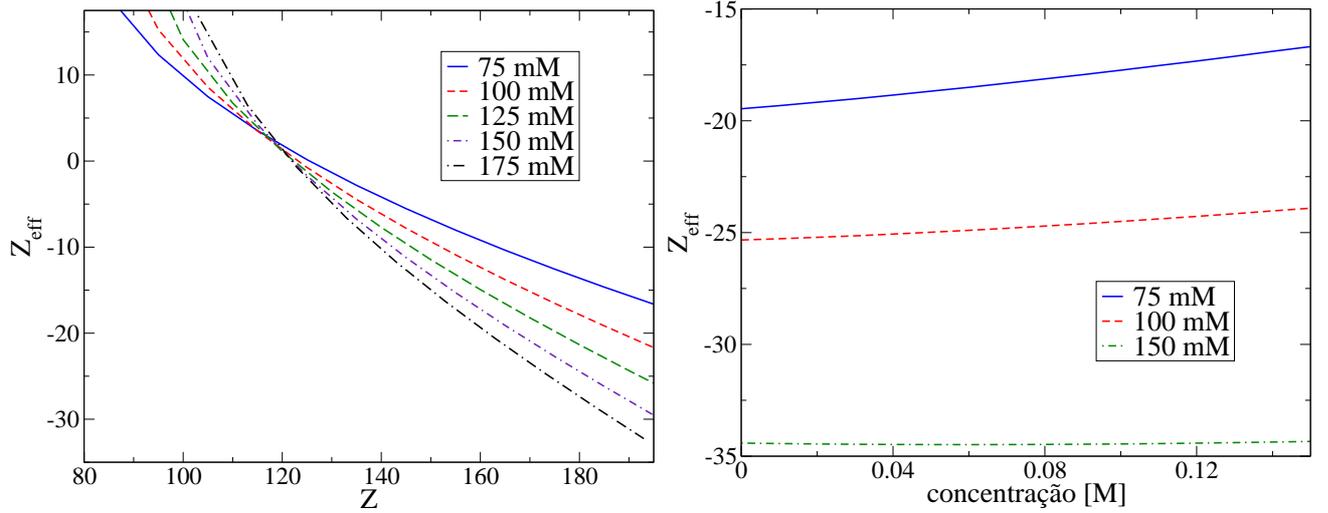


Figura 30: Cargas efetivas em função da carga do coloide (figura da esquerda) e em função da concentração de sal 1:1 (figura da direita), para várias concentrações de sal 3:1.

que os pares não interagem fortemente com o coloide. Como o regime de fraco acoplamento eletrostático entra em vigor para distâncias pequenas em relação à superfície do coloide e a diferença de potencial eletrostático é muito pequena comparada com o potencial químico $\beta\mu_c$, definimos $r \rightarrow a + d_c/2$ e a equação 3.18 fornece

$$\rho_l(a + d_c/2) = \rho_{lf} e^{\beta(\mu_c - \mu_i^{ex})} . \quad (3.19)$$

A variável ρ_{lf} seria a concentração do líquido fortemente correlacionado, definido em 2 dimensões. Uma concentração volumétrica deve ser considerada para podermos aplicar a teoria. No artigo em que o caso sem sal é estudado [126] essa concentração é definida como uma concentração média na região próxima do coloide utilizando o teorema de contato [130, 131]. Para levar em conta os contraíons condensados definimos $\rho_{lf} = \frac{N_c}{4\pi a^2 \lambda_{GC}}$, onde $\lambda_{GC} = 2(a + d_c/2)^2/3Z\lambda_B$ é o comprimento de Gouy-Chapman. O trabalho necessário para deslocar um íon de carga $3q$ em uma quantidade λ_{GC} , na região bem próxima ao coloide, é exatamente a energia térmica $k_B T$.

Podemos expressar uma nova condição de contorno para a equação de PB, que é a concentração, na superfície do coloide, dos contraíons trivalentes livres não condensados,

$$\rho_l(a + d_c/2) = \frac{N_c}{4\pi a^2 \lambda_{GC}} e^{\beta(\mu_c - \mu_i^{ex})} . \quad (3.20)$$

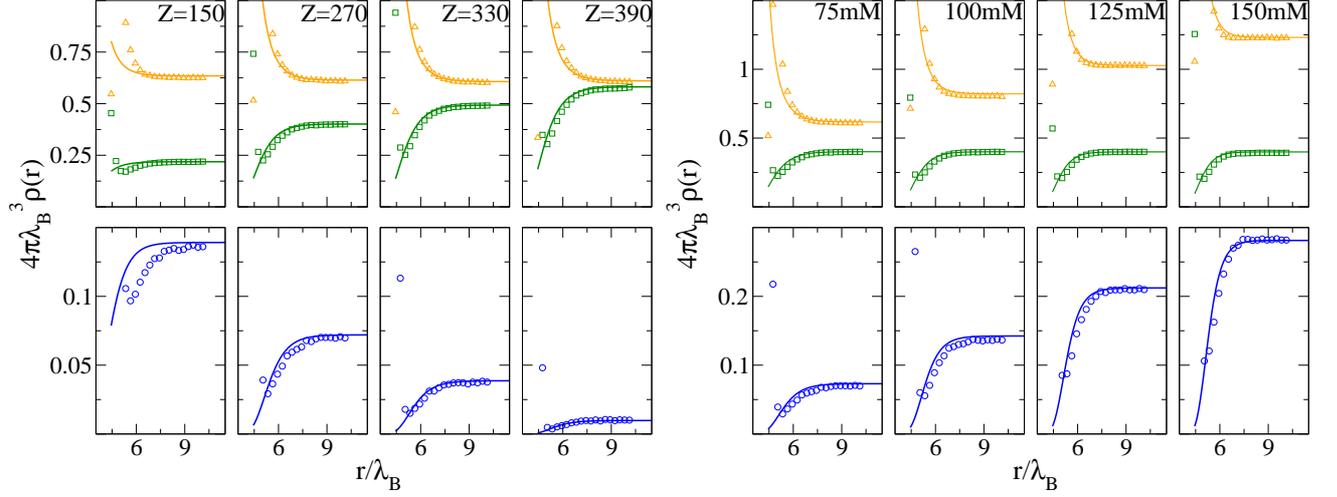


Figura 31: Perfis de densidade iônicos para um sal 3:1. Na figura da esquerda a concentração é de 75mM. Na figura da direita a carga do coloide é $-270q$. Os símbolos representam os dados de simulação, e as linhas os resultados da teoria. Os círculos, quadrados e triângulos representam os contraíons trivalentes, contraíons monovalentes e coíons, respectivamente.

Para manter a autoconsistência, a condição é satisfeita para uma nova carga coloidal, a carga efetiva Z_{ef} , definida como $Z_{ef} = Z - 3N_c$. A equação de PB, dada pela expressão 3.1, é escrita de forma a levar em conta todos os entes,

$$\rho_q(r) = -\frac{Z_{ef}q}{4\pi a^2 \epsilon_w} \delta(r - a) + 3q\rho_l(r) + 2q\rho_p(r) + q\rho_+(r) - q\rho_-(r), \quad (3.21)$$

onde

$$\rho_l(r) = B_1 e^{-3q\beta\phi(r)}, \quad \rho_p(r) = B_2 e^{-2q\beta\phi(r)}, \quad \rho_+(r) = B_3 e^{-q\beta\phi(r)} \quad \text{e} \quad \rho_-(r) = B_4 e^{q\beta\phi(r)}. \quad (3.22)$$

As constantes de normalização são dadas por

$$B_1 = c_l V / \int_{a+d_c/2}^R 4\pi dr r^2 e^{-3q\beta\phi(r)}, \quad B_2 = c_p V / \int_{a+d_c/2}^R 4\pi dr r^2 e^{-2q\beta\phi(r)},$$

$$B_3 = c_+ V / \int_{a+d_c/2}^R 4\pi dr r^2 e^{-q\beta\phi(r)} \quad \text{e} \quad B_4 = c_- V / \int_{a+d_c/2}^R 4\pi dr r^2 e^{q\beta\phi(r)}.$$

O algoritmo preparado para se obter a solução para um determinado sistema com concentração de sal c_s , é caracterizado por um *chute* inicial para o número de contraíons condensados, N_c , a obtenção das concentrações de todos os entes na região de *bulk* através da equação 3.16, e a solução da equação de PB, expressão 3.1, utilizando a densidade de carga dada pela equação 3.21. A variação acontece até que

a condição 3.20 seja satisfeita.

Na figura 30 mostramos os valores para as cargas efetivas obtidas pela teoria. Na figura da esquerda, vemos que para os parâmetros escolhidos, a carga efetiva do coloide inverte de sinal após $Z \approx 120$. Na figura da direita, mostramos a carga efetiva em função da concentração de um sal 1:1 adicionado. As alterações nas equações devido à adição de sal 1:1 são simples e intuitivas. Vemos que esse sal age retardando o efeito de renormalização do coloide, como foi observado em outros trabalhos [127, 132]. Na figura 31 mostramos que os perfis de densidade obtidos pela teoria, concordam bem com os dados de simulação na região de fraco acoplamento eletrostático, ou seja, na região distante ao coloide. É importante ressaltar que a teoria é desenvolvida para ser válida em um regime de forte acoplamento eletrostático, ou seja, $\Gamma \gg 1$.

3.2 Efeitos da Polarização Coloidal em Suspensões

Normalmente, teorias desenvolvidas para coloides simplesmente desprezam o efeito indutivo de cargas iônicas em superfícies, em outras palavras, não consideram os efeitos de polarização a que os coloides estão submetidos. As constantes dielétricas relativas dos coloides podem chegar até valores próximos a constante do ar, $\epsilon_o \approx 1$, enquanto que a constante relativa do meio aquoso, onde os coloides geralmente estão suspensos, tem um valor muito maior, $\epsilon_w = 80$. Com isso, íons dissociados na água podem induzir fortemente um campo de repulsão na região próxima de um coloide. Esse fenômeno pode ter efeitos importantes na interação entre coloides, e governar a estabilidade [34] ou a mobilidade eletroforética [10, 11] de uma suspensão. Estudos mais detalhados nessa direção merecem maior atenção. Na presente subseção, nosso foco é estudar, no modelo de cela, a distribuição de $N = Z/\alpha$ contraíons de carga $alphaq$ e diâmetro d , ao redor de um coloide de carga $-Zq$ e raio a , que se encontra centralizado em uma cela esférica de raio R . Na região interna, $r \leq a$, consideramos a constante dielétrica do coloide como sendo ϵ_o , enquanto que na região $r > a$, a constante da água é definida como ϵ_w . Utilizamos o modelo primitivo onde todas as partículas são definidas como esferas rígidas, e os meios considerados uniformes.

Na subseção 2.5, estudamos um caso inverso em que o meio de menor constante dielétrica, o ar, se localiza na região mais externa, enquanto a gota de água é o meio mais interno. No estudo de coloides podemos utilizar o mesmo método [117, 118], mas a disposição das cargas-imagem é diferente para manter as condições impostas pelas equações de Maxwell, expressões 2.22, embora alguns trabalhos [133] considerem erroneamente que uma carga-imagem é suficiente para descrever o problema. Consideramos uma carga Q na posição \mathbf{r}_i . Para satisfazer as condições de contorno na superfície do coloide, além de uma carga imagem $Q' = Qg \frac{a}{r_i}$ localizada em $\mathbf{r}'_i = \frac{a^2}{r_i^2} \mathbf{r}_i$, temos que considerar uma contra-carga-imagem, distribuída do centro do coloide até a posição da carga imagem [117, 118], ver figura 32, onde $g = (\epsilon_w - \epsilon_o)/(\epsilon_w + \epsilon_o)$. A distribuição de carga é dada por

$$\lambda(u) = -Q' \frac{(1+g)}{2r'_i} \left(\frac{u}{r'_i}\right)^{\frac{g-1}{2}}, \quad (3.23)$$

onde u é a distância do centro da esfera a um ponto ao longo da distribuição de carga. Com isso, o

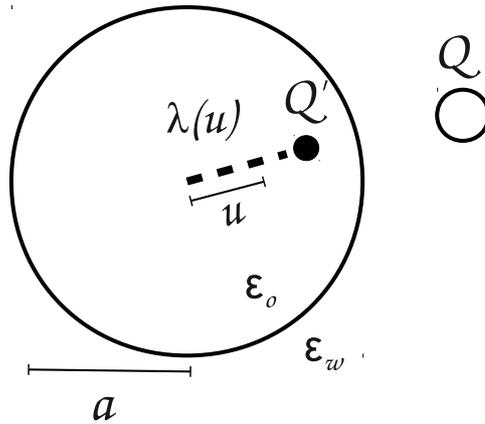


Figura 32: Representação de uma carga Q , sua carga imagem Q' e contra-carga-imagem de distribuição de carga $\lambda(u)$.

potencial eletrostático gerado por uma partícula de carga Q , localizada em \mathbf{r}_i , na posição \mathbf{r} é dado por:

$$\phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}) = \frac{Q}{\epsilon_w |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} + \frac{Q'}{\epsilon_w |\mathbf{r} - \mathbf{r}'_i|} + \int_0^{r'_i} du \frac{\lambda(u)}{\epsilon_w |\mathbf{r} - u \frac{\mathbf{r}'_i}{r'_i}|}. \quad (3.24)$$

O problema é que a integral na equação 3.24 só tem solução numérica, e isso é impraticável para aplicações em simulações de Monte Carlo ou de Dinâmica Molecular. Geralmente a constante dielétrica dos coloides é significativamente menor que a constante dielétrica do meio no qual estão suspensos. Considerando então a aproximação $g \approx 1$, podemos expressar $\lambda(u) = -\frac{Q'}{r'_i}$. Com isso, o potencial eletrostático pode ser expresso analiticamente por [36]:

$$\phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}) = \frac{Q}{\epsilon_w |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} + \frac{Qa}{\epsilon_w r_i |\mathbf{r} - \mathbf{r}'_i|} + \frac{Q}{\epsilon_w a} \log \left(\frac{r r_i - \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}}{a^2 - \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r} + \sqrt{a^4 - 2a^2(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}) + r^2 r_i^2}} \right). \quad (3.25)$$

O primeiro termo é o potencial eletrostático regular, gerado pela partícula. O segundo é gerado pela carga-imagem e o terceiro pela contra-carga-imagem. O potencial eletrostático gerado pela partícula em sua própria posição é dado por:

$$\phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i) = \frac{Qa}{\epsilon_w r_i |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i|} + \frac{Q}{\epsilon_w a} \log \left(1 - \frac{a^2}{r_i^2} \right). \quad (3.26)$$

Nas próximas subseções faremos um estudo de simulação com os potenciais obtidos, e mais adiante vamos desenvolver teorias para os regimes de fraco e forte acoplamento entre os contraíons.

3.2.1 Simulações de Monte Carlo

Aplicamos os potenciais obtidos em simulações de MC-NVT [36], método discutido no apêndice B.1. Lembramos que o sistema consiste em $N = Z/\alpha$ contraíons de carga $Q = \alpha q$ e diâmetro d , um coloide de carga $-Zq$ e raio a , centralizado em uma cela esférica de raio R . A energia total do sistema utilizada nas simulações é dada por:

$$E = Q \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N g\phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \frac{Q}{2} \sum_{i=1}^N g\phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i) - \sum_{i=1}^N \frac{ZqQ}{\epsilon_w r_i}. \quad (3.27)$$

Mesmo sendo uma pequena correção, multiplicamos os potenciais pela constante $g = (\epsilon_w - \epsilon_o)/(\epsilon_w + \epsilon_o)$. Com isso, a aplicabilidade de nosso método se amplia até valores de constantes dielétricas coloidais razoáveis. Isso pode ser visto na figura 33, onde comparamos os perfis de densidade obtidos utilizando a distribuição de carga completa, equação 3.23, e utilizando a aproximação $\lambda(u) = -\frac{Q'}{r'_i}$. Obviamente o primeiro método é extremamente mais demorado, pois a integral na equação 3.24 tem que ser feita numericamente. Como pode ser visto na figura 33, o método funciona bem para os valores de real interesse na ciência de coloides ($\epsilon_o = 2 - 20$) [36].

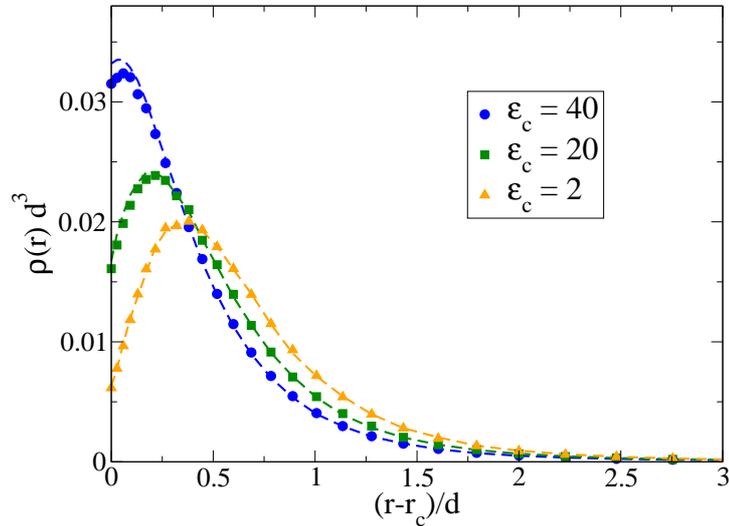


Figura 33: As linhas representam os perfis de densidade obtidos utilizando a solução aproximada para o potencial eletrostático da segunda carga imagem, enquanto os símbolos são os resultados utilizando a expressão exata. Os parâmetros são: $\alpha = 3$, $\epsilon_w = 80$, $d = 3.57 \text{ \AA}$, $a = 7.5d$, $R = 40d$, $Z = 60$, e $r_c = R + d/2$ é a distância de contato.

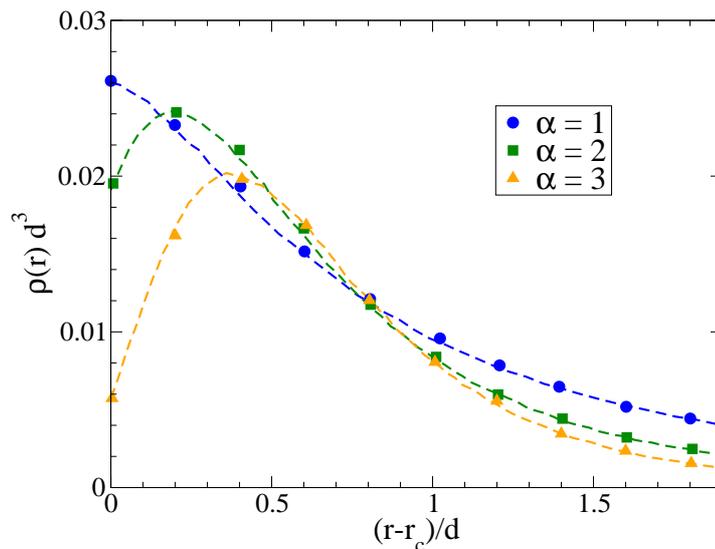


Figura 34: As linhas representam os perfis de densidade obtidos com nossas simulações, e os símbolos são os resultados de Messina [134]. Os parâmetros são os mesmos que os da figura 33 para $\epsilon_o = 2$ e três valores de α .

Na figura 34, mostramos que os resultados concordam perfeitamente com os resultados exatos das simulações de Messina [134]. No método ele resolve a equação de Poisson na geometria esférica utilizando somas de polinômios de Legendre, o que torna as simulações muito lentas. Vemos pela figura 34 que o efeito de polarização do coloide, principalmente para valores altos de α , pode alterar consideravelmente a concentração de contraíons ao redor de um coloide, que normalmente tem valores de contato muito maiores. Nas próximas subseções vamos analisar melhor esses efeitos.

3.2.2 Teoria para o Regime de Fraco Acoplamento Eletrostático

O regime de fraco acoplamento eletrostático na teoria de coloides, caracteriza-se pelo fato de a energia térmica ser superior ou aproximadamente igual à energia eletrostática entre dois íons condensados na superfície. Medimos o grau de acoplamento de um sistema através da constante Γ definida na subsecção 3.1, se $\Gamma < 1$ ou ≈ 1 , estamos no regime estudado. Em geral estudos envolvendo tal sistema não levam em conta a descontinuidade na constante dielétrica localizada na superfície do colóide, e todo o sistema é considerado com a mesma constante ϵ_w . Nesse caso a teoria de PB, que não leva em conta correlações iônicas, descreve muito bem o sistema dentro da cela, e simplesmente podemos resolver a equação de PB, expressão 3.1, com a densidade de carga dada por

$$\rho_q(r) = -\frac{Zq}{4\pi a^2 \epsilon_w} \delta(r - a) + N\alpha q \frac{e^{-\alpha q \beta \phi(r)}}{\int_a^R 4\pi dr r^2 e^{-\alpha q \beta \phi(r)}} . \quad (3.28)$$

Aproximando a superfície coloidal como uma superfície plana, e considerando que o colóide tem uma constante dielétrica, ϵ_o , muito menor que a da água, ϵ_w , podemos supor que os contraíons estão sujeitos à energia potencial de imagem, equação 2.14, além de estarem sujeitos à energia potencial eletrostática, $\alpha q \phi(r)$. A energia potencial, reescrita para o sistema em estudo, é dada por

$$U_{wc}(r) = \frac{W_i(d/2)d}{2(r - a)} e^{-2\kappa(r-a-d/2)} . \quad (3.29)$$

onde $W_i(z)$ é dado pela equação 2.13 e $\kappa = \sqrt{3\lambda_B \alpha^2 N / (R^3 - a^3)}$ é o comprimento inverso de Debye. A expressão anterior leva em conta dois efeitos importantes. O primeiro é a repulsão superficial devido à própria carga imagem. O segundo efeito é a quebra da simetria esférica da nuvem eletrônica interagente ao chegar perto da superfície. Consideramos que esse efeito não é muito dependente da curvatura superficial. O efeito da carga induzida, que é mais importante, pode ser corrigido no caso da geometria esférica [37]. Para isso reescrevemos a energia potencial $U_{wc}(r)$ como

$$U_{wc}(r) = \left(\Delta + \frac{q^2}{4\epsilon_w(r - a)} \right) e^{-2\kappa(r-a-d/2)} , \quad (3.30)$$

onde $\Delta = \frac{W_i(d/2)d}{2(r - a)} - \frac{q^2}{4\epsilon_w(r - a)}$. O termo Δ é a parte do potencial que leva em conta somente a quebra da simetria, pois estamos subtraindo pelo termo que leva em conta só a parte de indução superficial.

Podemos então trocar essa parte mais importante pelo potencial obtido anteriormente, subseção 3.2, para o caso esférico. Utilizando a equação 3.26 e lembrando que o trabalho necessário para o processo de indução é dado por $w_{ind} = \int_0^q dq' \phi$, obtemos

$$U_{wc}(r) = \left[\Delta + \frac{a\alpha q^2}{2\epsilon_w(r^2 - a^2)} + \frac{\alpha q^2}{2\epsilon_w a} \ln\left(1 - \frac{a^2}{r^2}\right) \right] e^{-2\kappa(r-a-d/2)}. \quad (3.31)$$

Utilizamos então uma equação de PB modificada, expressão 3.1, com a densidade de carga dada por

$$\rho_q(r) = -\frac{Zq}{4\pi a^2} \delta(r - a) + \alpha q \rho(r). \quad (3.32)$$

onde

$$\rho(r) = N \frac{e^{-\alpha q \beta \phi(r) - \beta U_{wc}(r)}}{\int_a^R 4\pi dr r^2 e^{-\alpha q \beta \phi(r) - \beta U_{wc}(r)}}. \quad (3.33)$$

Calculamos então os perfis de densidade, $\rho(r)$, resolvendo a equação de PB iterativamente, para vários parâmetros e comparamos com simulações de MC-NVT. Na figura 35 mostramos os resultados. Vemos

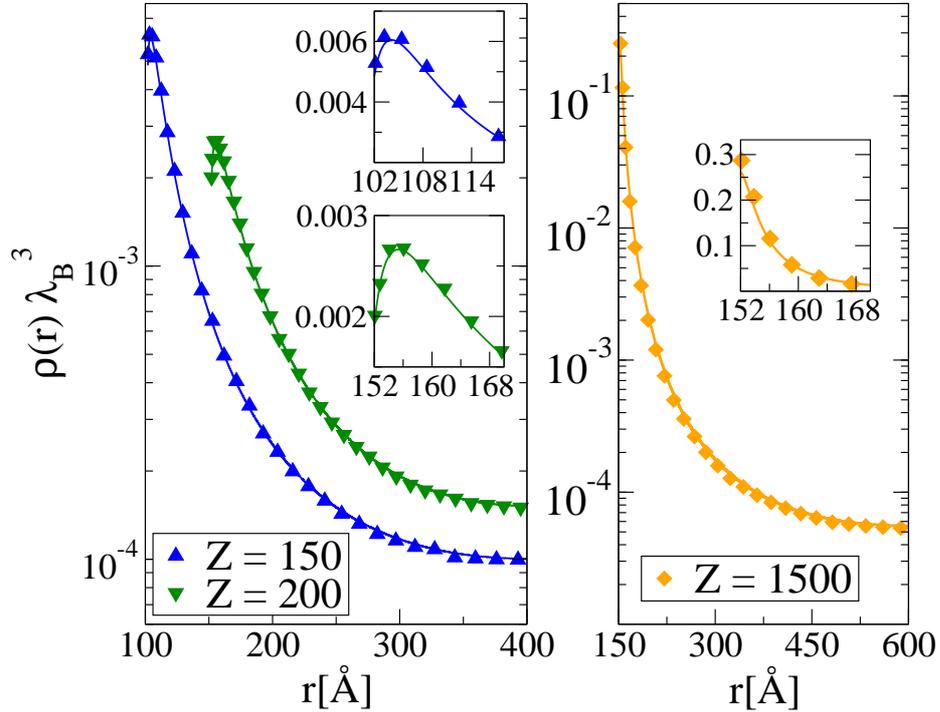


Figura 35: Perfis de densidade iônicos. As linhas representam a teoria de PB modificada e os símbolos, dados de simulação. Os parâmetros utilizados são $\alpha = 1$, $d = 4 \text{ \AA}$; triângulos voltados para baixo ($a = 150 \text{ \AA}$ e $R = 400 \text{ \AA}$); triângulos voltados para cima ($a = 100 \text{ \AA}$ e $R = 400 \text{ \AA}$); losângulo ($a = 150 \text{ \AA}$ e $R = 600 \text{ \AA}$). Nas figuras internas temos os perfis na região próxima ao colóide.

que a teoria concorda muito bem com os dados de simulação, até mesmo na região bem próxima ao coloide. Mostramos na figura 36 a comparação dos resultados da teoria com a solução da equação de PB sem modificação, utilizando a densidade de carga dada pela expressão 3.28. Vemos que o efeito é considerável para valores razoáveis de carga coloidal.

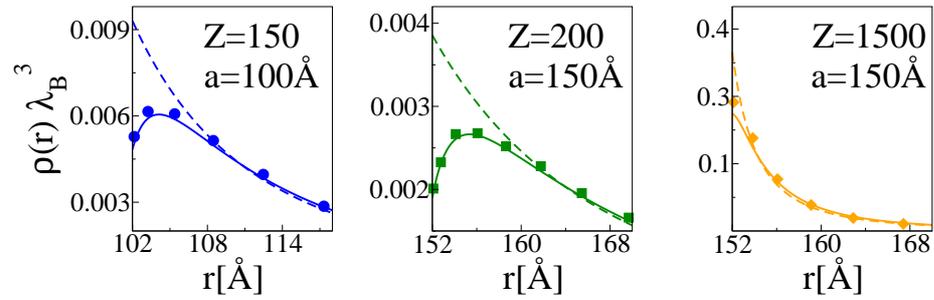


Figura 36: Perfis de densidade para contraíons monovalentes. Os símbolos representam dados de simulação, as linhas espaçadas representam as soluções da equação de PB sem modificações, enquanto as linhas normais representam os resultados da teoria de PB modificada. Os parâmetros utilizados são os mesmos da figura 35.

3.2.3 Teoria para o Regime de Forte Acoplamento Eletrostático

O regime de forte acoplamento eletrostático é caracterizado pelo domínio da força eletrostática em relação à força térmica entre dois íons condensados na superfície de um coloide, ou seja, quando $\Gamma \gg 1$. Consideramos um contraíon em tal regime na região próxima ao coloide. Localmente, a interação com os outros íons é cancelada, tendo em vista a estrutura quase hexagonal que é formada [129]. O contraíon sente então, aproximadamente, somente o campo elétrico proveniente do coloide. Aproximando o mesmo como uma placa carregada de densidade de carga superficial $\sigma = -Zq/4\pi a^2$, e utilizando a lei de Gauss [88], o campo elétrico na região de constante dielétrica ϵ_w , considerando que $\epsilon_o \ll \epsilon_w$, é dado por $E = \frac{4\pi\sigma}{\epsilon_w}$. Com isso, o potencial eletrostático a uma distância r do centro do coloide fica

$$\phi(r) = -\frac{4\pi\sigma}{\epsilon_w}(r - a). \quad (3.34)$$

Além da interação com o coloide, o contraíon interage com as cargas-imagem. Como uma aproximação, consideramos que interagem com a autocarga-imagem e com as imagens dos primeiros vizinhos, que formam aproximadamente um hexágono, ver figura 37. Para calcular a distância h entre os contraíons, consideramos que as N partículas formam uma rede hexagonal na superfície coloidal de área $4\pi(a + d/2)^2$. A cela unitária da rede é um paralelogramo de área $h^2\sqrt{3}/2$, logo, $h = \sqrt{\frac{8\pi(a + d/2)^2}{N\sqrt{3}}}$. A energia

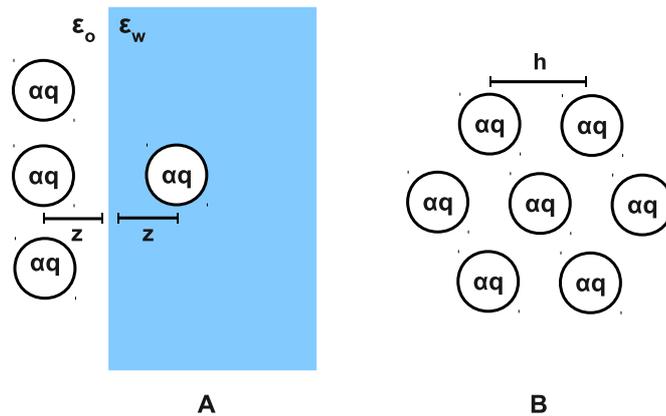


Figura 37: Imagens na superfície coloidal. Em A uma vista lateral. Em B temos a carga-imagem principal (centralizada) e os primeiros vizinhos.

potencial relacionada às imagens é dada por

$$U_{sc}(r) = \frac{\alpha^2 q^2}{\epsilon_w 4(r-a)} + \frac{6\alpha^2 q^2}{\epsilon_w \sqrt{4(r-a)^2 + h^2}} . \quad (3.35)$$

Definindo então a densidade dos contraíons através de um fator de Boltzmann, temos

$$\rho(r) = A e^{-\alpha q \beta \phi(r) - \beta U_{sc}(r)} , \quad (3.36)$$

onde A é um fator de normalização, $A = N / \int_a^R 4\pi dr r^2 e^{-\alpha q \beta \phi(r) - \beta U_{sc}(r)}$. Na figura 38 comparamos os resultados da teoria com dados de simulação obtidos com o método da subseção 3.2.1. Na figura da esquerda podemos ver que perto do coloide a teoria concorda muito bem com os dados de simulação.

Na região mais distante em relação à superfície coloidal, temos um regime em que a teoria de PB é válida devido ao baixo nível de correlação eletrostática entre os contraíons. Logo, podemos utilizar o mesmo tipo de teoria desenvolvida para os casos em que $\epsilon_o = \epsilon_w$ [8, 126]. A teoria é desenvolvida na subseção 3.1. Como temos somente contraíons no sistema, a equação 3.19 pode ser reescrita,

$$\rho_{pb}(a + d/2) = \rho_{lf} e^{\beta \mu_c} , \quad (3.37)$$

onde μ_c é dado pela expressão 3.17 e $\Gamma = \alpha^2 \lambda_B \sqrt{N} / 2(a + d/2)$. A densidade $\rho_{pb}(a + d/2)$ atua então como uma nova condição de contorno para a equação de PB. Seguindo o mesmo método desenvolvido para o caso em que $\epsilon_o = \epsilon_w$ [126], obtemos a concentração do líquido bidimensional fortemente correlacionado, ρ_{lf} , através de uma média entre a densidade de contato, $\rho(a + d/2)$ e a densidade $\rho(a + d/2 + 3.6\lambda_{GC})$, onde $\lambda_{GC} = (a + d/2)^2 / \alpha Z \lambda_B$ é o comprimento de Gouy-Chapman para o sistema em questão. Note que na subseção 3.1, definimos λ_{GC} com um fator de 2 a mais na expressão, devido ao fato de o modelo estudado considerar $\epsilon_o = \epsilon_w$. A densidade então fica

$$\rho_{lf} = \frac{\int_{a+d/2}^{a+d/2+3.6\lambda_{GC}} dr \rho(r)}{3.6\lambda_{GC}} . \quad (3.38)$$

Com isso, podemos resolver a equação de PB, expressão 3.1, com a seguinte densidade de carga

$$\rho_q(r) = -\frac{Z_t q}{4\pi a^2 \epsilon_w} \delta(r-a) + Z_t q \frac{e^{-\alpha q \beta \phi(r)}}{\int_a^R 4\pi dr r^2 e^{-\alpha q \beta \phi(r)}} , \quad (3.39)$$

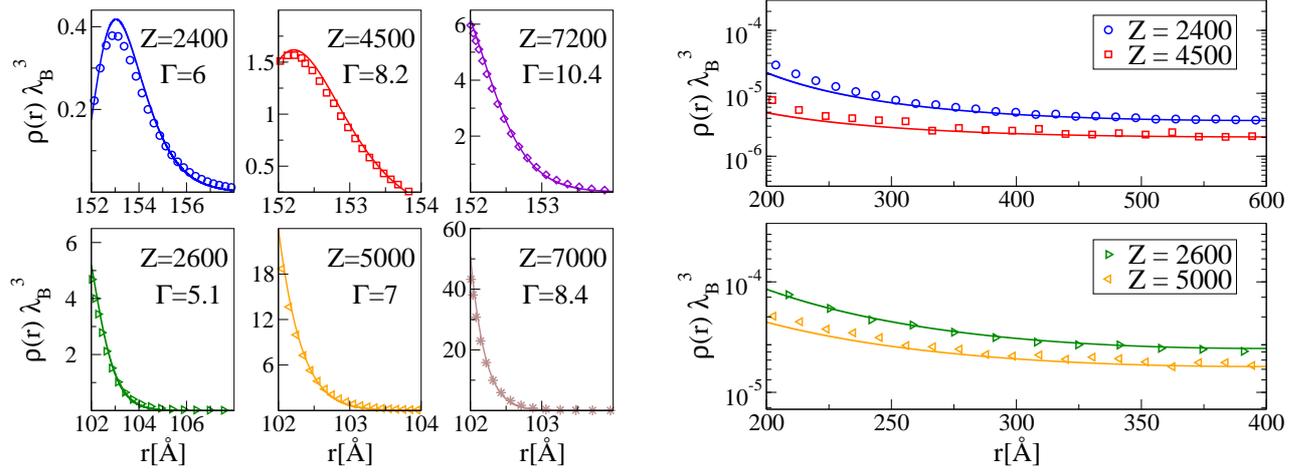


Figura 38: Na figura da esquerda temos os perfis de densidade iônicos na região de contato. Na figura da direita temos os perfis na região dominada pela teoria de PB, ou seja, longe da superfície coloidal. As linhas são obtidas pela presente teoria e os símbolos são dados de simulação. Os parâmetros utilizados para os círculos, quadrados e losângos são: $\alpha = 3$, $a = 150 \text{ \AA}$ e $R = 600 \text{ \AA}$. Para os triângulos e asteriscos: $\alpha = 2$, $a = 100 \text{ \AA}$ e $R = 400 \text{ \AA}$.

onde Z_t é uma carga teste, que é variada até que a condição 3.37 seja satisfeita. Vemos na figura da direita acima que a teoria prevê com sucesso o perfil de densidade no regime desejado, e pode ser importante na obtenção de pressões osmóticas [135].

A teoria desenvolvida nessa subseção considera, como uma aproximação, que o colóide se comporta como uma placa carregada, não levando em conta os efeitos de curvatura. Isso pode ser observado na figura 39, que compara três casos de mesmo valor de Γ mas diferentes raios de colóide. Vemos que a teoria funciona melhor quanto menor for a curvatura do mesmo.

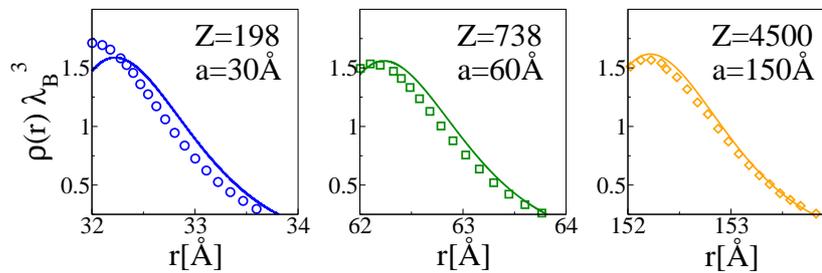


Figura 39: Perfis de densidade para contraíons trivalentes. Os símbolos representam dados de simulação e as linhas representam os resultados da teoria. O parâmetro de plasma em todos os casos é $\Gamma = 8.2$. Para os círculos, quadrados e losângos temos $R = 120, 240$ e 600 \AA , respectivamente.

3.3 Estabilidade de Suspensões Coloidais Hidrofóbicas

A série liotrópica, ou série de Hofmeister, é uma sequência de íons classificados de acordo com sua habilidade em estabilizar uma suspensão de proteínas. Primeiramente obtida por Hofmeister [7], a mesma sequência é observada em muitos outros sistemas como ADN [136], colágeno [137] e concentrações micelares [68]. Vimos nas seções anteriores que classificando os sais de acordo com a tensão ou potencial superficial, obtemos a mesma série de Hofmeister. Como uma tentativa de entender a universalidade das interações iônicas com interfaces estudamos o efeito da especificidade iônica nas concentrações críticas de coagulação (CCC) em suspensões coloidais hidrofóbicas [35].

Modelamos o sistema como duas placas de densidade de carga σ separadas a uma distância L e conectadas a um reservatório de partículas de sal completamente dissociadas de concentração ρ_S . As placas representam dois coloides. O objetivo do trabalho é calcular o perfil do grande potencial para várias distâncias entre as placas e obter a energia potencial de interação entre os dois coloides utilizando a aproximação de Derjaguin [23].

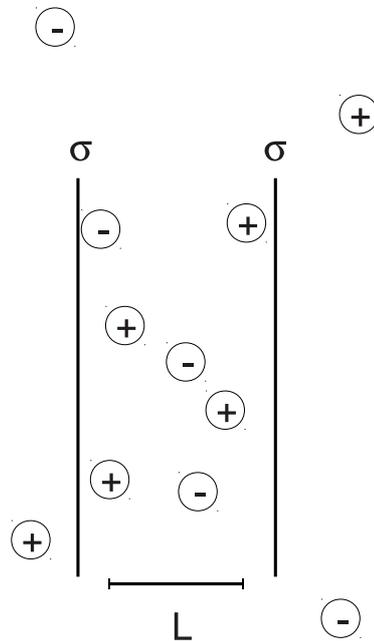


Figura 40: Duas placas carregadas com densidade de carga σ separadas a uma distância L , conectadas a um reservatório de partículas de sal dissociadas de concentração ρ_S .

A expressão para o grande potencial, por unidade de área, é dada por,

$$\begin{aligned}
\beta\Omega(L) = & \int_{-L/2}^{L/2} dx \rho_+(x) \left[\ln\left(\frac{\rho_+(x)}{\rho_S}\right) - 1 \right] + \\
& \int_{-L/2}^{L/2} dx \rho_-(x) \left[\ln\left(\frac{\rho_-(x)}{\rho_S}\right) - 1 \right] + \\
& \beta \frac{\epsilon_w}{8\pi} \int_{-L/2}^{L/2} dx E(x)^2 + \frac{\pi\beta}{2\epsilon_w\kappa_w} \Delta^2 \\
& \beta \int_{-L/2}^{L/2} dx \rho_+(x) U_+(x) + \\
& \beta \int_{-L/2}^{L/2} dx \rho_-(x) U_-(x) + 2\rho_S L,
\end{aligned} \tag{3.40}$$

onde x é a posição em relação ao centro das placas, $\rho_{\pm}(x)$ são os perfis de densidade dos cátions e ânions, $E(x)$ é o perfil de campo elétrico, $\kappa_w = \sqrt{8\pi\lambda_B\rho_S}$ é o comprimento inverso de Debye no reservatório e λ_B é o comprimento de Bjerrum, definido anteriormente na seção 3.1. As primeiras duas expressões na equação anterior são as energias entrópicas dos cátions e ânions, a terceira expressão é a energia eletrostática do sistema placa-eletrólito, a quarta é a energia eletrostática do excesso de carga, onde $\Delta = qN_- - qN_+ - 2\sigma$ é o excesso de densidade de carga sendo N_+ e N_- o número de cátions e ânions, respectivamente, por unidade de área na região entre as placas. A quinta e a sexta expressão são as energias relacionadas com os potenciais de interação dos cátions e ânions com as placas, $U_+(x)$ e $U_-(x)$, respectivamente.

Os perfis de densidade $\rho_{\pm}(x)$ e o perfil de campo elétrico $E(x)$ são obtidos através da solução da equação de PB,

$$\nabla^2\phi(x) = -\frac{4\pi q}{\epsilon_w} [\rho_+(x) - \rho_-(x)] , \tag{3.41}$$

onde $\phi(x)$ é o potencial eletrostático. Para resolver essa equação autoconsistentemente, calculamos o potencial eletrostático à partir de um campo elétrico inicial, através da definição, $\phi(x) = -\int_0^x dx' E(x')$, e então calculamos os perfis de densidade utilizando a expressão $\rho_{\pm}(x) = A_{\pm} e^{\mp\beta\phi(x) + \beta U_{\pm}(x)}$, onde utilizamos um fator de Boltzmann para relacionar a densidade com os potenciais; A_{\pm} são constantes de normalização dadas por $A_{\pm} = N_{\pm} / \left[2 \int_0^{L/2} dx e^{\mp\beta\phi(x) + \beta U_{\pm}(x)} \right]$. Com isso, podemos calcular o campo elétrico novamente e repetir o processo até obtermos um erro aceitável. Utilizamos o processo de mis-

tura explicado no apêndice A. A expressão para o campo elétrico é dada pela lei de Gauss, $E(x) = \frac{4\pi q}{\epsilon_w} \int_0^x dx' [\rho_+(x') - \rho_-(x')]$.

Para sabermos o número de partículas de cátions e ânions por unidade de área na região entre as placas, minimizamos o grande potencial, $\Omega(L)$, em relação às duas variáveis, N_+ e N_- . Para isso utilizamos o pacote de subrotinas GSL ² desenvolvido para a linguagem C. Após achar o mínimo do potencial para algumas distâncias L , interpolamos esses pontos, usando uma outra função do pacote GSL, e obtemos o perfil do grande potencial para uma dada concentração de sal no reservatório, ρ_S . Para obtermos a energia potencial de interação total entre as placas, consideramos a energia potencial atrativa de van der Waals baseada na expressão de Hamaker [23], $H(L) = -A_{pp}^a/12\pi L^2$, onde $A_{pp}^a \approx 3.14 k_B T$ é a constante de Hamaker para a interação poliestireno-poliestireno na água [23]. Utilizamos então a aproximação de Derjaguin [23] para calcular a energia potencial de interação total entre os dois colóides à partir da energia potencial total entre as duas placas,

$$U_{tot}(L) = \pi R_c \int_L^\infty dl [\Omega(l) - \Omega(\infty) + H(l)] , \quad (3.42)$$

onde R_c é o raio do colóide.

Agora discutimos as energias potenciais de interação dos íons com as placas, $U_\pm(x)$. A ideia inicial era considerar os mesmos tipos de energias potenciais utilizadas no cálculo das tensões superficiais. Primeiramente vamos tratar de uma energia que influencia ambos tipos de íons, cosmotrópicos e caotrópicos, que é a energia potencial de carga imagem. Como o colóide possui uma constante dielétrica muito menor que a da água, os íons induzem uma força de repulsão devido à polarização interfacial. O trabalho necessário para trazer um íon de raio a_\pm do *bulk* até uma distância z de uma das placas, pode ser aproximado por:

$$U_{im}^c(z) = A_1 \left(\frac{a_\pm e^{-2\kappa(z-a_\pm)}}{z} + \frac{a_\pm e^{-2\kappa(L-z-a_\pm)}}{L-z} \right) + A_2 \left(\frac{a_\pm e^{-\kappa(z-a_\pm)}}{z} + \frac{a_\pm e^{-\kappa(L-z-a_\pm)}}{L-z} \right) , \quad (3.43)$$

onde $\kappa = \sqrt{4\pi\lambda_B^3 \left(\frac{N_+}{L-2a_+} + \frac{N_-}{L-2a_-} \right)}$ é o comprimento inverso de Debye, A_1 e A_2 são constantes determinadas pelo valor exato da energia potencial de imagem $W_{ii}(z)$ no contato, $U_{im}^c(a_\pm) = W_{ii}(a_\pm)$ e no

²<http://www.gnu.org/software/gsl/>

ponto central entre as interfaces $U_{im}^c(L/2) = W_{ii}(L/2)$. Para a obtenção da energia potencial $W_{ii}(z)$, representamos o sistema pela figura 41.

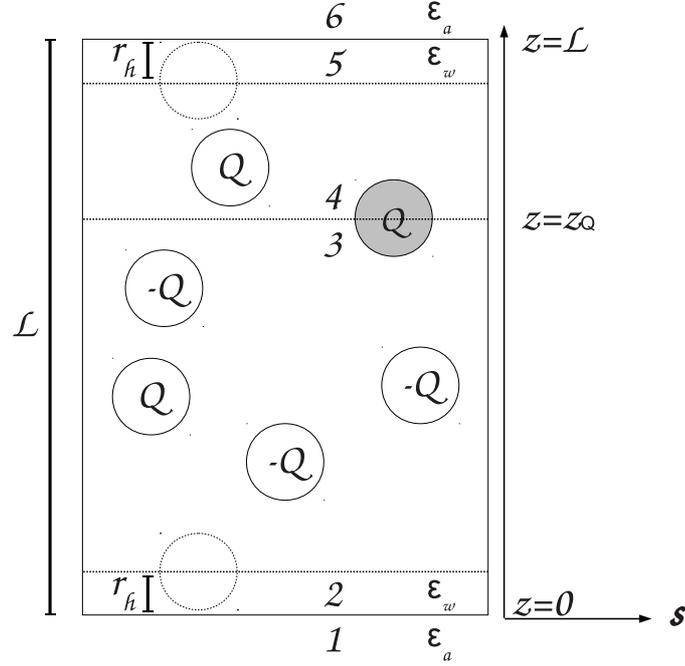


Figura 41: Representação de um eletrólito confinado na região $z > 0$ e $z < L$. O raio hidratado, r_h , dos íons é a distância mínima que podem ter das interfaces, localizadas em $z = 0$ e $z = L$.

Consideramos N íons de carga Q e N íons de carga $-Q$, todos com um raio de hidratação r_h , confinados em um cilindro de altura L . Seguindo o mesmo método utilizado na seção 2.1.1, podemos obter a transformada de Fourier do potencial eletrostático considerando as condições de contorno para o potencial e para a componente normal do campo de deslocamento nas posições: $z = 0$, $z = r_h$, $z = z_Q$, $z = L - r_h$ e $z = L$. Com isso, obtemos a expressão:

$$\begin{aligned}
 \hat{\phi}_3(\mathbf{k}, z) &= A_3 e^{pz} + B_3 e^{-pz} , \\
 A_3 &= \frac{\pi Q f_1}{\epsilon_w f_3} \left[e^{pz_Q} \left[(p+k)e^{2r_h p - r_h k} + (p-k)e^{2r_h p + r_h k} \right] + e^{-pz_Q} \left[(p+k)e^{2Lp + r_h k} + (p-k)e^{2Lp - r_h k} \right] \right] , \\
 B_3 &= A_3 e^{2r_h p} \frac{f_2}{f_1} , \\
 f_1 &= p \cosh(kr_h) + k \sinh(kr_h) , \\
 f_2 &= p \cosh(kr_h) - k \sinh(kr_h) , \\
 f_3 &= p \left(e^{2Lp} f_1^2 - e^{4r_h p} f_2^2 \right) .
 \end{aligned} \tag{3.44}$$

A transformada inversa pode ser obtida pela expressão $\phi_3(\mathbf{s}, z) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty dk k J_0(ks) \hat{\phi}_3(\mathbf{k}, z)$. Fazendo $s \rightarrow 0$ e $z \rightarrow z_Q$, obtemos:

$$\begin{aligned} \phi(z_Q) = & \frac{Q}{2\epsilon_w} \int_0^\infty dk k \left(\frac{f_1}{f_3} e^{2pz_Q} [(p+k)e^{2r_h p - r_h k} + (p-k)e^{2r_h p + r_h k}] + \right. \\ & \left. \frac{f_2}{f_3} e^{-2pz_Q + 2r_h p} [(p+k)e^{2Lp + r_h k} + (p-k)e^{2Lp - r_h k}] \right) + \text{unif} . \end{aligned} \quad (3.45)$$

onde *unif* é um valor uniforme que não depende da distância íon-placa. O trabalho necessário para trazer uma carga Q do *bulk* até uma distância z_Q da interface localizada em $z = 0$ pode ser calculado utilizando o processo de carregamento de Güntelberg [89],

$$\begin{aligned} W_{ii}(z_Q) = & \frac{Q^2}{4\epsilon_w} \int_0^\infty dk k \left(\frac{f_1}{f_3} e^{2pz_Q} [(p+k)e^{2r_h p - r_h k} + (p-k)e^{2r_h p + r_h k}] + \right. \\ & \left. \frac{f_2}{f_3} e^{-2pz_Q + 2r_h p} [(p+k)e^{2Lp + r_h k} + (p-k)e^{2Lp - r_h k}] \right) . \end{aligned} \quad (3.46)$$

Seguindo a mesma tendência dos trabalhos de tensão superficial [35, 46, 47, 49], consideramos os íons cosmotrópicos fortemente hidratados e interagindo com as placas através da energia potencial de imagem $U_\pm(z) = U_{im}^c(z)$, além é claro da interação eletrostática já levada em conta na teoria. Considerando os mesmos raios de hidratação utilizados na teoria para tensões superficiais, inclusive o raio parcialmente hidratado do cátion Na^+ ajustado em 2.5 Å, calculamos a energia potencial de interação entre os coloides dado pela equação 3.42. A ideia é encontrar a CCC para cada sal adicionado à suspensão. É definida como a concentração em que o perfil da energia potencial de interação entre os coloides têm um máximo em $U_{tot} = 0$. O máximo ocorre porque temos uma energia potencial atrativa (van der Waals) e uma a energia potencial repulsiva dada pelo grande potencial. Na tabela 5 vemos que as CCC's calculadas concordam muito bem com os dados experimentais. Um caso adicional para uma densidade de carga $\sigma = -0.061 \text{ C/m}^2$ para o sal NaCl também foi calculado; obtemos 134.2 mM enquanto que o valor experimental [32] é de 140 mM.

O caso dos íons caotrópicos exige maior atenção. Para haver polarização de um íon na região próxima à superfície de um coloide hidrofóbico, um filme de vapor teria que existir nessa região. De dados de simulação sabemos que na verdade a densidade média de água nas proximidades de uma superfície hidrofóbica é maior que no *bulk* [138], o que inviabiliza a polarização iônica. Nesse mesmo trabalho [138]

Tabela 5: CCC's calculadas para vários sais de sódio, com ânions cosmotrópicos. A densidade de carga das placas é $\sigma = +0.04 \text{ C/m}^2$.

Ânions	teoria (mM)	experimentos (mM)
IO_3^-	79.5	85 [34]
F^-	78	80 [34]
BrO_3^-	71.7	*
Cl^-	70	70 [34], 90 [32]

os autores concluíram que o custo energético de se criar uma cavidade de raio a_{\pm} na região de contato com a superfície hidrofóbica é a metade do custo de se criar a mesma cavidade no *bulk*. Definimos então a energia potencial de cavitação para um íon de raio a_{\pm} como sendo, no contato ($z = a_{\pm}$), o valor $\frac{\nu a_{\pm}^3}{2}$, onde z é a distância em relação à superfície. À medida que o íon se afasta da superfície hidrofóbica modelamos o aumento da energia potencial como sendo proporcional ao volume da cavidade cilíndrica formada entre o íon e a superfície, até que a energia potencial atinja o valor do *bulk*, νa_{\pm}^3 . O valor da constante $\nu = 0.3 k_B T / \text{\AA}^3$ é obtido de simulações [92]. A energia potencial de cavitação então fica,

$$U_{cav}^c(z) = \begin{cases} \nu a_{\pm}^3 & \text{para } z \geq d_b, \\ \frac{1}{2}\nu a_{\pm}^3 + \frac{3}{4}\nu a_{\pm}^3 \frac{(z-a_{\pm})}{a_{\pm}} & \text{para } z < d_b, \end{cases} \quad (3.47)$$

onde $d_b = \frac{5}{3}a_{\pm}$ é a distância em que a energia potencial passa a ter o valor de *bulk*.

Experimentos com suspensões coloidais hidrofóbicas comprovam uma grande dependência das medidas de CCC com o tipo de ânion no sistema para um mesmo cátion [34]. Tal dependência é geralmente relacionada com a polarizabilidade iônica, não somente para o caso das suspensões coloidais, mas também em outros tipos de experimentos em que a especificidade iônica é observada. Forças de dispersão são relacionadas com a polarizabilidade dos íons sendo constantemente mencionadas como a origem da especificidade iônica em vários sistemas [9]. Segundo a teoria de Lifshitz [139], a energia potencial de dispersão entre uma placa e um íon pode ser dada por, $U_{Li}(d) = -B/d^3$, onde d é a distância entre o íon e a placa e B é uma constante que depende de muitos fatores como a polarizabilidade dos íons e as constantes

dielétricas dos materiais envolvidos. Hamaker [28] desenvolveu uma teoria aproximada para a interação do tipo van der Waals entre corpos macroscópicos, baseado na ideia de integrar os potenciais de interação de cada molécula. A expressão para a interação entre duas esferas de raios r_1 e r_2 é dada por

$$U_{Ha} = -\frac{A}{6} \left(\frac{2r_1r_2}{R^2 - (r_1 + r_2)^2} + \frac{2r_1r_2}{R^2 - (r_1 - r_2)^2} + \ln \left[\frac{R^2 - (r_1 + r_2)^2}{R^2 - (r_1 - r_2)^2} \right] \right), \quad (3.48)$$

onde A é a constante de Hamaker para os materiais interagentes e R é a separação entre as esferas em relação ao seus centros. Podemos então utilizar a teoria de Hamaker para o cálculo de uma aproximação para a constante B utilizada na teoria de Lifshitz. Consideramos r_2 o raio de um íon e $d = R - r_1$ a distância entre o centro do íon e a superfície da outra esfera de raio r_1 . No limite planar em que $r_1 \rightarrow \infty$ e no limite de grandes distâncias em que $d \gg r_2$, obtemos $U_{Ha} \approx -A \frac{2}{9} (r_2/d)^3$. Sendo a polarizabilidade proporcional ao volume do íon, substituímos r_2^3 pela polarizabilidade iônica γ_i na expressão anterior. Utilizamos então a constante obtida como uma aproximação para a constante $B \approx A \frac{2}{9} \gamma_i$. Considerando então a interação de van der Waals entre um íon e duas placas separadas por uma distância L , obtemos

$$U_{dis}^c(z) = -A \frac{2}{9} \gamma_i \left[\frac{1}{z^3} + \frac{1}{(L-z)^3} \right]. \quad (3.49)$$

Para o cálculo da constante de Hamaker efetiva A , consideramos que o íon está em um meio misto composto parcialmente por água e vácuo, ver figura 42. Não sabemos com certeza até então porque os íons caotrópicos afetam a estrutura da água na região superficial de uma maneira em que as moléculas de água preferem não estar nessa região entre o íon e a superfície. Calculamos então a constante A como sendo a média entre os valores das constantes nos dois meios, $A = \frac{A_{pm}^a + A_{pm}^v}{2}$, onde $A_{pm}^a = \sqrt{A_{pp}^a A_{mm}^a}$ é a constante de Hamaker para a interação entre o poliestireno e o metal no meio água e $A_{pm}^v = \sqrt{A_{pp}^v A_{mm}^v}$ no meio vácuo. As constantes A_{pp}^v , A_{pp}^a , A_{mm}^v e A_{mm}^a são as constantes de Hamaker para a interação poliestireno-poliestireno no vácuo, na água, para a interação metal-metal no vácuo e na água, respectivamente. Utilizamos os valores da referência [23] e obtemos a constante $A = 12.01 \times 10^{-20} J \approx 22 k_B T$. Os íons cosmotrópicos, sendo fortemente hidratados, não interagem fortemente com as placas através de um potencial do tipo van der Waals, pois no meio aquoso as forças de dispersão são fortemente blindadas em comparação com o meio vácuo. A constante de Hamaker para a interação poliestireno-poliestireno no

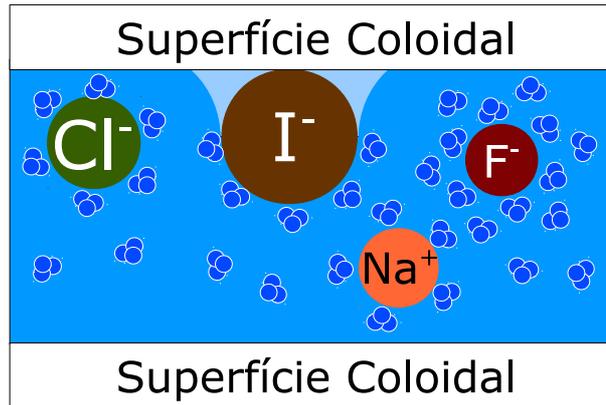


Figura 42: Uma região com ausência de moléculas de água nos arredores dos íons caotrópicos perto da superfície coloidal é considerada. Os íons cosmotrópicos permanecem hidratados no eletrólito sem entrar em contato com as superfícies.

vácuo, para se ter uma ideia, tem, aproximadamente, sete vezes o valor da constante no meio água.

Para os ânions caotrópicos consideramos então todos os tipos de potenciais na interação entre o íon e as placas $U_-(z) = U_{im}^c(z) + U_{cav}^c(z) + U_{dis}^c(z)$. Considerando os mesmos parâmetros, a polarizabilidade e o raio de caroço dos ânions, utilizados nos trabalhos de tensões superficiais, calculamos a energia potencial total entre os coloides utilizando a equação 3.42, e obtemos as CCC's. Podemos ver na tabela 6 que os valores calculados concordam muito bem com os experimentais, com exceção do valor para o ânion Br^- . O que argumentamos é que a energia potencial de van der Waals tem uma importância bem alta para esses sistemas e que uma pequena diferença na polarizabilidade do íon pode resultar em valores bem diferentes para a adsorção. O valor que usamos para a polarizabilidade do íon Br^- parece estar superestimado [94] em comparação com resultados recentes de simulações *ab initio* [116]. Essa mesma conclusão é obtida no trabalho de sais na interface água-óleo, na seção 2.3.1. No caso das tensões superficiais na interface água-ar a sensibilidade do potencial de polarização é pequena em relação ao valor da polarizabilidade.

O caso do ânion SCN^- tem que ser explicado à parte, pois não pode ser modelado como um íon esférico. Modelamos-o como sendo um cilindro de altura $h_c = 4.77 \text{ \AA}$ e raio $r_c = 1.42 \text{ \AA}$, com base na referência [140]. Esse íon têm um coeficiente B igual à -0.07 , logo, é um íon caotrópico. Consideramos uma adsorção preferencial paralela à superfície, logo, utilizamos sua polarizabilidade transversa [107], 3 \AA^3 .

Tabela 6: CCC's calculadas para vários sais de sódio, com ânions caotrópicos. A densidade de carga das placas é $\sigma = +0.04 \text{ C/m}^2$.

Ânions	teoria (mM)	experimentos (mM)
NO_3	31	36 [34], 35 [32]
ClO_3	25.08	*
Br^-	24.3	45 [34]
ClO_4^-	20.9	*
I^-	14.8	18 [34]
SCN^-	13	12 [34], 27 [32]

A energia potencial de cavitação é um pouco diferente devido à geometria do cilindro. É dada por:

$$\bar{U}_{cav}^c(z) = \begin{cases} \nu \frac{3}{8} r_c^2 h_c \text{ para } z \geq d_c, \\ \nu \frac{3}{8} r_c^2 h_c + \frac{3}{2\pi} \nu (z - r_c) r_c h_c \text{ para } z < d_c, \end{cases} \quad (3.50)$$

onde $d_c = (1 + \frac{\pi}{4})r_c$. A energia potencial total de interação do íon SCN^- com as placas é dada por $U_-(z) = U_{im}^c(z) + \bar{U}_{cav}^c(z) + U_{dis}^c(z)$. Utilizamos as mesmas energias potenciais de van der Waals e de imagem utilizados para os íons esféricos com a distância de contato com as placas sendo $a = r_c$. Utilizando a equação 3.42, calculamos a energia potencial e obtemos a CCC. Na tabela 6 vemos que o valor calculado é bem próximo do experimental.

4 Conclusão

Na presente Tese, desenvolvemos teorias para tensões e potenciais interfaciais em soluções salinas [46, 47, 49] e ácidas [48, 50]. Íons halogênios considerados grandes e altamente polarizáveis, como o íon I^- , podem atravessar a interface eletrólito-ar, pois o custo energético para o deslocamento de sua carga é baixo [87], comparado com o ganho energético em perturbar menos pontes de hidrogênio. Já o íon halogênio F^- , permanece hidratado no eletrólito, pois tem alta densidade de carga. No caso de íons poliatômicos e halogênios, observamos a correlação entre o sinal da constante B, presente na equação da viscosidade relativa de Jones-Dole, e a probabilidade de adsorção na interface, concluindo que íons caotrópicos (constante B negativa) tendem a adsorver, enquanto íons cosmotrópicos (constante B positiva), tendem a ficar hidratados no meio eletrolítico [47]. O único parâmetro ajustado na teoria é o raio do íon Na^+ , 2.5 Å, um valor razoável entre o raio de cristal de Pauling e o raio hidratado no *bulk* [95]. A tensão superficial calculada pela presente teoria ajusta muito bem os dados experimentais para vários sais [73, 96–98, 100]. Mostramos, através de simulações de Monte Carlo [51], que os efeitos correlacionais não levados em conta na teoria de campo médio utilizada, são compensados no ajuste do raio hidratado do íon Na^+ . Diferenças de potencial eletrostático entre o *bulk* e a interface obtidas para sais, concordam muito bem com os experimentos de Frumkin [45, 103]. De acordo com o sucesso da teoria apresentada, concluímos que forças de dispersão não são relevantes na descrição de íons na interface eletrólito-ar, como é sugerido amplamente na literatura [9]; diferentemente do caso de interfaces água-óleo, onde forças de dispersão são necessárias para uma correta descrição das tensões superficiais [49].

Considerando a sequência de valores para a diferença de potencial, obtemos a famosa serie liotrópica (ou série de Hofmeister) que expressa o grau de importância de um íon em alterar a solubilidade de uma proteína em meio aquoso. Não sabemos até o momento se as interações consideradas pela presente teoria são as mesmas responsáveis pela série de Hofmeister. Estudamos [35] a estabilidade de suspensões coloidais hidrofóbicas com o objetivo de verificar se os mesmos tipos de interações, presentes em sistemas com interface eletrólito-ar, dominam o comportamento das suspensões. Mostramos que forças de dispersão

entre superfícies coloidais hidrofóbicas e íons caotrópicos têm que ser levadas em conta para a obtenção de valores razoáveis para as concentrações críticas de coagulação [35], que seguem a sequência de Hofmeister. Desenvolvemos também uma teoria para tensões e potenciais superficiais em ácidos [48], considerando que o próton H^+ adsorve na interface na forma do íon hidrônio H_3O^+ , assim como foi observado em estudos de dinâmica molecular [70, 105–109]. O único parâmetro ajustado na teoria é o valor do potencial de adsorção, $-3.05 k_B T$. A teoria concorda muito bem com dados experimentais de tensões superficiais em interfaces eletrólito-ar [73]. Para obter valores qualitativamente razoáveis para a diferença de potencial eletrostático, já que não levamos em conta a estrutura da água, adicionamos a contribuição da diferença de potencial do eletrólito e da camada dipolar criada pela orientação preferencial dos íons hidrônio adsorvidos.

Desenvolvemos também uma teoria para suspensões coloidais no modelo de cela, considerando a adição de sal com cátions trivalentes [8]. A formação de pares entre os cátions e os ânions é explicitamente considerada, e uma nova definição de carga efetiva é desenvolvida. A teoria fornece uma nova condição de contorno para a equação de PB para o regime de fraco acoplamento eletrostático, e os perfis de densidade assintóticos concordam muito bem com dados de simulação [8]. Trabalhamos também em teorias para suspensões coloidais nos regimes de fraco e forte acoplamento eletrostático entre os contraíons, considerando que a constante dielétrica do coloide é muito menor que a constante da água [37]. No regime de fraco acoplamento apenas fizemos uma correção na energia potencial utilizada para interfaces [126] para levar em conta os efeitos de curvatura do coloide, e utilizamos a energia potencial na equação de PB modificada. No regime de forte acoplamento, utilizamos a aproximação de considerar a superfície do coloide como uma superfície plana, e levamos em consideração a interação da partícula com sua própria carga-imagem e as imagens dos primeiros vizinhos [37]. A teoria concorda bem com dados de simulação de MC, que obtemos utilizando um método de cargas-imagem [36] desenvolvido por nosso grupo, método muito mais eficiente que outros disponíveis na literatura.

A Solução Numérica da Equação de Poisson-Boltzmann

Já vimos em uma seção anterior que a equação de PB apresenta um caráter não linear devido à dependência exponencial da densidade de carga dos íons com o potencial eletrostático. Para obter a solução, utilizamos um método iterativo do tipo *Picard iteration*. Abaixo descrevemos o método utilizado.

Partimos da equação de PB (expressão 3.1),

$$\nabla^2 \phi(r) = -\frac{4\pi}{\epsilon_w} \rho_q(r). \quad (\text{A.1})$$

Como um exemplo vamos explicar o método para um sistema composto de N partículas de carga q e N partículas de carga $-q$, presentes em uma gota esférica de raio R e influenciadas pelas respectivas energias potenciais interfaciais, $U_{\pm}(r)$. Com isso, podemos expressar a densidade de carga do sistema,

$$\rho_q(r) = \frac{Nq e^{-q\beta\phi(r)-\beta U_+(r)}}{\int_0^R dr 4\pi r^2 e^{-q\beta\phi(r)-\beta U_+(r)}} - \frac{Nq e^{q\beta\phi(r)-\beta U_-(r)}}{\int_0^R dr 4\pi r^2 e^{q\beta\phi(r)-\beta U_-(r)}}. \quad (\text{A.2})$$

Utilizando a definição de potencial eletrostático, $\vec{E}(r) = -\nabla\phi(r)$, e substituindo as expressões correspondentes na equação A.1, obtemos:

$$\nabla \cdot \vec{E}(r) = \frac{Nq e^{-q\beta\phi(r)-\beta U_+(r)}}{\epsilon_w \int_0^R dr r^2 e^{-q\beta\phi(r)-\beta U_+(r)}} - \frac{Nq e^{q\beta\phi(r)-\beta U_-(r)}}{\epsilon_w \int_0^R dr r^2 e^{q\beta\phi(r)-\beta U_-(r)}}.$$

Integrando dos dois lados no espaço e utilizando o teorema da divergência:

$$\int_S \vec{E}(\vec{r}) \cdot \vec{n} da = \frac{4\pi Nq \int_0^r dr' r'^2 e^{-q\beta\phi(r')-\beta U_+(r')}}{\epsilon_w \int_0^R dr r^2 e^{-q\beta\phi(r)-\beta U_+(r)}} - \frac{4\pi Nq \int_0^r dr' r'^2 e^{q\beta\phi(r')-\beta U_-(r')}}{\epsilon_w \int_0^R dr r^2 e^{q\beta\phi(r)-\beta U_-(r)}}.$$

Utilizando como superfície S a superfície esférica à distância r do centro da gota e como vetor \vec{n} o vetor radial $\frac{\vec{r}}{r}$, temos:

$$4\pi r^2 E_r(r) = \frac{4\pi Nq \int_0^r dr' r'^2 e^{-q\beta\phi(r')-\beta U_+(r')}}{\epsilon_w \int_0^R dr r^2 e^{-q\beta\phi(r)-\beta U_+(r)}} - \frac{4\pi Nq \int_0^r dr' r'^2 e^{q\beta\phi(r')-\beta U_-(r')}}{\epsilon_w \int_0^R dr r^2 e^{q\beta\phi(r)-\beta U_-(r)}},$$

$$E_r(r) = \frac{Nq}{\epsilon_w r^2} \left[\frac{\int_0^r dr' r'^2 e^{-q\beta\phi(r')-\beta U_+(r')}}{\int_0^R dr r^2 e^{-q\beta\phi(r)-\beta U_+(r)}} - \frac{\int_0^r dr' r'^2 e^{q\beta\phi(r')-\beta U_-(r')}}{\int_0^R dr r^2 e^{q\beta\phi(r)-\beta U_-(r)}} \right].$$

Para simplificar o trabalho computacional, realizamos as seguintes trocas de variáveis:

$$\bar{E}_r(\bar{r}) = q\beta\lambda_B E_r(\bar{r}) \quad , \quad \bar{r} = \frac{r}{\lambda_B} \quad \text{e} \quad \bar{\phi}(\bar{r}) = q\beta\phi(\bar{r}) \quad ,$$

onde λ_B é o comprimento de Bjerrum, subseção 3.1. Com isso, temos:

$$\bar{E}_r(\bar{r}) = \frac{N}{\bar{r}^2} \left[\frac{\int_0^{\bar{r}} d\bar{r}' \bar{r}'^2 e^{-\bar{\phi}(\bar{r}') - \beta U_+(\bar{r}')}}{\int_0^{\bar{R}} d\bar{r} \bar{r}^2 e^{-\bar{\phi}(\bar{r}) - \beta U_+(\bar{r})}} - \frac{\int_0^{\bar{r}} d\bar{r}' \bar{r}'^2 e^{\bar{\phi}(\bar{r}') - \beta U_-(\bar{r}')}}{\int_0^{\bar{R}} d\bar{r} \bar{r}^2 e^{\bar{\phi}(\bar{r}) - \beta U_-(\bar{r})}} \right] . \quad (\text{A.3})$$

Partindo finalmente para o método, *chutamos* um perfil inicial para o campo elétrico, de maneira que no centro e na borda da gota, seja satisfeita a lei de Gauss. Com isso, a expressão inicial para o campo $\bar{E}_r(\bar{r})$ pode ser simplesmente:

$$\bar{E}_r(\bar{r}) = 0 .$$

A partir do campo elétrico inicial, obtemos o potencial eletrostático inicial através da definição:

$$\bar{\phi}(\bar{r}) = - \int_0^{\bar{r}} \bar{E}_r(\bar{r}') d\bar{r}' ,$$

que obviamente é $= 0$.

Com isso, utilizando o potencial eletrostático obtido acima na equação A.3, obtemos o *novo* campo elétrico. O trabalho de iteração é realizado com o cuidado de definir o campo elétrico atualizado como sendo composto parte pelo campo elétrico novo e parte pelo campo elétrico anterior (para manter a convergência). Esse procedimento é feito definindo uma porcentagem de participação para cada uma das partes em cada passo de iteração. O erro do procedimento de iteração é obtido, para cada passo, calculando a média entre todos os pontos da diferença entre o campo elétrico atualizado e o campo elétrico anterior. O procedimento de iteração termina quando o erro for menor que a precisão.

Com isso, é fácil obter os perfis de densidade iônicos através das expressões

$$\rho_+(r) = \frac{N e^{-q\beta\phi(r) - \beta U_+(r)}}{\int_0^R dr 4\pi r^2 e^{-q\beta\phi(r) - \beta U_+(r)}} , \quad (\text{A.4})$$

e

$$\rho_-(r) = \frac{N e^{q\beta\phi(r) - \beta U_-(r)}}{\int_0^R dr 4\pi r^2 e^{q\beta\phi(r) - \beta U_-(r)}} . \quad (\text{A.5})$$

Todo o procedimento é feito com algoritmos em linguagem Fortran 90. As integrais são obtidas utilizando o método trapezoidal:

$$\int_a^b dx f(x) = \frac{\Delta x}{2} [f(x = a) + f(x = b)] ,$$

onde $\Delta x = b - a$.

B Método de Monte Carlo

Historicamente métodos envolvendo o conceito de aleatoriedade foram utilizados muito anteriormente ao desenvolvimento de computadores, já no início do século 20 [141, 142]. Já com auxílio computacional, Metropolis *et al.* [143] desenvolveram um método para explorar o espaço de fases de um sistema composto de muitas partículas. Em sistemas desse tipo estamos interessados em calcular funções de partição, que são dadas geralmente por integrais no espaço de fase,

$$Z = \int d\mathbf{r}^N e^{-\beta U(\mathbf{r})} , \quad (\text{B.1})$$

onde \mathbf{r} é o vetor posição das N partículas e $U(\mathbf{r})$ é a energia potencial. Não consideramos aqui o espaço de momento, somente à título de análise. Utilizando o método de Metropolis, estimamos o valor da integral através de uma série de estados aleatórios criados uniformemente,

$$Z = \frac{V^N}{t_{max}} \sum_{t=1}^{t_{max}} e^{-\beta U(t)} , \quad (\text{B.2})$$

onde t_{max} é o número máximo de tentativas em criar um novo estado e V é o volume ocupado pelas partículas. Tal método é muito ineficiente no estudo de muitas partículas, pois o número de tentativas utilizadas para obter um valor preciso para Z é astronômicamente grande. Contudo Metropolis *et al.* [143] mostraram que para a obtenção de frações de integrais, ou seja, para obtenções de valores médios, o método pode ser muito útil.

Para construir um caminho correto no espaço de fases, a matriz probabilidade de transição tem que satisfazer a condição de normalização, ou seja, $\sum_n \pi_{mn} = 1$, onde π_{mn} é a probabilidade de transição entre os estados m e n . Outra condição a ser satisfeita é a de reversibilidade microscópica, $\rho_m \pi_{mn} = \rho_n \pi_{nm}$, onde ρ_m e ρ_n são as probabilidades do sistema estar no estado m e n , respectivamente. Metropolis *et al.* [143] propuseram que a matriz probabilidade de transição, preservando as condições acima, pode ser dada por

$$\begin{aligned} \pi_{mn} &= \alpha_{mn} , \text{ se } \rho_m \leq \rho_n , \\ \pi_{mn} &= \alpha_{mn} \frac{\rho_n}{\rho_m} , \text{ se } \rho_m > \rho_n , \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

onde α_{mn} é uma matriz estocástica simétrica.

B.1 *Ensemble* NVT

Consideramos um sistema conectado a um reservatório de temperatura T , formado por N partículas em uma configuração inicial denominada m , onde todas partículas se localizam aleatoriamente posicionadas em uma caixa cúbica de lado L . No *ensemble* NVT, podemos calcular a média de uma quantidade A através de

$$\langle A \rangle = \int d\mathbf{r}'^N A(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') , \quad (\text{B.4})$$

onde

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{e^{-\beta U(\mathbf{r})}}{\int d\mathbf{r}'^N e^{-\beta U(\mathbf{r}')}} . \quad (\text{B.5})$$

No método de Metropolis definimos um novo estado através de um simples deslocamento aleatório uniforme de uma das partículas. Com isso, a matriz simétrica é dada por $\alpha_{mn} = 1/N_p$, onde N_p é um número finito de novas posições. Com a definição arbitrária de α_{mn} as expressões B.3 podem ser implementadas. Definindo então um estado n como sendo o estado em que uma das partículas é deslocada, podemos calcular o fator $\frac{\rho_n}{\rho_m}$, através da equação B.5,

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \frac{e^{-\beta U_n} / \int d\mathbf{r}'^N e^{-\beta U(\mathbf{r}')}}{e^{-\beta U_m} / \int d\mathbf{r}'^N e^{-\beta U(\mathbf{r}')}} = e^{-\beta U_{mn}} , \quad (\text{B.6})$$

onde $U_{mn} = U_n - U_m$ é a diferença de energia entre os estados n e m . Comparamos então o valor obtido para a fração com um número aleatório, n_a , uniformemente obtido entre 0 e 1. Utilizamos este intervalo, pois normalizamos a fração por α_{mn} . Se o valor da fração for menor que n_a ou se um *overlap* de partículas ocorrer, o movimento é rejeitado, a configuração anterior é reestabelecida e entra novamente na contabilidade. Se for maior que n_a o movimento é aceito e a nova configuração é contabilizada. O procedimento é repetido muitas vezes até o equilíbrio ser atingido. Isso pode ser verificado na simulação através da análise da energia do sistema. Após a termalização, podemos salvar as posições das partículas a cada N_{steps} passos, N_{states} vezes, para futura análise. O tamanho máximo do deslocamento das partículas é ajustado ao longo da simulação para que metade dos movimentos sejam aceitos e metade sejam rejeitados.

Como configurações improváveis são rejeitadas, o diagrama de fases é explorado para situações não uniformes, ou seja, para situações onde provavelmente o sistema mais se encontra. Com isso, a obtenção

de médias de quantidades não é realizada através do cálculo da função de partição, e sim através da média entre as configurações salvas

$$\langle A \rangle = \sum_{i=1}^{N_{states}} \frac{A_i}{N_{states}} . \quad (B.7)$$

B.2 Ensemble μVT

Consideramos um sistema conectado a um reservatório de temperatura T e de potencial químico μ , formado inicialmente por N_i partículas, em uma configuração inicial denominada m , onde todas partículas se localizam em uma caixa cúbica de lado L . No ensemble μVT , podemos calcular a média de uma quantidade A através da equação

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} (\Lambda^{3N} N!)^{-1} e^{\beta\mu N} \int d\mathbf{r}'^N A(\mathbf{r}') e^{-\beta U(\mathbf{r}')} }{\sum_{N=0}^{\infty} (\Lambda^{3N} N!)^{-1} e^{\beta\mu N} \int d\mathbf{r}'^N e^{-\beta U(\mathbf{r}')} } \quad (B.8)$$

onde Λ é o comprimento de de Broglie. Podemos reescrever a expressão considerando vetores posição escalados, $\mathbf{r} = sL$,

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} (\Lambda^{3N} N!)^{-1} e^{\beta\mu N} V^N \int d\mathbf{s}'^N A(\mathbf{s}') e^{-\beta U(\mathbf{s}')} }{\sum_{N=0}^{\infty} (\Lambda^{3N} N!)^{-1} e^{\beta\mu N} V^N \int d\mathbf{s}'^N e^{-\beta U(\mathbf{s}')} } , \quad (B.9)$$

onde $V = L^3$. A densidade de probabilidade é proporcional à

$$\rho(\mathbf{s}) = (\Lambda^{3N} N!)^{-1} e^{\beta\mu N} V^N e^{-\beta U(\mathbf{s})} . \quad (B.10)$$

Calculamos o fator $\frac{\rho_n}{\rho_m}$ considerando que o novo estado n apresenta uma partícula a mais no sistema,

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \frac{[\Lambda^{3(N+1)} (N+1)!]^{-1} e^{\beta\mu(N+1)} V^{(N+1)} e^{-\beta U_n}}{[\Lambda^{3N} N!]^{-1} e^{\beta\mu N} V^N e^{-\beta U_m}} = [\Lambda^3 (N+1)]^{-1} e^{\beta\mu} V e^{-\beta U_{nm}} . \quad (B.11)$$

Agora calculamos o fator $\frac{\rho_n}{\rho_m}$ considerando que no novo estado n uma partícula é removida do sistema,

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \frac{[\Lambda^{3(N-1)} (N-1)!]^{-1} e^{\beta\mu(N-1)} V^{(N-1)} e^{-\beta U_n}}{[\Lambda^{3N} N!]^{-1} e^{\beta\mu N} V^N e^{-\beta U_m}} = [\Lambda^3 N] e^{-\beta\mu} V^{-1} e^{-\beta U_{nm}} . \quad (B.12)$$

O algoritmo da simulação se divide em 3 movimentos de igual probabilidade. A adição ou remoção de uma partícula do sistema ou seu deslocamento, assim como foi discutido na subseção anterior. Para

cada tipo de movimento comparamos os fatores calculados, equações B.11, B.12 ou B.6, com um número aleatório, n_a , uniformemente obtido entre 0 e 1. Se o valor da fração for menor que n_a ou se um *overlap* de partículas ocorrer, o movimento é rejeitado, a configuração anterior é reestabelecida e entra novamente na contabilidade. Se for maior que n_a o movimento é aceito e a nova configuração é contabilizada. O restante do procedimento acontece como foi discutido na subseção anterior. No caso utilizado na presente Tese, temos um sistema com partículas carregadas. Logo, devemos utilizar um tipo de potencial de Donnan [135] adicionado à U_{nm} e ajustá-lo durante a simulação para que a condição de eletroneutralidade do sistema seja mantida [144].

B.3 Somas de Ewald

Normalmente o foco de trabalho em simulações computacionais é um sistema amplo composto de muitas partículas. Devido à inviabilidade técnica de tal estudo, condições periódicas de contorno foram introduzidas, permitindo a análise de somente uma parte do sistema. Esse método funciona bem quando o potencial entre duas partículas é de curto alcance, como o potencial de Lennard-Jones. Forças eletrostáticas apresentam um comportamento contrário, logo, ao considerar o sistema disposto periodicamente, temos que levar em conta todas as imagens. Consideramos então um sistema composto de N partículas carregadas em uma caixa cúbica de lado L . A energia potencial total é dado por

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \left[\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{\epsilon_w |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|} \right], \quad (\text{B.13})$$

onde q_i e \mathbf{r}_i são a carga e a posição da partícula i , e \mathbf{n} são os vetores correspondentes às imagens do sistema periódico, $\mathbf{n} = (0, 0, 0), (\pm L, 0, 0), (\pm L, \pm L, 0)$, e assim por diante. A linha em cima do símbolo de soma para a variável inteira j , significa que a soma exclui o valor $j = i$ para $\mathbf{n} = (0, 0, 0)$.

Ewald [145] introduziu a ideia de adicionar cargas opostas às cargas originais no mesmo ponto onde estão localizadas, com o objetivo de ter efetivamente uma carga nula. As cargas adicionadas não são pontuais, têm uma distribuição de carga Gaussiana. O potencial eletrostático resultante na posição \mathbf{r} ,

devido às duas cargas sobrepostas na posição \mathbf{r}_i tem um formato de curto alcance,

$$\phi_{q_i} = \frac{q_i \operatorname{erfc}(\kappa|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|)}{\epsilon_w |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|}, \quad (\text{B.14})$$

onde $\operatorname{erfc}(x)$ é a função erro complementar, $\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_x^\infty dt e^{-t^2}$, e κ é relacionado com a largura da Gaussiana. A energia potencial total então relacionada com as cargas fica

$$U_c = \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\kappa|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{\epsilon_w |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right]. \quad (\text{B.15})$$

A ideia é utilizar um valor de κ para que possamos considerar somente as interações com alcance mínimo. Normalmente utilizamos $\kappa = 5/L$.

Agora temos que descontar da energia potencial total a parte relacionada com as Gaussianas. Para a soma convergir rapidamente, fazemos isso no espaço de Fourier. Com isso, a energia potencial total é dado por

$$U = U_c + \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \left[\frac{2\pi e^{-|\mathbf{k}|^2/4\kappa^2}}{\epsilon_w L^3 |\mathbf{k}|^2} |S(\mathbf{k})|^2 \right] - \frac{\kappa}{\epsilon_w \pi^{1/2}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (\text{B.16})$$

onde $S(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^N q_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}$. Os vetores \mathbf{k} são obtidos dos vetores \mathbf{n} , $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L^2} \mathbf{n}$. Utilizamos entre 200 e 300 vetores para obter um valor convergente.

Mais detalhes sobre esse método e outros para utilizar condições periódicas em sistemas eletrostáticos podem ser encontrados na revisão [146].

B.4 Forças de Depleção em Simulações de Monte Carlo

A obtenção do potencial de força média entre dois coloides em uma solução com cátions e ânions (sal) [147], através de simulações de MC-NVT, é o assunto da presente subseção. Os dois coloides têm a mesma carga $-Zq$ e o mesmo raio a . Para manter a eletroneutralidade, $2Z$ contraíons de carga q , além de N_s cátions de carga q e N_s ânions de carga $-q$ também compõem o sistema. Todas as $N = 2Z + 2N_s$ partículas se encontram isoladas em uma caixa cúbica de lado $L = 180 \text{ \AA}$, e um meio de constante dielétrica uniforme $\epsilon_w = 80$. A concentração de sal é dada por $\rho_S = N_s/L^3$. O comprimento de Bjerrum do sistema é 7.2 \AA . Os micro-íons são definidos com raio $r_c = 2 \text{ \AA}$. Os dois coloides são dispostos a uma distância R em relação aos seus centros na diagonal principal da caixa, logo, $R > 2a$ e $R < \sqrt{3}L - 2a$. A posição do coloide 1 é $x, y, z = -R/2\sqrt{3}$, enquanto que a posição do coloide 2 é $x, y, z = R/2\sqrt{3}$. Os microíons são aleatoriamente dispostos no restante da cela. A energia potencial total do sistema é dada por

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{\epsilon_w r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \frac{Zq q_i}{\epsilon_w r_{1i}} - \sum_{i=1}^N \frac{Zq q_i}{\epsilon_w r_{2i}}, \quad (\text{B.17})$$

onde q_i é a carga da partícula i , r_{ij} é a distância entre dois íons i e j , r_{1i} e r_{2i} é a distância entre o íon i e os coloides 1 e 2, respectivamente.

Utilizamos condições de contorno periódicas, logo, a energia potencial é calculado de acordo com o método da subseção anterior. Realizamos em média 2.5×10^3 movimentos por partícula, até que o equilíbrio seja atingido. Depois, a cada 100 movimentos por partícula, salvamos as posições das partículas para futura análise. Obtemos 1×10^4 estados não correlacionados. Com isso, podemos fazer a média, entre todos os estados, da força eletrostática agindo nos coloides,

$$F_e(R) = \left\langle \frac{Zq \nabla_d \phi(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_2} - Zq \nabla_d \phi(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_1}}{2} \right\rangle, \quad (\text{B.18})$$

onde \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 são as posições dos coloides 1 e 2, $\phi(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_1}$ e $\phi(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_2}$ são os potenciais eletrostáticos na posição \mathbf{r} , excluindo o potencial do coloide 1 e 2, respectivamente. Devido à simetria do problema, fazemos a média entre os dois coloides e calculamos a força somente na direção da diagonal principal (por isso usamos ∇_d). O sinal negativo entre as expressões tem o objetivo de definir uma força média positiva

para repulsão e negativa para atração.

Além das forças eletrostáticas os coloides estão submetidos à forças de depleção. Tal força tem origem nas colisões dos micro-íons com as superfícies dos coloides. Podem ter até um efeito atrativo [148] e devem ser levadas em conta. Em alguns trabalhos de simulação de Monte Carlo a força entrópica, ou de depleção, é obtida utilizando a densidade local na superfície do coloide [148, 149]. Esse método exige uma grande precisão na obtenção dos perfis de densidade. Wu *et al.* [14] desenvolveram um método muito mais simples e que fornece os mesmos resultados.

Consideramos que o potencial de interação pode ser dividido em 2 partes, $\phi = \phi_c + \phi_r$, onde ϕ_c é o potencial relacionado com as colisões, logo, é ∞ se há, e 0 se não há colisões, e ϕ_r é o potencial relacionado com o restante das interações. A força média entre os dois coloides separados a uma distância r é dada por $F_m = -\frac{\partial A}{\partial r}$, onde $A = -k_B T \ln Z$ é o potencial de Helmholtz, e $Z = \int d\mathbf{r}^N e^{-\beta\phi}$ é a função de partição. Obtemos então $F_m = k_B T \frac{1}{Z} \int d\mathbf{r}^N \frac{\partial e^{-\beta\phi}}{\partial r}$. Separando o potencial podemos mostrar que

$$F_m = -k_B T \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{\langle 1 - e^{-\beta\Delta\phi_c} \rangle}{\Delta r} + \left\langle -\frac{\partial\phi_r}{\partial r} \right\rangle. \quad (\text{B.19})$$

O segundo termo é relacionado com a força eletrostática e o primeiro é a força de depleção. Se Δr é positivo, os coloides estão se afastando e as colisões com os micro-íons levam a uma atração efetiva. Se Δr é negativo, os coloides estão se aproximando e as colisões levam a uma repulsão efetiva. Então temos que separar entre essas duas interações, e a força de depleção média fica

$$F_d(R) = -k_B T \lim_{\Delta r \rightarrow 0^+} \frac{\langle 1 - e^{-\beta\Delta\phi_c} \rangle}{\Delta r} - k_B T \lim_{\Delta r \rightarrow 0^-} \frac{\langle 1 - e^{-\beta\Delta\phi_c} \rangle}{\Delta r}. \quad (\text{B.20})$$

Consideramos N_o como o número de *overlaps* que ocorrem para um determinado deslocamento Δr . Se ocorrer pelo menos um *overlap*, $(1 - e^{-\beta\Delta\phi_c})$ é 1 e no caso contrário é 0. Logo, $\langle 1 - e^{-\beta\Delta\phi_c} \rangle$ é a probabilidade de ocorrer ao menos um *overlap*. A probabilidade de ocorrer ao menos uma colisão pode ser escrita como 1 menos a probabilidade de não ocorrer nenhuma colisão, $1 - \langle (1 - \frac{N_o}{N})^N \rangle$. Logo, sendo $N \gg N_o$, podemos escrever $\langle 1 - e^{-\beta\Delta\phi_c} \rangle = \langle N_o \rangle$. A equação B.20 pode ser expressa por

$$F_d(R) = -k_B T \lim_{\Delta r \rightarrow 0^+} \frac{\langle N_o \rangle}{\Delta r} - k_B T \lim_{\Delta r \rightarrow 0^-} \frac{\langle N_o \rangle}{\Delta r}. \quad (\text{B.21})$$

A força entrópica pode então ser obtida fazendo-se a média, entre todos os estados salvos, do número de colisões ao se aproximar e ao se afastar os coloides, considerando um deslocamento $\Delta r \approx 1 \text{ \AA}$. Obtemos um perfil de força média total calculando $F(R) = F_e(R) + F_d(R)$ para vários valores de R . Com isso, integramos o perfil e obtemos o potencial de força média,

$$\phi_{FM}(R) = - \int_{R_{max}}^R dr F(r) , \quad (\text{B.22})$$

onde R_{max} é a distância em que a interação entre os coloides é muito pequena.

Calculamos então o potencial e comparamos com os valores obtidos através da teoria DLVO, seção 1, e através do modelo de Jellium renormalizado (MJR), que prevê uma carga e um comprimento inverso de Debye renormalizados para o sistema [147]. Vemos na figura 43 que a teoria concorda bem com os dados de simulação obtidos.

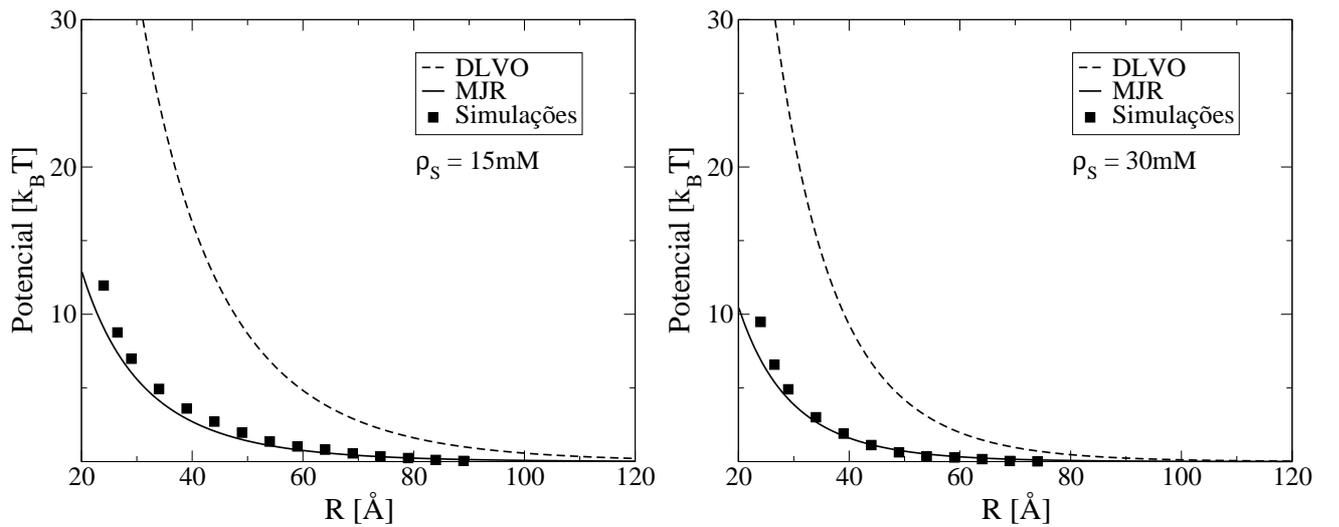


Figura 43: Potenciais obtidos das simulações de MC (quadrados), da teoria DLVO (linhas espaçadas) e da teoria DLVO combinada com o MJR (linha) para $Z = 20$ e $a = 10 \text{ \AA}$.

Referências

- [1] M Galinski, A Lewandowski, e I Stepniak. *Electrochim. Acta.*, 51:5567, 2000.
- [2] S Arrhenius. *Z. Phys. Chem.*, 1:631, 1887.
- [3] P W Debye e E Hückel. *Phys. Z.*, 24:185, 1923.
- [4] C Wagner. *Phys. Z.*, 25:474, 1924.
- [5] L Onsager e N N T Samaras. *J. Chem. Phys.*, 2:528, 1934.
- [6] M E Fisher e Y Levin. *Phys. Rev. Lett.*, 71:3826, 1993.
- [7] F Hofmeister. *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.*, 24:247, 1888.
- [8] A P dos Santos, A Diehl, e Y Levin. *J. Chem. Phys.*, 132:104105, 2010.
- [9] M Boström, D R M Williams, e B W Ninham. *Langmuir*, 17:4475, 2001.
- [10] M Quesada-Pérez, J Callejas-Fernández, e R Hidalgo-Álvarez. *Adv. Colloid Inter. Sci.*, 95:295, 2002.
- [11] A Fernandez-Nieves, A Fernandez-Barbero, F J de las Nieves, e B Vincent. *J. Chem. Phys.*, 123:054905, 2005.
- [12] I Rouzina e V Bloomfield. *J. Chem. Phys.*, 100:9977, 1996.
- [13] P Linse e V Lobaskin. *Phys. Rev. Lett.*, 83:4208, 1999.
- [14] J Z Wu, D Bratko, H W Blanch, e J M Prausnitz. *J. Chem. Phys.*, 111:7084, 1999.
- [15] W M Gelbart, R F Bruinsma, P A Pincus, e V A Parsegian. *Phys. Today*, 53:38, 2000.
- [16] F J Solis e M O de la Cruz. *Phys. Today*, 54:71, 2001.
- [17] Y Levin. *Rep. Prog. Phys.*, 65:1577, 2002.

- [18] P S Kuhn, Y Levin, e M C Barbosa. *Physica A*, 274:8, 1999.
- [19] C Srinivasan e D J Burgess. *J. Control. Release*, 136:62, 2009.
- [20] Chandler, D. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford: Oxford University Press, New York, 1987.
- [21] M Bernardi, P Caraceni, R J Navickis, e M M Wilkes. *Hepatology*, 55:1172, 2012.
- [22] M P Krafft e J G Riess. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 45:1185, 2007.
- [23] Russel, W. B., Saville, D. A. e Schowalter, W. R. *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press, New York, 1989.
- [24] B Chu. *Langmuir*, 11:414, 1995.
- [25] S E Linder e H Picton. *J. Chem. Soc. T.*, 61:114, 1892.
- [26] G L Gouy. *J. de Phys.*, 9:457, 1910.
- [27] D L Chapman. *Phil. Mag.*, 25:475, 1913.
- [28] H C Hamaker. *Physica*, 4:1058, 1937.
- [29] F London. *T. Faraday Soc.*, 33:8, 1937.
- [30] B Derjaguin e L Landau. *Acta Physicochim. URS.*, 14:633, 1941.
- [31] Verwey, E. J. W. e Overbeek, J. T. G. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [32] T Lopez-Leon, A B Jodar-Reyes, D Bastos-Gonzalez, e J L Ortega-Vinuesa. *J. Phys. Chem. B*, 107:5696, 2003.
- [33] T Lopez-Leon, M J Santander-Ortega, J L Ortega-Vinuesa, e D Bastos-Gonzalez. *J. Phys. Chem. C*, 112:16060, 2008.

- [34] J M Peula-Garcia, J L Ortega-Vinuesa, e D Bastos-Gonzalez. *J. Phys. Chem. C*, 114:11133, 2010.
- [35] A P dos Santos e Y Levin. *Phys. Rev. Lett.*, 106:167801, 2011.
- [36] A P dos Santos, Amin Bakhshandeh, e Y Levin. *J. Chem. Phys.*, 135:044124, 2011.
- [37] Amin Bakhshandeh, A P dos Santos, e Y Levin. *Phys. Rev. Lett.*, 107:107801, 2011.
- [38] A Heydweiller. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 33:145, 1910.
- [39] I Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.*, 39:1848, 1917.
- [40] W D Harkins e H M McLaughlin. *J. Am. Chem. Soc.*, 47:2083, 1925.
- [41] W D Harkins e E C Gilbert. *J. Am. Chem. Soc.*, 48:604, 1926.
- [42] F A Long e G C Nutting. *J. Am. Chem. Soc.*, 64:2476, 1942.
- [43] G Passoth. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 211:129, 1959.
- [44] Y Levin e J E Flores-Mena. *Europhys. Lett.*, 56:187, 2001.
- [45] A Frumkin. *Z. Phys. Chem.*, 109:34, 1924.
- [46] Y Levin, A P dos Santos, e A Diehl. *Phys. Rev. Lett.*, 103:257802, 2009.
- [47] A P dos Santos, A Diehl, e Y Levin. *Langmuir*, 26:10785, 2010.
- [48] A P dos Santos e Y Levin. *J. Chem. Phys.*, 133:154107, 2010.
- [49] A P dos Santos e Y Levin. *Langmuir*, 28:1304, 2012.
- [50] A P dos Santos e Y Levin. *Faraday Discuss.*, aceito para publicação, 2012.
- [51] A Diehl, A P dos Santos, e Y Levin. *J. Phys.-Condens. Mat.*, 24:284115, 2012.
- [52] Y Levin. *J. Stat. Phys.*, 110:825, 2003.

- [53] W D Harkins e F E Brown. *J. Am. Chem. Soc.*, 41:499, 1919.
- [54] K J Mysels. *Colloid. Surface.*, 43:241, 1990.
- [55] W D Harkins, T F Young, e L H Cheng. *Science*, 64:33, 1926.
- [56] S Y Lin L J Chen, J W Xyu, e W J Wang. *Langmuir*, 11:4159, 1995.
- [57] G Markovich, S Pollack, R Giniger, e O Cheshnovski. *J. Chem. Phys.*, 95:9416, 1991.
- [58] B Garrett. *Science*, 303:1146, 2004.
- [59] S Ghosal, JC Hemminger, H Bluhm, BS Mun, E L D Hebenstreit, G Ketteler, D F Ogletree, F G Requejo, e M Salmeron. *Science*, 307:563, 2005.
- [60] A Sacco, F M De Cillis, e M Holz. *J. Chem. Soc. Faraday T.*, 94:2089, 1998.
- [61] L Vrbka, P Jungwirth, P Bauduin, D Touraud, e W Kunz. *J. Phys. Chem. B*, 110:7036, 2006.
- [62] R Perez-Jimenez, R Godoy-Ruiz, B Ibarra-Molero, e J M Sanchez-Ruiz. *Biophys. J.*, 86:2414, 2004.
- [63] R A Curtis e L Lue. *Biophys. J.*, 61:907, 2006.
- [64] A Fernandez-Nieves e F J D Nieves. *Colloid. surface. A*, 148:231, 1999.
- [65] A Fuchs e E Killmann. *Colloid polym. sci.*, 279:53, 2001.
- [66] G Gillies, W Lin, e M Borkovec. *J. Phys. Chem. B*, 111:8626, 2007.
- [67] N J Delorenzi, G Sculsky, e C A Gatti. *Int. J. Biol. Macromol.*, 19:15, 1996.
- [68] N Jiang, P X Li, Y L Wang, J B Wang, H K Yan, e R K Thomas. *J. Phys. Chem. B*, 108:15385, 2004.
- [69] P Bauduin, F Nohmie, D Touraud, R Neueder, W Kunz, e B W Ninham. *J. Mol. Liq.*, 123:14, 2006.
- [70] P Jungwirth e D J Tobias. *Chem. Rev.*, 106:1259, 2006.

- [71] P Lo Nostro, B W Ninham, A Lo Nostro G Pesavento, L Fratoni, e P Baglioni. *Phys. Biol.*, 2:1, 2005.
- [72] R Aveyard e S M Saleem. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 72:1609, 1976.
- [73] P K Weissenborn e R J Pugh. *J. Colloid Interface Sci.*, 184:550, 1996.
- [74] Y Zhang e P S Cremer. *P. Natl. Aca. Sci. USA*, 106:15249, 2009.
- [75] K D Collins e M W Washanbaugh. *Quarterly Rev. Biophys.*, 18:323, 1985.
- [76] H D B Jenkins e Y Marcus. *Chem. Rev.*, 95:2695, 1995.
- [77] K D Collins. *Biophys. J.*, 72:65, 1997.
- [78] M G Cacace, E M Landau, e J J Ramsden. *Quarterly Rev. Biophys.*, 30:241, 1997.
- [79] A W Omta, M F Kropman, S Woutersen, e H J Bakker. *Science*, 301:347, 2003.
- [80] L Perera e M L Berkowitz. *J. Chem. Phys.*, 95:1954, 1991.
- [81] L X Dang e D E Smith. *J. Chem. Phys.*, 99:6950, 1993.
- [82] S J Stuart e B J Berne. *J. Phys. Chem. A*, 103:10300, 1999.
- [83] P Jungwirth e D J Tobias. *J. Phys. Chem. B*, 105:10468, 2001.
- [84] P Jungwirth e D J Tobias. *J. Phys. Chem. B*, 106:6361, 2002.
- [85] M A Brown, R D'Auria, I F W Kuo, M J Krisch, D E Starr, H Bluhm, D J Tobias, e J C Hemminger. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10:4778, 2008.
- [86] D Horinek, A Herz, L Vrbka, F Sedlmeier, S I Mamatkulov, e R R Netz. *Chem. Phys. Lett.*, 479:173, 2009.
- [87] Y Levin. *Phys. Rev. Lett.*, 102:147803, 2009.

- [88] Jackson, J. D. *Classical electrodynamics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.
- [89] E Z Güntelberg. *Z. Phys. Chem.*, 123:199, 1926.
- [90] K Lum, D Chandler, e J D Weeks. *J. Phys. Chem. B*, 103:4570, 1999.
- [91] D Chandler. *Nature (London)*, 437:640, 2005.
- [92] S Rajamani, T M Truskett, e S Garde. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 102:9475, 2005.
- [93] W M Latimer, K S Pitzer, e C M Slansky. *J. Chem. Phys.*, 7:108, 1939.
- [94] N C Pyper, C G Pike, e P P Edwards. *Mol. Phys.*, 76:353, 1992.
- [95] E R Nightingale Jr. *J. Phys. Chem.*, 63:1381, 1959.
- [96] N Matubayasi, H Matsuo, K Yamamoto, S Yamaguchi, e A Matuzawa. *J. Colloid Interface Sci.*, 209:398, 1999.
- [97] N Matubayasi, K Tsunemoto, I Sato, R Akizuki, T Morishita, A Matuzawa, e Y Natsukari. *J. Colloid Interface Sci.*, 243:444, 2001.
- [98] N Matubayasi. (*unpublished*).
- [99] A M Couture e K L Laidler. *Can. J. Chem.*, 35:202, 1957.
- [100] N Matubayasi e R Yoshikawa. *J. Colloid Interface Sci.*, 315:597, 2007.
- [101] N L Jarvis e M A Scheiman. *J. Phys. Chem.*, 72:74, 1968.
- [102] N Ottosson, R Vacha, E F Aziz, W Pokapanich, W Eberhardt, S Svensson, G Ohrwall, P Jungwirth, O Bjorneholm, e B Winter B. *J. Chem. Phys.*, 131:124706, 2009.
- [103] Randles, J. E. B. *Advances in Electrochemistry e Electrochemical Engineering*. Interscience, New York, 1963.

- [104] J E B Randles e D J Schiffrin. *Trans. Faraday Soc.*, 62:2403, 1966.
- [105] M K Petersen, S S Iyengar, T J F Day, e G A Voth. *J. Phys. Chem. B*, 108:14804, 2004.
- [106] M Mucha, T Frigato, L M Levering, H C Allen, D J Tobias, L X Dang, e P Jungwirth. *J. Phys. Chem. B*, 109:7617, 2005.
- [107] P Petersen e R J Saykally. *J. Phys. Chem. B.*, 109:7976, 2005.
- [108] S S Iyengar, T J F Day, e G A Voth. *Int. J. Mass Spectrometry*, 241:197, 2005.
- [109] L M Levering, M R Sierra-Hernández, e H C Allen. *J. Phys. Chem. C*, 111:8814, 2007.
- [110] M Eigen. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 3:1, 1964.
- [111] D Marx, M E Tuckerman, J Hutter, e M Parrinello. *Nature*, 397:601, 1999.
- [112] G Zundel. *Adv. Chem. Phys.*, 111:1, 2000.
- [113] L X Dang. *J. Chem. Phys.*, 119:6351, 2003.
- [114] S M Kathmann, I F W Kuo, e C J Mundy. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:16556, 2008.
- [115] D B Hough e L R White. *Adv. Colloid. Interface Sci.*, 14:3, 1980.
- [116] B A Bauer, T R Lucas, A Krishtal, C Van Alsenoy, e S Patel. *J. Phys. Chem. A*, 114:8984, 2010.
- [117] I V Lindell. *Radio Sci.*, 27:1, 1992.
- [118] W T Norris. *IEE P-Sci. Meas. Tech.*, 142:142, 1995.
- [119] C H Ho, H K Tsao, e Y J Sheng. *J. Chem. Phys.*, 119:2369, 2003.
- [120] S Alexander, P M Chaikin, P Grant, G J Morales, P Pincus, e D Hone. *J. Chem. Phys.*, 80:5776, 1984.
- [121] R D Groot. *J. Chem. Phys.*, 95:9191, 1991.

- [122] A Diehl, M N Tamashiro, M C Barbosa, e Y Levin. *Physica A*, 274:433, 1999.
- [123] M Lozada-Cassou, R Saavedra-Barrera, e D Henderson. *J. Chem. Phys.*, 77:5150, 1982.
- [124] R Kjellander e S Marcelja. *J. Phys. Chem.*, 90:1230, 1986.
- [125] B I Shklovskii. *Phys. Rev. E*, 60:5802, 1999.
- [126] A P dos Santos, A Diehl, e Y Levin. *J. Chem. Phys.*, 130:124110, 2009.
- [127] S Pianegonda, M C Barbosa, e Y Levin. *Europhys. Lett.*, 71:831, 2005.
- [128] Y Levin e M E Fisher. *Physica A*, 225:164, 1996.
- [129] H Totsuji. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 39:253, 1975.
- [130] D Henderson e L Blum. *J. Chem. Phys.*, 69:5441, 1978.
- [131] H Wennerström, B Jönsson, e P Linse. *J. Chem. Phys.*, 76:4665, 1982.
- [132] T T Nguyen, A Y Grosberg, e B I Shklovskii. *Phys. Rev. Lett.*, 85:1568, 2000.
- [133] P Linse. *J. Phys. Chem.*, 90:6821, 1986.
- [134] R Messina. *J. Chem. Phys.*, 117:11062, 2002.
- [135] M N Tamashiro, Y Levin, e M C Barbosa. *Eur. Phys. J. B*, 1:337, 1998.
- [136] L M Pegram, T Wendorff, R Erdmann, I Shkel, D Bellissimo, D J Felitsky, e M T Record. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 107:7716, 2010.
- [137] R Komsa-Penkova, R Koynova, G Kostov, e B G Tenchov. *BBA-Protein Struct. M.*, 1297:171, 1996.
- [138] R Godawat, SN Jamadagni, e S Garde. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 106:15119, 2009.
- [139] I E Dzyaloshinskii, E M Lifshitz, e L P Pitaevskii. *Sov. Phys. Usp.*, 4:153, 1961.

- [140] Y Iwadate, K Kawamura, K Igarashi, e J Mochinaga. *J. Phys. Chem.*, 86:5205, 1982.
- [141] Allen, M. P. e Tildesley, D. J. *Computer Simulations of Liquids*. Oxford: Oxford University Press, New York, 1987.
- [142] Frenkel, D. e Berend, S. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, San Diego, 2002.
- [143] N Metropolis, A W Rosenbluth, M N Rosenbluth, A H Teller, e E Teller. *J. Chem. Phys.*, 21:1087, 1953.
- [144] T S Sorensen e P Sloth. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88:571, 1992.
- [145] P Ewald. *Ann. Phys.*, 369:253, 1921.
- [146] C Sagui e T A Darden. *Annu. Rev. Bioph. Biom.*, 28:155, 1999.
- [147] T E Colla, A P dos Santos, e Y Levin. *J. Chem. Phys.*, 136:194103, 2012.
- [148] E Allahyarov, I D'Amico, e H Lowen. *Phys. Rev. Lett.*, 81:1334, 1998.
- [149] R Dickman, P Attard, e V Simonian. *J. Chem. Phys.*, 107:205, 1997.