

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

**A Renormalização de Carga em Suspensões Coloidais Iônicas <sup>†</sup>**

Saete Pianegonda

Tese elaborada sob a orientação do Dr. Yan Levin e da Dra. Marcia C. B. Barbosa, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

Porto Alegre, agosto de 2007.

---

<sup>†</sup> Trabalho parcialmente financiado pelo CNPq e CAPES.

# AGRADECIMENTOS

★ Agradeço aos meus orientadores, Yan e Marcia, pela paciência, amizade e por tudo que me ensinaram. Eles foram decisivos na minha formação acadêmica e eu me sinto honrada por ter sido aluna deles. Eles me guiaram, me encorajaram e estavam sempre disponíveis para esclarecer dúvidas e discutir problemas. Agradeço à Marcia por tudo que ela fez por mim desde que nos conhecemos, por ser uma pessoa tão amiga, humana e com uma inteligência emocional distinta. Por fim, quero agradecê-los de modo especial por todos os momentos que compartilhamos ao longo destes 4 anos e pela amizade, que assim como meu aprendizado, desejo que dure para sempre.

★ Agradeço ao orientador do doutorado sanduíche que realizei na França, Dr. Emmanuel Trizac, pela paciência, disponibilidade e pela sua importante participação na minha formação acadêmica. Agradeço também ao pessoal do *Laboratoire de Physique Théorique et Modèles Statistiques* (LPTMS) da *Université de Paris-Sud* em Orsay, que me acolheu gentilmente durante o doutorado sanduíche que lá realizei.

★ Agradeço ao grupo de Fluidos Complexos, em especial ao Jeferson Arenzon pelas inúmeras e preciosas dicas e por estar sempre gentilmente disponível para me ajudar.

★ Agradeço ao Ismael pelo seu fundamental apoio, carinho, conselhos e por todos os momentos, bons e ruins, que juntos compartilhamos.

★ Agradeço a toda minha família pelo apoio e compreensão. Em especial ao meu pai pelo seu exemplo de coragem e luta pela vida. Agradeço à minha mãe pelo seu

exemplo de superação, às minhas irmãs, Lorena e Angelita, pela força que me deram e também ao exemplo de determinação dos meus irmãos, Leonir e Odacir, em relação a sua paixão pela música.

★ Agradeço aos colegas da sala M205 pela amizade, pelos momentos de descontração e pela troca de idéias.

★ Agradeço às minhas amigas e parceiras do FUTISGURIAS, coloradas e gremistas sem distinção, pelos inesquecíveis períodos de diversão, bate-papos e bom futebol.

★ Por fim, agradeço de modo geral a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

## REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord le Dr Emmanuel Trizac de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être mon tuteur au stage de "doctorat sandwich" que j'ai réalisé dans son laboratoire en 2005. Je tiens à lui dire merci aussi pour son gentil accueil tout au long de ce séjour qui m'a beaucoup apporté et de m'avoir guidé, encouragé, conseillé. Son attention pour répondre à mes questions a été remarquable, car il a toujours été ouvert aux discussions. Pour tout cela, sa confiance et son soutien, je lui suis vivement reconnaissante. Je ne sais pas comment lui exprimer ma gratitude par la patience dont il a fait preuve en m'éclairant sur de nombreux points obscurs à l'occasion de mon arrivé et surtout en m'apprenant la langue française.

Au-delà de mon tuteur de thèse, l'ouverture de tous les membres du Laboratoire de Physique Théorique et Modèles Statistiques (LPTMS), à Orsay, a été très agréable. Je tiens aussi à mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler au sein du LPTMS, et je remercie à tous pour l'hospitalité. Vivre ensemble le quotidien de cette année a été pour moi riche d'enseignements académiques mais aussi la satisfaction de partager des sujets de discussions qui allaient au-delà de celui de la thèse.

Dedico esta tese aos meus pais, João e Iracema.

# SUMÁRIO

<b>Resumo</b> . . . . .	viii
<b>Abstract</b> . . . . .	x
<b>Notações</b> . . . . .	xii
<b>1. Introdução</b> . . . . .	1
<b>2. A carga efetiva em soluções coloidais deionizadas e com sal monovalente</b> . . . . .	9
2.1 Introdução . . . . .	9
2.2 O modelo da cela, a teoria de Poisson-Boltzmann e a metodologia de Alexander . . . . .	11
2.3 O modelo do Jellium renormalizado . . . . .	20
2.4 O caso sem sal adicionado . . . . .	26
2.4.1 Partículas coloidais esféricas . . . . .	26
2.4.2 Polieletrólitos Rígidos . . . . .	36
2.4.2.1 A condensação de Manning . . . . .	38
2.4.2.2 Políons cilíndricos . . . . .	40
2.5 Os efeitos da adição de sal monovalente . . . . .	47
2.5.1 Partículas coloidais esféricas . . . . .	50
2.5.2 Partículas poliméricas cilíndricas . . . . .	54
2.6 Conclusões . . . . .	56

---

<b>3. A inversão de carga em soluções coloidais com sal multivalente . . .</b>	<b>59</b>
3.1 Introdução . . . . .	59
3.2 A teoria de Debye-Hückel e a associação de Bjerrum . . . . .	62
3.2.1 A teoria de Debye-Hückel . . . . .	62
3.2.2 A associação de Bjerrum . . . . .	65
3.3 A mobilidade eletroforética e a inversão de carga . . . . .	66
3.4 O modelo para a inversão de carga . . . . .	69
3.5 Os resultados para o caso $\alpha = 3$ (sal trivalente) . . . . .	78
3.6 Conclusões . . . . .	83
<b>4. Conclusões . . . . .</b>	<b>85</b>
<b>5. Apêndice A . . . . .</b>	<b>88</b>
5.1 A teoria de Poisson-Boltzmann (PB) para partículas coloidais esféricas	88
5.1.1 O caso com sal adicionado . . . . .	88
5.1.2 O caso sem sal adicionado . . . . .	90
5.2 A teoria de PB para partículas coloidais cilíndricas . . . . .	91
5.2.1 O caso com sal adicionado . . . . .	91
5.2.2 O caso sem sal adicionado . . . . .	92
<b>6. Apêndice B . . . . .</b>	<b>94</b>
6.1 O modelo do Jellium renormalizado para partículas coloidais esféricas .	94
6.1.1 O caso sem sal adicionado . . . . .	95
6.1.2 O caso com sal adicionado . . . . .	95
6.1.3 A pressão osmótica . . . . .	96
<b>7. Apêndice C . . . . .</b>	<b>97</b>
7.1 O cálculo dos raios efetivos dos aglomerados . . . . .	97
<b>8. Apêndice D . . . . .</b>	<b>100</b>
8.1 O cálculo das funções de partição dos aglomerados . . . . .	100

---

<b>9. Apêndice E</b> . . . . .	105
9.1 A teoría de Debye-Hückel-Bjerrum (DHBj) para os complexos macroión- contraíons . . . . .	105
<b>Referências Bibliográficas</b> . . . . .	106

# RESUMO

Nesta tese investigou-se os efeitos da renormalização de carga em suspensões coloidais carregadas. No caso de soluções deionizadas, ou com sal monovalente adicionado, o cálculo da carga efetiva foi realizado com o uso do modelo do Jellium renormalizado, que é uma teoria de campo médio que despreza as correlações entre os microíons. Este modelo considera que a distribuição de pares macroíon-macroíon é igual a um para todas as distâncias, sendo portanto mais adequado para o estudo de soluções coloidais diluídas. A carga efetiva e a equação de estado, obtidas dentro desta aproximação, foram comparadas com os resultados do modelo de Poisson-Boltzmann na cela (PBC), que é mais apropriado para soluções coloidais densas e tem sido o modelo padrão para o estudo de suspensões na ausência de íons multivalentes. Considerando uma solução sem sal adicionado, tanto para colóides com partículas esféricas como cilíndricas, a pressão osmótica calculada no modelo do Jellium renormalizado está em bom acordo, até densidades relativamente altas, com aquela obtida dentro do modelo PBC, enquanto que as cargas efetivas destas duas aproximações diferem significativamente. Além disso, no caso de partículas coloidais cilíndricas, observou-se que o cenário para a condensação de contraíons é similar àquele do modelo da cela, já que a condensação de Manning, que é uma característica básica da eletrostática em 2D, também está presente no modelo do Jellium renormalizado.

Quando sal monovalente é adicionado, as cargas efetivas dos modelos em questão continuam diferindo, coincidindo apenas no limite de diluição infinita. A concordância, para baixas frações de volume das partículas coloidais, assinala uma região onde o sistema é dominado pelo sal. Estes modelos também apresentam resultados compatíveis



para a pressão osmótica no regime de densidades intermediárias, enquanto que para baixas densidades observou-se desvios já esperados. O modelo do Jellium renormalizado também está em bom acordo com simulações e experimentos. Além disso, a carga efetiva calculada neste modelo é mais relevante para o estudo da interação efetiva entre as partículas coloidais do que aquela obtida com o modelo PBC. A razão disto é que, para densidades finitas de macroíons, o potencial usual de Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek (DLVO) emerge naturalmente do formalismo do Jellium renormalizado, enquanto que ele precisa ser introduzido extrinsecamente dentro do modelo PBC, já que a interação entre as celas é nula.

No caso de suspensões coloidais com sal multivalente, as teorias de campo médio citadas acima falham, uma vez que as correlações entre os íons multivalentes são importantes e não podem ser desprezadas. Devido à forte interação eletrostática entre a partícula coloidal e os contraíons multivalentes, uma parte destes se associa ao macroíon. As correlações entre os contraíons faz com que, em determinadas condições, o número de contraíons condensados seja grande o suficiente para inverter a carga da partícula coloidal. A descrição deste fenômeno, que é observado experimentalmente e também em simulações de dinâmica molecular, requer uma nova abordagem. Nós propusemos, então, um modelo que considera a condensação de contraíons multivalentes dentro de uma camada em torno da partícula coloidal, gerando um complexo, e também a formação de aglomerados de íons multivalentes e monovalentes provenientes da dissociação dos sais adicionados. Utilizando este modelo para soluções coloidais com uma mistura de eletrólitos trivalentes e monovalentes, conseguimos reproduzir o comportamento experimental observado e também obtivemos condições necessárias simples para a ocorrência da inversão da carga da partícula coloidal.

# ABSTRACT

In this thesis, we have investigated the effects of charge renormalization in ionic colloidal suspensions. For deionized suspensions, or with added monovalent salt, the calculation of the effective charge was performed using the renormalized Jellium model, which is a mean-field theory that neglects ionic correlations. This model considers the macroion-macroion pair correlation function to be equal to one for all distances. The effective charge and the equation of state, obtained within this approximation, were compared with the results of the Poisson-Boltzmann cell model (PBC), which is more appropriate for dense colloidal suspensions. For a salt-free suspension, composed of spherical particles or cylindrical particles, the osmotic pressure calculated with the renormalized Jellium model is in a good agreement, up to relatively high densities, with the one obtained using the PBC model, whereas the effective charges of both approaches differ significantly. Furthermore, for the case of cylindrical particles, we have shown that the scenario for counterion condensation is similar to that of the cell model, since the Manning condensation, which is a key feature of the 2D electrostatics, is also present in the renormalized Jellium model.

When monovalent salt is added, the effective charges for both models continue to differ and they match only in the infinite dilution limit. The agreement at low volume fractions corresponds to the region where the system is salt dominated. Both models also show compatible results for the osmotic pressure in the intermediate regime of densities, while for low densities we observed deviations already expected. The renormalized Jellium model is also in a good agreement with Monte Carlo simulations and experiments. Furthermore, the effective charge calculated using this theory is

more relevant for the study of the interactions between the colloidal particles than PBC effective charge. This is the case because at finite macroion densities, the usual Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek (DLVO) potential, arises naturally within the Jellium formalism, whereas it has to be introduced extraneously within the PBC model.

In the case of colloidal suspensions with multivalent salt, the mean-field theories cited above fail because the multivalent ion correlations are important and can not be neglected. Strong electrostatic interactions between the colloidal particles and the counterions result in the association of part of the counterions with the macroions. Under some conditions, the counterion correlations make the number of condensed counterions to be large enough to reverse the charge of the colloidal particle. The description of this phenomenon, which is observed experimentally and in the simulations, requires a new approach. We propose a model which accounts for the multivalent counterion condensation within a layer surrounding the colloidal particle. Formation of agglomerates composed of multivalent counterions and monovalent coions is also taken into account. Using this model, we have reproduced the observed experimental behavior and also obtained simple and necessary conditions for the overcharging of colloidal particles.

# NOTAÇÕES

Abaixo apresento as principais constantes e variáveis definidas neste trabalho.

$N$	número de partículas coloidais na suspensão
$c_s$	concentração de sal monovalente no reservatório
$\varepsilon$	constante dielétrica
$q$	carga elementar
$\ell_B = \beta q^2 / \varepsilon$	comprimento de Bjerrum (sistema CGS)
$\beta^{-1} = kT$	energia térmica
$a$	raio das partículas coloidais
$-Z_{bare}q$ ( $Z_{bare} > 0$ )	carga das partículas coloidais esféricas
$R$	raio da cela de Wigner-Seitz (WS) para o modelo de Poisson-Boltzmann na cela (PBC)
$\eta$	fração de empacotamento das partículas coloidais
$\varphi(r)$	potencial eletrostático local
$\phi(r) = \beta q \varphi(r)$	potencial eletrostático local adimensional
$n_{\pm}(r)$	densidade local dos contraíons (+) e coíons (-)
$\kappa_{res} = \sqrt{8\pi\ell_B c_s}$	inverso do comprimento de Debye no reservatório de sal monovalente
$\kappa_{PB} = \sqrt{4\pi\ell_B[n_+(R) + n_-(R)]}$	inverso do comprimento de Debye na suspensão coloidal com sal monovalente para o modelo PBC
$P$	pressão osmótica sem a contribuição dos macroíons
$\Pi$	pressão osmótica com a contribuição dos macroíons

$\rho = N/V$	densidade volumétrica média das partículas coloidais
$-Z_{back}q\rho (Z_{back} > 0)$	densidade de carga do fundo homogêneo para partículas coloidais esféricas
$-Z_{eff}q (Z_{eff} > 0)$	carga efetiva das partículas coloidais esféricas
$\tilde{R} = R/a$	borda do sistema coloidal para o modelo do Jellium renormalizado
$\phi_{\tilde{R}}$	potencial eletrostático na borda do sistema coloidal no modelo do Jellium renormalizado
$-\lambda_{bare}q (\lambda_{bare} > 0)$	densidade linear de carga química das partículas coloidais cilíndricas
$\Lambda = \lambda_{bare}\ell_B$	parâmetro de Manning
$-\lambda_{back}q (\lambda_{back} > 0)$	densidade linear de carga do fundo homogêneo para partículas cilíndricas
$-\lambda_{eff}q (\lambda_{eff} > 0)$	densidade linear de carga efetiva para partículas coloidais cilíndricas
$Q(r)\ell_B$	carga líquida a uma distância $r$ do eixo central da partícula coloidal cilíndrica
$\tilde{n}_{\pm}$	densidade dos contraíons (+) e coíons (-) livres no modelo do Jellium renormalizado
$\kappa^{-1} = [4\pi\ell_B(\tilde{n}_+ + \tilde{n}_-)]^{-1/2}$	comprimento de Debye $\xi_D$ da suspensão coloidal para o Jellium renormalizado
$\mu_e$	mobilidade eletroforética
$\mu^{ex}$	potencial químico de excesso
$\zeta$	potencial electrocinético
$a_c$	diâmetro dos microíons
$C$	concentração dos contraíons monovalentes
$C_{\alpha}$	concentração dos contraíons $\alpha$ -valentes
$\delta$	raio de hidratação característico de um íon

---

$\mu_0$	potencial químico dos $\alpha$ -íons livres
$\mu_-$	potencial químico dos ânions
$\mu_i$	potencial químico dos aglomerados de ordem $i$
$c_i$	concentração dos aglomerados de ordem $i$
$c_0$	concentração dos $\alpha$ -íons livres
$c_-$	concentração dos ânions livres
$\Lambda_B = (h^2/2\pi\bar{m}kT)^{1/2}$	comprimento de onda térmico de <i>de Broglie</i> dos aglomerados
$\bar{m}$	massa geométrica média do aglomerado
$I = \frac{1}{2}[C + c_- + \alpha^2 c_0 + \sum_{i=1}^{\alpha} (\alpha - i)^2 c_i]$	força iônica de uma solução coloidal com sal monovalente e $\alpha$ -valente
$\kappa = \sqrt{8\pi\ell_B I}$	inverso do comprimento de Debye de uma solução de força iônica $I$
$R_i$	raio efetivo do aglomerado de ordem $i$
$\xi_i$	função de partição do aglomerado de ordem $i$
$\Gamma_{iso} = \alpha^2 \ell_B / d$	parâmetro de plasma
$\sigma$	densidade de carga na superfície das partículas coloidais esféricas

# 1. INTRODUÇÃO

As suspensões coloidais são encontradas no nosso dia-a-dia, tanto em aplicações industriais [1] como em sistemas biológicos [2]. Elas estão presentes em tintas, produtos farmacêuticos, colas e são usadas na fabricação de materiais nanoestruturados (por exemplo, cerâmicas) [3–5], na biotecnologia e na indústria alimentícia [6]. Estes sistemas servem também como modelo básico para o estudo do meio intracelular [7,8]. Suas propriedades são de grande interesse em aplicações que vão da nanotecnologia à medicina. Por exemplo, pode-se mencionar a utilização de partículas poliméricas de ouro para a detecção e tratamento não invasivo de câncer [9]. Ao contrário dos líquidos simples, as suspensões coloidais são sistemas intrinsecamente complexos, contendo as partículas coloidais e moléculas de solvente e soluto. Tais sistemas apresentam diversas propriedades interessantes. Em particular, quando luz passa através de uma suspensão coloidal, ela é espalhada em todas as direções pelas partículas coloidais, produzindo uma aparência nebulosa. Esta propriedade é conhecida como efeito Tyndall<sup>1</sup> [10].

A presença de componentes de soluto torna possível a modificação em grande escala das propriedades macroscópicas dinâmicas e estáticas e também da reologia da solução coloidal [11]. Estas propriedades, que ainda não são totalmente entendidas, dependem das interações entre as partículas coloidais. A estabilidade da solução com relação à coagulação irreversível ou à agregação reversível, ou ainda à transição de fase, é controlada pela adição de moléculas de soluto e pelo uso de partículas coloidais carregadas [11].

As partículas coloidais são mesoscópicas, com diâmetro típico no intervalo  $10\text{ nm} - 1\text{ }\mu\text{m}$  e podendo conter  $10^3 - 10^4$  grupos ionizáveis, que são sintetizados em sua superfi-

---

<sup>1</sup> O efeito Tyndall ocorre quando a absorção da luz não for o efeito predominante.

cie. Quando estas partículas são imersas em soluções aquosas, seus grupos ionizáveis se dissociam fazendo com que elas adquiram carga, ao mesmo tempo em que contraíons<sup>2</sup> são liberados na solução. As moléculas de sal adicionado, dissolvidas no solvente, também tornam-se ionizadas, gerando mais contraíons e coíons<sup>3</sup>. Sendo assim, uma suspensão coloidal iônica é constituída por macroíons e microíons<sup>4</sup> dispersos num solvente. A presença destas partículas coloidais iônicas imersas em um meio composto de eletrólitos e contraíons aumenta a complexidade do problema. A grande assimetria de carga entre as partículas coloidais e os microíons torna inválida a maior parte dos métodos tradicionais da teoria do estado líquido, que têm tido muito sucesso no estudo de fluidos moleculares simples.

Em suspensões coloidais carregadas, como todos os macroíons têm cargas de mesmo sinal, espera-se que a repulsão coulombiana evite a formação de agregados de partículas coloidais. Tais estruturas, se mais densas que o solvente, por ação gravitacional, ficam depositadas no fundo dos recipientes, o que é inconveniente para as aplicações industriais.

Devido à grande assimetria no tamanho, massa e escala temporal entre as partículas coloidais e as moléculas de soluto e solvente, as suspensões coloidais são um desafio para as modernas teorias de mecânica estatística. A estabilidade das fases destes sistemas ainda não é bem entendida. Apesar dos esforços, uma completa compreensão das suspensões coloidais iônicas ainda não foi alcançada. A questão central é determinar o potencial efetivo de interação entre as partículas coloidais, que leva em conta o efeito dos microíons e do solvente implicitamente. Quando uma partícula coloidal esférica é imersa no solvente, a estrutura deste último é modificada até uma certa distância. Quando duas partículas coloidais se aproximam uma da outra, as camadas modificadas do solvente começam a se superpor e a estrutura local do fluido torna-se altamente direcional, resultando na força efetiva agindo nas partículas

---

<sup>2</sup> Os contraíons são íons com sinal oposto ao das partículas coloidais iônicas.

<sup>3</sup> Os coíons são íons com o mesmo sinal das partículas coloidais iônicas.

<sup>4</sup> Como as partículas coloidais iônicas (macroíons) são algumas ordens de grandeza maior que os demais íons na solução, estes últimos são denominados de microíons.



coloidais. Tal força depende das interações das partículas coloidais com o solvente e o soluto e também das interações entre as moléculas de soluto [11]. A estabilidade de uma suspensão coloidal é discutida em termos da célebre teoria de Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek (DLVO) [11, 12]. Segundo esta teoria, a competição entre a repulsão coulombiana blindada e a atração de van der Waals conduz à estabilização da suspensão. As partículas coloidais podem formar fluidos ou estruturas cristalinas em uma escala de comprimento muito maior que a distância entre elas. Isto ocorre se a interação repulsiva for suficientemente forte e de longo alcance.

Há inúmeros efeitos curiosos e contra-intuitivos que ocorrem em suspensões coloidais com a adição de eletrólito monovalente e íons multivalentes, devido às correlações eletrostáticas. Por exemplo, observou-se que a presença de contraíons multivalentes leva à atração entre duas partículas coloidais com cargas de mesmo sinal e também à inversão de carga dos macroíons [12]. As partículas coloidais estão imersas em uma nuvem iônica de contraíons que, próxima à superfície dos macroíons, pode apresentar uma rica estrutura devido às interações contraíon-contraíon, macroíon-contraíon e também devido a efeitos de volume excluído.

A descrição quantitativa de soluções coloidais é um problema complexo e o uso de aproximações é indispensável. Como este é um problema de muitos corpos interagentes, uma boa estratégia é a aplicação de uma aproximação de campo médio. O ponto de partida usual para o estudo destas soluções é a equação de Poisson-Boltzmann (PB). A equação de Poisson relaciona a densidade de carga com o potencial eletrostático e, nesta aproximação, considera-se que a densidade de microíons é localmente proporcional ao fator de Boltzmann do potencial eletrostático médio. Com isso, as correlações entre os microíons são descartadas.

Em suspensões coloidais carregadas, as correlações eletrostáticas têm um papel fundamental e são responsáveis pela blindagem das interações coulombianas e também pela renormalização da carga das partículas coloidais. O acoplamento eletrostático entre o macroíon e os contraíons induz um acúmulo destes próximo a sua superfície. Daí surge a idéia básica do conceito de carga efetiva. Considera-se que a partícula coloidal

mais os contraíons condensados formam uma entidade carregando uma carga efetiva (ou renormalizada), que pode ser muito menor que a carga química da partícula coloidal. A carga efetiva leva em conta as correlações de curto alcance. Ela depende da geometria e da concentração das partículas coloidais, da termodinâmica dos eletrólitos adicionados, e pode depender também da temperatura, acidez (pH), força iônica (concentração salina) etc.

O conceito de renormalização de carga simplifica a descrição de suspensões coloidais iônicas estabilizadas. As interações na suspensão, exceto na região muito próxima ao macroíon, onde o processo de linearização da equação de PB falha, são bem descritas pelas teorias linearizadas do tipo Debye-Hückel [13], desde que a carga química do macroíon seja substituída pela sua carga efetiva. Esquemáticamente, os efeitos lineares da blindagem do potencial coulombiano, feita pelos microíons, faz com que o potencial efetivo de interação seja do tipo Yukawa, enquanto que os efeitos não lineares desta blindagem implicam na renormalização da carga das partículas coloidais.

A carga efetiva das partículas coloidais tem uma importância fundamental, tanto do ponto de vista teórico como experimental. Ela é um parâmetro relevante para se conhecer a eletrostática do sistema quando as partículas coloidais estão separadas por uma grande distância (fraca superposição das suas nuvens eletrônicas). Ela também determina a mobilidade eletroforética das partículas coloidais em um campo elétrico aplicado [14]. O conhecimento da carga efetiva permite a determinação da interação efetiva entre as partículas coloidais e, conseqüentemente, da estabilidade da suspensão coloidal, que é indispensável para as aplicações industriais. De fato, o potencial efetivo de interação de DLVO, que originalmente não levava em conta a renormalização de carga, só funciona se a carga química das partículas coloidais for substituída pela sua carga efetiva.

É difícil prever a carga efetiva para uma dada suspensão coloidal. Na ausência de um método analítico geral para o seu cálculo, a carga efetiva é geralmente considerada como um parâmetro de ajuste para os dados experimentais [15]. A carga efetiva depende da valência dos contraíons, da carga química das partículas coloidais e

da presença de qualquer tipo de eletrólito dentro da solução.

Outra simplificação pode ser introduzida no estudo de suspensões coloidais com contraíons monovalentes, mapeando-se as partículas coloidais interagentes e os microíons em um problema efetivo com apenas uma partícula coloidal, através da introdução do conceito de cela [16]. Para densidades de partículas coloidais não muito baixas, a repulsão mútua entre os macroíons faz com que estes se organizem de modo a permanecerem o mais afastado possível uns dos outros. A solução total pode então ser dividida em celas, sendo que cada uma delas contém um macroíon, uma quantidade exata de contraíons para tornar a cela neutra, e possivelmente também moléculas de sal dissociadas. Como as celas são neutras por construção, elas não interagem entre si e, portanto, a atenção pode ser restrita a apenas uma delas.

A existência de celas, todas essencialmente do mesmo tamanho, faz com que existam correlações entre as partículas coloidais. Estas correlações não são levadas em conta corretamente, mas isto não é importante em soluções aquosas com contraíons monovalentes, sendo que neste caso, o modelo de Poisson-Boltzmann na cela (PBC) está em bom acordo com simulações [17]. O uso da cela é justificado para soluções coloidais densas. No entanto, pode-se questionar a confiabilidade da teoria PBC no estudo de suspensões muito desordenadas. De fato, o uso da cela nunca se mostrou muito útil na descrição do diagrama de fase das fases fluidas [18]. Além disso, o modelo PBC não fornece resultados precisos no cálculo da carga efetiva [19]. Claramente havia a necessidade de uma teoria que não fosse baseada no uso da cela.

Trizac e Levin propuseram, então, o modelo do Jellium<sup>5</sup> renormalizado [20], o qual considera implicitamente que a função distribuição de pares macroíon-macroíon é igual a um para todas as distâncias. Neste modelo, que é adequado para descrever soluções coloidais diluídas, um dos  $N$  macroíons da solução é fixado na origem e considera-se que a carga dos demais macroíons encontra-se uniformemente distribuída em torno dele, formando um fundo homogêneo com uma densidade de carga

---

<sup>5</sup> O modelo de elétrons interagentes onde os caroços iônicos são “esmagados” formando um fundo uniforme de cargas positivas do tipo “jelly” (gelatina) recebeu o nome de Jellium.

renormalizada. No caso de soluções deionizadas, a carga efetiva do modelo do Jellium renormalizado concorda melhor com valores experimentais do que o modelo PBC [20].

Ainda considerando soluções deionizadas, nós estudamos uma suspensão com polieletrólitos rígidos e encontramos que a condensação de Manning-Oosawa [21, 22], que é uma característica básica da eletrostática em 2D, também está presente no modelo do Jellium renormalizado [23]. Estudamos também soluções com sal monovalente adicionado e encontramos que o modelo do Jellium renormalizado está em bom acordo com simulações de Monte Carlo [23]. Outro importante resultado obtido com este modelo é que o potencial usual de DLVO [11, 12], que é o potencial efetivo de interação entre duas partículas coloidais esféricas, emerge naturalmente do formalismo do Jellium renormalizado, enquanto que ele precisa ser introduzido extrinsecamente dentro do modelo PBC. Isto nos leva a crer que o cálculo da carga efetiva dentro do modelo do Jellium renormalizado deveria ser mais relevante para o estudo da interação efetiva entre as partículas coloidais. De fato, para baixas densidades de partículas coloidais, o potencial efetivo de interação deste modelo está em melhor acordo com simulações de Monte Carlo do que o modelo PBC [24]. Muito recentemente, Castañeda *et al.* sugeriram um modo de incluir as correlações entre os macroíons no modelo do Jellium renormalizado [25]. Dentro desta aproximação, que é adequada para regimes de pouco sal adicionado, os resultados obtidos estão em bom acordo com aqueles provenientes de simulações e experimentos [25].

Os modelos PBC e Jellium renormalizado têm como base a equação de PB, que despreza as correlações entre os microíons. Para soluções com sal monovalente, o fato destas correlações não terem sido levadas em conta pode ser justificado, mas no caso de íons multivalentes tais correlações são muito importantes. Em determinadas condições, por exemplo para soluções aquosas contendo sal multivalente, as correlações entre os contraíons multivalentes levam à inversão da carga da partícula coloidal. Este fenômeno, no qual um grande número de contraíons se associa ao macroíon de modo que sua carga líquida troca de sinal, não pode ser previsto pela teoria de PB [15, 19, 26, 27], mas foi observado em simulações e também em outras teorias [12, 28–33].

Experimentalmente, observa-se uma inversão da mobilidade eletroforética da partícula coloidal como consequência da inversão da sua carga [34–36].

Diversas teorias têm sido desenvolvidas para tentar estabelecer o mecanismo através do qual as correlações entre os contraíons condensados levam à inversão da carga das partículas coloidais [12, 28, 37–39]. No entanto, nenhuma destas teorias consegue descrever completamente os resultados experimentais. A principal discordância reside no efeito da adição de sal monovalente na inversão de carga. Tais teorias predizem que a adição de sal monovalente deveria gerar uma grande inversão de carga, mas o efeito oposto é encontrado experimentalmente e nas simulações de dinâmica molecular [34, 40, 41]. De fato, observa-se nos experimentos que baixas concentrações de sal monovalente têm um pequeno efeito na inversão de carga, enquanto que a adição de grandes quantidades deste sal faz este fenômeno desaparecer completamente [34]. Um resultado similar é encontrado em simulações de dinâmica molecular [40, 41].

Com a finalidade de explicar este fenômeno, desenvolvemos uma teoria para a inversão da carga das partículas coloidais [42] baseada na teoria de Debye-Hückel [13] e na associação de Bjerrum [43], para uma solução coloidal com uma mistura de sais monovalentes e multivalentes. Os ingredientes fundamentais do nosso modelo são: a associação entre o macroíon e os contraíons multivalentes, formando um complexo, e a associação entre os íons multivalentes e monovalentes (provenientes da dissociação dos sais adicionados) gerando aglomerados de microíons. Se por um lado a presença de íons multivalentes na solução favorece a formação de complexos com um grande número de contraíons associados, por outro a adição de sal multivalente leva à formação de aglomerados, o que reduz o número de íons multivalentes livres. Desta competição emerge o cenário observado experimentalmente. Através da nossa teoria [42], fomos capazes de reproduzir o comportamento experimental e também obtivemos condições necessárias simples para a ocorrência da inversão de carga.

Em resumo, nesta tese exploramos dois aspectos complementares das suspensões coloidais. Usamos uma teoria de Jellium para obter a carga efetiva das partículas coloidais de uma solução deionizada, testando a sua eficiência para duas geometrias, e

também para o caso de uma suspensão com sal monovalente adicionado, onde os efeitos da adição deste eletrólito foram investigados. Além disso, usando uma teoria inspirada naquela de Debye-Hückel-Bjerrum [12], fomos capazes de descrever a inversão da carga das partículas coloidais na presença de íons multivalentes.

O restante desta tese obedece a seguinte estrutura. No capítulo 2, a carga efetiva e a equação de estado serão calculadas dentro do modelo do Jellium renormalizado, para suspensões coloidais deionizadas e com sal monovalente adicionado. Em ambos os casos serão consideradas partículas coloidais esféricas e cilíndricas, separadamente. Os resultados serão comparados com aqueles obtidos dentro do modelo PBC. No capítulo 3, apresentaremos a nossa teoria para a inversão de carga das partículas coloidais esféricas de uma suspensão que contém uma mistura de sais monovalentes e multivalentes. Mostraremos que os resultados obtidos estão de acordo com o comportamento observado em experimentos e simulações. Por fim, as conclusões desta tese serão apresentadas no capítulo 4. Os resultados originais deste trabalho foram publicados nas referências [23] e [42].

# 2. A CARGA EFETIVA EM SOLUÇÕES COLOIDAIS DEIONIZADAS E COM SAL MONOVALENTE

## 2.1 Introdução

Neste capítulo, vamos obter a carga efetiva e verificar seus efeitos no cálculo da pressão osmótica para um sistema de  $N$  partículas coloidais carregadas em uma solução contendo seus contraíons, um solvente neutro e, em alguns casos, sal monovalente adicionado.

O ponto de partida usual para o estudo destas soluções é a teoria de campo médio de Poisson-Boltzmann (PB). Neste caso, a carga efetiva é obtida com a metodologia de Alexander [19], na qual o potencial eletrostático exato, que é a solução da equação não linear completa de PB, é equiparado à solução assintótica da equação de PB linearizada.

Em matéria condensada, a descrição quantitativa de sistemas coloidais de partículas carregadas de baixa densidade é uma tarefa difícil devido à presença de interações coulombianas de longo alcance [11]. A fim de tornar a situação mais simples de ser tratada, usualmente se introduz uma cela do tipo Wigner-Seitz (WS) apropriadamente definida. Esta considerável simplificação permite o cálculo de várias quantidades termodinâmicas (veja por exemplo [19, 44] e [16, 45] para resultados mais recentes) e a derivação de propriedades de transporte [46, 47]. No entanto, o conceito de cela, retirado da física do estado sólido, nunca se mostrou muito útil na descrição do diagrama de fases das fases fluidas (veja por exemplo [18]). O modelo da cela não leva em conta

adequadamente as correlações entre as partículas coloidais, o que não é de grande importância para soluções aquosas com contraíons monovalentes, mas pode ser relevante para soluções com contraíons multivalentes. Enquanto o modelo da cela é uma boa aproximação para suspensões coloidais densas, deve-se ter cuidado ao extrapolar os resultados para suspensões muito diluídas. Além disso, quando uma informação mais microscópica é procurada, como por exemplo a carga efetiva, o uso da cela não fornece uma resposta precisa [19]. Uma das possíveis causas da falha deste modelo está no tratamento efetivo dado às interações da partícula coloidal com os microíons e com o solvente.

Neste trabalho, adotamos um ponto de vista mais de “estado líquido” [48] para descrever as propriedades locais e globais da blindagem dos íons microscópicos em torno de partículas coloidais esféricas ou cilíndricas muito carregadas. Por exemplo, calcularemos a carga efetiva de um macroíon mais sua nuvem eletrônica. Esta forma de tratar o sistema é pertinente tendo-se em vista a densidade finita das partículas coloidais. A aproximação utilizada por nós tem uma forte semelhança com o modelo do Jellium de Beresford-Smith, Chan e Mitchell [49], no entanto com uma importante diferença, já que o Jellium aqui considerado é “renormalizado”. Como ficará claro a seguir, esta aproximação fornece um procedimento de incorporação da renormalização de carga de modo auto-consistente dentro da descrição clássica do equilíbrio de Donnan<sup>1</sup> em suspensões coloidais [50, 51]. Cálculos preliminares, com ênfase na sedimentação de partículas coloidais carregadas, foram publicados em [20] e o modelo do Jellium renormalizado foi recentemente testado com sucesso em dispersões lipossômicas [52].

Este capítulo foi organizado da seguinte maneira. O modelo de Poisson-Boltzmann na cela (PBC) juntamente com a metodologia de Alexander [19] são introduzidos na seção 2.2. O modelo do Jellium renormalizado é definido na seção 2.3 e aplicado na

---

<sup>1</sup> O equilíbrio de Donnan é a situação na qual uma solução de partículas coloidais e seus contraíons está em equilíbrio térmico e químico com um reservatório de sal. A membrana que separa os dois compartimentos é semipermeável, pois permite a passagem do solvente e dos contraíons e microíons provenientes do sal, mas evita a passagem dos macroíons.



seção 2.4, onde suspensões sem sal foram consideradas e o procedimento numérico foi exemplificado com partículas coloidais esféricas. Nós ainda comparamos os resultados obtidos com estes dois modelos. Além de analisarmos dispersões de partículas coloidais esféricas, estudamos também macromoléculas com geometria cilíndrica, o que permitiu a discussão do fenômeno clássico da condensação de Manning-Oosawa [21, 22] dentro do modelo do Jellium renormalizado. Os efeitos provenientes da adição de eletrólito monovalente são investigados na seção 2.5 e as conclusões são apresentadas na seção 2.6. As seções 2.3, 2.4 e 2.5 seguem as linhas gerais de [23].

## **2.2 O modelo da cela, a teoria de Poisson-Boltzmann e a metodologia de Alexander**

Nesta seção, iremos obter a carga efetiva de uma partícula coloidal mais sua nuvem eletrônica dentro de uma aproximação de cela para a teoria de Poisson-Boltzmann (PB), que é uma teoria de campo médio. A pressão osmótica será igualmente obtida dentro deste modelo.

Consideremos uma solução com  $N$  partículas coloidais esféricas em equilíbrio térmico e químico com um reservatório de sal monovalente de concentração  $c_s$ . No modelo de PB, as moléculas do solvente não são levadas em conta explicitamente, de modo que o solvente é tratado como um meio sem estrutura de constante dielétrica  $\varepsilon$  (CGS) e temperatura  $T$ . Esta aproximação é razoável à medida que o tamanho das moléculas do solvente é pequeno quando comparado ao tamanho dos macroíons e ao comprimento das interações eletrostáticas da solução [53]. Este meio contínuo é caracterizado pelo comprimento de Bjerrum  $\ell_B = \beta q^2 / \varepsilon$  (CGS), onde  $\beta^{-1} = kT$  é a energia térmica e  $q$  é a carga elementar.  $\ell_B$  fornece uma escala conveniente para quantificar as interações eletrostáticas dentro da suspensão coloidal. Note que  $\ell_B$  é a distância na qual a energia coulombiana de duas cargas elementares no meio de

constante dielétrica  $\varepsilon$  é igual a  $kT$ . Na teoria de PB, todos os microíons são considerados como partículas puntiformes, enquanto que as partículas coloidais são esferas<sup>2</sup> de raio  $a$  e carga química  $-Z_{bare}q$  distribuída uniformemente em sua superfície<sup>3</sup>. Pode-se considerar, sem perda de generalidade, que as partículas coloidais estão carregadas negativamente, ou seja,  $Z_{bare} > 0$ . O objetivo desta teoria é calcular a densidade média local dos microíons e o potencial eletrostático médio em torno das partículas coloidais fixas em uma dada configuração.

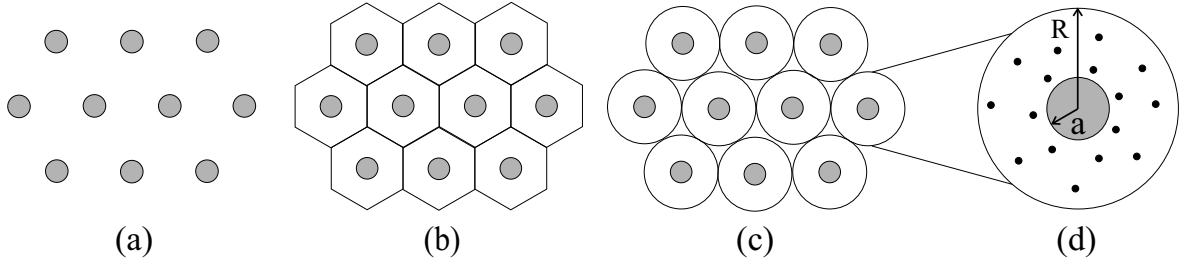
Para partículas coloidais com uma fração de volume não muito baixa na suspensão, devido à repulsão mútua, suas posições são tais que cada uma delas tem em torno de si uma região de exclusão em relação às demais. Neste caso, os macroíons formam uma estrutura ordenada (bcc ou fcc) [51]. A descrição da fase cristalina é bem mais simples do que uma estrutura desordenada, já que pode-se tirar vantagem da simetria translacional da rede. Com isso, pode-se definir uma cela de Wigner-Seitz (WS) centralizada em cada macroíon (veja a figura 2.1). Considera-se que, além da partícula coloidal, cada cela contém uma quantidade exata de contraíons de modo que a carga total dentro dela seja exatamente zero, e que todas as celas têm o mesmo formato. Além dos contraíons, a cela pode conter também íons provenientes da dissociação das moléculas de sal. Cabe ressaltar que, como as celas são neutras por construção, não há interações eletrostáticas entre elas. A aproximação seguinte é considerar que o formato da cela de WS tenha a simetria da partícula coloidal (no caso esférico em questão, tal cela é uma esfera de raio  $R$ ), mas com o mesmo volume da cela de WS propriamente dita (veja a figura 2.1). O valor de  $R$  é obtido através da fração de volume  $\eta$  do sistema ocupada pelas partículas coloidais, em outras palavras, o efeito da concentração dos macroíons. No caso de partículas esféricas,  $\eta = (a/R)^3$  [54].

Apesar do modelo da cela levar em conta o efeito da concentração dos macroíons

---

<sup>2</sup> As suspensões coloidais podem conter partículas coloidais de diferentes tamanhos (polidispersão).

<sup>3</sup> A carga química  $Z_{bare}$  pode depender da temperatura. No entanto, nesta tese a temperatura é mantida fixa e considera-se que todos os grupos ácidos sintetizados na superfície da partícula coloidal se dissociam quando as partículas coloidais são imersas em soluções aquosas.



**Fig. 2.1:** Representação dos estágios da aproximação do modelo da cela. A solução coloidal completa (a) é dividida em celas de WS (b) centralizadas em cada partícula coloidal e que são convenientemente simetrizadas (c). Em seguida, o cálculo do potencial é restrito a apenas uma cela de raio  $R$  composta por uma partícula coloidal iônica, seus contraíons e possivelmente sal adicionado (d).

de maneira aproximada, ele apresenta várias vantagens. Entre elas, o importante limite de diluição infinita é facilmente obtido à medida que o volume da cela aumenta. Este modelo é também muito útil para a introdução do conceito de condensação iônica e renormalização de carga das partículas coloidais, como será visto a seguir. Além disso, estudos da aproximação de PB indicam que o principal efeito da concentração dos macroíons está relacionado à entropia na distribuição dos contraíons [55].

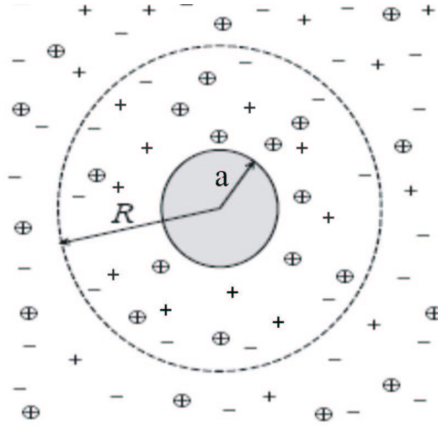
Na aproximação de Poisson-Boltzmann, o potencial eletrostático adimensional medido a partir do centro da cela de WS,  $\phi(r) = \beta q \varphi(r)$ , onde  $\varphi(r)$  é o potencial em unidades CGS, é gerado pela densidade de carga dos macroíons e dos microíons monovalentes. Numa teoria exata, os perfis de densidade local dos microíons são expressos em termos do fator de Boltzmann, cujo expoente é proporcional ao potencial de força média entre o macroíon e os microíons. Aproximando-se o potencial de força média pelo potencial eletrostático, a densidade local dos microíons dentro da cela de WS é dada pela distribuição de Boltzmann  $n_{\pm}(r) = c_s e^{\mp \phi(r)}$ , onde  $n_+(r)$  é a densidade de cátions (contraíons) e  $n_-(r)$  é a densidade de ânions (coíons). Com isso, a teoria de PB é uma aproximação de campo médio, já que as correlações entre os microíons monovalentes móveis de carga  $\pm q$  foram desprezadas. Devido à neutralidade de carga

dentro da cela de  $WS$  tem-se que

$$Z_{bare}q = 4\pi \int_a^R r^2 \rho_q(r) dr, \quad (2.1)$$

onde  $\rho_q(r) = q[n_+(r) - n_-(r)]$  é a densidade de carga dos microíons.

Neste caso, a densidade finita das partículas coloidais é levada em conta através da aproximação do modelo da cela. Como o potencial eletrostático médio deve refletir a periodicidade da rede, ele precisa ser calculado apenas em uma cela de  $WS$  (veja as figuras 2.1 e 2.2). Deste modo, a equação de Poisson-Boltzmann (CGS) para uma



**Fig. 2.2:** Geometria da cela de  $WS$  esférica de raio  $R$  para uma solução coloidal com sal monovalente adicionado. A partícula coloidal, com carga total  $-Z_{bare}q$  ( $Z_{bare} > 0$ ) distribuída uniformemente em sua superfície, é representada pela esfera sombreada de raio  $a$ . A fronteira da cela de  $WS$  é idealizada como uma membrana semipermeável localizada em  $r = R$ , representada pela linha pontilhada que separa a cela do reservatório de sal. Os microíons, contraíons ( $\oplus$ ), cátions (+) e ânions (-), são móveis e podem atravessar a membrana.

solução com sal monovalente adicionado tem a seguinte forma (veja o apêndice A)

$$\nabla^2 \phi(r) = \kappa_{res}^2 \sinh[\phi(r)], \quad a < r < R, \quad (2.2)$$

onde  $\kappa_{res} = \sqrt{8\pi\ell_{BC_s}}$  é o inverso do comprimento de Debye dentro do reservatório de

sal. As condições de contorno são dadas por

$$\left. \frac{d\phi}{dr} \right|_R = 0 \quad (2.3)$$

$$\left. \frac{d\phi}{dr} \right|_a = \frac{Z_{bare}\ell_B}{a^2}. \quad (2.4)$$

A condição de contorno (2.3) garante a neutralidade de carga dentro da cela de  $WS$  e a condição (2.4) segue da aplicação da lei de Gauss na superfície do macroíon.

Vamos agora introduzir a definição de carga efetiva com o auxílio da aproximação de campo médio baseada na equação de PB. Para isso, vamos considerar o limite de diluição infinita das partículas coloidais, ou seja, um macroíon isolado e imerso em um eletrólito infinito. Este limite corresponde a  $\kappa_{res}R \rightarrow \infty$ . Neste caso, o potencial eletrostático é dado pela equação (2.2) com a condição de contorno (2.3) substituída por  $\phi(r \rightarrow \infty) = 0$ . Esta equação não linear de PB não pode ser resolvida analiticamente, mas a sua solução assintótica mostra que o potencial eletrostático a grandes distâncias comporta-se como  $e^{-\kappa_{res}r}/r$ , já que, mesmo para partículas coloidais muito carregadas,  $\phi(r) \ll 1$  para  $r$  grande. Conseqüentemente, a linearização da equação (2.2) em torno do zero é possível neste regime, conduzindo à equação de PB linearizada, ou equação de Debye-Hückel<sup>4</sup> (DH)

$$\nabla^2 \phi_{DH}(r) = \kappa_{res}^2 \phi_{DH}(r), \quad (2.5)$$

cuja solução em coordenadas esféricas é o potencial coulombiano blindado

$$\phi_{DH}(r) = A \frac{e^{-\kappa_{res}r}}{r}, \quad (2.6)$$

onde foi usado que  $\phi(r \rightarrow \infty) = 0$ . O uso da segunda condição de contorno, equação (2.4), forneceria

$$A = \frac{-Z_{bare}\ell_B}{(1 + \kappa_{res}a)} e^{\kappa_{res}a}. \quad (2.7)$$

Contudo, esta condição não pode ser usada, pois a linearização não é válida para pequenas distâncias. Mas se a solução linear for estendida para perto da partícula coloidal,

---

<sup>4</sup> Debye e Hückel desenvolveram uma teoria para eletrólitos simétricos baseada na linearização da equação de PB (veja a seção 3.2.1).

ela corresponderá a que carga do macroíon? A resposta a esta pergunta é precisamente a carga efetiva, que é percebida por um observador longe da partícula coloidal. Com isso pode-se fazer o comportamento, a grandes distâncias, de  $\phi(r)$  coincidir com a solução do problema linearizado se a carga química da partícula coloidal  $Z_{bare}$  for substituída por uma carga de valor diferente  $Z_{eff}$ , o que conduz à definição da carga efetiva renormalizada [56]

$$\phi(r, Z_{bare}) \approx \phi_{DH}(r, Z_{eff}) = -\frac{Z_{eff}\ell_B}{(1 + \kappa_{res}a)} \frac{e^{-\kappa_{res}(r-a)}}{r}, \quad r \gg a. \quad (2.8)$$

Embora a análise prévia tenha sido feita no limite de diluição infinita, o conceito de renormalização de carga é muito geral e pode ser aplicado em suspensões coloidais sob várias condições [57–59]. Como vimos, no caso de partículas coloidais com uma densidade finita, pode-se fazer o uso da aproximação da cela. Sendo assim, a termodinâmica de sistemas coloidais muito carregados pode ser baseada na equação de PB linearizada, mas com a carga química da partícula coloidal  $Z_{bare}$  substituída por  $Z_{eff}$ .

O conceito original de renormalização de carga foi introduzido por Alexander *et al.* [19] no contexto da teoria de Poisson-Boltzmann na cela (PBC). A idéia básica desta definição é considerar que a partícula coloidal muito carregada mais parte da nuvem de contraíons em torno dela formam uma entidade carregando uma carga renormalizada  $-Z_{eff}q$  ( $Z_{eff} > 0$ ), que pode ser várias ordens de grandeza menor (em módulo) que  $-Z_{bare}q$ . Esta “condensação” de parte dos contraíons ocorre devido a sua forte interação eletrostática com a partícula coloidal. De fato, os contraíons próximos à superfície coloidal sentem uma forte atração eletrostática comparada com a sua energia térmica  $kT$ . É natural então dizermos que estes contraíons estão eletrostaticamente “ligados” ao macroíon. Esta idéia de condensação iônica é introduzida como uma ilustração do grande acúmulo de contraíons perto da partícula coloidal. Entretanto, não há uma ligação química entre o macroíon e os contraíons condensados, de modo que os contraíons envolvidos nesta definição de condensação puramente eletrostática podem estar localizados relativamente longe da partícula coloidal. O cálculo da carga efetiva para sistemas sem sal ou com sal monovalente adicionado segue o modelo proposto

por Alexander [19]. As etapas desta metodologia, aplicada ao problema em questão, podem ser resumidas da seguinte maneira [54]:

- (i) Resolve-se o problema não linear completo dado pela equação (2.2) para um dado conjunto de parâmetros independentes: a fração de volume  $\eta$ , a concentração de sal monovalente  $\kappa_{res}a$  e a carga da partícula coloidal  $Z_{bare}\ell_B/a$  (veja o apêndice A). Estes três parâmetros adimensionais caracterizam cada estado do sistema. Com isso, obtém-se o potencial em  $R$ ,  $\phi(R)$ , e a densidade total de microíons

$$n_{\pm}(R) = c_s e^{\mp\phi(R)}. \quad (2.9)$$

- (ii) Define-se o inverso do comprimento de Debye (relacionado à blindagem) a partir das densidades dos microíons na fronteira da cela de  $WS$ , dadas pela equação (2.9), o que resulta em

$$\kappa_{PB} = \sqrt{4\pi\ell_B[n_+(R) + n_-(R)]} = \kappa_{res} \cosh^{1/2}[\phi(R)]. \quad (2.10)$$

- (iii) Lineariza-se o problema de valor de contorno da equação (2.2) em torno de  $\phi(R)$  e determina-se o potencial solução da equação de PB linearizada, de modo que as soluções dos problemas não linear e linear coincidam até a derivada segunda em  $r = R$  (veja o apêndice A).
- (iv) Calcula-se a carga efetiva  $Z_{eff}$  a partir da equação (2.1), substituindo-se  $Z_{bare}$  por  $Z_{eff}$  e  $\rho_q(r)$  pela densidade de carga  $\rho_{PBL}(r)$  associada à solução da equação de  $PB$  linearizada (PBL), ou seja,

$$Z_{eff}q = 4\pi \int_a^R r^2 \rho_{PBL}(r) dr. \quad (2.11)$$

Alternativamente, podemos calcular a carga efetiva usando-se a lei de Gauss

$$\left. \frac{d\phi_{PBL}}{dr} \right|_a = \frac{Z_{eff}\ell_B}{a^2}. \quad (2.12)$$

O potencial eletrostático longe da partícula coloidal (e então  $Z_{eff}$ ) satura em função da sua carga química  $Z_{bare}$ . Este comportamento é verificado experimentalmente e também em simulações.

Por sua vez, a equação de estado do modelo da cela é facilmente obtida. Em sistemas reais, a pressão depende também das correlações entre íons de diferentes celas, o que não é levado em conta dentro deste modelo. Neste caso, a equação de estado do sistema refere-se à pressão exercida na parede rígida da cela, em  $r = R$ . Vamos então calcular a contribuição dos  $N_m$  microíons livres para a pressão osmótica. Consideraremos inicialmente um sistema com apenas uma espécie de microíons. Sendo  $A_R$  a área da borda externa da cela e  $R$  sua posição, uma variação infinitesimal  $dR$  muda o volume da cela por  $A_R dR$ . A energia livre configuracional é dada por  $F = -kT \ln Z$ , sendo a função de partição configuracional canônica  $Z$  expressa como

$$Z = \frac{1}{\Lambda_B^{3N_m} N_m!} \int \dots \int e^{-\beta H} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N_m}, \quad (2.13)$$

onde  $\Lambda_B = (h^2/2\pi mkT)^{1/2}$  é o comprimento de onda térmico de *de Broglie* e  $H$  é o hamiltoniano dos microíons móveis. A pressão do sistema no ensemble canônico é dada por

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{kT}{A_R Z} \frac{\partial Z}{\partial R}. \quad (2.14)$$

A energia do sistema é independente da localização da sua borda externa, uma vez que ela é rígida e não tem cargas. Então  $R$  entra na função de partição apenas através dos limites superiores das integrais de configuração. A derivada de  $Z$  em relação a  $R$  é

$$\frac{\partial Z}{\partial R} = \frac{\partial}{\partial R} \left( \frac{1}{\Lambda_B^{3N_m} N_m!} \int \dots \int e^{-\beta H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_m})} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N_m} \right). \quad (2.15)$$

Cada microíon contém uma integração radial de  $a$  até  $R$  enquanto que a integração sobre as duas coordenadas restantes fornece um fator  $A_r$  e com isso

$$\frac{\partial Z}{\partial R} = \frac{1}{\Lambda_B^{3N_m} N_m!} \sum_{i=1}^{N_m} \int \dots \left( \frac{\partial}{\partial R} \int_a^R e^{-\beta H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_{N_m})} A_r d\mathbf{r}_i \right) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{i-1} d\mathbf{r}_{i+1} \dots d\mathbf{r}_{N_m}, \quad (2.16)$$

ou equivalentemente,

$$\frac{\partial Z}{\partial R} = \frac{A_R}{\Lambda_B^{3N_m} N_m!} \sum_{i=1}^{N_m} \int \dots \int e^{-\beta H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i \rightarrow R, \dots, \mathbf{r}_{N_m})} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{i-1} d\mathbf{r}_{i+1} \dots d\mathbf{r}_{N_m}. \quad (2.17)$$



Todos os microíons são idênticos, logo estes  $N_m$  termos são iguais e sendo assim

$$\frac{\partial Z}{\partial R} = \frac{A_R N_m}{\Lambda_B^{3N_m} N_m!} \int \dots \int e^{-\beta H(\mathbf{r}_1 \rightarrow R, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_m})} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{N_m}. \quad (2.18)$$

Como a distribuição de probabilidade da primeira partícula é dada por

$$p_1(R) = \frac{\int \dots \int e^{-\beta H(\mathbf{r}_1 \rightarrow R, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_m})} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{N_m}}{\Lambda_B^{3N_m} N_m! Z}, \quad (2.19)$$

a equação (2.18) pode ser reescrita como

$$\frac{\partial Z}{\partial R} = A_R N_m Z p_1(R). \quad (2.20)$$

Por fim, nós usamos o fato de que a densidade iônica na borda da cela é dada por  $n(R) = N_m p_1(R)$ , de modo que

$$\frac{\partial Z}{\partial R} = A_R Z n(R). \quad (2.21)$$

A inserção deste resultado na equação (2.14) resulta em

$$\beta P = n(R). \quad (2.22)$$

Se mais de uma espécie de microíons estiver presente, como no caso de sal adicionado, a pressão será dada pela soma das densidades das espécies microiônicas na borda

$$\beta P = \sum_i n_i(R). \quad (2.23)$$

Sendo assim, a pressão deste sistema está associada à densidade de microíons, resultante da solução da equação não linear de PB, na fronteira da cela de WS [55], o que via a equação (2.10) gera

$$\beta P = \frac{\kappa_{PB}^2}{4\pi\ell_B}. \quad (2.24)$$

Cabe ressaltarmos que apesar da equação (2.23) sugerir que os microíons na borda externa do sistema se comportam como um gás ideal, este não é o caso para todos os microíons da solução. Mesmo se o sistema for denso e os microíons estiverem fortemente correlacionados, a equação (2.24) é válida, já que ela é completamente independente das interações de pares que entram no hamiltoniano.

É ainda importante salientarmos que o modelo PBC só fornece bons resultados para suspensões coloidais com eletrólitos do tipo 1:1 (sal monovalente), pois as correlações entre os microíons são desprezadas. A equação de PB falha quando as correlações entre os íons do eletrólito tornam-se importantes. Este é particularmente o caso para suspensões contendo contraíons multivalentes ou uma grande concentração de coíons. Sob estas condições, a metodologia de Alexander perde sua validade, uma vez que as correlações entre os contraíons e os coíons permanecem importantes inclusive longe da superfície da partícula coloidal, e a equação de PB deixa de ser válida mesmo assintoticamente. Então, a descrição de PB é aplicável em solventes aquosos sob condições usuais de temperatura e microíons monovalentes, já que neste caso os acoplamentos eletrostáticos não são fortes e, portanto, não se observam desvios do campo médio. Sendo assim, no caso de suspensões com a adição de sal multivalente, o tratamento deve ser diferente, conforme será visto no próximo capítulo.

Por fim, queremos mencionar que o modelo PBC e a metodologia de Alexander são facilmente estendidos para partículas coloidais com outras geometrias (como a cilíndrica) e também para o caso de soluções coloidais sem sal adicionado (veja o apêndice A).

## 2.3 O modelo do Jellium renormalizado

Nesta seção, vamos considerar uma suspensão de  $N$  partículas coloidais carregadas em um volume  $V$ . A carga efetiva e a pressão deste sistema serão obtidas dentro de uma perspectiva de teoria de líquidos.

As partículas mesoscópicas, quando imersas em um meio polar, liberam pequenos íons na solução que, junto com os outros microíons resultantes da dissociação do sal adicionado<sup>5</sup>, formam uma nuvem inomogênea em torno de cada uma delas. Diferentemente do procedimento anterior, as partículas coloidais não estão em celas isoladas,

---

<sup>5</sup> Pequenas quantidades de coíons e contraíons também podem ser provenientes da dissociação do próprio solvente e de impurezas nele contidas.

mas em uma solução compartilhando os microíons (veja o esquema (a) da figura 2.3). Enquanto que as partículas coloidais são consideradas mais ou menos uniformemente distribuídas na solução<sup>6</sup>, as posições dos contraíons e coíons estão fortemente correlacionadas com aquelas dos macroíons. Como uma aproximação de primeira ordem, nós podemos tomar a função de correlação macroíon-macroíon como  $g_{mm}(r) = 1$ , ou seja, um gás ideal de partículas coloidais. Enquanto isso, as funções de correlação exatas macroíon-contraíon e macroíon-coíon são dadas por  $g_{m\pm}(r) = e^{-\beta w_{m\pm}(r)}$ , onde  $w_{m\pm}(r)$  são os potenciais de força média. Dentro da aproximação de campo médio, na qual vamos nos restringir aqui, despreza-se as correlações entre os microíons, ou em outras palavras, aproxima-se o potencial de força média pelo potencial eletrostático médio. Isto permite relacionar a densidade local das microespécies de valência  $z_i$  no ponto  $\mathbf{r}$  com o potencial eletrostático local  $\varphi(\mathbf{r})$  através da relação  $n_i(\mathbf{r}) \propto \exp(-z_i q \beta \varphi(\mathbf{r}))$  [11, 12].

Para quaisquer posições das  $N$  partículas coloidais presentes na solução, é preciso resolver a equação de Poisson-Boltzmann resultante, a partir da qual se obtém o potencial eletrostático. Este potencial pode então ser inserido no tensor de tensões (*stress tensor*) [11] para que se calcule a força agindo nas partículas coloidais. Tal procedimento, que faz uso da separação de escalas temporais entre macroíons e microíons, abre o caminho para uma descrição completa da dinâmica e da estática do sistema com, por exemplo, o uso das técnicas de Monte Carlo ou Dinâmica Molecular para tratar os graus de liberdade dos macroíons [61, 62]. Entretanto, este tratamento é numericamente custoso e uma visão melhor do problema é obtida com outras aproximações que mapeiam o problema original com  $N$  partículas coloidais em uma situação com apenas uma delas. Um exemplo é o modelo da cela, visto na seção 2.2, onde a densidade finita das partículas coloidais é levada em consideração através de uma região de exclusão em torno de cada uma delas. Vamos agora propor uma forma alternativa, o modelo do Jellium renormalizado [20]. Ele não possui algumas das limitações do modelo da cela e é igualmente simples de ser implementado e resolvido.

Novamente vamos considerar, sem perda de generalidade, que as partículas co-

---

<sup>6</sup> Estamos interessados no regime de baixas densidades.

coloidais estão carregadas negativamente. Com isso, uma dada partícula coloidal com carga química  $-Z_{bare}q$  ( $Z_{bare} > 0$ ) é colocada na origem do sistema de referência. O meio da suspensão, que é um solvente tratado como um dielétrico contínuo de permissividade  $\varepsilon$ , é escolhido como sendo infinito, com uma densidade média de partículas coloidais dada por  $\rho = N/V$ . Para um sistema coloidal diluído, onde a interação entre as partículas coloidais não é forte, considera-se que a carga das demais  $N - 1$  partículas encontra-se uniformemente distribuída em torno do macroíon marcado (veja o esquema (b) da figura 2.3), formando um fundo homogêneo com densidade de carga negativa  $-Z_{back}q\rho$  ( $Z_{back} > 0$ ). Deste modo, o potencial eletrostático  $\varphi(r)$  em torno do macroíon marcado satisfaz a equação de Poisson (CGS)

$$\nabla^2\varphi(r) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \left[ -Z_{back} \rho q + \sum_i n_i^0 z_i q \exp(-\beta q z_i \varphi) \right], \quad (2.25)$$

onde a soma é feita sobre todas as microespécies e as concentrações  $n_i^0$  são determinadas através da condição de eletroneutralidade, no caso sem sal, ou do equilíbrio osmótico com um reservatório de sal em uma situação semi-grande canônica. A grandes distâncias ( $r \rightarrow \infty$ ), o termo entre colchetes no lado direito da equação (2.25) desaparece devido à condição de eletroneutralidade da solução. Isto impõe um valor  $\varphi_\infty$  para o potencial longe do macroíon, que é chamado de potencial de Donnan [50].

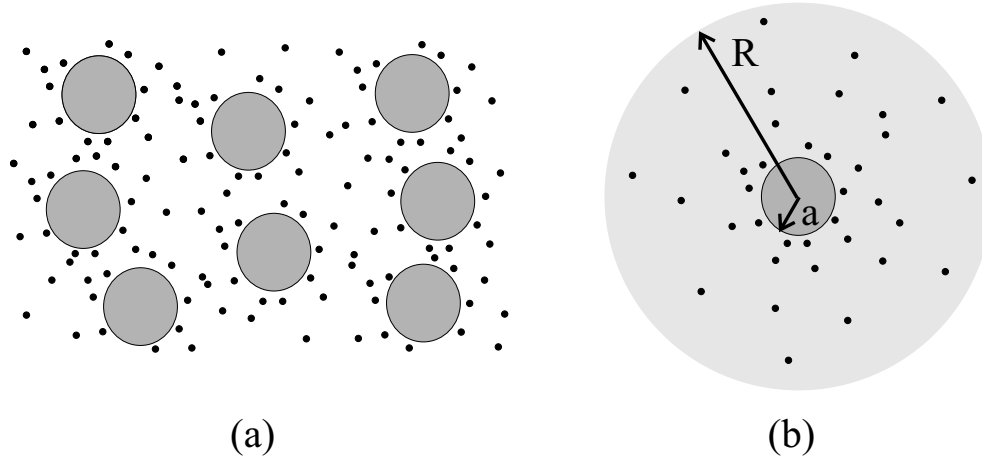
O ponto chave desta aproximação é que, diferentemente do modelo do Jellium de Beresford-Smith *et al.* [49],  $Z_{back} \neq Z_{bare}$ ; a carga de fundo não é conhecida *a priori*, mas é determinada de maneira auto-consistente como será explicado a seguir.

Para ilustrar a metodologia, vamos considerar uma partícula coloidal esférica de raio  $a$ . Quando  $r \rightarrow \infty$ , nós podemos linearizar (2.25) em torno de  $\varphi_\infty$ , resultando em uma equação de Helmholtz, que é uma equação do tipo DH, cuja solução é (veja o apêndice B)

$$\varphi(r) \stackrel{r \rightarrow \infty}{\sim} \varphi_\infty - \frac{Z_{eff} q}{\varepsilon(1 + \kappa a)} \frac{e^{-\kappa(r-a)}}{r}, \quad (2.26)$$

onde o comprimento de Debye  $\kappa^{-1}$  é dado por

$$\kappa^2 = 4\pi \sum_i \frac{\beta q^2}{\varepsilon} n_i^0 z_i^2 \exp(-\beta q z_i \varphi_\infty) = 4\pi \ell_B \sum_i z_i^2 n_i(\infty). \quad (2.27)$$



**Fig. 2.3:** Representação da aproximação do Jellium renormalizado. A solução coloidal (a) contém  $N$  partículas esféricas. O meio da suspensão é escolhido como sendo infinito. Uma dada partícula coloidal de carga  $-Z_{bare}q$  ( $Z_{bare} > 0$ ) é colocada na origem do sistema de coordenadas, enquanto que a carga das demais (representada pela região mais clara em (b)) encontra-se uniformemente distribuída em torno dela, com densidade de carga  $-Z_{back}\rho q$  ( $Z_{back} > 0$ ). Na prática considera-se um sistema suficientemente grande mas de raio  $R$  finito (b).

Para partículas coloidais com cargas muito pequenas, a solução (2.26) é válida para todas as distâncias com  $Z_{eff} = Z_{bare}$  e, então, pode-se considerar que  $Z_{back} = Z_{bare}$ . Entretanto, suas cargas típicas são tais que  $Z_{bare}\ell_B/a \gg 1$ , um regime no qual os contraíons tornam-se fortemente associados às partículas coloidais, e os efeitos da renormalização de carga [15, 26, 56] não podem ser ignorados. A condensação de contraíons afeta fortemente o campo eletrostático longe da partícula coloidal de modo que, para grandes distâncias, há uma carga efetiva ( $Z_{eff}$  na equação (2.26)) que difere significativamente da sua carga química  $Z_{bare}$ . Como resultado da blindagem não linear feita pelos contraíons tem-se que  $Z_{eff} \ll Z_{bare}$ , sempre que  $Z_{bare}\ell_B/a \gg 1$ .

Neste ponto, a carga efetiva proveniente da equação (2.26) é uma função da carga de fundo e da carga química da partícula coloidal:  $Z_{eff} = Z_{eff}(Z_{back}, Z_{bare})$ . Para partículas coloidais suficientemente carregadas, a carga  $Z_{bare}$  é uma quantidade irrelevante a grandes distâncias da partícula marcada, então, nós exigimos que  $Z_{back}$

coincida com  $Z_{eff}$ , o que melhor caracteriza a carga de fundo resultante da homogeneização da contribuição das demais partículas coloidais. Sendo assim, nós impomos a condição de auto-consistência

$$Z_{back} = Z_{eff}(Z_{back}, Z_{bare}) \quad (2.28)$$

para calcular a carga de fundo *a priori* desconhecida. Como será visto a seguir, esta condição é facilmente implementada numericamente e uma dada carga  $Z_{bare}$  leva a um único valor de  $Z_{eff}$ .

A carga efetiva, assim como o inverso do comprimento de Debye  $\kappa$ , dependem da densidade. De fato,  $\varphi_\infty$  depende de  $\rho$  através da condição de eletroneutralidade,

$$-Z_{back} \rho q + \sum_i n_i^0 z_i q \exp(-\beta q z_i \varphi_\infty) = 0, \quad (2.29)$$

e isso faz com que  $\kappa$  dependa de  $\rho$  via a equação (2.27). Mais precisamente, é o produto  $n_i^0 \exp(-\beta z_i q \varphi_\infty)$  que é fisicamente relevante. A escolha  $\varphi_\infty = 0$  pode sempre ser feita se os pré-fatores  $n_i^0$  forem redefinidos adequadamente. Esta convenção é conveniente em sistemas sem sal, mas na prática ela não tem sido adotada em sistemas com sal adicionado. Além disso, a equação (2.29) parece ser uma condição efetiva de eletroneutralidade, que não coincide com a condição física. Este aspecto será discutido no início da seção 2.5.

O potencial da equação (2.26) pode ser inserido no tensor de tensões de Maxwell, o que possibilita o cálculo da força agindo nas partículas coloidais. Com isso, dentro da aproximação do Jellium renormalizado, o potencial efetivo de interação entre duas partículas coloidais esféricas isoladas, separadas por uma grande distância (aproximação de fraca superposição das suas nuvens iônicas), tem a forma do potencial usual de Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek (DLVO) [11, 12], com os parâmetros efetivos  $\kappa$  e  $Z_{eff}$

$$\beta V_{DLVO}(r) = \frac{Z_{eff}^2 \ell_B}{(1 + \kappa a)^2} \frac{e^{-\kappa(r-2a)}}{r}. \quad (2.30)$$

Este potencial, que foi confirmado experimentalmente [62], é puramente repulsivo [12], e tem sido o ponto de partida de muitos estudos das propriedades estruturais e do diagrama de fases de suspensões coloidais iônicas estabilizadas [53].

É fácil compreender a natureza do potencial DLVO baseado na teoria de Debye-Hückel (veja a seção 3.2.1). Considerando uma solução deionizada, se o tamanho das partículas coloidais é reduzido a zero ( $a \rightarrow 0$ ), então devido à blindagem feita pelos contraíons, a energia de interação entre dois macroíons “puntiformes” seria do tipo Yukawa

$$V_0(r) = (Z_{bare}q)^2 \frac{e^{-\kappa r}}{\varepsilon r}, \quad (2.31)$$

onde o inverso do comprimento de Debye é

$$\xi_D^{-1} \equiv \kappa = \sqrt{\frac{4\pi Z_{bare}q^2 \rho}{kT\varepsilon}}. \quad (2.32)$$

Agora, vamos considerar o potencial eletrostático fora da partícula coloidal fixa de raio  $a$  e carga  $-Z_{bare}q$  (veja a seção 3.2.1), ou seja,

$$\varphi_{>}(r) = -\frac{Z_{bare}q\theta(\kappa a)e^{-\kappa r}}{\varepsilon r}, \quad \theta(x) = \frac{e^x}{1+x}. \quad (2.33)$$

Evidentemente, o fator  $\theta(\kappa a)$  vem do fato que a blindagem começa apenas fora da cavidade,  $r > a$ . Também pode-se pensar na equação (2.33) como sendo o potencial de uma partícula coloidal puntiforme com uma carga efetiva  $Q_p = Z_{bare}q\theta(\kappa a)$ . Uma vantagem deste ponto de vista alternativo é que a energia de interação entre duas partículas coloidais “puntiformes” é simplesmente dada pela equação (2.31), com  $Z_{bare}q \rightarrow Q_p$ . Isto leva diretamente ao famoso potencial de DLVO

$$V_{DLVO}(r) = (Z_{bare}q)^2 \theta^2(\kappa a) \frac{e^{-\kappa r}}{\varepsilon r}. \quad (2.34)$$

No entanto, esta teoria linear de DH só funciona se  $Z_{bare} \rightarrow Z_{eff}$ , já que o processo de linearização da equação de PB não é válida nas proximidades da superfície da partícula coloidal.

O procedimento apresentado nesta seção incorpora os efeitos não lineares da blindagem com aqueles de  $\rho$  finito. Como vimos, este método é mais apropriado para descrever sistemas de baixas densidades, já que a função de distribuição de pares macroíon-macroíon é implicitamente considerada igual a um para todas as distâncias.

Com isso, considera-se que não há correlações entre as partículas coloidais. Esta simplificação, que tem conseqüências não triviais, é certamente de pequena relevância em suspensões com altas densidades, para as quais presume-se que o modelo da cela seja uma aproximação melhor.

Antes de ilustrar o método utilizado, vamos brevemente considerar a pressão osmótica do sistema. Ela foi obtida usando-se a aproximação de campo médio de PB [63] e, assim como no modelo da cela, é dada pelas densidades dos microíons longe do macroíon marcado

$$\beta P = \sum_i n_i(\infty) = \sum_i n_i^0 \exp(-\beta e z_i \varphi_\infty). \quad (2.35)$$

Este resultado é compreensível pois o gradiente do potencial na borda do sistema é nulo. Deste modo não há nenhuma força eletrostática agindo nos microíons da borda e, então, eles se comportam como um gás ideal. Note que a contribuição das partículas coloidais foi explicitamente descartada [20]. Isto é bem justificado no limite de pouco sal adicionado, que é o regime onde os contraíons dominam, dado que  $Z_{bare} \gg 1$ .

## 2.4 O caso sem sal adicionado

### 2.4.1 Partículas coloidais esféricas

A situação mais simples de ser investigada é aquela de suspensões deionizadas. Então nesta seção, vamos exemplificar o procedimento numérico da aproximação do Jellium renormalizado em uma suspensão com partículas coloidais esféricas e sem sal adicionado. Além disso, vamos calcular a carga efetiva dos macroíons e a pressão osmótica deste sistema e compará-las com aquelas obtidas no modelo de PB na cela (veja o apêndice A), que tem sido o modelo padrão para o estudo de suspensões coloidais na ausência de íons multivalentes. Por simplicidade, nós consideramos os contraíons como monovalentes.

Da equação (2.25) segue que o potencial adimensional  $\phi(r) = \beta q \varphi(r)$  obedece a



seguinte equação (veja o apêndice B)

$$\frac{d^2\phi}{d\tilde{r}^2} + \frac{2}{\tilde{r}} \frac{d\phi}{d\tilde{r}} = 3\eta \frac{Z_{back}\ell_B}{a} (1 - e^{-\phi}), \quad (2.36)$$

onde  $a$  é novamente o raio da partícula coloidal,  $\eta = 4\pi\rho a^3/3$  é a fração de volume ocupada pelos macroíons e  $\tilde{r} = r/a$ . As condições de contorno são

$$\phi \rightarrow 0 \quad \text{para } \tilde{r} \rightarrow \infty \quad (2.37)$$

$$\frac{d\phi}{d\tilde{r}} = \frac{Z_{bare}\ell_B}{a} \quad \text{para } \tilde{r} = 1, \quad (2.38)$$

onde a equação (2.38) é o negativo do campo elétrico adimensional na superfície do macroíon, dado pela lei de Gauss.

Na equação (2.36), nós usamos a condição de eletroneutralidade global

$$n_+^0 q e^{-\phi_\infty} = Z_{back} \rho q, \quad (2.39)$$

com a escolha de  $\phi_\infty = 0$ . O inverso do comprimento de Debye, dado pela equação (2.27), satisfaz

$$(\kappa a)^2 = 3\eta \frac{Z_{back}\ell_B}{a}. \quad (2.40)$$

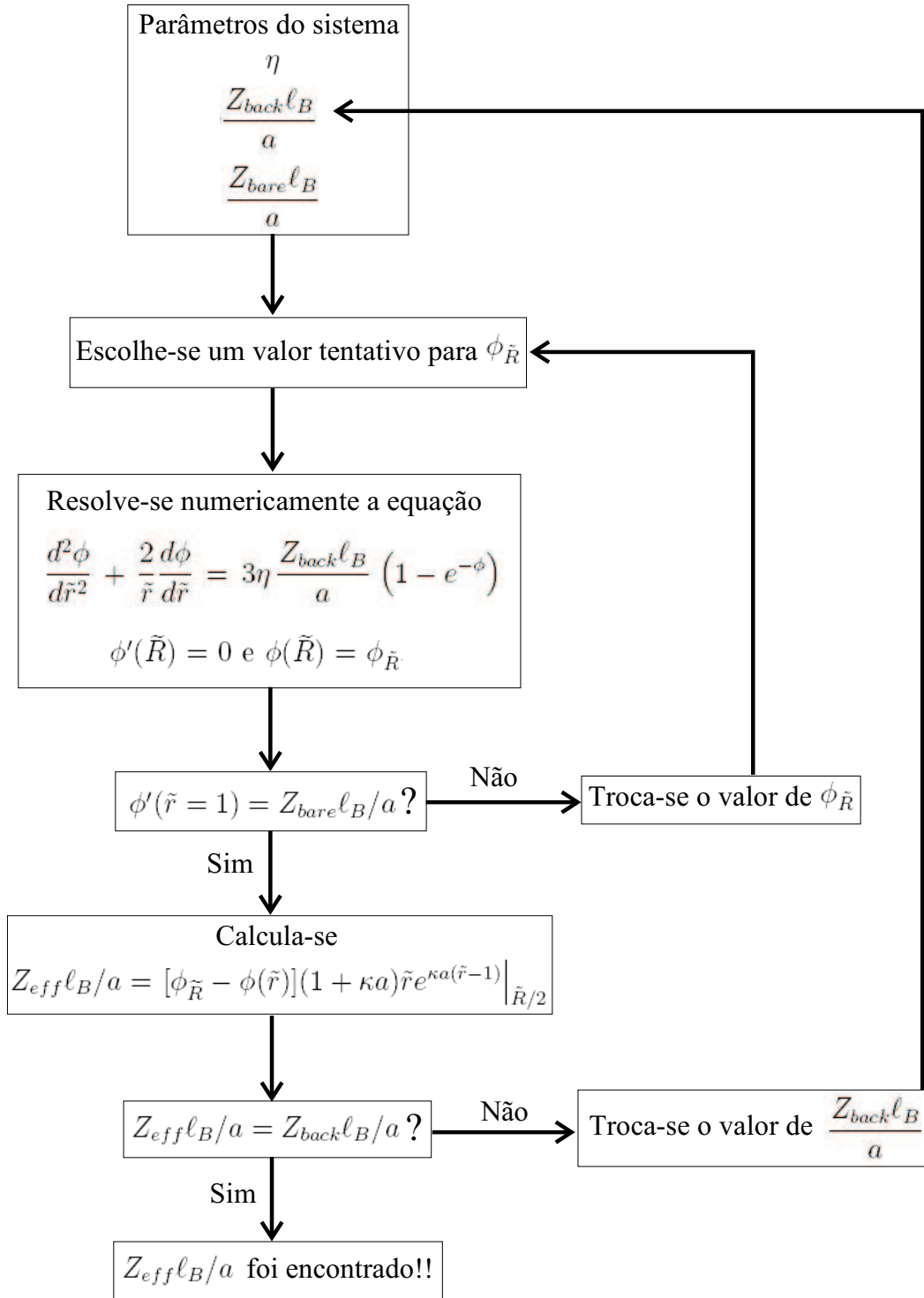
Com isso, a equação (2.36) adquire a forma

$$\frac{d^2\phi}{d\tilde{r}^2} + \frac{2}{\tilde{r}} \frac{d\phi}{d\tilde{r}} = (\kappa a)^2 (1 - e^{-\phi}). \quad (2.41)$$

Na prática, a equação acima é resolvida numericamente para um sistema finito  $\tilde{r} \in [1, \tilde{R}]$  e, então, há um potencial na fronteira do sistema  $\phi(\tilde{R}) = \phi_{\tilde{R}}$ . O raio  $\tilde{R}$  precisa ser grande o suficiente para que a solução não dependa do seu valor. Para isso, ele deve ser muito maior que o comprimento de Debye  $\xi_D$ , que é o comprimento característico das interações eletrostáticas. Como  $\xi_D = \kappa^{-1}$ , o raio  $\tilde{R}$  deve satisfazer a relação  $\kappa a \tilde{R} \gg 1$ . Note que  $\kappa$ , dado pela equação (2.40), não é conhecido inicialmente, mas somente após a carga de fundo ser descoberta. O potencial na borda do sistema também não é conhecido *a priori* e ele depende da carga da partícula coloidal  $Z_{bare}$ . Sendo assim, para que a resolução numérica seja possível, nós precisamos reescrever o presente problema de valor de contorno de dois pontos ( $\tilde{r} = 1$  e  $\tilde{r} = \tilde{R}$ ) como

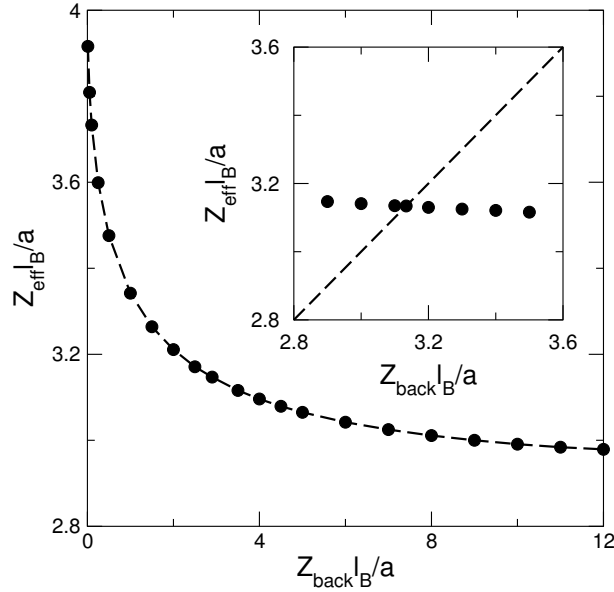
um problema de valor de contorno de um ponto ( $\tilde{r} = \tilde{R}$ ). Para isso, substituímos a condição de contorno (2.38) por  $\phi'(\tilde{R}) = 0$ , o que garante a eletroneutralidade do sistema. Observe que agora tem-se condições de contorno de um ponto:  $\phi'(\tilde{R}) = 0$  e  $\phi(\tilde{R}) = \phi_{\tilde{R}}$ . Feito isso, os principais passos na resolução deste sistema são (veja o fluxograma da figura 2.4):

- (a) Para uma dada fração de volume  $\eta$ , escolhe-se um valor tentativo para o potencial na borda  $\phi_{\tilde{R}}$  e para a carga de fundo  $Z_{back}$  (em unidades de  $a/\ell_B$ ), a qual será modificada de modo iterativo (veja abaixo). Se  $\phi_{\tilde{R}}$  for suficientemente pequeno, o sistema então admite uma solução.
- (b) Com a escolha dos parâmetros feita em (a), resolve-se numericamente a equação (2.41). A solução obtida permite o cálculo da carga  $Z_{bare}$  correspondente através da relação  $\phi'(\tilde{r} = 1) = Z_{bare}\ell_B/a$ .
- (c) Variando-se  $\phi_{\tilde{R}}$  recursivamente, o valor buscado para a carga da partícula coloidal,  $Z_{bare}\ell_B/a$ , é facilmente encontrado por iteração. Nós enfatizamos que nem todos os valores tentativos de  $\phi_{\tilde{R}}$  conduzem a uma solução. Para um dado  $\tilde{R}$ , existe de fato um limiar crítico  $\phi_{\tilde{R}}^{sat}$  acima do qual a solução não pode ser encontrada. Para valores pequenos de  $\phi_{\tilde{R}}$  ( $\phi_{\tilde{R}} \ll \phi_{\tilde{R}}^{sat}$ ), existe uma relação linear entre  $Z_{bare}$  e  $\phi_{\tilde{R}}$ , mas quando  $\phi_{\tilde{R}}$  se aproxima (por valores inferiores) de  $\phi_{\tilde{R}}^{sat}$ , a carga da partícula coloidal  $Z_{bare}$  diverge. Isto é uma consequência do fenômeno de saturação da carga efetiva [26, 64], que sempre está presente nos tratamentos de campo médio.
- (d) O inverso do comprimento de Debye  $\kappa$  é calculado via a equação (2.40) e a carga efetiva, associada ao particular par  $(Z_{back}, Z_{bare})$ , é deduzida do comportamento de  $\phi(\tilde{r})$  a grandes distâncias  $\tilde{r}$ , dado pela equação (2.26). Para uma dada carga da partícula coloidal, o potencial a grandes distâncias satura e, conseqüentemente, a carga efetiva também satura. Então, precisa-se observar um platô bem definido para  $[\phi_{\tilde{R}} - \phi(\tilde{r})](1 + \kappa a)\tilde{r}e^{\kappa a(\tilde{r}-1)}$  como função de  $\tilde{r}$  no intervalo  $1 \ll \tilde{r} < \tilde{R}$ . O valor deste platô é a carga efetiva  $Z_{eff}\ell_B/a$ .



**Fig. 2.4:** Fluxograma que representa os principais passos no cálculo da carga efetiva do modelo do Jellium renormalizado para uma suspensão com partículas coloidais esféricas e sem sal adicionado.

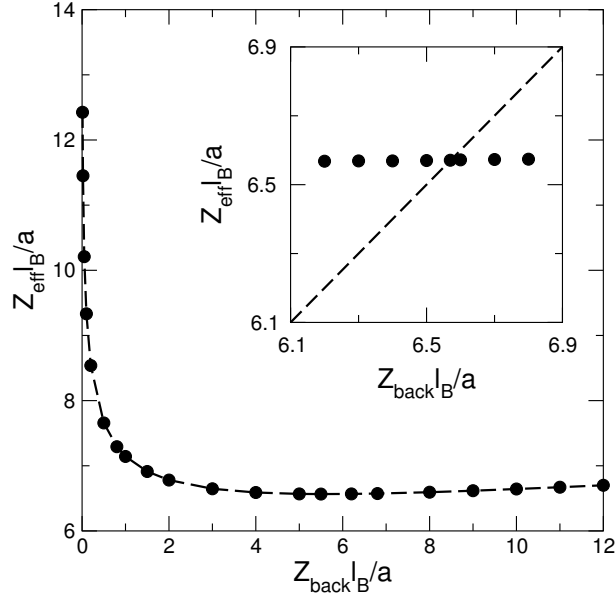
A primeira iteração termina aqui e o procedimento é repetido usando-se  $Z_{eff}$  como o próximo valor tentativo para  $Z_{back}$ , até que  $Z_{back} = Z_{eff}$  (veja o gráfico interno da figura 2.5) e então a carga efetiva foi encontrada. Pode-se escolher vários valores tentativos para  $Z_{back}$  e com eles fazer um gráfico de  $Z_{eff}$  versus  $Z_{back}$ , como mostra a figura 2.5. Nela observa-se que a dependência da carga efetiva  $Z_{eff}$  com a carga química da partícula coloidal é muito fraca, o que significa que a convergência  $Z_{back} = Z_{eff}$  é atingida em poucos passos. Em um limite (artificial) onde  $Z_{back} \rightarrow 0$ , o presente problema se reduz àquele não blindado, governado pela equação de Laplace, com solução dada por  $\phi(\tilde{r}) = -Z_{bare}\ell_B/(a\tilde{r})$ . Neste caso, não há renormalização da carga efetiva, de modo que  $Z_{eff} \rightarrow Z_{bare}$  (veja a figura 2.5 onde  $Z_{bare}\ell_B/a = 4$ ).



**Fig. 2.5:** A carga efetiva em função da carga de fundo para  $\eta = 10^{-2}$  e  $Z_{bare}\ell_B/a = 4$  (partículas coloidais esféricas, sem sal adicionado). A solução física do problema,  $Z_{eff} = Z_{back}$ , é o ponto de intersecção com a primeira bissetriz (veja o gráfico interno, onde a parte relevante da curva principal foi destacada).

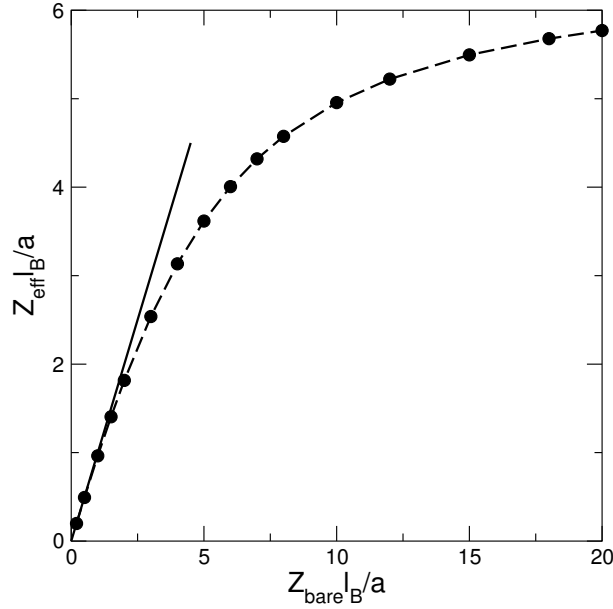
No limite de divergência da carga química da partícula coloidal (formalmente  $Z_{bare} \rightarrow \infty$ ), este procedimento é bem comportado e fornece uma carga efetiva auto-consistente e finita, conforme é apresentado na figura 2.6. O gráfico interno mostra

novamente como a carga de fundo é determinada de maneira auto-consistente, sendo que os demais pontos não têm significado físico. De acordo com a discussão prévia, espera-se que a curva mostrada divirja para pequenos valores de  $Z_{back}$ , o que de fato ocorre.



**Fig. 2.6:** A carga efetiva em função da carga de fundo no limite de uma partícula coloidal esférica muito carregada, formalmente  $Z_{bare} \rightarrow \infty$ , para  $\eta = 10^{-2}$  (suspensão coloidal sem sal adicionado). Como na figura 2.5, o gráfico interno mostra uma amplificação em torno da solução auto-consistente.

Uma vez que a solução física do problema ( $Z_{back} = Z_{eff}$ ) foi localizada (gráficos internos das figuras 2.5 e 2.6), várias quantidades, tal como a pressão, podem ser calculadas. A partir de agora serão usados os termos carga “efetiva” e carga de “fundo” para referir-se à solução auto-consistente obtida conforme as figuras 2.5 e 2.6. A igualdade  $Z_{eff} = Z_{back}$  é então uma função de  $Z_{bare}$  e da fração de volume (e também da concentração de sal, veja a seção 2.5). A carga efetiva em função da carga química da partícula coloidal é mostrada na figura 2.7 para uma particular densidade  $\eta = 10^{-2}$ . Depois de um regime linear inicial, no qual não há renormalização de carga, a carga efetiva atinge lentamente um platô de saturação à medida que  $Z_{bare} \rightarrow \infty$ . Como pode

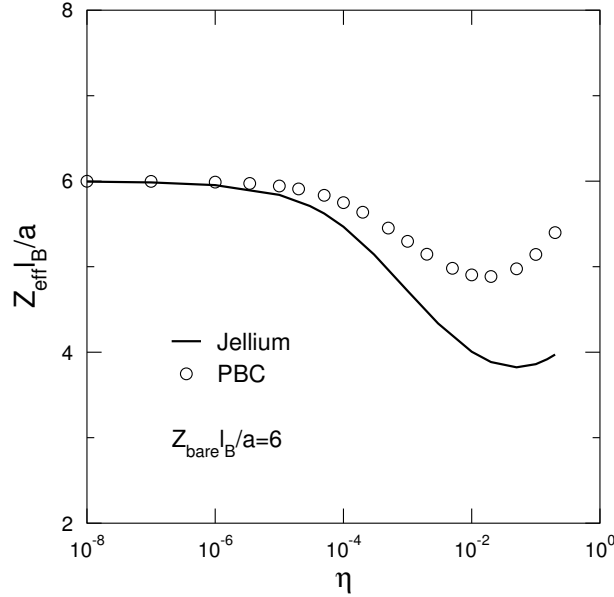


**Fig. 2.7:** A carga efetiva (ou equivalentemente, a carga de fundo) em função da carga  $Z_{bare}$  para  $\eta = 10^{-2}$  (partículas coloidais esféricas, sem sal adicionado). A reta tem inclinação igual a um para enfatizar o regime inicial de “Debye-Hückel”.

ser visto no gráfico interno da figura 2.6, este valor limite é  $Z_{eff} \ell_B/a \simeq 6.6$  para a densidade em questão ( $\eta = 10^{-2}$ ). Na prática, este valor de saturação é determinado da seguinte maneira. Resolve-se o sistema para uma partícula coloidal com uma carga  $Z_{bare}$  muito grande (por exemplo  $10^4$ ) e em seguida encontra-se sua carga efetiva. O valor de  $Z_{bare}$  é então aumentado até que a carga efetiva correspondente não se altere mais. Quando isto ocorre, o valor da carga efetiva de saturação foi encontrado.

O fenômeno de saturação observado aqui é muito similar àquele encontrado na aproximação clássica de Poisson-Boltzmann (tanto na cela (seção 2.2) quanto em um meio infinito [19, 26, 64]). Para acessar quantitativamente uma possível diferença entre os dois modelos em questão, nós comparamos na figura 2.8 as cargas efetivas calculadas segundo o modelo da cela [19, 54] (veja o apêndice A) e o modelo do Jellium renormalizado para  $Z_{bare} \ell_B/a = 6$ . Estas cargas diferem bastante para  $\eta > 10^{-3}$ , enquanto que a concordância para densidades muito baixas é inexpressiva, já que os efeitos não lineares desaparecem para  $\eta \rightarrow 0$ , de modo que  $Z_{eff} \rightarrow Z_{bare}$ . Similarmente, no re-

gime de saturação ( $Z_{bare} \rightarrow \infty$ ) [20] as cargas efetivas dos modelos em questão diferem bastante para  $\eta > 10^{-4}$ , como mostra a figura 2.9 (a). Esta é uma particularidade apenas de sistemas com partículas coloidais esféricas e contraíons. O comportamento de suspensões com partículas coloidais cilíndricas é muito diferente, como será visto na seção 2.4.2.



**Fig. 2.8:** Comparação entre as cargas efetivas dentro dos modelos de Poisson-Boltzmann na cela (PBC) e do Jellium renormalizado, em função da fração de volume  $\eta$  para  $Z_{bare} \ell_B / a = 6$  (partículas coloidais esféricas, sem sal adicionado).

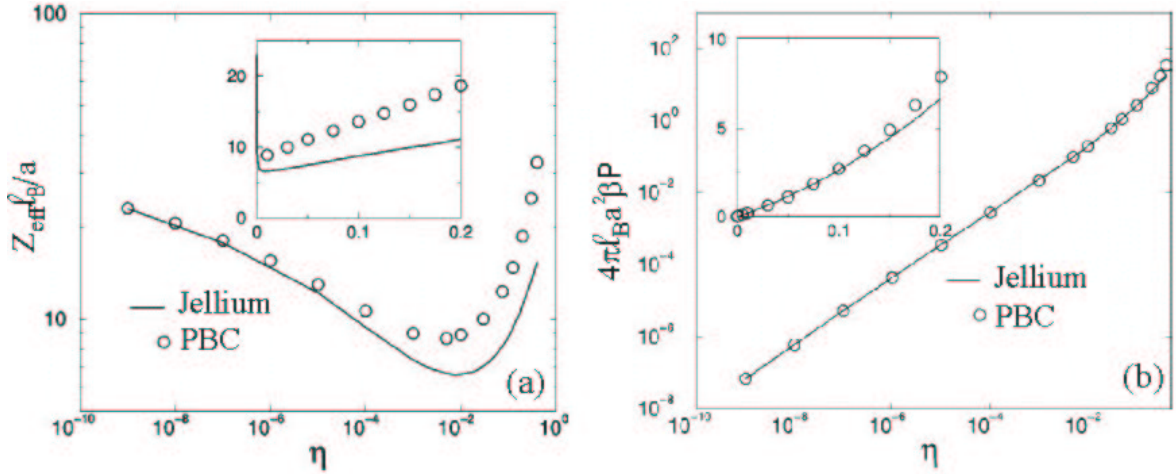
Na situação deionizada, a condição de eletroneutralidade, dada pela equação (2.29), é equivalente à  $n_+^0 = Z_{eff} \rho$ . Sendo assim, a pressão osmótica obtida no modelo do Jellium renormalizado, que é dada pela equação (2.35), tem uma forma simples

$$\beta P = n_+(R) = Z_{eff} \rho, \quad (2.42)$$

ou de modo equivalente,

$$4\pi \ell_B a^2 \beta P = 3\eta Z_{eff} \ell_B / a. \quad (2.43)$$

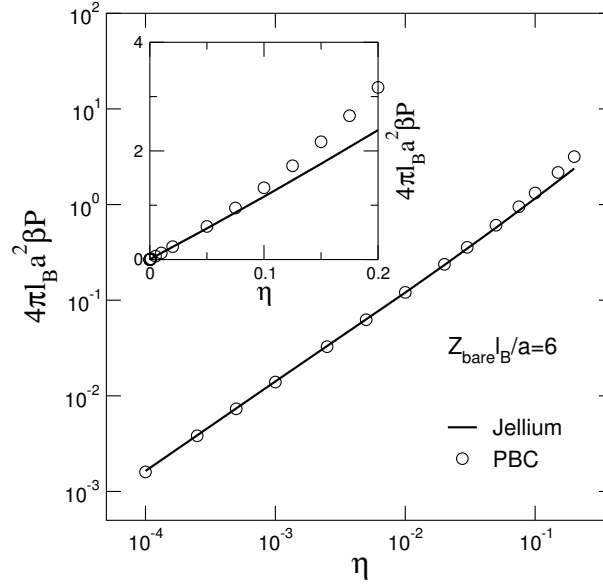
A expressão correspondente à equação (2.43) no modelo da cela, dada pela equação (2.24), é menos explícita e não envolve diretamente a carga efetiva. Notavelmente,



**Fig. 2.9:** Comparação entre as cargas efetivas (a) e as pressões osmóticas (b) em função da fração de volume  $\eta$  dos modelos PBC e Jellium renormalizado para  $Z_{\text{bare}} l_B \rightarrow \infty$  (partículas coloidais esféricas, sem sal adicionado) [20].

embora haja uma diferença significativa entre as cargas efetivas calculadas no PBC e no Jellium renormalizado, as pressões obtidas usando-se estes dois modelos são idênticas para  $\eta < 0.1$ , conforme mostra a figura 2.10, onde  $Z_{\text{bare}} l_B / a = 6$ . A figura 2.9 (b) mostra que um acordo similar é encontrado na saturação ( $Z_{\text{bare}} \rightarrow \infty$ ) [20]. Neste caso, discrepâncias ocorrem para  $\eta > 0.15$ . Na figura 2.11 compara-se a pressão osmótica calculada dentro do Jellium renormalizado com uma medida experimental de um sistema de partículas de bromopoliestireno (macroíons esféricos) muito carregadas, com carga  $Z_{\text{bare}} \sim 7500$  e raio  $a \sim 52 \text{ nm}$ . A suspensão coloidal contém sal monovalente de concentração  $c_s = 10^{-6} \text{ M}$ , de modo que a pressão foi medida sob condições próximas da completa deionização [60]. Observa-se que a pressão do Jellium renormalizado está em bom acordo com os dados experimentais. Além disso, como a concentração de sal monovalente é muito baixa, ( $c_s = 10^{-6}$ ,  $\kappa_{\text{res}} a = 0.173$ ), a pressão do modelo PBC concorda com aquela do Jellium renormalizado.



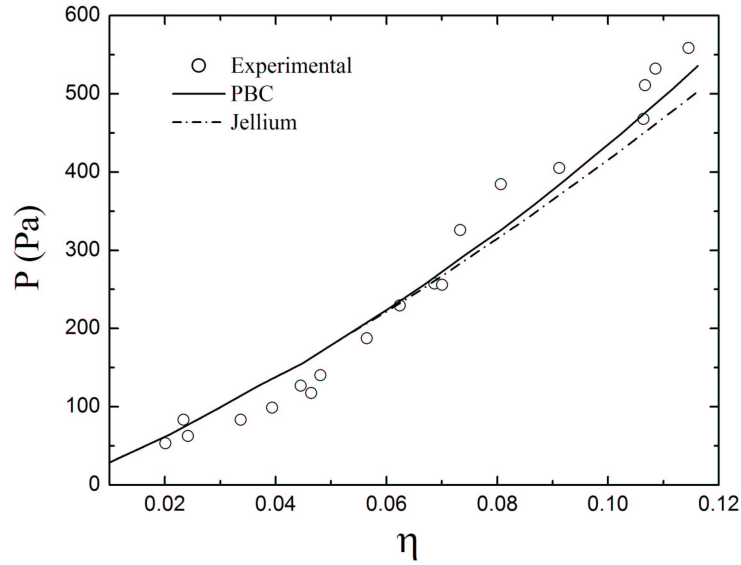


**Fig. 2.10:** A pressão (em unidades de  $kT/(4\pi\ell_B a^2)$ ) em função da fração de volume nos modelos da cela e do Jellium renormalizado, em escala log-log e para  $Z_{bare}l_B/a = 6$  (partículas coloidais esféricas, sem sal adicionado). O gráfico interno mostra os mesmos dados em escala linear.

A comparação entre a equação de estado do Jellium renormalizado e os resultados “exatos” do modelo primitivo<sup>7</sup>, obtidos através do método de Monte Carlo [20], é apresentada na figura 2.12, com uma excelente concordância. Isto justifica o fato das correlações entre as partículas coloidais não terem sido levadas em conta no Jellium renormalizado. Neste caso, como a densidade considerada é muito baixa, as predições dos modelos PBC e Jellium renormalizado são equivalentes. Para altas frações de volume ( $\eta > 0.1$ ) as correlações entre as partículas coloidais tornam-se importantes e então espera-se que a aproximação do Jellium renormalizado não forneça bons resultados.

Antes de terminar esta seção, é importante enfatizar que, dentro do processo usado por nós, é preciso verificar cuidadosamente que os resultados obtidos não dependam de um valor particular escolhido para a borda  $\tilde{R}$ . Para este fim, pode-se, por exemplo, repetir a análise com uma borda maior.

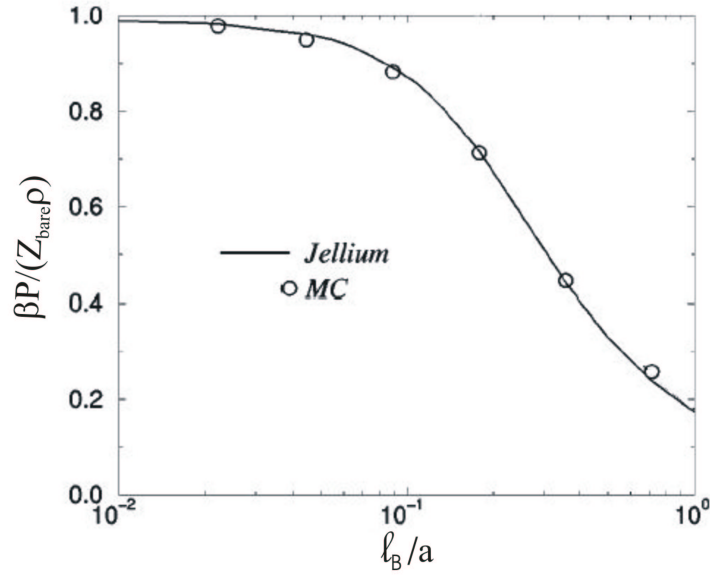
<sup>7</sup> Dentro do modelo primitivo, o solvente é tratado como um dielétrico contínuo e os íons como esferas duras.



**Fig. 2.11:** A pressão osmótica (em Pascal) em função da fração de volume  $\eta$  para partículas de bromopoliestireno (macroíons esféricos) muito carregadas, com carga  $Z_{bare} \sim 7500$  e raio  $a \sim 52 \text{ nm}$ . A concentração de sal monovalente é bastante baixa,  $c_s = 10^{-6} \text{ M}$  ( $\kappa_{res} a = 0.173$ ), de modo que a solução está quase totalmente deionizada. Os círculos são os pontos experimentais [60].

### 2.4.2 Polieletrólitos Rígidos

Polieletrólitos são polímeros com grupos ionizáveis em sua superfície que tendem a dissociar-se em solventes polares [12]. Em geral, os polieletrólitos são flexíveis, mas existem alguns deles que são bastante rígidos. Por exemplo, a dupla hélice de DNA tem um comprimento de persistência, que é a distância na qual um polímero pode ser considerado como um bastão rígido, da ordem de  $500 \text{ \AA}$ . O comprimento de persistência deve ser comparado com o comprimento de Debye que, em concentrações fisiológicas de sal monovalente ( $150 \text{ mM}$ ), é  $\kappa^{-1} \sim 8 \text{ \AA}$ . Nestas condições, a flexibilidade do DNA pode ser considerada como uma perturbação irrelevante. Os polieletrólitos rígidos podem ser representados por partículas coloidais cilíndricas, que são estudadas usando-se as mesmas ferramentas introduzidas no nosso estudo de suspensões com partículas



**Fig. 2.12:** Comparação entre o coeficiente osmótico  $\beta P / (Z_{bare} \rho) = Z_{eff} / Z_{bare}$  calculado através de simulações de Monte Carlo (MC) com aquele obtido do modelo do Jellium renormalizado para  $Z_{bare} = 40$  e  $\eta = 0.00125$  (partículas coloidais esféricas, sem sal adicionado) [20].

coloidais esféricas. Estes poliões podem sofrer transições de fase nemática<sup>8</sup> e esmética<sup>9</sup>. Para estruturas ordenadas periódicas, o formalismo do modelo da cela pode ser aplicado [12]. No entanto, para baixas frações de volume a solução é desordenada e, então, espera-se obter melhores resultados com o modelo do Jellium renormalizado.

O papel fundamental das correlações eletrostáticas entre as partículas coloidais cilíndricas e os contraíons surge através da blindagem de Debye das interações poliion-poliion e da renormalização de carga dos poliions. Na literatura de polieletrólitos, a associação entre poliions e contraíons é conhecida como condensação de Manning [21] (ou condensação de Manning-Oosawa, pois Oosawa [21] também observou este fenômeno de condensação de contraíons). Manning estava interessado em derivar a lei

<sup>8</sup> Na fase nemática as partículas coloidais cilíndricas estão orientadas, em média, ao longo de uma particular direção.

<sup>9</sup> Na fase esmética as partículas coloidais cilíndricas apresentam uma ordem orientacional de longo alcance. Além disso, ela apresenta uma estrutura de camadas em uma dimensão.

limite (baixas densidades) para soluções de polieletrólitos, similar àquela encontrada por Debye e Hückel (DH) para eletrólitos simples (veja seção 3.2.1). Uma característica saliente da lei limite de DH é que ela não depende de parâmetros específicos do eletrólito, como o valor do seu raio. Por exemplo, a pressão osmótica para baixas concentrações iônicas é uma função apenas da carga dos íons, da temperatura e da concentração. Manning então se questionou sobre a existência de uma lei limite como esta para soluções de polieletrólitos. A forte interação eletrostática entre os poliíons e os contraíons favorece o acúmulo destes nas proximidades dos poliíons. É então possível que, para soluções muito diluídas, a física das suspensões de polieletrólitos permaneça aquela de sistemas fortemente interagentes, para os quais nenhuma lei limite deveria ser esperada.

### 2.4.2.1 A condensação de Manning

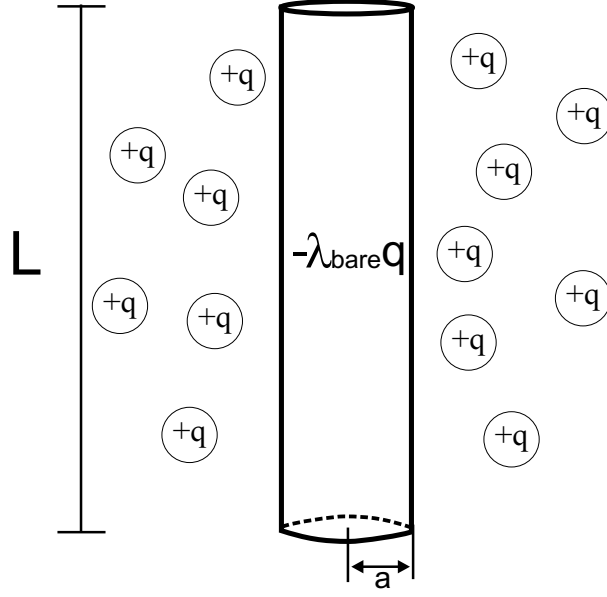
Considere um modelo simples de suspensão de polieletrólitos. Os poliíons rígidos de concentração  $\rho$  são idealizados como cilindros de comprimento  $L$  e raio  $a$  (veja a figura 2.13). Além disso, eles carregam  $Z_{bare}$  grupos ionizáveis, cada um com carga  $-q$ , uniformemente distribuídos ao longo do eixo principal do cilindro. O solvente é modelado como um dielétrico contínuo de permissividade  $\varepsilon$ . Os contraíons, de concentração  $\rho_c = Z_{bare}\rho$ , serão tratados como partículas puntiformes de carga  $q$ . Por simplicidade, vamos nos restringir à situação sem sal adicionado.

No limite de baixas densidades podemos desprezar o caráter discreto da distribuição de carga dos poliíons e, então, considera-se uma densidade linear de carga uniforme

$$\lambda_0 = -\frac{Z_{bare}q}{L} \equiv -\lambda_{bare}q. \quad (2.44)$$

A separação entre os monômeros carregados sucessivos ao longo da cadeia de polieletrólitos é dada por  $b = 1/\lambda_{bare}$ . O potencial de interação entre um cilindro infinitamente longo carregado e um contraíon é dado por

$$\varphi(r) = -\frac{2\lambda_0}{\varepsilon} \ln\left(\frac{r}{r_0}\right), \quad (2.45)$$



**Fig. 2.13:** Numa suspensão de polieletrólitos rígidos, os políons de concentração  $\rho$  são idealizados como cilindros de comprimento  $L$  e raio  $a$ . A densidade linear de carga uniforme é dada por  $-\lambda_{bare}q = -Z_{bare}q/L$ .

onde  $r$  é a distância em relação ao eixo principal do cilindro e  $r_0$  é o ponto onde o potencial é escolhido arbitrariamente como zero. A função de partição de dois corpos políon-contraíon é [12]

$$\xi = L \int_a^{R_p} e^{-\beta q\varphi(r)} d^2r = \pi L r_0^2 \frac{(R_p/r_0)^{2-2\Lambda} - (a/r_0)^{2-2\Lambda}}{1-\Lambda}, \quad (2.46)$$

onde  $R_p$  é a distância máxima na qual um contraíon pode ainda ser considerado ligado ao políon. O parâmetro de Manning é definido como

$$\Lambda \equiv \frac{|q\lambda_0|}{\varepsilon k T} = \lambda_{bare} \ell_B. \quad (2.47)$$

A integral (2.46) permanece finita para todos os valores de  $\Lambda$ . Entretanto, Manning percebeu que se a lei limite existisse, as funções termodinâmicas deveriam ser independentes do raio do políon. No entanto, se fizermos  $a = 0$ , a integral na equação (2.46) diverge para  $\Lambda \rightarrow 1^-$ . Manning interpretou esta divergência como um indicativo da condensação de contraíons: sistemas caracterizados por  $\Lambda > 1$  são instáveis, logo um número suficiente de contraíons condensará no políon para reduzir sua carga até que

ela satisfaça a condição de estabilidade  $\Lambda < 1$ . Para valores de  $\Lambda > 1$  ele então supôs que  $n$  contraíons condensam no políon reduzindo proporcionalmente sua densidade de carga efetiva de  $\lambda_0$  para

$$\lambda_n = \lambda_0 \frac{Z_{bare} - n}{Z_{bare}}. \quad (2.48)$$

Para encontrar o número  $n$  de contraíons condensados, Manning postulou que, para  $\Lambda > 1$ , a densidade linear de carga efetiva (expressa como o parâmetro de Manning)

$$\Lambda_{eff} \equiv \frac{|q\lambda_n|}{\varepsilon kT} \quad (2.49)$$

satura em

$$\Lambda_{eff} = 1. \quad (2.50)$$

Se a densidade de carga efetiva  $\Lambda_{eff}$  for utilizada na equação (2.46) no lugar da densidade de carga do políon  $\Lambda$  quando  $\Lambda > 1$ , a função de partição políon-contraíon permanece finita. Através das equações (2.49) e (2.50) pode-se determinar o número de contraíons condensados

$$n^* = \begin{cases} Z_{bare} \left(1 - \frac{1}{\Lambda}\right) & \text{para } \Lambda \geq 1 \\ 0 & \text{para } \Lambda < 1. \end{cases}$$

Uma vez que  $n^*$  é determinado, as demais funções termodinâmicas podem ser calculadas facilmente. No caso de um modelo mais realístico, com uma distância finita de máxima aproximação, a condição de instabilidade  $\Lambda > 1$  é válida apenas no limite de concentração zero [21]. Com isso, a instabilidade é a própria lei limite. Os microíons móveis não condensados podem ser tratados com a aproximação de Debye-Hückel [21] (veja a seção 3.2.1). A condensação de Manning também ocorre na presença de sal adicionado [22, 66].

### 2.4.2.2 Políons cilíndricos

Nesta seção, vamos obter a carga efetiva e a pressão osmótica para uma suspensão de partículas coloidais cilíndricas usando a metodologia desenvolvida anteriormente. Consideraremos implicitamente um alinhamento entre os políons cilíndricos,

mas sem ordem posicional. Os resultados obtidos dentro da aproximação do Jellium renormalizado serão comparados com aqueles do modelo PBC (veja o apêndice A).

Consideremos poliíons cilíndricos infinitos com densidade linear de carga negativa  $-\lambda_{bare}q$  ( $\lambda_{bare} > 0$ ). Quando em solução, estes poliíons formam estruturas representadas por uma fase nemática. De modo análogo ao caso de partículas coloidais esféricas, nós fixamos um dado poliíon de raio  $a$  na origem do sistema de coordenadas e representamos o efeito dos demais por um fundo homogêneo com densidade linear de carga negativa  $-\lambda_{back}q$  ( $\lambda_{back} > 0$ ). O potencial eletrostático em torno do poliíon marcado é dado pela equação (2.25). De modo similar à equação (2.36) para o caso esférico, obtivemos a equação de Poisson-Boltzmann para poliíons cilíndricos numa suspensão sem sal adicionado (sem coíons), que em coordenadas cilíndricas e nas variáveis adimensionais tem a forma

$$\frac{d^2\phi}{d\tilde{r}^2} + \frac{1}{\tilde{r}} \frac{d\phi}{d\tilde{r}} = 4\eta \lambda_{back} \ell_B (1 - e^{-\phi}). \quad (2.51)$$

Neste caso, a fração de volume ocupada pelos poliíons é  $\eta = \pi a^2 n_{2D}$ , onde  $n_{2D}$  é a densidade de superfície média dos poliíons (no plano perpendicular ao eixo principal). As condições de contorno são dadas por

$$\phi \rightarrow 0, \quad \text{para } \tilde{r} \rightarrow \infty \quad (2.52)$$

$$\frac{d\phi}{d\tilde{r}} = 2\lambda_{bare} \ell_B, \quad \text{para } \tilde{r} = 1. \quad (2.53)$$

Na equação (2.51), foi usada a condição de eletroneutralidade global

$$n_+^0 q e^{-\phi_\infty} = \lambda_{back} q n_{2D}, \quad (2.54)$$

com a escolha  $\phi_\infty = 0$ . O inverso do comprimento de Debye  $\kappa$  é dado pela equação (2.27), como no caso do sistema esférico. No entanto, a condição (2.54) faz com que ele adquira a forma  $(\kappa a)^2 = 4\eta \lambda_{back} \ell_B$ .

O método numérico empregado para resolver este problema de valor de contorno é idêntico àquele usado no caso esférico, discutido na seção 2.4.1. A linearização da equação (2.51) em torno de  $\phi_\infty$  resulta numa equação de Helmholtz, cuja solução é

dada por

$$\phi(\tilde{r}) = \phi_\infty - 2\lambda_{eff}\ell_B \frac{K_0(\kappa a \tilde{r})}{\kappa a K_1(\kappa a)}, \quad (2.55)$$

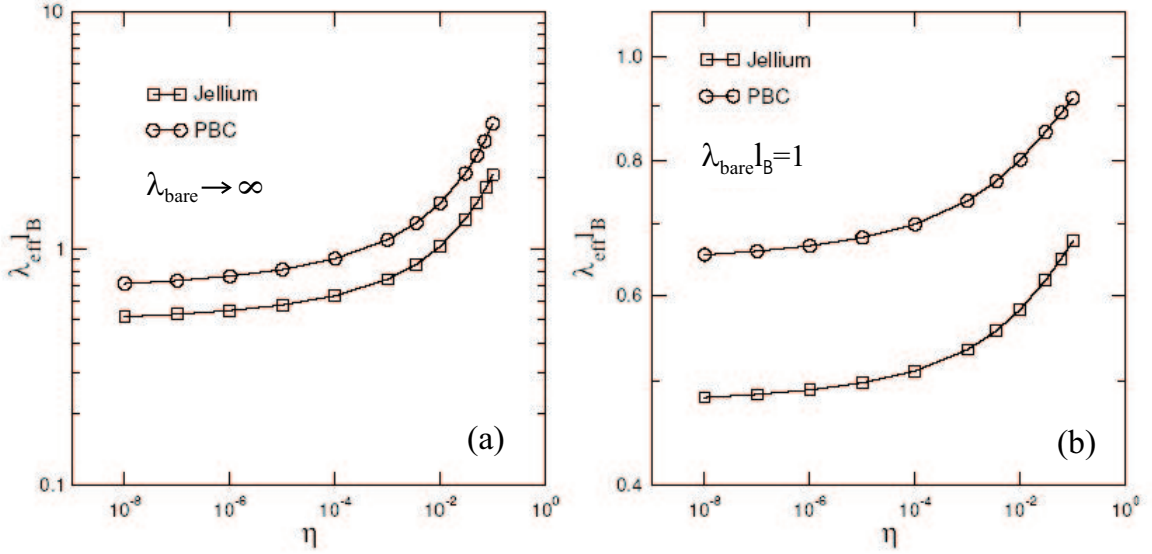
onde  $K_0$  e  $K_1$  denotam as funções de Bessel modificadas do segundo tipo de ordem zero e ordem um, respectivamente. Utiliza-se novamente o mesmo requerimento de consistência da seção 2.3 e, então, impõe-se que  $\lambda_{back} = \lambda_{eff}$ , onde a densidade linear de carga efetiva,  $\lambda_{eff}$ , é obtida novamente do comportamento a grandes distâncias da solução da equação de PB com carga de fundo  $\lambda_{back}$ , dado pela equação (2.55).

Para o sistema cilíndrico, as cargas efetivas calculadas usando-se os modelos PBC e Jellium renormalizado são comparadas na figura 2.14 no regime de saturação (a), onde  $\lambda_{bare}$  é muito grande (formalmente  $\lambda_{bare} \rightarrow \infty$ ), e para  $\lambda_{bare}\ell_B = 1$  (b). Em ambos os casos, nós observamos um desacordo substancial entre as cargas efetivas dos dois modelos. Por outro lado, no regime de cargas  $\lambda_{bare}$  muito pequenas ( $\lambda_{bare}\ell_B \ll 1$ ), onde os efeitos não lineares não estão presentes, as cargas efetivas coincidem (não mostrado). À medida que os efeitos não lineares passam a estar presentes ( $\lambda_{bare}\ell_B \geq 1$ ), as cargas efetivas dos modelos em questão começam a diferir (que é o caso de ambos os gráficos da figura 2.14).

Apesar da diferença nas cargas efetivas, a condensação de Manning-Oosawa [21,22], que é uma característica básica da eletrostática em 2D, é compartilhada pelos dois modelos em questão. À medida que a densidade das partículas coloidais cilíndricas diminui ( $\eta \rightarrow 0^+$ ), as cargas efetivas se tornam independentes da carga química do poliíon, sempre que  $\lambda_{bare}$  exceder o limiar crítico  $1/\ell_B$ . Esta característica é ilustrada na figura 2.15. No platô de saturação, e novamente para  $\eta \rightarrow 0^+$ , temos que  $\lambda_{eff}\ell_B \simeq 0.47$ , um valor que será refinado a seguir.

Para uma análise mais quantitativa, vamos comparar as formas funcionais das cargas efetivas com a carga química do poliíon e a densidade, para os modelos em questão. No PBC, a carga efetiva pode ser calculada analiticamente, enquanto que no Jellium renormalizado esta informação pode ser acessada numericamente. Para isso, vamos considerar os resultados analíticos [26,54] onde o cálculo da carga efetiva no modelo PBC segue a metodologia de Alexander *et al.* [19] (veja o apêndice A),





**Fig. 2.14:** A carga efetiva em função da fração de volume dentro dos modelos PBC e Jellium renormalizado, no regime de saturação onde  $\lambda_{bare} \rightarrow \infty$  (a) e para  $\lambda_{bare} l_B = 1$  (b). A solução contém partículas coloidais cilíndricas, sem sal adicionado.

resultando em

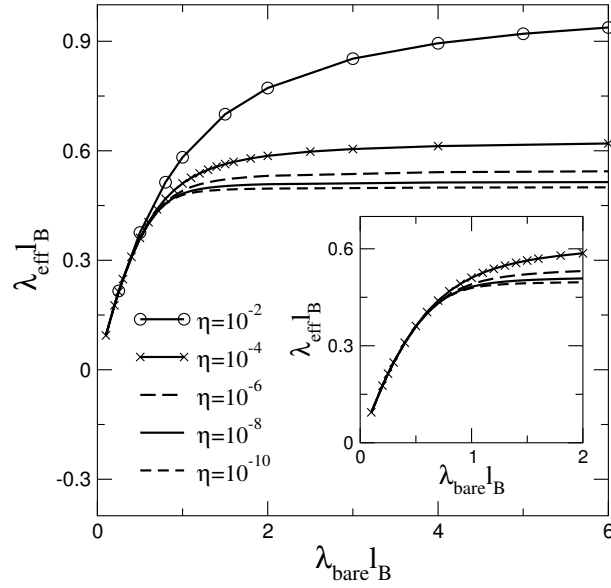
$$\lambda_{eff} l_B = \frac{1}{2} \kappa_{PB}^2 a^2 \tilde{R} \{ I_1(\kappa_{PB} a \tilde{R}) K_1(\kappa_{PB} a) - I_1(\kappa_{PB} a) K_1(\kappa_{PB} a \tilde{R}) \}, \quad (2.56)$$

onde  $I_1$  denota a função de Bessel modificada do primeiro tipo de ordem um. Aqui  $\tilde{R} \equiv \eta^{-1/2}$  é o raio da cela de WS e  $\kappa_{PB}$  é o inverso do comprimento de Debye definido na equação (2.10), que pode ser calculado explicitamente da solução analítica de [44] (veja o apêndice A).

Após alguma álgebra, encontramos os termos de ordens dominantes na densidade para  $\lambda_{bare} > 1/l_B$

$$\lambda_{eff}^{sat} l_B \underset{\eta \rightarrow 0^+}{\sim} \frac{\sqrt{2}}{2} I_1(\sqrt{2}) + \pi^2 \frac{I_0(\sqrt{2}) + \sqrt{2} I_1(\sqrt{2}) + I_2(\sqrt{2})}{(2\nu - \ln \eta)^2}, \quad (2.57)$$

onde  $\nu = \lambda_{bare}/(\lambda_{bare} - 1/l_B)$ . Observe que o termo dominante  $\sqrt{2} I_1(\sqrt{2})/2 \simeq 0.63$  difere do valor encontrado no Jellium renormalizado ( $\simeq 0.47$ , veja a figura 2.15). Além



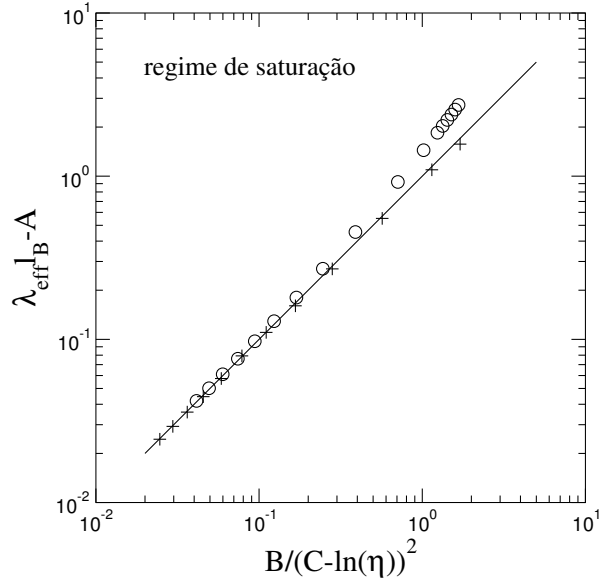
**Fig. 2.15:** A carga efetiva em função da carga química da partícula coloidal cilíndrica para diferentes valores da fração de volume no modelo do Jellium renormalizado. O gráfico interno mostra uma ampliação do gráfico principal no regime de cargas pequenas. Este cenário é exatamente aquele da condensação de contraíons de Manning-Oosawa, que ocorre no modelo da cela.

disso, a equação (2.57) também sugere uma forma de ajuste para descrever o platô de saturação no regime de baixas densidades do modelo do Jellium renormalizado

$$\lambda_{eff}^{sat} \ell_B \stackrel{\eta \rightarrow 0^+}{\sim} A + \frac{B}{(C - \ln \eta)^2}. \quad (2.58)$$

A aplicabilidade desta expressão é ilustrada na figura 2.16, onde  $A$ ,  $B$  e  $C$  são extraídos da equação (2.57) para o modelo PBC, e obtidos através de um ajuste dos dados no modelo do Jellium renormalizado. Este gráfico corresponde ao limite de saturação ( $\lambda_{bare} \rightarrow \infty$ ) e foi também verificado que existe um acordo igualmente bom para cargas muito menores, como por exemplo  $\lambda_{bare} \ell_B = 4$ . Nós então concluímos que ambos os modelos em questão são descritos pela mesma lei limite em baixas densidades, pelo menos acima do limiar de condensação.

É interessante analisarmos também a estrutura condensada. Uma medida usual da espessura da camada de condensação é fornecida pelo raio de Manning  $R_M$  [65],



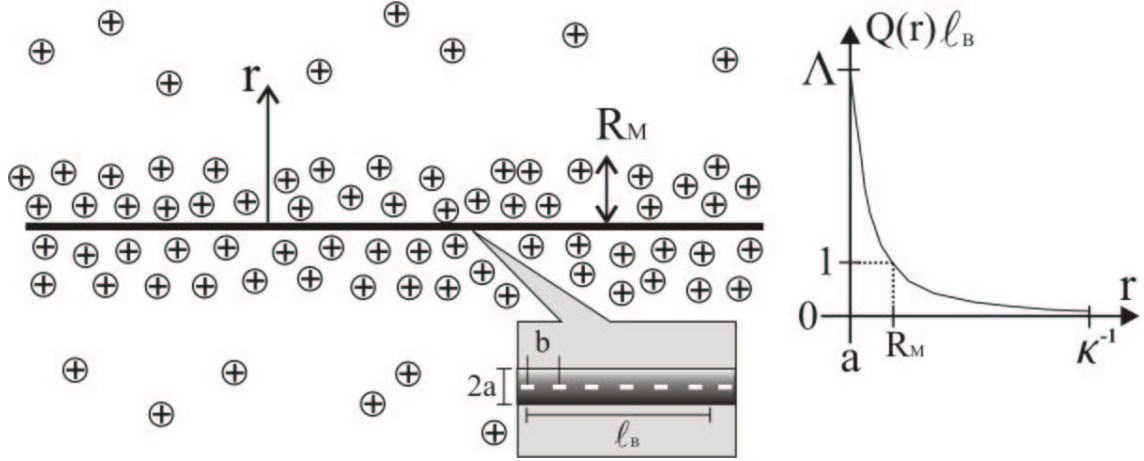
**Fig. 2.16:** A carga efetiva em função da fração de volume para os modelos PBC ( $\circ$ ) e Jellium renormalizado ( $+$ ) no regime de saturação,  $\lambda_{\text{bare}} \rightarrow \infty$  (geometria cilíndrica, sem sal adicionado). No modelo PBC, os parâmetros  $A \simeq 0.63$ ,  $B \simeq 30.91$  e  $C = 2$  são extraídos da equação (2.57), enquanto que no modelo do Jellium renormalizado eles são obtidos através de um ajuste dos dados, sendo  $A \simeq 0.471$ ,  $B \simeq 16.87$  e  $C \simeq 0.843$ .

que foi recentemente desenvolvido no limite de diluição infinita e para soluções com pouco sal [22, 66]. De acordo com a lei de Gauss, a carga integrada por unidade de comprimento  $Q(r)q$  em torno de um políon cilíndrico é dada por

$$Q(r)\ell_B = -r \frac{\phi'(r)}{2}. \quad (2.59)$$

A função  $Q(r)$  tem um ponto de inflexão em  $r = R_M$ , quando representada graficamente em função de  $\log r$ . Este é exatamente o ponto onde  $Q(R_M)\ell_B = 1$  (veja a figura 2.17).

Espera-se um comportamento similar para o Jellium renormalizado dado que, na proximidade das partículas coloidais cilíndricas muito carregadas ( $\lambda_{\text{bare}}\ell_B > 1$ ), a distribuição de contraíons (largamente dominante) não deveria ser sensível à diferença entre um fundo uniforme de carga, como no caso do Jellium renormalizado, e os coíons, como na teoria de PB com uma concentração finita de sal adicionado [22]. O gráfico



**Fig. 2.17:** A partícula coloidal cilíndrica bastante carregada ( $b < \ell_B$ , ou equivalentemente,  $\Lambda = \lambda_{bare}\ell_B > 1$ ) atrai uma camada de contraíons de espessura  $R_M$  que nela condensam. A carga líquida  $Q(r)\ell_B$  a uma distância  $r$  do centro do políon decresce de  $\Lambda$  a zero à medida que  $r \rightarrow \infty$ .

interno inferior da figura 2.18 mostra que realmente isto ocorre. Além disso, das expressões analíticas derivadas em [22] e do fato que o parâmetro de blindagem, no caso de partículas coloidais cilíndricas, tem a forma  $(\kappa a)^2 = 4\eta\lambda_{eff}\ell_B$ , nós esperamos a seguinte lei de escala  $\kappa R_M \propto (\kappa a)^{1/2}$ , ou mais precisamente

$$R_M \stackrel{\eta \rightarrow 0^+}{\propto} a\eta^{-1/4} \exp\left(-\frac{1}{2(\lambda_{bare}\ell_B - 1)}\right). \quad (2.60)$$

A dependência de  $R_M$  com a carga do políon (gráfico interno superior da figura 2.18) e com a densidade, incorporada na equação (2.60), é completamente sustentada pelos dados numéricos, conforme mostra a figura 2.18.

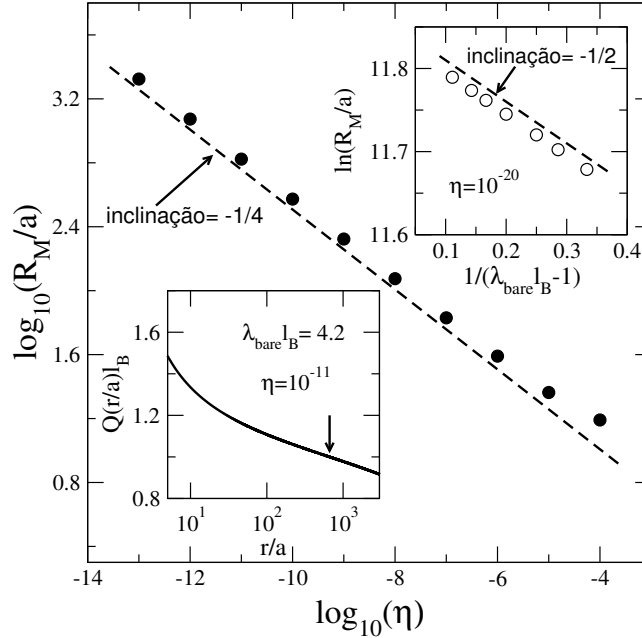
Finalmente, para políons cilíndricos, a pressão osmótica é dada por

$$\beta P = \lambda_{eff} n_{2D}, \quad (2.61)$$

ou equivalentemente,

$$4\pi\ell_B a^2 \beta P = 4\eta\lambda_{eff}\ell_B. \quad (2.62)$$

Como no caso de partículas coloidais esféricas, há um bom acordo entre a pressão osmótica calculada no modelo PBC e na aproximação do Jellium renormalizado (figura

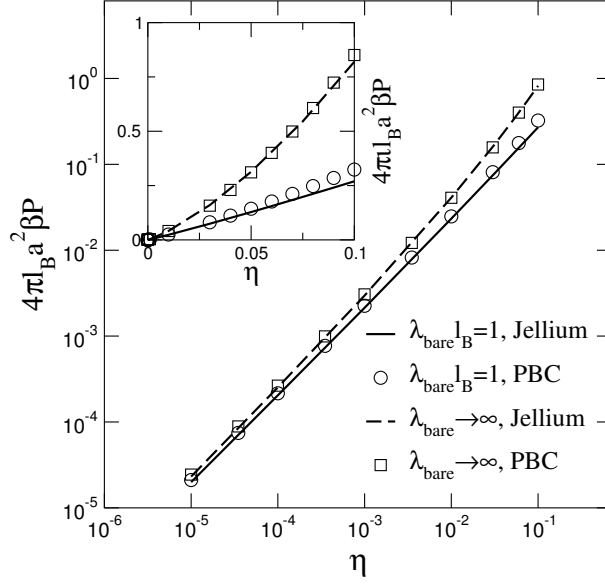


**Fig. 2.18:** O raio de Manning  $R_M$  versus a fração de empacotamento  $\eta$  para  $\lambda_{bare}\ell_B = 4.2$  no modelo do Jellium renormalizado. Para densidades extremamente baixas, um comportamento de lei de potências  $R_M \propto \eta^{-1/4}$  é previsto, veja a equação (2.60). O gráfico interno superior mostra que a dependência de  $R_M$  com a carga do políon  $\lambda_{bare}$  também é dada pela equação (2.60). O gráfico interno inferior apresenta a carga integrada  $Q(\tilde{r})\ell_B$  em função da distância do eixo do cilindro em uma escala linear-logarítmica. Como esperado, o ponto de inflexão, indicado pela seta vertical, coincide com o ponto onde  $Q(\tilde{R}_M)\ell_B = 1$ .

2.19), apesar das diferentes cargas efetivas destes dois modelos. Discrepâncias são observadas apenas para frações de volume  $\eta > 0.06$  e a concordância parece ser melhor para cargas grandes.

## 2.5 Os efeitos da adição de sal monovalente

Nesta seção nós consideramos uma suspensão com uma densidade  $\rho$  de partículas coloidais, com carga negativa  $-Z_{bare}q$  ( $Z_{bare} > 0$ ), e seus contraíons em equilíbrio com um reservatório de sal monovalente de concentração  $c_s$  (equilíbrio de Donnan). O



**Fig. 2.19:** A pressão em função da fração de volume  $\eta$  dentro dos modelos PBC e Jellium renormalizado, para partículas coloidais cilíndricas moderadamente carregadas ( $\lambda_{bare} \ell_B = 1$ ) e muito carregadas (limite de saturação onde  $\lambda_{bare} \rightarrow \infty$ ). O gráfico interno mostra os mesmos dados em escala linear (sem sal adicionado).

inverso do comprimento de Debye do reservatório é  $\kappa_{res}^2 = 8\pi \ell_B c_s$ . É conveniente escolher o potencial de referência de modo que as densidades dos microíons sejam  $n_{\pm}(\mathbf{r}) = c_s \exp[\mp \phi(\mathbf{r})]$ , para o caso de eletrólitos e contraíons monovalentes. Aqui, nós consideramos o potencial eletrostático como sendo nulo dentro do reservatório de sal monovalente. A condição de eletroneutralidade é dada pela equação (2.29) com  $n_i^0 = c_s$ , de modo que o potencial no infinito torna-se

$$\phi_{\infty} = \operatorname{arcsinh} \left( \frac{-Z_{back} \rho}{2c_s} \right). \quad (2.63)$$

É importante manter em mente que  $n_{\pm}(\mathbf{r})$  não são as verdadeiras densidades de microíons, mas são as quantidades efetivas que satisfazem a relação

$$\int d\mathbf{r} [n_+(\mathbf{r}) - n_-(\mathbf{r}) - Z_{eff} \rho] = Z_{bare}. \quad (2.64)$$

A concentração de coíons dentro do Jellium renormalizado com uma partícula coloidal

fixa em  $\mathbf{r} = 0$  é

$$C_- = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} n_-(\mathbf{r}), \quad (2.65)$$

onde  $V$  denota um grande volume centrado em  $\mathbf{r} = 0$ . A concentração de contraíons  $C_+$  é obtida através da condição de neutralidade de carga dentro de toda a suspensão

$$C_+ = C_- + Z_{bare}\rho. \quad (2.66)$$

Longe da partícula coloidal,  $n_-(\mathbf{r})$  satura no valor encontrado dentro do volume  $\tilde{n}_-$ , de modo que no limite termodinâmico ( $V \rightarrow \infty$ )

$$C_- = \tilde{n}_-. \quad (2.67)$$

Similarmente, para  $V \rightarrow \infty$

$$\frac{1}{V} \int d\mathbf{r} [n_+(\mathbf{r}) - n_-(\mathbf{r}) - Z_{eff}\rho] = \frac{Z_{bare}}{V} \rightarrow 0, \quad (2.68)$$

o que significa que

$$\frac{1}{V} \int d\mathbf{r} n_+(\mathbf{r}) - C_- - Z_{eff}\rho = 0. \quad (2.69)$$

A condição de neutralidade de carga dada pela equação (2.66) nos permite reescrever a expressão (2.69) como

$$\frac{1}{V} \int d\mathbf{r} n_+(\mathbf{r}) = C_+ - (Z_{bare} - Z_{eff})\rho. \quad (2.70)$$

A equação (2.70) fornece uma sugestão para a interpretação de  $n_+(\mathbf{r})$  como sendo a densidade local de contraíons livres (não condensados). Longe da partícula coloidal,  $n_+(\mathbf{r})$  satura no seu valor dentro do volume,  $\tilde{n}_+$ , e no limite termodinâmico a equação (2.70) se reduz à

$$C_+ = \tilde{n}_+ + (Z_{bare} - Z_{eff})\rho. \quad (2.71)$$

As equações (2.67) e (2.71) nos permitem calcular as densidades de microíons dentro da solução dialisada em relação a um reservatório de sal. Isto é particularmente útil na comparação dos resultados do modelo do Jellium renormalizado, que é grande canônico em eletrólito, com as simulações de Monte Carlo, que são convenientemente efetuadas

em um ensemble canônico. O conhecimento do potencial assintótico permite a obtenção das concentrações de coíons e de contraíons *livres* dentro da suspensão

$$\tilde{n}_{\pm} = c_s \exp(\mp\phi_{\infty}). \quad (2.72)$$

Estas são precisamente as densidades que governam a blindagem dentro do Jellium renormalizado através da relação

$$\kappa^2 = 4\pi\ell_B(\tilde{n}_+ + \tilde{n}_-). \quad (2.73)$$

### 2.5.1 Partículas coloidais esféricas

Nesta seção, vamos obter a carga efetiva e a pressão osmótica de uma suspensão de macroíons esféricos com sal monovalente adicionado. Neste caso, a equação de Poisson (2.25) tem a seguinte forma (veja o apêndice B)

$$\frac{d^2\phi}{d\tilde{r}^2} + \frac{2}{\tilde{r}} \frac{d\phi}{d\tilde{r}} = 3\eta \frac{Z_{back}\ell_B}{a} + (\kappa_{res}a)^2 \sinh \phi. \quad (2.74)$$

Novamente, esta equação é resolvida numericamente como um problema de valor de contorno em uma cela finita suficientemente grande, com  $\phi'$  tendendo a zero na borda do sistema e aumentando-se gradualmente o potencial da borda a partir do valor

$$\phi_{\infty} = \operatorname{arcsinh} \left[ \frac{-3\eta Z_{back}\ell_B/a}{(\kappa_{res}a)^2} \right], \quad (2.75)$$

que corresponde à uma carga  $Z_{bare}$  nula.

O inverso do comprimento de Debye  $\kappa$  dado pela equação (2.73) pode ser reescrito como

$$\kappa^2 = 8\pi\ell_B c_s \cosh \phi_{\infty} \implies \kappa^4 = \kappa_{res}^4 [1 + \sinh^2 \phi_{\infty}]. \quad (2.76)$$

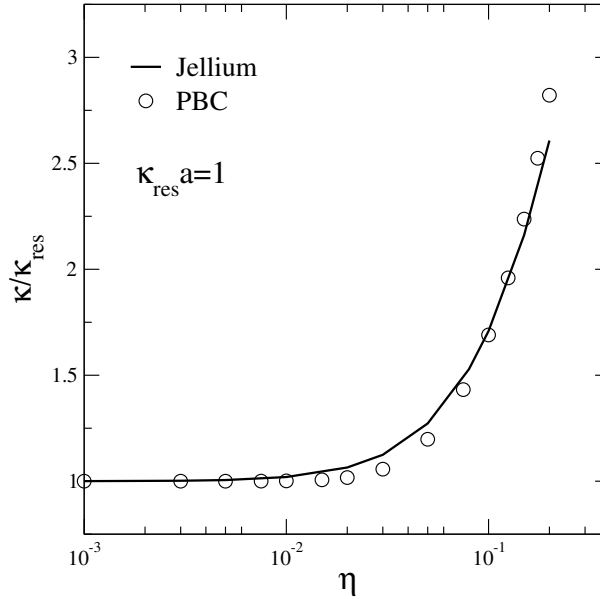
Aplicando-se o resultado da equação (2.75) na expressão acima temos que

$$(\kappa a)^4 = (\kappa_{res} a)^4 + \left( 3\eta \frac{Z_{back}\ell_B}{a} \right)^2. \quad (2.77)$$

Linearizando-se a equação (2.74) em torno de  $\phi_{\infty}$ , o potencial a grandes distâncias adquire a forma da equação (2.26), com a constante de blindagem  $\kappa$  dada pela



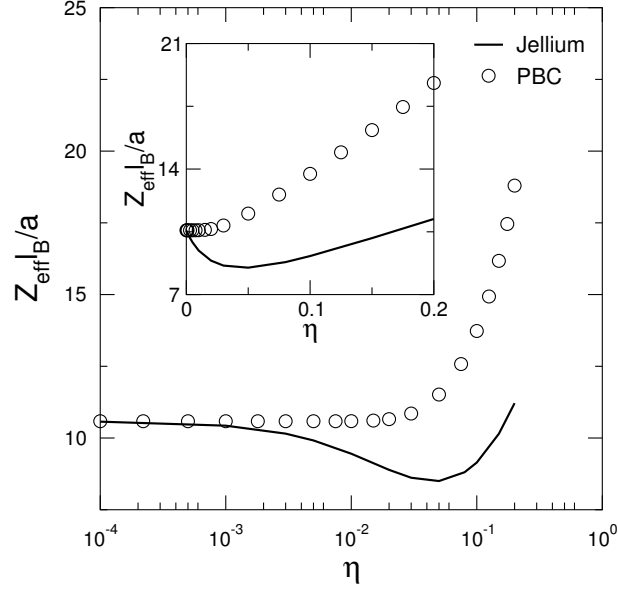
equação (2.77). Para partículas coloidais muito carregadas e condições típicas de sal, a dependência de  $\kappa$  com a densidade é mostrada na figura 2.20, enquanto que a carga efetiva (deduzida da condição  $Z_{eff} = Z_{back}$ ) é mostrada na figura 2.21. Note que



**Fig. 2.20:** A razão entre  $\kappa$  e  $\kappa_{res}$  em função da fração de volume  $\eta$  para partículas coloidais esféricas e  $\kappa_{res}a = 1$  (regime de saturação onde  $Z_{bare} \rightarrow \infty$ ).

quando  $\eta \rightarrow 0$ , ambas as quantidades coincidem com o limite de diluição infinita da tradicional teoria de PBC. O aumento de  $\kappa$  com a densidade de partículas coloidais reflete a crescente importância da blindagem dos contraíons. Quanto à carga efetiva, ela tem um comportamento não monótono em relação à densidade e apresenta um mínimo pronunciado para frações de volume intermediárias (figura 2.21). A concordância entre os modelos PBC e Jellium renormalizado, para baixos valores de  $\eta$ , representa o regime no qual a blindagem das interações eletrostáticas é feita predominantemente pelos íons provenientes do sal. Se mais sal monovalente for adicionado, este regime de domínio do sal será maior [24].

No cálculo da pressão osmótica, nós subtraímos a pressão do reservatório ( $2c_s kT$ ) da expressão (2.35). Além disso, nós devemos lembrar que tal relação fornece apenas a contribuição microiônica para a pressão. Na presença de sal e para densidades baixas



**Fig. 2.21:** A carga efetiva de macroíons esféricos em função da fração de volume dentro dos modelos PBC e Jellium renormalizado para  $\kappa_{res}a = 1$  e no regime de saturação ( $Z_{bare} \rightarrow \infty$ ). O gráfico interno mostra os mesmos dados em escala linear.

das partículas coloidais, esta contribuição torna-se menor que aquela proveniente dos macroíons. O desaparecimento da contribuição dos microíons na pressão é exponencial no modelo da cela, enquanto que é algébrico no modelo do Jellium renormalizado. Sendo assim, estes modelos deveriam discordar fortemente no limite de baixas densidades. Então, para imitar a contribuição das partículas coloidais, nós adicionamos o termo de gás ideal  $\rho kT$  à equação (2.35), de modo que a pressão resultante é dada por (veja o apêndice B)

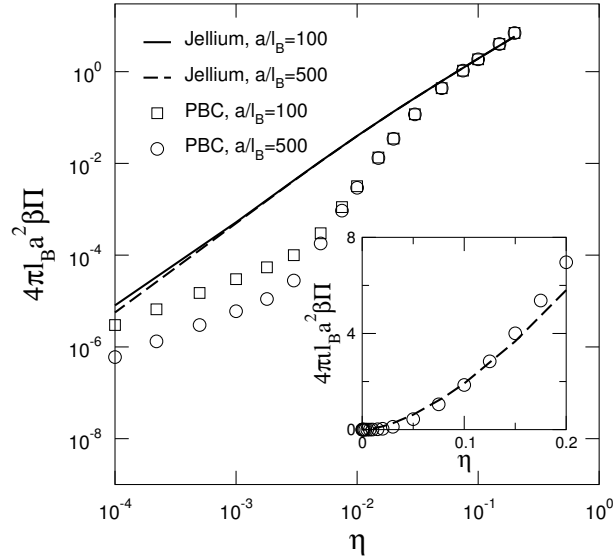
$$\beta\Pi = \rho + \sqrt{Z_{eff}^2 \rho^2 + 4c_s^2} - 2c_s, \quad (2.78)$$

ou equivalentemente,

$$4\pi\ell_B a^2 \beta\Pi = 3\eta \frac{\ell_B}{a} + \sqrt{(3\eta Z_{eff} \ell_B/a)^2 + (\kappa_{res} a)^4} - (\kappa_{res} a)^2. \quad (2.79)$$

No caso sem sal, a adição do termo de gás ideal é irrelevante, já que ele é sempre muito menor que a contribuição dos microíons se  $Z_{eff}$  for suficientemente grande. Este é o caso para partículas coloidais muito ou mesmo fracamente carregadas desde que

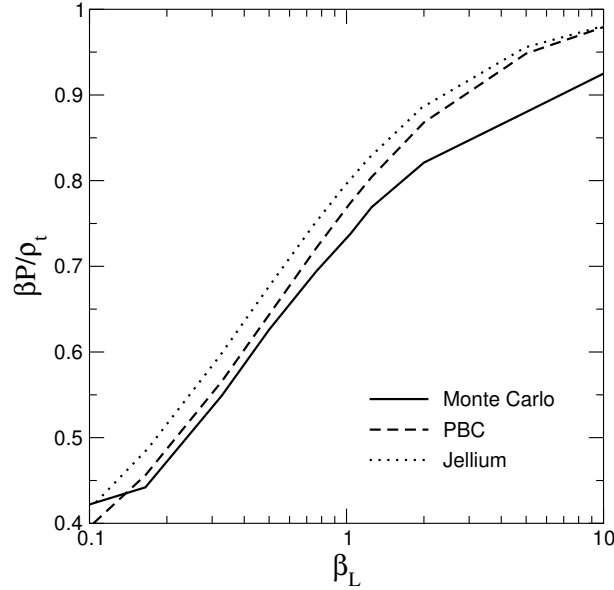
$a \gg \ell_B$ . Além disso, a adição do termo de gás ideal quebra a forma de escala válida no caso sem sal, onde  $a^2 \ell_B \beta P$  depende apenas de  $\eta$  e da carga efetiva  $Z_{eff} \ell_B / a$  (veja a equação 2.43). A pressão osmótica é mostrada na figura 2.22 para dois valores do raio dos macroíons, dentro dos modelos PBC e Jellium renormalizado. À parte dos desvios esperados nas baixas densidades, observa-se resultados compatíveis para valores grandes de  $\eta$ .



**Fig. 2.22:** A pressão osmótica em função da fração de volume dentro dos modelos PBC e Jellium renormalizado no regime de saturação ( $Z_{bare} \rightarrow \infty$ ) para  $\kappa_{res} a = 1$ . O gráfico interno mostra os mesmos dados em escala linear (macroíons esféricos).

Existem relativamente poucos dados de simulação para o modelo primitivo com sal, onde as interações coulombianas entre todas as espécies carregadas, macroíons e microíons, são levadas em consideração (com ainda um solvente implícito). Uma equação de estado referência com sal adicionado é fornecida em [67], com a simplificação da cela de Wigner-Seitz, mas microíons explícitos. As simulações de Monte Carlo foram realizadas em um ensemble canônico com uma quantidade fixa de sal adicionado, que é caracterizada pela razão entre a carga total de ânions adicionada ao sistema e a carga total de macroíons,  $\beta_L = C_- / (Z_{bare} \rho)$ . As densidades  $C_{\pm}$ , correspondentes a uma dada quantidade de sal, são calculadas conforme foi discutido no início da seção 2.5. Na figura

2.23 a pressão osmótica  $\beta P/\rho_t$  é representada graficamente em função de  $\beta_L$ , onde  $\rho_t$  é a densidade total de microíons. Assim como no caso de suspensões coloidais sem sal adicionado, as pressões calculadas usando-se os modelos PBC e Jellium renormalizado estão em bom acordo entre si.



**Fig. 2.23:** Comparação entre as equações de estado dos modelos PBC e Jellium renormalizado com aquela obtida em [67] a partir de simulações Monte Carlo. Neste caso, a fração de volume dos macroíons esféricos é  $\eta = 8.4 \times 10^{-3}$  e  $Z_{bare}\ell_B/a \simeq 21.45$ .

### 2.5.2 Partículas poliméricas cilíndricas

Nesta seção, vamos obter a carga efetiva e a pressão para uma suspensão com partículas coloidais cilíndricas e sal monovalente adicionado. De modo similar ao caso esférico, a equação de Poisson (2.25) tem agora a seguinte forma

$$\frac{d^2\phi}{d\tilde{r}^2} + \frac{1}{\tilde{r}} \frac{d\phi}{d\tilde{r}} = 4\eta \lambda_{back}\ell_B + (\kappa_{res}a)^2 \sinh \phi. \quad (2.80)$$

Novamente, esta equação é resolvida numericamente como um problema de valor de contorno em uma cela finita suficientemente grande, com  $\phi'$  tendendo a zero na borda

e aumentando-se gradualmente o potencial da borda a partir do valor

$$\phi_\infty = \operatorname{arcsinh} \left[ \frac{-4\eta \lambda_{back} \ell_B}{(\kappa_{res} a)^2} \right], \quad (2.81)$$

que corresponde à uma densidade linear de carga  $\lambda_{bare}$  nula.

Linearizando-se a equação (2.80) em torno de  $\phi_\infty$ , o potencial a grandes distâncias adquire a forma da equação (2.55), com o inverso do comprimento de Debye  $\kappa$  dado por

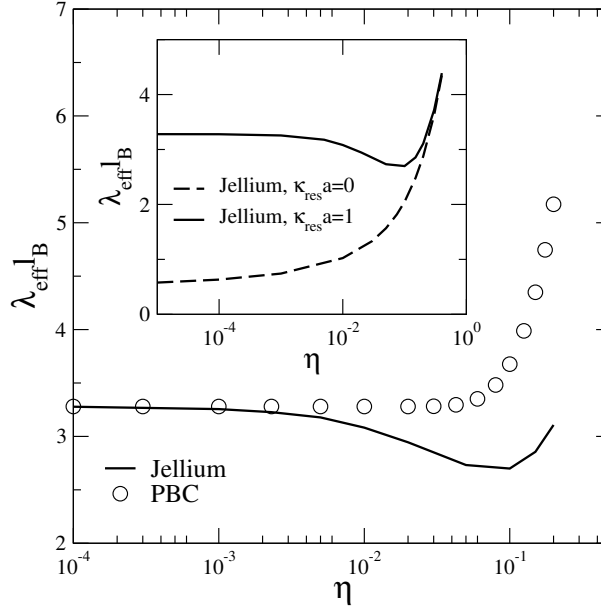
$$(\kappa a)^2 = (\kappa_{res} a)^2 \cosh[\phi_\infty]. \quad (2.82)$$

Diferentemente do caso sem sal, onde  $\lambda_{eff}$  (deduzida da condição  $\lambda_{eff} = \lambda_{back}$ ) é uma função monótona da densidade, um mínimo aparece na curva do modelo do Jellium renormalizado mostrada na figura 2.24. A concordância entre o modelo PBC e o Jellium renormalizado para baixos valores de  $\eta$  assinala uma região onde o sistema é dominado pelo sal (a densidade de partículas coloidais é muito baixa e, conseqüentemente, os contraíons não participam da blindagem). Por outro lado, o gráfico interno da figura 2.24 indica a faixa de densidades onde os contraíons dominam: para  $\eta > 10^{-1}$  os resultados tornam-se independentes do comprimento iônico do reservatório e coincidem com aqueles obtidos no limite sem sal.

A pressão da equação (2.78) para políons cilíndricos é dada por

$$4\pi\ell_B a^2\beta\Pi = 4\eta\frac{\ell_B}{L} + \sqrt{(4\lambda_{eff}\ell_B\eta)^2 + (\kappa_{res} a)^4} - (\kappa_{res} a)^2. \quad (2.83)$$

Note que para políons infinitos ( $L \rightarrow \infty$ ), o primeiro termo do lado direito da equação acima se anula. A figura 2.25 mostra a equação de estado para uma carga próxima daquela de um simples filamento de DNA para  $\kappa_{res} a = 1$ . Aumentando-se a densidade linear de carga  $\lambda_{bare}$  até o limite de saturação ser atingido, obtém-se os resultados mostrados na figura 2.26. Em ambas as figuras, nota-se um forte desacordo entre as equações de estado obtidas usando-se o modelo do Jellium renormalizado e a teoria de PBC. No caso de políons cilíndricos, o desacordo é ampliado pelo fato que a contribuição de gás ideal para a equação de estado se anula no limite  $L \rightarrow \infty$ , considerado neste trabalho. Para  $\eta$  pequeno, o comportamento predito pelo modelo do Jellium renormalizado é mais realista do que o modelo PBC.

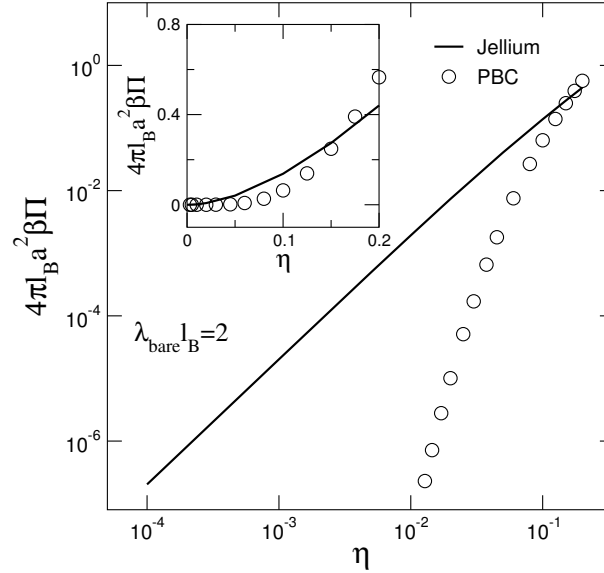


**Fig. 2.24:** A carga efetiva para partículas coloidais cilíndricas muito carregadas (regime de saturação onde  $\lambda_{bare} \rightarrow \infty$ ) em função da fração de volume, dentro dos modelos PBC e Jellium renormalizado, para  $\kappa_{res}a = 1$ . O gráfico interno mostra o surgimento de um mínimo no modelo do Jellium renormalizado quando sal monovalente é adicionado.

## 2.6 Conclusões

A teoria de Poisson-Boltzmann (PB) de  $N$  corpos, que é uma aproximação de campo médio, descarta as correlações entre os microíons, as quais tornam-se predominantes em acoplamentos eletrostáticos fortes [28]. No entanto, num solvente como a água em temperatura ambiente, a teoria de PB fornece uma boa descrição de sistemas com íons monovalentes [12, 17].

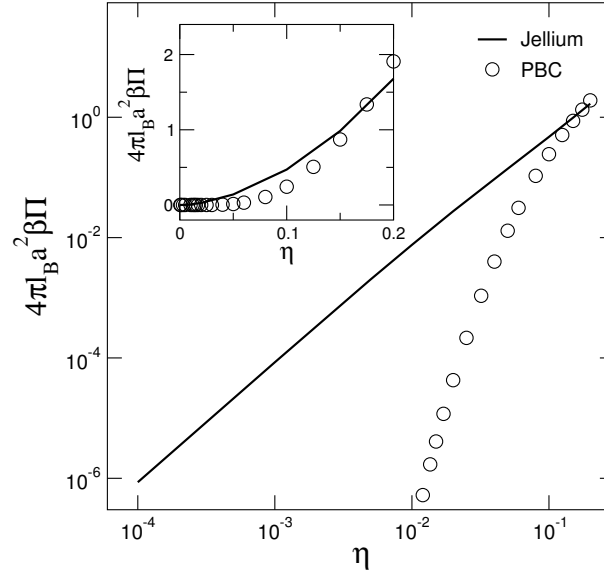
Partindo-se de uma dispersão de  $N$  partículas coloidais esféricas ou cilíndricas, tratada usando-se esta teoria de Poisson-Boltzmann de  $N$  corpos, nós introduzimos uma simplificação através da qual a interação entre as partículas coloidais é representada por um fundo homogêneo de carga. A carga deste fundo é renormalizada de modo consistente para coincidir com a carga efetiva que governa o potencial a grandes distâncias. Isto resulta numa dependência não trivial da carga efetiva das partículas



**Fig. 2.25:** A pressão osmótica em função da fração de volume  $\eta$  dentro dos modelos PBC e Jellium renormalizado para  $\kappa_{res}a = 1$  e  $\lambda_{bare}l_B = 2$ . O gráfico interno mostra os mesmos dados em escala linear (partículas coloidais cilíndricas).

coloidais com a densidade, que entra diretamente na equação de estado através de uma simples expressão analítica. A boa concordância, observada entre a pressão calculada no modelo do Jellium renormalizado e as simulações de Monte Carlo, confirma a relevância deste modelo para propósitos teóricos e experimentais e fornece um modelo alternativo para a aproximação de Poisson-Boltzmann na cela (PBC). Além disso, a carga efetiva calculada com o modelo do Jellium renormalizado é mais relevante para o estudo da interação efetiva entre as partículas coloidais do que o modelo PBC. Este é particularmente o caso pois, para partículas coloidais com densidades finitas, o potencial de DLVO sai naturalmente do formalismo do Jellium renormalizado, enquanto que ele precisa ser introduzido extrinsecamente dentro do PBC, já que a interação entre as celas é nula. De fato, a carga efetiva de partículas coloidais esféricas no regime de saturação, para soluções coloidais deionizadas, está em melhor acordo com valores experimentais do que o modelo PBC [12].

De forma contrária à estrutura cristalina, essencial para a introdução do modelo da cela, a presente aproximação considera sistemas sem ordem posicional para as partí-



**Fig. 2.26:** A pressão osmótica em função da fração de volume  $\eta$  dentro dos modelos PBC e Jellium renormalizado para  $\kappa_{res}a = 1$  e  $\lambda_{bare} \rightarrow \infty$ . O gráfico interno mostra os mesmos dados em escala linear (partículas poliméricas cilíndricas).

culas coloidais cilíndricas. Como no caso de partículas coloidais esféricas, a pressão do modelo do Jellium renormalizado está em bom acordo, até densidades relativamente altas, com aquela proveniente do modelo PBC, enquanto que as cargas efetivas destas duas aproximações diferem significativamente. Nós também mostramos que o cenário para a condensação de contraíons é similar àquele do modelo da cela, já que a condensação de Manning também está presente no modelo do Jellium renormalizado.

Quando sal monovalente é adicionado, as cargas efetivas dos modelos em questão continuam diferindo, coincidindo apenas no limite de diluição infinita. A concordância para baixas frações de volume das partículas coloidais, assinala uma região onde o sistema é dominado pelo sal. Estes modelos também apresentam resultados compatíveis para a pressão osmótica no regime de densidades intermediárias, enquanto que para baixas densidades observou-se desvios já esperados.



# 3. A INVERSÃO DE CARGA EM SOLUÇÕES COLOIDAIS COM SAL MULTIVALENTE

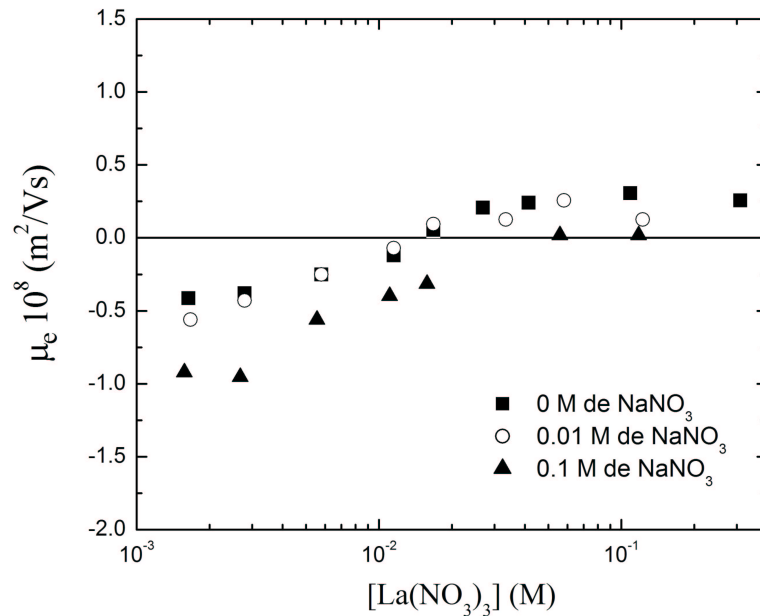
## 3.1 Introdução

Neste capítulo, vamos obter a carga efetiva para uma partícula coloidal esférica carregada em uma solução contendo uma mistura de eletrólitos monovalentes e multivalentes. Além disso, vamos investigar o fenômeno da inversão da carga da partícula coloidal, que ocorre em sistemas fortemente correlacionados e é observado experimentalmente e também em simulações de Dinâmica Molecular e Monte Carlo.

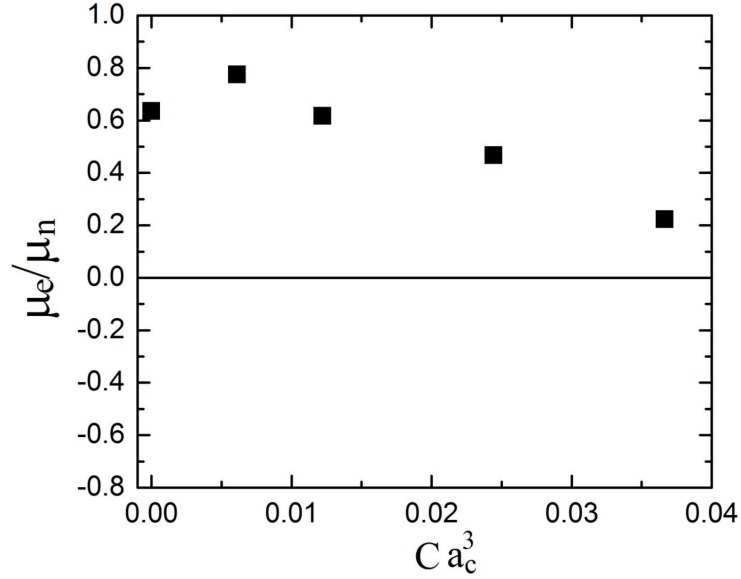
Quando uma partícula coloidal é colocada dentro de uma suspensão contendo íons multivalentes sua mobilidade eletroforética pode ser invertida [32, 33]. Neste caso, um campo elétrico aplicado produzirá um deslocamento da partícula coloidal na direção oposta àquela esperada com base apenas na sua carga química [34, 35, 37]. De algum modo, um número excessivo de contraíons precisa associar-se à partícula coloidal, formando um complexo que tem uma carga líquida de sinal oposto ao dela, ou seja, ocorre uma inversão da carga da partícula coloidal [12, 28–31, 36]. Qual é a causa deste curioso comportamento?

Há vários indícios sobre o mecanismo de inversão da carga da partícula coloidal. A teoria de campo médio de Poisson-Boltzmann (PB), vista no capítulo 2, que é aplicada para descrever a nuvem iônica em torno da partícula, falha completamente quanto à previsão da existência da inversão de carga [15, 19, 26, 27]. Como a teoria

de PB não leva em consideração as correlações iônicas, que são mais fortes nas proximidades da superfície das partículas coloidais, é razoável supormos que elas sejam as responsáveis pela inversão de carga dos macroíons. Algumas teorias têm sido desenvolvidas para tentar estabelecer o mecanismo através do qual as correlações entre os contraíons conduzem à inversão de carga [12, 28, 37–39]. Infelizmente, nenhuma delas consegue descrever completamente os resultados experimentais. Enquanto todas as teorias predizem que a adição de sal monovalente deveria aumentar muito a inversão de carga, o efeito oposto é encontrado experimentalmente e nas simulações de Dinâmica Molecular (DM) e Monte Carlo (MC) [34, 40, 41, 68, 69]. De fato, é observado experimentalmente que pequenas concentrações de eletrólito 1:1 têm um pequeno efeito na inversão de carga, enquanto que grandes concentrações do mesmo fazem este fenômeno desaparecer completamente [34], conforme mostra a figura 3.1. Um comportamento similar foi encontrado em simulações de DM [40, 41], como mostra a figura 3.2.



**Fig. 3.1:** Medida experimental da mobilidade eletroforética em função da concentração de  $La(NO_3)_3$  (sal trivalente) para diferentes quantidades de  $NaNO_3$  (sal monovalente). As partículas de látex (macroíons esféricos) têm raio  $a = 90$  nm e densidade de carga superficial igual a  $-0.115$  C/m<sup>2</sup> [34].



**Fig. 3.2:** Simulação de DM da mobilidade eletroforética em função da concentração de sal monovalente adicionado  $C$ . A concentração de sal trivalente é  $C_3 \sim 0.009/a_c^3$ . As partículas coloidais esféricas têm densidade de carga superficial igual a  $-1.04q/a_c^2$ , onde  $a_c$  é o diâmetro dos microfions. A mobilidade eletroforética usada como normalização é  $\mu_n \approx 21 (\mu\text{m/s})(\text{V/cm})$  [40].

Neste capítulo, apresentaremos uma teoria para a inversão de carga das partículas coloidais que concorda com o comportamento observado em experimentos e simulações [42]. Nosso trabalho foi baseado na famosa teoria de Debye-Hückel-Bjerrum (DHBj) [13, 43] para eletrólitos fortes e simétricos. As correlações entre os íons multivalentes foram levadas em conta através do uso da teoria de plasma de uma componente (*One Component Plasma* - OCP) [12]. Apesar das repulsões de caroço duro de curto alcance serem incluídas neste formalismo, o modelo de OCP consiste de um sistema de íons puntiformes idênticos interagindo exclusivamente através do potencial coulombiano e imersos em um rígido e uniforme fundo de carga oposta, para garantir a eletroneutralidade do sistema [12]. Esta teoria permite o cálculo analítico de todas as funções termodinâmicas do sistema.

O trabalho foi organizado da seguinte maneira. A teoria de Debye-Hückel e a

associação de Bjerrum são apresentadas na seção 3.2. A mobilidade eletroforética e sua relação com a carga efetiva é discutida na seção 3.3. O nosso modelo para a inversão de carga é definido na seção 3.4 e os resultados obtidos são mostrados na seção 3.5. As conclusões são apresentadas na seção 3.6.

## 3.2 A teoria de Debye-Hückel e a associação de Bjerrum

### 3.2.1 A teoria de Debye-Hückel

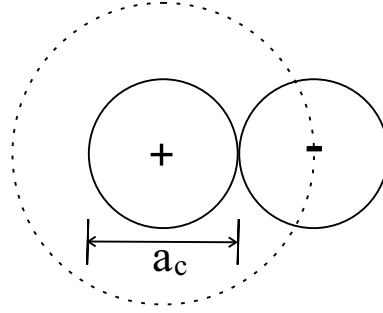
Nesta seção, vamos apresentar a teoria de Debye-Hückel (DH) para eletrólitos simétricos, desenvolvida há mais de 80 anos, seguindo as linhas gerais de [12]. Vamos considerar o modelo mais simples de uma solução com eletrólitos confinada em um volume  $V$ . Os  $N_m$  íons são idealizados como esferas duras de diâmetro  $a_c$ , carregando uma carga  $\pm q$  em seus centros. A neutralidade de carga da solução exige que  $N_+ = N_- = N_m/2$ . O solvente é modelado como um meio contínuo de constante dielétrica  $\varepsilon$ . O argumento principal de DH foi que, embora o potencial médio dentro do eletrólito seja zero, existem fortes correlações posicionais entre os íons de sinais opostos. Vamos fixar um íon de carga  $+q$  na origem do sistema de coordenadas e ver como os demais íons se distribuem ao redor dele (veja a figura 3.3). Dentro da região  $0 < r \leq a_c$  não há outras cargas, exceto aquela fixa na origem, e com isso o potencial eletrostático  $\varphi(r)$  satisfaz a equação de Laplace

$$\nabla^2 \varphi(r) = 0. \quad (3.1)$$

Para  $r > a_c$ , o potencial obedece a equação de Poisson

$$\nabla^2 \varphi(r) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \rho_q(r), \quad (3.2)$$

onde a densidade de carga pode ser expressa em termos das funções de correlação carga-carga,  $\rho_q(r) = q\rho_{+g_{++}}(r) - q\rho_{-g_{+-}}(r)$ . As densidades médias dos íons positivos e negativos são  $\rho_+ = \rho_- = \rho_m/2$ , onde  $\rho_m = N_m/V$ .



**Fig. 3.3:** A configuração de maior aproximação entre dois íons de cargas opostas. A linha pontilhada delimita a região na qual nenhum íon pode penetrar, devido à repulsão de caroço duro.

As funções de correlação podem ser expressas em termos do potencial de força média  $\omega_{ij}$

$$g_{ij}(r) = e^{-\beta\omega_{ij}(r)}, \quad (3.3)$$

onde  $\omega_{ij}$  é o trabalho necessário para trazer os íons  $i$  e  $j$  do infinito até uma separação  $r$  dentro da solução. Debye e Hückel fizeram uma aproximação ao substituir o potencial de força média pelo potencial eletrostático

$$\omega_{ij}(r) = q_j\varphi_i(r), \quad (3.4)$$

onde  $q_j$  é a carga do  $j$ -ésimo íon e  $\varphi_i(r)$  é o potencial eletrostático a uma distância  $r$  do íon  $i$  fixo na origem ( $r = 0$ ). Com isso, a equação (3.2) se transforma na equação não linear de PB dada por

$$\nabla^2\varphi(r) = -\frac{4\pi}{\varepsilon}[q\rho_+e^{-\beta q\varphi(r)} - q\rho_-e^{\beta q\varphi(r)}] = \frac{4\pi\rho_m q}{\varepsilon}\sinh[\beta q\varphi(r)]. \quad (3.5)$$

Debye e Hückel linearizaram esta equação, embora este procedimento seja válido somente se  $\beta q\varphi \ll 1$ . A linearização da equação (3.5) resulta na equação de Helmholtz

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

onde o inverso do comprimento de Debye  $\kappa$  é dado por

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi\beta q^2\rho_m}{\varepsilon}}. \quad (3.7)$$

As equações (3.1) e (3.6) precisam ser integradas usando-se as condições de contorno de continuidade do potencial eletrostático e do campo elétrico na fronteira  $r = a_c$ . Com isso, temos que o potencial eletrostático é dado por

$$\varphi_{<}(r) = \frac{q}{\varepsilon r} - \frac{q\kappa}{\varepsilon(1 + \kappa a_c)}, \quad r < a_c \quad (3.8)$$

$$\varphi_{>}(r) = \frac{q}{\varepsilon(1 + \kappa a_c)} \frac{e^{-\kappa(r-a_c)}}{r}, \quad r > a_c. \quad (3.9)$$

A equação (3.9) mostra que o potencial eletrostático produzido pelo íon central é exponencialmente blindado pela nuvem iônica que o cerca. O potencial eletrostático  $\varphi_{<}(r)$ , dado pela equação (3.8), tem dois termos: o primeiro é o potencial produzido pelo íon central e o segundo é o potencial induzido pela nuvem iônica em torno dele

$$\psi = -\frac{q\kappa}{\varepsilon(1 + \kappa a_c)}. \quad (3.10)$$

A energia livre eletrostática  $F^{el}$  pode ser obtida usando-se o processo de carregamento de Debye, no qual todos os íons são simultaneamente carregados de zero até suas cargas completas

$$F^{el} = N_m q \int_0^1 \psi(\lambda q) d\lambda. \quad (3.11)$$

O cálculo é muito similar àquele utilizado para se obter a energia eletrostática armazenada em um capacitor. Definindo-se a densidade de energia livre eletrostática como  $f^{el} = F^{el}/V$ , a integração da equação (3.11) resulta em

$$\beta f^{el} = \frac{\beta F^{el}}{V} = -\frac{1}{4\pi a_c^3} \left[ \ln(\kappa(\rho_m) a_c + 1) - \kappa(\rho_m) a_c + \frac{(\kappa(\rho_m) a_c)^2}{2} \right]. \quad (3.12)$$

A energia livre total do eletrólito é dada por  $F = F^{el} + F^{ent}$ . O primeiro termo é a parte eletrostática, dada pela equação (3.12), e o segundo é a contribuição entrópica, que vem da integração dos graus de liberdade de momentum na função de partição, e é equivalente à energia livre de um gás ideal

$$\beta F^{ent} = N_+ \ln[\rho_+ \Lambda_B^3] - N_+ + N_- \ln[\rho_- \Lambda_B^3] - N_-, \quad (3.13)$$

ou ainda,

$$\frac{\beta F^{ent}}{V} = \beta f^{ent} = \rho_m \ln \left[ \frac{\rho_m}{2} \Lambda_B^3 \right] - \rho_m, \quad (3.14)$$

onde  $\Lambda_B = (h^2/2\pi mkT)^{1/2}$  é o comprimento de onda térmico de *de Broglie* dos íons de massa  $m$ .

O potencial químico da solução é dado por

$$\beta\mu = \left. \frac{\partial(\beta F)}{\partial N_m} \right|_V = \frac{\partial(\beta f)}{\partial \rho_m} = \frac{\partial(\beta f^{ent})}{\partial \rho_m} + \frac{\partial(\beta f^{el})}{\partial \rho_m}, \quad (3.15)$$

onde  $f = F/V$ . O termo entrópico pode ser calculado com o uso da equação (3.14), de modo que

$$\frac{\partial f^{ent}}{\partial \rho_m} = \ln \left[ \frac{\rho_m}{2} \Lambda_B^3 \right]. \quad (3.16)$$

O potencial químico de excesso, resultante da interação eletrostática entre os íons, pode ser escrito como

$$\mu^{ex} = \frac{\partial f^{el}}{\partial \rho_m} = \frac{\partial f^{el}}{\partial \kappa} \frac{\partial \kappa}{\partial \rho_m}, \quad (3.17)$$

e usando-se a equação (3.12) temos que

$$\mu^{ex} = -\frac{\ell_B \kappa}{2(1 + \kappa a_c)}. \quad (3.18)$$

Aplicando os resultados (3.16) e (3.18) na equação (3.15) temos que o potencial químico da solução é dado por

$$\beta\mu = \ln \left[ \frac{\rho_m}{2} \Lambda_B^3 \right] - \frac{\ell_B \kappa}{2(1 + \kappa a_c)}. \quad (3.19)$$

### 3.2.2 A associação de Bjerrum

A teoria de Debye-Hückel, apresentada na seção anterior, foi baseada na linearização da equação de Poisson-Boltzmann. Devido à forte blindagem e ao rápido decréscimo do potencial longe do íon central, a linearização pode ser justificada para distâncias grandes e intermediárias. Entretanto, Bjerrum percebeu que a linearização diminui fortemente o peso das configurações em que dois íons de cargas opostas estão muito próximos (veja a figura 3.3), que são importantes a baixas temperaturas. Uma maneira de levar em conta tais configurações, preservando a linearidade da teoria de DH, é postular a existência de dipolos com a sua concentração governada pela lei de ação das massas [70]. Nesta aproximação, os dipolos são tratados como espécies ideais

não interagentes [12] e, portanto, seu potencial químico de excesso, dado pela equação (3.17), é zero. O número total de partículas  $N_m = \rho_m V$  é então dividido em monopolos  $N_1 = \rho_1 V$  e dipolos  $N_2 = \rho_2 V$ . A conservação de partículas requer que  $N_m = N_1 + 2N_2$ . A energia livre desta mistura é dada por  $F = F_1^{ent} + F_2^{ent} + F^{el}$ , onde  $F^{el}$  e  $F_1^{ent}$  são respectivamente as energias livres eletrostática e entrópica dos monopolos, dadas pelas equações (3.12) e (3.14) com  $N_m \rightarrow N_1$ , ou seja,  $\rho_m \rightarrow \rho_1$ . A energia livre entrópica do dipolo é dada por

$$\beta F_2^{ent} = N_2 \ln \left[ \frac{\rho_2 \Lambda_B^6}{\xi_2} \right] - N_2, \quad (3.20)$$

onde a função de partição interna do dipolo é

$$\xi_2(D) = 4\pi \int_{a_c}^D r^2 \exp(\beta q^2 / \epsilon r) dr. \quad (3.21)$$

Para baixas temperaturas, o valor de corte  $D$ , no qual dois íons podem ser considerados como associados, não é muito importante [12]. Segundo Bjerrum, o valor de  $D$  pode ser tomado como o ponto de inflexão da integral na equação (3.21);  $D_{Bj} = \ell_B/2$  [43]. A concentração de dipolos é obtida através da lei de ação das massas [70]

$$\mu_2 = \mu_+ + \mu_-, \quad (3.22)$$

onde o potencial químico de uma espécie  $s$  é dado por

$$\beta \mu_s = \left. \frac{\partial(\beta F)}{\partial N_s} \right|_V = \frac{\partial(\beta f)}{\partial \rho_s}. \quad (3.23)$$

Substituindo-se a expressão para a energia livre total na lei de ação das massas, obtém-se a concentração de dipolos

$$\rho_2 = \frac{1}{4} \rho_1^2 \xi_2 e^{2\beta \mu^{ex}}, \quad (3.24)$$

onde  $\mu^{ex}$  é dado pela equação (3.18), lembrando que  $\kappa$  é calculado apenas com  $\rho_1$ .

### 3.3 A mobilidade eletroforética e a inversão de carga

Para investigar a carga efetiva de partículas coloidais, um pequeno campo elétrico é aplicado à suspensão e então mede-se a velocidade de deriva. Para partículas



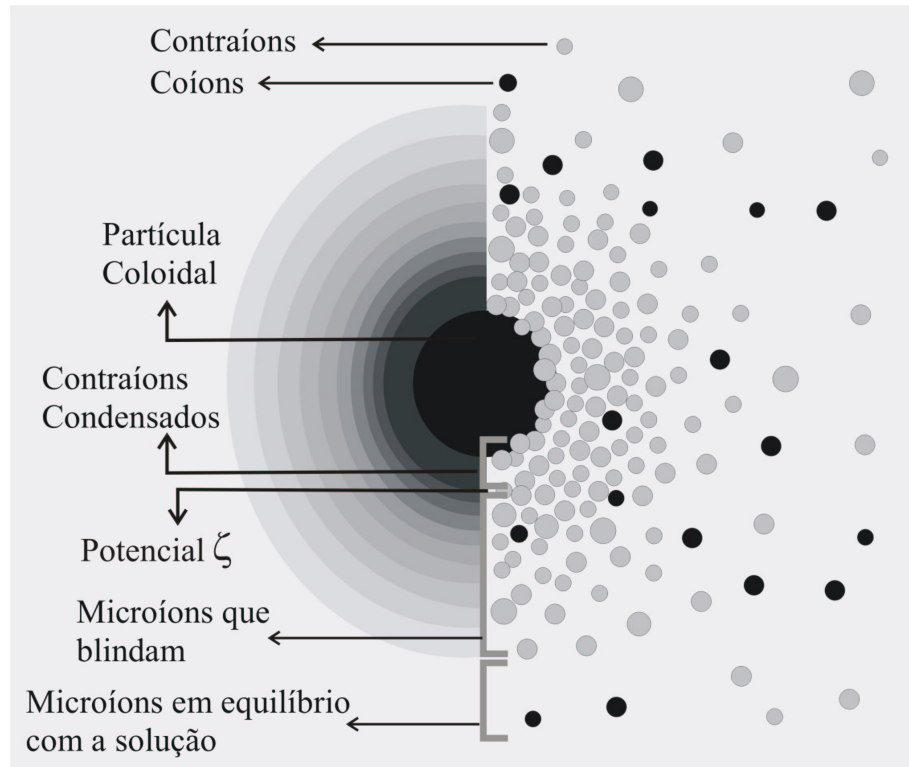
coloidais suficientemente carregadas, observa-se que a mobilidade eletroforética, que é dada pela razão entre a velocidade e o campo elétrico aplicado, pode mudar de sinal. Sendo assim, as partículas coloidais estariam se movendo na direção oposta àquela baseada na sua carga química. A inversão da mobilidade eletroforética é usualmente associada à inversão da carga efetiva da partícula coloidal [68].

A mobilidade eletroforética é, em geral, uma complicada função não linear do potencial eletrocinético  $\zeta$ , que é o potencial no plano de cisalhamento hidrodinâmico (*shear plane*), localizado na borda externa da camada de contraíons condensados (veja a figura 3.4). No entanto, para pequenos valores de  $\zeta$  e grandes comprimentos iônicos, a relação entre estas duas grandezas é linear, sendo dada pela equação de Smoluchowski [59],

$$\mu_e = \frac{\varepsilon}{\gamma} \zeta, \quad (3.25)$$

onde  $\gamma$  é a viscosidade do solvente e  $\mu_e$  a mobilidade eletroforética. Como perto do ponto de inversão de carga ( $\zeta \approx 0$ ) o potencial  $\zeta$  e o comprimento de Debye são pequenos, a equação de Smoluchowski é válida e as medidas de mobilidade fornecem um acesso direto ao valor do potencial eletrocinético  $\zeta$ . Este fato torna o potencial  $\zeta$  relevante para o estudo da inversão da carga da partícula coloidal. O conhecimento do sinal de  $\zeta$  nos permite prever a direção da deriva eletroforética dentro de uma suspensão coloidal diluída.

No entanto, a dificuldade reside no fato que, em geral, o potencial  $\zeta$  não é conhecido. As medidas experimentais mostram claramente que o potencial eletrocinético difere significativamente do potencial na superfície da partícula coloidal. Então, para podermos usar a equação de Smoluchowski, o *shear plane* precisa ser afastado da superfície do macroíon por uma certa distância a fim de incluir os contraíons fortemente ligados a ele (veja a figura 3.4). Entretanto, a localização precisa do *shear plane* varia suavemente com a carga na superfície da partícula coloidal e com as propriedades do solvente. Seguindo esta observação, é possível identificar o potencial eletrocinético  $\zeta$  como sendo o potencial eletrostático médio no *shear plane* [68]. É razoável supor que o potencial  $\zeta$  neste plano esteja relacionado à carga efetiva da partícula coloidal. De



**Fig. 3.4:** Esquema de uma suspensão coloidal com partículas esféricas e sal adicionado. O lado esquerdo mostra a mudança na densidade de carga em torno da partícula coloidal carregada. O lado direito mostra a distribuição dos contraíons e coíons.  $\zeta$  é o potencial no plano de cisalhamento hidrodinâmico (*shear plane*) localizado na borda externa da camada de contraíons condensados.

fato, simulações de Monte Carlo mostram que o comportamento do potencial  $\zeta$  é muito similar àquele da carga efetiva [68].

O maior obstáculo para o desenvolvimento de uma teoria quantitativa para a renormalização da carga da partícula coloidal é a ausência de um experimento explícito ou método de simulação que meça diretamente a carga efetiva. Com isso, os dados experimentais precisam ser convertidos na carga efetiva através do uso de uma teoria [71]. Por exemplo, mesmo sendo válido o uso da equação de Smoluchowski, ainda é preciso localizar o plano (*shear plane*) onde o potencial eletrocinético deve ser medido e então usar uma teoria diferente para traduzir o potencial  $\zeta$  na carga efetiva [72].

Claramente, a dependência da extração da carga efetiva em diferentes teorias torna difícil avaliar a precisão do resultado final.

Muito trabalho teórico tem sido dedicado para se encontrar um modo de calcular a carga efetiva da partícula coloidal mais os contraíons nela condensados [12, 28, 56]. Entretanto, uma das dificuldades é que parece não haver apenas um jeito de definir a carga efetiva. Dependendo da medida efetuada, a carga efetiva terá um valor um pouco diferente [71]. A dependência qualitativa destas cargas efetivas com os parâmetros da suspensão, como a concentração dos eletrólitos multivalentes e monovalentes e a carga da partícula coloidal, são muitos similares [71]. A metodologia de Alexander [19], que é uma das definições mais usadas de carga efetiva, pode ser implementada facilmente para suspensões contendo contraíons monovalentes ou trivalentes, mas sem coíons [14]. Infelizmente parece ser impossível estender este formalismo para suspensões contendo ao mesmo tempo contraíons multivalentes e qualquer tipo de coíons [14]. Isto ocorre porque este conceito de carga efetiva que “congela” todos os contraíons condensados dentro de “partículas efetivas” despreza também as correlações iônicas no volume, que são importantes na presença de íons multivalentes. Como veremos a seguir, para tais suspensões, vamos estipular uma região geométrica dentro da qual os contraíons, com energia térmica não desprezível, serão considerados associados à partícula coloidal.

### 3.4 O modelo para a inversão de carga

Nesta seção, vamos obter a carga efetiva de uma solução contendo uma partícula coloidal e uma mistura de eletrólitos monovalentes e  $\alpha$ -valentes. Em particular, nós estamos interessados no caso  $\alpha = 3$ , ou seja, sal trivalente.

Vamos considerar uma partícula coloidal esférica de raio  $a$  e carga química negativa  $-Z_{bare}q$  ( $Z_{bare} > 0$ ), distribuída uniformemente sobre sua superfície, dentro de uma suspensão contendo sal monovalente de concentração  $C$  e sal  $\alpha$ -valente com concentração  $C_\alpha$ . Todos os microíons são modelados como esferas duras de diâmetro

$a_c$ . Nós consideramos que ambos os sais são eletrólitos fortes<sup>1</sup>, de modo que numa solução aquosa haverá contraíons (cátions)  $\alpha$ -valentes com concentração  $C_\alpha$ , contraíons monovalentes de concentração  $C$  e coíons (ânions) de concentração  $C + \alpha C_\alpha$  (veja o esquema (a) da figura 3.5 para  $\alpha = 3$ ). Por simplicidade, vamos supor que todos os coíons sejam idênticos. O solvente será tratado como um meio contínuo e uniforme de constante dielétrica  $\varepsilon$ .

Da interação eletrostática forte entre a partícula coloidal e os contraíons resulta a associação entre eles. Se os contraíons estiverem fortemente (e suficientemente) ligados à partícula coloidal, uma nova entidade, o complexo macroíon-contraíons, será formada. Como vimos na seção 3.3, a mobilidade eletroforética está relacionada à carga líquida deste complexo [68], ou seja, à carga efetiva da partícula coloidal,  $-Z_{eff}q$  ( $Z_{eff} > 0$  na ausência de inversão de carga). O objetivo da presente teoria é calcular o número  $n$  de contraíons condensados (ou associados) ao macroíon. Então,  $Z_{eff}$  é definida como a carga química do macroíon  $Z_{bare}$  menos a carga dos  $n$  contraíons condensados.

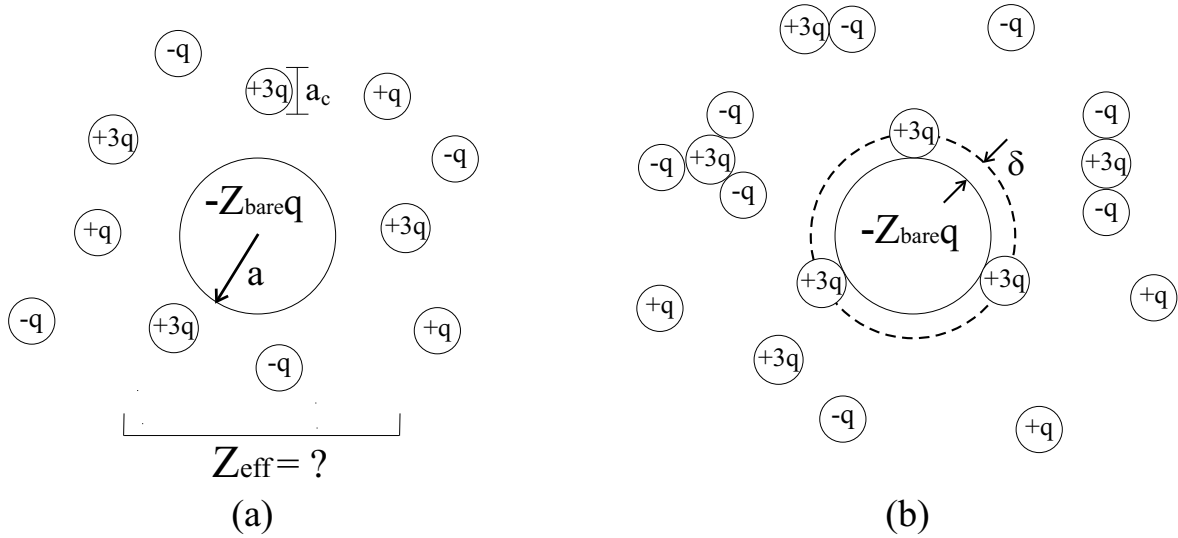
Como definir se um microíon está ou não associado à partícula coloidal? Nós definiremos os contraíons como livres (não associados) se eles estiverem a uma distância maior que  $\delta$  da superfície dos macroíons. Um complexo é, portanto, um macroíon com uma camada  $\delta$  contendo  $n$  contraíons (veja o esquema (b) da figura 3.5). Por consistência, nós devemos tomar  $\delta = 2 \text{ \AA}$ , que corresponde ao raio de hidratação característico de um íon.

Como a atração eletrostática entre a partícula coloidal e os contraíons  $\alpha$ -valentes é muito maior que a interação da partícula com os contraíons monovalentes e os coíons, os principais responsáveis pela renormalização da carga da partícula coloidal são os íons multivalentes. Com isso, o tamanho de um complexo, ou seja, o número  $n$  de  $\alpha$ -íons condensados (veja o esquema (b) da figura 3.5), é determinado através do mínimo da função grande potencial

$$\Omega(n) = F(n) - n\mu_0, \quad (3.26)$$

onde  $F(n)$  é a energia livre de Helmholtz do complexo e  $\mu_0$  é o potencial químico dos

<sup>1</sup> Os eletrólitos fortes são aqueles que se dissociam completamente em soluções aquosas.



**Fig. 3.5:** A carga efetiva de uma solução contendo uma partícula coloidal esférica com carga química negativa  $-Z_{bare}q$  ( $Z_{bare} > 0$ ) e uma mistura de sais monovalentes e trivalentes é procurada (a). O nosso modelo considera a condensação dos contraíons trivalentes que estiverem a uma distância menor que  $\delta$  da superfície da partícula coloidal. Além disso, há a formação de aglomerados de ordem  $i$ , contendo um íon trivalente e  $i = 1, 2$  ou  $3$  ânions associados (b).

$\alpha$ -íons livres (não associados). É preciso, então, construir uma teoria que forneça as expressões para a energia livre de Helmholtz do complexo e para o potencial químico dos  $\alpha$ -íons livres. Vamos começar pelo cálculo do potencial químico  $\mu_0$ .

Estabelecer uma teoria consistente em mecânica estatística para descrever eletrólitos assimétricos carregados ainda é um desafio para a físico-química [73]. Entretanto, é possível obter um bom discernimento do problema fazendo apelo às teorias desenvolvidas por Debye, Hückel e Bjerrum (DHBj) para eletrólitos simétricos, vistas na seção 3.2. Como vimos, o critério fundamental de Debye e Hückel (DH) é que, embora os íons dos eletrólitos estejam *em média* uniformemente distribuídos dentro do volume da solução, existem fortes correlações posicionais entre os íons de sinais opostos [13]. Debye e Hückel sugeriram que estas correlações podem ser estudadas usando-se a teoria de Poisson-Boltzmann linearizada, dada pela equação (3.6). No

entanto, Bjerrum notou que quando íons de cargas opostas se aproximam formando pares dipolares, a linearização do fator de Boltzmann não é mais válida e a teoria de DH falha [43]. Embora para eletrólitos 1 : 1 em água à temperatura ambiente a formação dipolar de Bjerrum seja pouco relevante, para íons multivalentes este é o mecanismo primário responsável pela falha da teoria linear de DH.

Este problema pode ser corrigido seguindo Bjerrum (seção 3.2.2). Neste caso, as configurações não lineares podem ser reintroduzidas na teoria de DH como novas espécies, dipolos e aglomerados de ordem  $i$  mais alta, contendo um  $\alpha$ -íon e  $i = 1, \dots, \alpha$  ânions associados (veja o esquema (b) da figura 3.5 para o caso  $\alpha = 3$ ). As concentrações  $c_i$  dos aglomerados são governadas pela lei de ação das massas [70]

$$\mu_i = \mu_0 + i\mu_- , \quad (3.27)$$

onde  $\mu_0$  é o potencial químico dos  $\alpha$ -íons livres (não associados) e  $\mu_-$  é o potencial químico dos ânions. A lei de ação das massas é representada na figura 3.6 para o caso  $\alpha = 3$ . A conservação de partículas impõe as seguintes restrições

$$C_\alpha = c_0 + \sum_i c_i \quad (3.28)$$

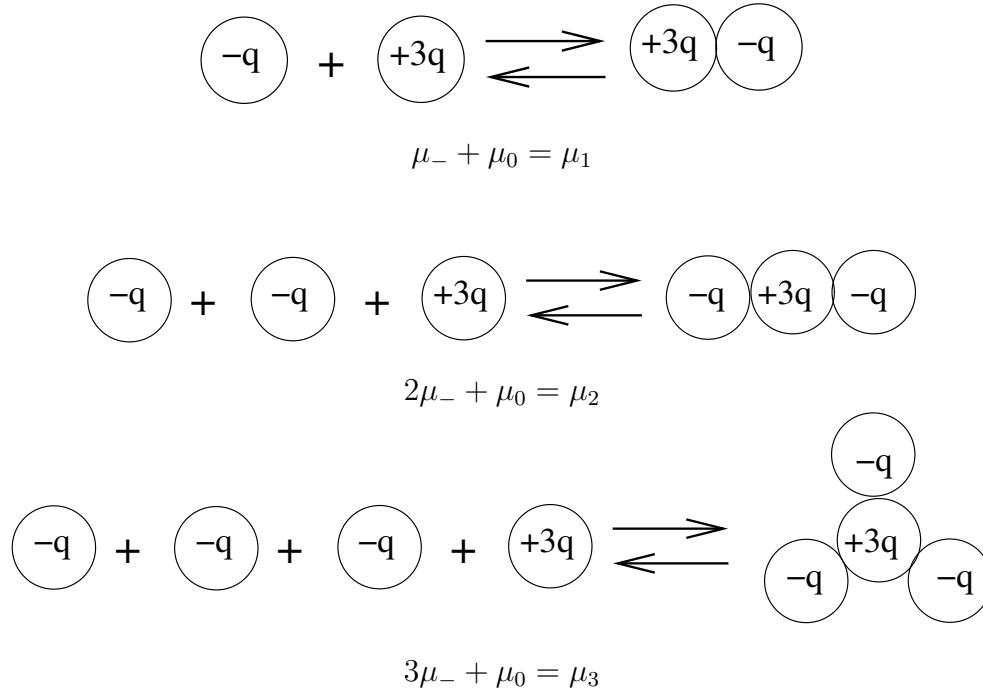
$$\alpha C_\alpha + C = c_- + \sum_i i c_i , \quad (3.29)$$

onde  $c_-$  é o número de ânions livres e  $c_0$  é o número de  $\alpha$ -íons livres.

De acordo com a seção 3.2, o potencial químico de um aglomerado de ordem  $i$ , contendo um  $\alpha$ -íon e  $i$  ânions associados, é dado por

$$\beta\mu_i = \ln \left( \frac{c_i \Lambda_B^{3(i+1)}}{\xi_i} \right) + \beta\mu_i^{ex} . \quad (3.30)$$

O primeiro termo da equação (3.30) é a contribuição entrópica vinda do centro de massa e do movimento interno dos aglomerados de ordem  $i$ , com função de partição interna  $\xi_i$  e massa geométrica média  $\bar{m}$ .  $\Lambda_B = (h^2/2\pi\bar{m}kT)^{1/2}$  é o comprimento de onda térmico de *de Broglie*. O segundo termo da equação (3.30) é o potencial químico de excesso resultante da interação eletrostática entre o aglomerado e as outras espécies



**Fig. 3.6:** Representação da lei de ação das massas para o caso  $\alpha = 3$  (sal trivalente).

iônicas. No nível da aproximação de Debye-Hückel-Bjerrum (DHBj) [74], apenas as interações entre as espécies carregadas contribuem para o potencial químico de excesso. Sendo assim, um aglomerado neutro não terá nenhum potencial químico de excesso e, portanto,  $\beta\mu_\alpha^{ex} = 0$ . De modo similar à equação (3.30), os potenciais químicos de um  $\alpha$ -íon livre e de um ânion são dados respectivamente por

$$\beta\mu_0 = \ln(c_0\Lambda_B^3) + \beta\mu_0^{ex} \quad (3.31)$$

$$\beta\mu_- = \ln(c_-\Lambda_B^3) + \beta\mu_-^{ex}. \quad (3.32)$$

Como as não linearidades são levadas em conta através do processo de formação dos aglomerados de ordem  $i$ , as demais interações eletrostáticas podem ser tratadas usando-se a equação de PB linearizada, expressão (3.6), com o inverso do comprimento de Debye dado por  $\kappa = \sqrt{8\pi\ell_B I}$ , sendo  $I = \frac{1}{2}[C + c_- + \alpha^2 c_0 + \sum_{i=1}^{\alpha} (\alpha - i)^2 c_i]$  a força iônica. De acordo com a seção 3.2.1, os potenciais químicos de excesso podem ser obtidos a partir da solução da equação (3.6) através do processo de carregamento de

Güntelberg [75]. Com isso, os potenciais químicos de excesso de um ânion e de um  $\alpha$ -íon são dados respectivamente por

$$\beta\mu_-^{ex} = -\frac{\ell_B\kappa}{2(1 + \kappa a_c)} \quad (3.33)$$

$$\beta\mu_0^{ex} = -\frac{\alpha^2\ell_B\kappa}{2(1 + \kappa a_c)}. \quad (3.34)$$

Similarmente, o potencial químico de excesso de um aglomerado de ordem  $i$  é

$$\beta\mu_i^{ex} = -\frac{(\alpha - i)^2\ell_B\kappa}{2(1 + \kappa R_i)}, \quad (3.35)$$

onde  $R_i$  é o raio efetivo do aglomerado, que é determinado através do seu volume excluído efetivo [74]. Nós obtivemos os valores dos raios efetivos para o caso de interesse  $\alpha = 3$ :  $R_1 = 1.191 a_c$  e  $R_2 = 1.334 a_c$  (veja o apêndice C).

A função de partição interna de um aglomerado de ordem  $i$  é dada por

$$\xi_i = \frac{1}{i!} \int d^3r_1 \dots d^3r_i e^{-\beta U}, \quad (3.36)$$

onde  $U$  é a energia coulombiana. Esta integral tem um corte inferior (a uma pequena distância) devido ao caroço duro dos íons, e um corte superior (a uma grande distância) por algum tamanho característico, no qual os íons associados podem ser considerados como pertencentes ao mesmo aglomerado. No limite de forte acoplamento, para  $\alpha\ell_B/a_c \gg 1$ , o valor preciso do corte superior é irrelevante [74], e então a função de partição interna pode ser calculada explicitamente. Nós calculamos as funções de partição internas até ordem 3, que são dadas pelas equações abaixo (veja o apêndice D)

$$\xi_1 = a_c^4 e^{\alpha\ell_B/a_c} \frac{4\pi}{\alpha\ell_B} \quad (3.37)$$

$$\xi_2 = a_c^9 e^{(4\alpha-1)\ell_B/2a_c} \frac{1024\pi^2}{(4\alpha-1)^2\ell_B^3} \quad (3.38)$$

$$\xi_3 = a_c^{27/2} e^{(3\alpha-\sqrt{3})\ell_B/a_c} \frac{2^{9/4}\pi^{9/2}}{3^{3/2}(\sqrt{2}\alpha-1)^3\ell_B^{9/2}}. \quad (3.39)$$

Embora seja possível, a princípio, calcular também a função de partição interna dos aglomerados de ordens mais altas, os cálculos tornam-se progressivamente mais



difíceis. Como neste trabalho nós estamos interessados apenas no caso  $\alpha = 3$ , as três funções de partição internas dadas pelas equações (3.37)-(3.39) são suficientes para o nosso propósito.

Substituindo-se as expressões obtidas para  $\mu_-$ ,  $\mu_0$  e  $\mu_i$  na lei de ação das massas, equação (3.27), obtemos que

$$c_i = \xi_i c_0 c_-^i \exp(-\beta\mu_i^{ex} + \beta\mu_0^{ex} + i\beta\mu_-^{ex}). \quad (3.40)$$

Note que a expressão (3.40) é um conjunto de  $\alpha$  equações algébricas acopladas que precisa ser resolvido numericamente para se determinar as distribuições  $\{c_i\}$  dos aglomerados de ordem  $i$ , e também o número de coíons livres  $c_-$  e de  $\alpha$ -íons livres  $c_0$ . Com isso, o valor de  $\kappa$  pode ser encontrado e, então, o potencial químico dos  $\alpha$ -íons livres no volume, que é necessário para a minimização do grande potencial dado pela equação (3.26), é obtido através da combinação das equações (3.31) e (3.34), resultando em

$$\beta\mu_0 = \ln(c_0 \Lambda_B^3) - \frac{\alpha^2 \ell_B \kappa}{2(1 + \kappa a_c)}. \quad (3.41)$$

Cabe ressaltar que, como as interações eletrostáticas são mais fortes entre a partícula coloidal e os  $\alpha$ -íons livres, nós consideramos que a condensação dos  $\alpha$ -íons livres é a principal responsável pela renormalização da carga das partículas coloidais.

Tendo-se encontrado a expressão para  $\mu_0$ , o próximo passo para obtermos uma expressão para a função grande potencial, equação (3.26), é calcular a energia livre de um complexo contendo um macroíon e  $n$   $\alpha$ -íons condensados. Esta energia livre de Helmholtz pode ser escrita como uma soma de três termos

$$F_n = E_n + F_n^{solv} + F_n^{ent}. \quad (3.42)$$

$E_n$  é a energia livre eletrostática de um complexo isolado,  $F_n^{solv}$  é a energia livre de solvatação, que o complexo ganha por ter sido colocado dentro da suspensão, e  $F_n^{ent}$  é a energia livre entrópica dos contraíons condensados.

A energia de um complexo isolado é dada por

$$\beta E_n = \frac{Z_{bare}^2 \ell_B}{2a} - \frac{Z_{bare} n \alpha \ell_B}{a} + \beta F_n^{\alpha\alpha}. \quad (3.43)$$

O primeiro termo da equação (3.43) é a auto-energia eletrostática da partícula coloidal, o segundo é a energia de interação entre o macroíon e os  $n$   $\alpha$ -íons condensados, e o último é a energia eletrostática da interação entre os  $\alpha$ -íons condensados.

Nós podemos relacionar  $F_n^{\alpha\alpha}$  com a energia livre de um plasma esférico de uma componente (*Spherical One Component Plasma* – SOCP) [12, 76], definido como um plasma de  $n$   $\alpha$ -íons que se movem na superfície de uma esfera de raio  $a$  com um fundo de carga uniforme e neutralizador

$$\beta F^{SOCP} = \beta F_n^{\alpha\alpha} + \frac{n^2 \alpha^2 \ell_B}{2a} - \frac{n^2 \alpha^2 \ell_B}{a}. \quad (3.44)$$

O segundo termo da equação acima é a auto-energia do fundo de carga e o terceiro termo é a contribuição vinda da interação entre os contraíons e o fundo de carga uniforme. No limite de forte acoplamento, para contraíons multivalentes ou solventes de baixa permissividade dielétrica, a energia livre de OCP é bem aproximada pela energia livre da fase de baixa temperatura, que corresponde a um cristal de Wigner triangular. Neste caso, a energia livre do SOCP é dada por

$$\beta F^{SOCP} \approx -\alpha^2 \ell_B M n^{3/2} / 2a, \quad (3.45)$$

onde  $M = 1.104$  é a constante de Madelung [12, 77, 78]. Substituindo-se a equação (3.44) na equação (3.43), a energia de um complexo isolado torna-se [79]

$$\beta E_n = \frac{(Z_{bare} - \alpha n)^2 \ell_B}{2a} - \frac{\alpha^2 \ell_B M n^{3/2}}{2a}. \quad (3.46)$$

Quando um complexo é colocado dentro de uma solução com eletrólitos, ele ganha uma energia livre de solvatação adicional (veja o apêndice E), que novamente pode ser obtida usando-se a teoria de Debye-Hückel [12]

$$\beta F_n^{solv} = -\frac{(Z_{bare} - \alpha n)^2 \ell_B \kappa a}{2a(1 + \kappa a)}. \quad (3.47)$$

Finalmente, a energia livre entrópica dos íons dentro do complexo é

$$\beta F_n^{ent} = n \ln(\rho_n \Lambda_B^3) - n, \quad (3.48)$$

onde  $\rho_n = n/4\pi a^2 \delta$  é a concentração de contraíons multivalentes dentro da camada  $\delta$ .

De acordo com a equação (3.42), a energia livre de Helmholtz é dada pela soma das expressões (3.46–3.48) de modo que

$$\beta F_n = \frac{(Z_{bare} - \alpha n)^2 \ell_B}{2a(1 + \kappa a)} - \frac{\alpha^2 \ell_B M n^{3/2}}{2a} + n \ln(\rho_n \Lambda_B^3) - n. \quad (3.49)$$

Aplicando os resultados fornecidos por (3.41) e (3.49) na equação (3.26) para a função grande potencial, obtemos a seguinte expressão analítica

$$\beta \Omega(n) = \frac{(Z_{bare} - \alpha n)^2 \ell_B}{2a(1 + \kappa a)} - \frac{\alpha^2 \ell_B M n^{3/2}}{2a} + \frac{n \alpha^2 \ell_B \kappa}{2(1 + \kappa a_c)} + n \ln(\rho_n / c_0) - n. \quad (3.50)$$

No equilíbrio, o número de  $\alpha$ -íons dentro do complexo,  $n^*$ , é determinado através da minimização da função grande potencial

$$\left. \frac{\partial \Omega(Z_{bare}, n)}{\partial n} \right|_{n^*} = 0, \quad (3.51)$$

onde a minimização é feita para um valor fixo de  $Z_{bare}$ . Entretanto, é importante ter em mente que nem todos os  $\alpha$ -íons dentro do complexo estão realmente associados ao macroíon. A presente teoria é construída de modo que a região próxima à superfície da partícula coloidal é tratada separadamente do resto do eletrólito, o que leva a um excesso artificial de íons multivalentes dentro da camada  $\delta$ . O número real de contraíons condensados ( $\alpha$ -íons que estão dentro da camada  $\delta$  unicamente devido ao seu acoplamento eletrostático com o macroíon) é  $n^* - n_0^*$ , onde o excesso  $n_0^*$  pode ser encontrado minimizando-se a função grande potencial com  $Z_{bare} = 0$ , ou seja,

$$\left. \frac{\partial \Omega(0, n)}{\partial n} \right|_{n_0^*} = 0. \quad (3.52)$$

Com isso, a carga efetiva do complexo macroíon- $\alpha$ -íons é dada por [42]

$$Z_{eff} = Z_{bare} - \alpha n^* + \alpha n_0^*, \quad (3.53)$$

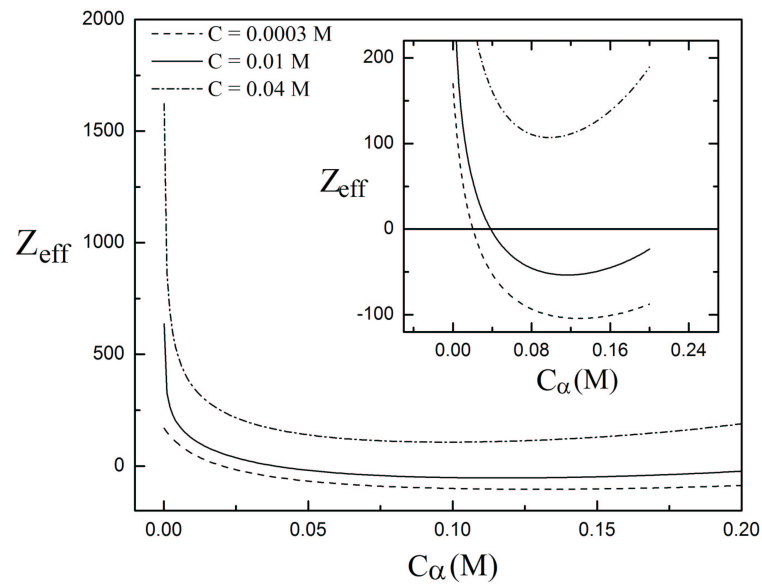
ou de modo equivalente,

$$Z_{eff} = Z_{bare} - \alpha(n^* - n_0^*). \quad (3.54)$$

### 3.5 Os resultados para o caso $\alpha = 3$ (sal trivalente)

Nesta seção, apresentamos os resultados obtidos com a teoria introduzida na seção anterior, para uma solução com partículas coloidais esféricas na presença de sais monovalentes e trivalentes. A discussão destes resultados segue as linhas gerais de [42].

Na figura 3.7, apresenta-se a carga efetiva em função da concentração de contraíons trivalentes ( $\alpha = 3$ ), para uma suspensão contendo partículas coloidais com carga  $Z_{bare} = 4000$  e raio  $a = 300 \text{ \AA}$  e também várias concentrações de sal monovalente. Os microíons têm diâmetro  $a_c = 4 \text{ \AA}$ . Observa-se que a inversão da carga da partícula coloidal ( $Z_{eff} < 0$ ) ocorre apenas para concentrações de sal monovalente suficientemente pequenas [42]. Este resultado foi recentemente confirmado por simulações de Monte Carlo [69], sendo que os dados das simulações concordam qualitativamente com os da presente teoria. Este comportamento ocorre porque grandes quantidades de sal monovalente blindam as interações entre a partícula coloidal e os contraíons.



**Fig. 3.7:** A carga efetiva em função da concentração de íons trivalentes ( $\alpha = 3$ ) para uma suspensão contendo partículas coloidais esféricas com  $Z_{bare} = 4000$  e  $a = 300 \text{ \AA}$ . As curvas correspondem a diferentes valores da concentração de sal monovalente  $C$  com  $\ell_B = 7.2 \text{ \AA}$ ,  $\delta = 2 \text{ \AA}$  e  $a_c = 4 \text{ \AA}$ .

Além disso, o comportamento não monótono da carga efetiva com a concentração de sal trivalente pode ser explicada da seguinte maneira. Quando pequenas concentrações de sal trivalente são adicionadas à solução, contraíons trivalentes condensam na partícula coloidal reduzindo sua carga efetiva. À medida que mais sal trivalente é adicionado, as correlações eletrostáticas entre os contraíons condensados faz com que mais contraíons condensem. No entanto, se grandes quantidades deste sal forem adicionadas, o eletrólito trivalente blindará as interações entre a partícula coloidal e os microíons de modo que menos contraíons trivalentes condensarão no macroíon, como mostra o gráfico interno da figura 3.7. Neste caso, um número maior de aglomerados se formará no volume da solução.

A inversão de carga que é encontrada na figura 3.7 é uma consequência das fortes correlações posicionais entre os contraíons condensados. Nós podemos quantificar o comprimento das correlações eletrostáticas no ponto isoelétrico (quando o número de contraíons condensados neutraliza completamente a carga do macroíon) pelo parâmetro de plasma [12]

$$\Gamma_{iso} = \frac{\alpha^2 q^2}{\varepsilon d k T}, \quad (3.55)$$

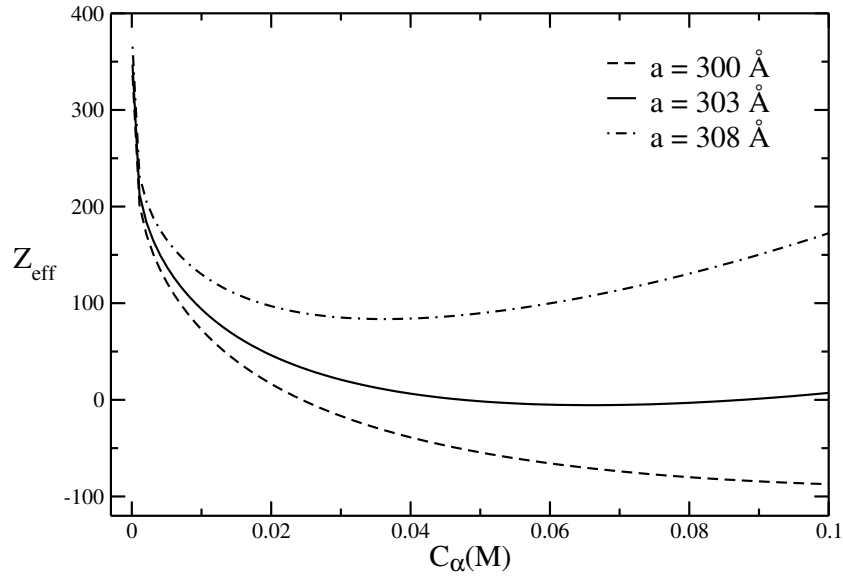
onde  $d$  é a separação média entre os  $n (= Z_{bare}/\alpha)$   $\alpha$ -íons condensados. Sendo que  $n\pi(d/2)^2 = 4\pi a^2$ , o comprimento do acoplamento torna-se

$$\Gamma_{iso} = \alpha^{3/2} \ell_B \frac{\sqrt{Z_{bare}}}{4a} = \frac{1}{2} \alpha^{3/2} \ell_B \sqrt{\pi \sigma}, \quad (3.56)$$

onde  $\sigma = Z_{bare}/4\pi a^2$  é a densidade de carga na superfície da partícula coloidal.

A figura 3.8 mostra a carga efetiva em função da concentração de íons trivalentes para macroíons com carga  $Z_{bare} = 4000$  e vários tamanhos do raio  $a$ . Como esperado, a inversão de carga é apenas possível para densidades de carga superficial do macroíon suficientemente grandes [42, 80]. Para íons trivalentes com  $a_c = 4 \text{ \AA}$ , nós encontramos que a inversão de carga pode acontecer *se e apenas se*  $\Gamma_{iso} > 1.95$ , ou equivalentemente, quando a densidade de carga na superfície do macroíon for  $\sigma > \sigma_{cr} \equiv 0.18/\ell_B^2$ . Para  $\ell_B = 7.2 \text{ \AA}$  temos que  $\sigma_{cr} q = 0.056 \text{ C/m}^2$ . Este valor está em bom acordo com simulações de Monte Carlo, onde  $\sigma_{cr} q = 0.050 \text{ C/m}^2$  [68] (veja a figura 3.9 (a)). Esta é

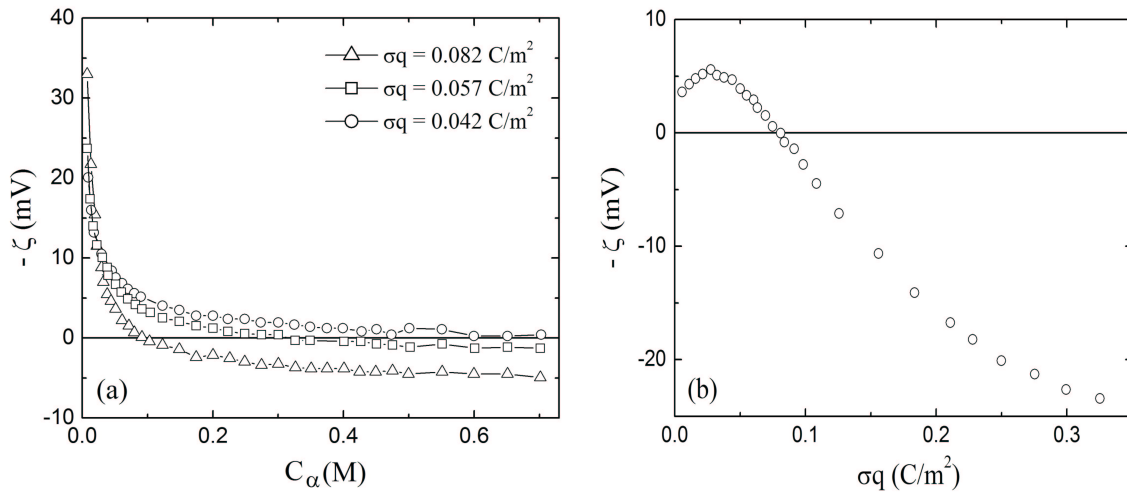
uma condição *necessária* mas *não suficiente*. Para partículas coloidais com carga  $Z_{bare}$  e raio  $a$  satisfazendo  $\sigma > \sigma_{cr}$ , a inversão de carga ocorrerá apenas se a concentração de sal monovalente estiver abaixo do limiar crítico  $C < C_{cr}(Z_{bare}, a)$ . A concentração crítica de sal monovalente  $C_{cr}(Z_{bare}, a)$  é uma função da carga e também do tamanho da partícula coloidal, e não simplesmente uma função de  $\sigma$ .



**Fig. 3.8:** A carga efetiva em função da concentração de íons trivalentes ( $\alpha = 3$ ) para uma suspensão de partículas coloidais com  $Z_{bare} = 4000$ . As curvas correspondem a diferentes valores de  $a$  com  $\ell_B = 7.2 \text{ \AA}$ ,  $\delta = 2 \text{ \AA}$ ,  $C = 0.003 \text{ M}$  e  $a_c = 4 \text{ \AA}$ .

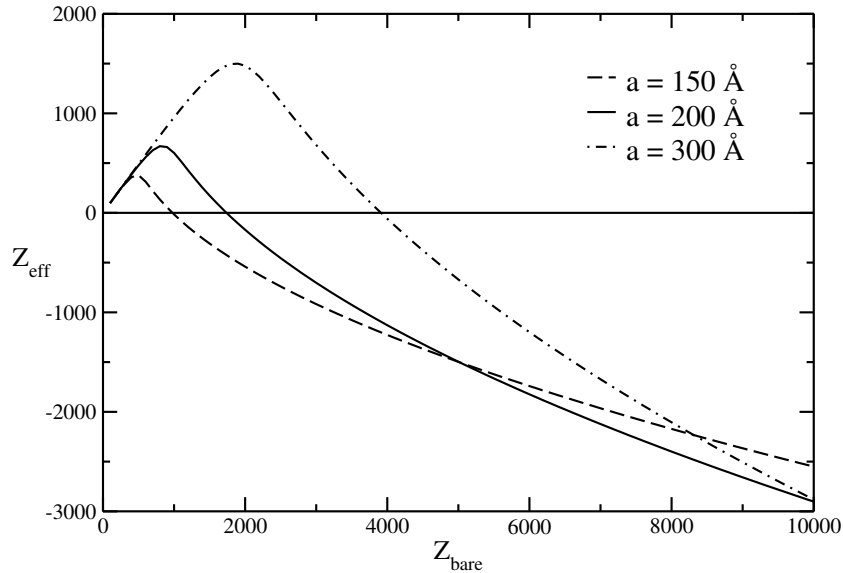
A figura 3.10 mostra a carga efetiva em função da carga química da partícula coloidal. Nós notamos que a carga efetiva não satura, como predito pela teoria de PB [19] vista no capítulo 2, mas atinge um máximo e então cai fortemente, passando eventualmente pelo ponto isoelétrico. Este resultado também é compatível com simulações de Monte Carlo [68], como mostra a figura 3.9 (b). No regime em que a carga efetiva diminui, a repulsão eletrostática entre as partículas coloidais é reduzida, e pode chegar a um ponto em que há inversão de carga.

Finalmente, a dependência da carga efetiva  $Z_{eff}$  com a quantidade de sal monovalente é apresentada na figura 3.11. Nós vemos que para  $\sigma < \sigma_{cr}$  (sem inversão de carga), a blindagem das interações eletrostáticas feita pelo eletrólito 1:1 resulta



**Fig. 3.9:** (a) Simulações de MC para o potencial eletrocinético em função da concentração de íons trivalentes ( $\alpha = 3$ ). A mudança de sinal do potencial eletrocinético, que representa a inversão de carga da partícula coloidal esférica, ocorre quando  $\sigma q > \sigma_{cr} q \approx 0.050 \text{ C/m}^2$  [68]. (b) Simulações de MC para o potencial eletrocinético em função da densidade de carga na superfície do macroíon esférico. As concentrações de sal trivalente e monovalente são  $C_{\alpha=3} = 0.1 \text{ M}$  e  $C = 0 \text{ M}$ , respectivamente [68].

em uma diminuição da associação entre os contraíons e o macroíon. Por outro lado, se o complexo macroíon-contraíons, na ausência do eletrólito monovalente, já estiver com a carga invertida, a adição de uma pequena quantidade de sal monovalente resulta num pequeno aumento da inversão de carga (veja o gráfico interno da figura 3.11). Entretanto, um maior aumento na concentração de eletrólito 1:1 conduz a uma diminuição da inversão de carga. Este comportamento, também observado experimentalmente [34], é diferente das predições das demais teorias. Por exemplo, Nguyen *et al.* encontraram que a adição de grandes concentrações de eletrólito monovalente leva a uma inversão de carga gigante, resultante da blindagem da auto-energia eletrostática do complexo macroíon-contraíons de carga invertida [29]. Contrariamente a isto, nós vemos que, para grandes concentrações de sal monovalente, os íons multivalentes preferem ser solvatados no eletrólito do volume ao invés da superfície da partícula coloidal. No volume eles ganham energia correlacional favorável das interações com os coíons de



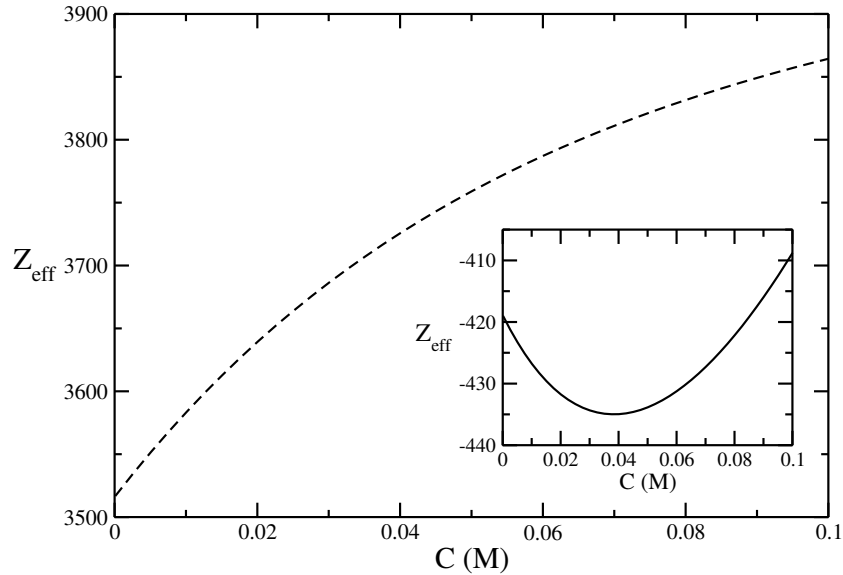
**Fig. 3.10:** A carga efetiva em função da carga do macroíon  $Z_{\text{bare}}$ , para uma suspensão contendo sal monovalente de concentração  $C = 0.002 M$  e sal trivalente de concentração  $C_3 = 0.05 M$ . As curvas correspondem a diferentes valores de  $a$  com  $\ell_B = 7.2 \text{ \AA}$ ,  $\delta = 2 \text{ \AA}$  e  $a_c = 4 \text{ \AA}$ .

carga oposta, que estão excluídos da superfície da partícula coloidal [40, 41]. Então, a fim de que a teoria prediga consistentemente as condições de inversão de carga, ela precisa primeiro levar em conta corretamente a termodinâmica da solução eletrolítica no volume.

Se a adição de sal monovalente acaba com a inversão de carga, isto significa que os contraíons trivalentes deixam gradual e parcialmente a camada próxima à superfície do macroíon e são substituídos por contraíons monovalentes. Isto ocorre porque a formação dos aglomerados de ordem  $i$ , na presença de uma grande quantidade de sal monovalente, causa um decréscimo considerável de contraíons trivalentes livres no volume. Este processo pode ser responsável (pelo menos em parte) pela substituição de íons trivalentes próximos à superfície coloidal, o que impede a inversão de carga.

A inversão de carga surge da competição entre dois efeitos: correlações entre os contraíons multivalentes condensados, que aumentam ainda mais a condensação, e a atração eletrostática entre os contraíons multivalentes e os coíons, que favorece





**Fig. 3.11:** A carga efetiva em função da concentração de sal monovalente  $C$  para uma suspensão com sal trivalente de concentração  $C_3 = 0.04 M$  e macroíons com carga  $Z_{bare} = 4000$  e raio  $a = 500 \text{ \AA}$  ( $\sigma < \sigma_{cr}$ ). O gráfico interno mostra a variação de  $Z_{eff}$  com a concentração  $C$  para macroíons com  $Z_{bare} = 4000$  e  $a = 200 \text{ \AA}$  ( $\sigma > \sigma_{cr}$ ), em uma solução com  $C_3 = 0.01 M$ ,  $\ell_B = 7.2 \text{ \AA}$ ,  $\delta = 2 \text{ \AA}$  e  $a_c = 4 \text{ \AA}$ .

a solvatação dos contraíons multivalentes no volume da solução. O efeito mais forte determinará se a inversão de carga ocorrerá.

### 3.6 Conclusões

Neste capítulo, analisamos o problema da inversão de carga de partículas coloidais esféricas. A forte interação eletrostática entre a partícula coloidal e os contraíons faz com que uma parte deles se associe a ela e com isso, em determinadas condições, sua carga pode ser invertida. Experimentalmente, observa-se que, numa solução contendo sais monovalentes e multivalentes, a adição de pequenas quantidades de sal monovalente tem um efeito pequeno na inversão de carga, enquanto que a adição de grandes quantidades deste sal faz este fenômeno desaparecer completamente [34]. Muitas teo-

rias foram desenvolvidas para tentar explicar como a correlação entre os contraíons leva à inversão de carga da partícula coloidal. No entanto, nenhuma destas teorias obteve total êxito na descrição dos resultados experimentais. A principal discordância está no efeito da adição de sal monovalente. Inclusive, como já foi mencionado aqui, algumas teorias prevêm uma inversão de carga gigante para concentrações de sal monovalente suficientemente grandes (veja por exemplo [29]).

Dentro da nossa teoria, que considera a condensação de íons trivalentes dentro de uma camada  $\delta$ , nós encontramos que a inversão de carga para íons com  $a_c = 4 \text{ \AA}$  pode ocorrer *se e somente se*  $\Gamma_{iso} > 1.95$ , ou equivalentemente, quando a densidade superficial de carga da partícula coloidal é tal que  $\sigma > \sigma_{cr} \equiv 0.18/\ell_B^2$ . Esta condição é *necessária* mas *não suficiente*. Para partículas com carga  $Z_{bare}$  e raio  $a$  satisfazendo  $\sigma > \sigma_{cr}$ , a inversão de carga ocorrerá se a concentração de sal monovalente estiver abaixo do limiar crítico  $C < C_{cr}(Z_{bare}, a)$ . A renormalização e a inversão de carga dependem da competição entre as energias de solvatação dos contraíons multivalentes no volume e próximos à superfície da partícula coloidal. Tais interações podem ser significantes na presença de grandes quantidades ou concentrações de sal monovalente.

Os resultados descritos acima mostram que a presente teoria está de acordo com recentes experimentos e simulações de Monte Carlo e Dinâmica Molecular. Além disso, ela fornece condições necessárias simples para a ocorrência da inversão de carga, que é o resultado do ganho favorável de energia livre eletrostática devido a fortes correlações posicionais entre os contraíons multivalentes condensados. Os resultados originais deste capítulo foram publicados na referência [42].

## 4. CONCLUSÕES

Nesta tese, obtivemos a carga efetiva das partículas coloidais em duas situações: soluções deionizadas ou com a adição de sal monovalente e soluções na presença de íons multivalentes. No primeiro caso, o de suspensões coloidais com íons monovalentes, a teoria de Poisson-Boltzmann (PB), que descarta as correlações entre os microíons, pode ser utilizada e seus resultados estão em bom acordo com simulações e experimentos. No entanto, mesmo nesta situação de baixa força iônica, a teoria de PB não é adequada para o estudo de suspensões coloidais diluídas, onde o modelo da cela não funciona.

Para solucionar este problema, foi então proposto o modelo do Jellium renormalizado, um modelo alternativo que não faz uso da aproximação da cela e que pode ser usado no estudo de sistemas coloidais diluídos. Nesta tese, testamos este modelo para duas geometrias: partículas coloidais esféricas e cilíndricas [23]. Os efeitos da adição de sal monovalente também foram investigados [23]. A boa concordância observada entre a pressão calculada no modelo do Jellium renormalizado e as simulações de Monte Carlo confirma a relevância deste modelo para propósitos teóricos e experimentais. Além disso, a carga efetiva, calculada no modelo do Jellium renormalizado, é mais relevante para o estudo da interação efetiva entre as partículas coloidais do que aquela do modelo de Poisson-Boltzmann na cela (PBC). Nossa compreensão atual de suspensões coloidais é essencialmente baseada na teoria de DLVO, que faz uso da descrição de campo médio das nuvens microiônicas. Para densidades coloidais finitas, o potencial de DLVO sai naturalmente do formalismo do Jellium renormalizado, enquanto que ele precisa ser introduzido extrinsecamente dentro do modelo PBC, já que a interação entre as celas é nula.

Considerando suspensões deionizadas, tanto para partículas coloidais esféricas

como cilíndricas, a pressão na aproximação do Jellium renormalizado está em bom acordo, até densidades relativamente altas, com aquela obtida dentro do modelo PBC, enquanto que as cargas efetivas diferem significativamente. Nós também mostramos que, para partículas coloidais cilíndricas, o cenário para a condensação de contraíons é similar àquele do modelo da cela, já que a condensação de Manning também está presente no modelo do Jellium renormalizado. Quando sal monovalente é adicionado, tanto para partículas coloidais esféricas como cilíndricas, as cargas efetivas dos modelos em questão continuam diferindo, coincidindo apenas no limite de diluição infinita. A concordância para baixas frações de volume das partículas coloidais, assinala uma região onde o sistema é dominado pelo sal. Quanto à pressão osmótica, estes modelos também apresentam resultados compatíveis no regime de densidades intermediárias, enquanto que, para baixas densidades, observou-se desvios já esperados.

No segundo caso estudado, o das suspensões coloidais na presença de uma mistura de sais multivalentes e monovalentes, a teoria de Poisson-Boltzmann falha, uma vez que as correlações entre os íons multivalentes são importantes e não podem ser desprezadas. A forte interação eletrostática entre a partícula coloidal e os contraíons multivalentes faz com que uma parte deles se associe a ela. Em determinadas condições, o número de contraíons condensados é grande o suficiente para inverter a carga da partícula coloidal.

Introduzimos, então, um modelo para suspensões coloidais com uma mistura de sais monovalentes e multivalentes. Um ingrediente fundamental da nossa teoria é a condensação de contraíons multivalentes dentro de uma camada em torno da partícula coloidal, formando assim um complexo. No volume, considera-se também que os microíons se associam formando aglomerados, cujas densidades são determinadas através da lei de ação das massas. Aplicando nossa teoria para o caso com sal trivalente adicionado e microíons com diâmetro  $a_c = 4 \text{ \AA}$ , nós encontramos que a inversão de carga pode ocorrer *se e somente se*  $\Gamma_{iso} > 1.95$ , ou de modo equivalente, quando a densidade superficial de carga estiver acima do seu valor crítico,  $\sigma > \sigma_{cr} \equiv 0.18/\ell_B^2$  [42]. Esta condição é *necessária* mas *não suficiente*. Para partículas coloidais com carga química

$Z_{bare}$  e raio  $a$  satisfazendo  $\sigma > \sigma_{cr}$ , a inversão de carga ocorrerá se a concentração de sal monovalente estiver abaixo do limiar crítico  $C < C_{cr}(Z_{bare}, a)$  [42].

A nossa teoria para inversão da carga da partícula coloidal esférica concorda com os resultados de recentes experimentos e simulações de dinâmica molecular, os quais mostram que numa solução contendo sais monovalentes e multivalentes, a adição de pequenas quantidades de eletrólito 1 : 1 tem um pequeno efeito na inversão de carga, enquanto que a adição de grandes quantidades deste sal fazem este fenômeno desaparecer completamente. Além disso, nossa teoria fornece condições necessárias simples para a ocorrência da inversão de carga, que é o resultado do ganho favorável de energia livre eletrostática devido a fortes correlações posicionais entre os contraíons multivalentes condensados.

Em resumo, nesta tese fomos capazes de compreender melhor o comportamento de suspensões de partículas coloidais iônicas tanto na presença de íons monovalentes como multivalentes.

## 5. APÊNDICE A

### 5.1 A teoria de Poisson-Boltzmann (PB) para partículas coloidais esféricas

#### 5.1.1 O caso com sal adicionado

Vamos considerar uma suspensão de partículas coloidais esféricas com carga química negativa  $-Z_{bare}q$  ( $Z_{bare} > 0$ ) e sal monovalente adicionado.

O potencial eletrostático  $\varphi(\mathbf{r})$  gerado por uma distribuição de carga satisfaz a equação de Poisson, que é dada por (CGS)

$$\nabla^2\varphi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\rho_q(\mathbf{r}), \quad (5.1)$$

onde  $\rho_q(\mathbf{r})$  é a densidade volumétrica de carga. Dentro do modelo da cela e para uma suspensão coloidal com sal monovalente adicionado  $\rho_q(\mathbf{r}) = q[n_+(\mathbf{r}) - n_-(\mathbf{r})]$ , onde  $n_{\pm}(\mathbf{r})$  são as densidades dos microíons. Neste caso, as correlações entre os microíons podem ser desprezadas, de modo que  $n_{\pm}(\mathbf{r}) = c_s e^{\mp\beta q\varphi(\mathbf{r})}$ . Como este é um problema de simetria esférica  $\varphi(\mathbf{r}) \rightarrow \varphi(r)$ . Com isso, colocando a origem do sistema de referência (coordenadas esféricas) no centro da cela de WS e utilizando o potencial adimensional  $\phi(r) = \beta q\varphi(r)$  obtém-se a equação de PB

$$\nabla^2\phi(r) = -\frac{4\pi\beta q^2 c_s}{\varepsilon} [e^{-\phi(r)} - e^{\phi(r)}]. \quad (5.2)$$

Usando-se a definição  $\kappa_{res}^2 = 8\pi\ell_B c_s$ , com  $\ell_B = \beta q^2/\varepsilon$ , obtemos a equação (2.2)

$$\nabla^2\phi(r) = \kappa_{res}^2 \sinh\phi(r), \quad a < r < R. \quad (5.3)$$

Definindo-se  $\tilde{r} = r/a$  chegamos à forma final da equação de PB em variáveis adimensionais

$$\tilde{\nabla}^2 \phi(\tilde{r}) = (\kappa_{res} a)^2 \sinh \phi(\tilde{r}), \quad 1 < \tilde{r} < \tilde{R}, \quad (5.4)$$

ou equivalentemente (usando simetria esférica),

$$\frac{d^2 \phi(\tilde{r})}{d\tilde{r}^2} + \frac{2}{\tilde{r}} \frac{d\phi(\tilde{r})}{d\tilde{r}} = (\kappa_{res} a)^2 \sinh \phi(\tilde{r}), \quad 1 < \tilde{r} < \tilde{R}. \quad (5.5)$$

As condições de contorno são dadas por

$$\left. \frac{d\phi}{d\tilde{r}} \right|_{\tilde{R}} = 0 \quad (5.6)$$

$$\left. \frac{d\phi}{d\tilde{r}} \right|_1 = \frac{Z_{bare} \ell_B}{a}. \quad (5.7)$$

Os parâmetros necessários para a resolução da equação (5.5) são  $Z_{bare} \ell_B/a$  (a carga da partícula coloidal),  $\kappa_{res} a$  (a concentração de sal do reservatório) e  $\tilde{R}$  (a fração de volume ocupada pelas partículas coloidais via  $\eta = \tilde{R}^{-3}$ ). A densidade de carga dos microíons pode ser escrita como

$$\rho_q(\tilde{r}) = -\frac{q\kappa_{res}^2}{4\pi\ell_B} \sinh \phi(\tilde{r}). \quad (5.8)$$

A equação (5.4) pode ser linearizada em torno do potencial na fronteira da cela de WS,  $\phi(\tilde{R})$ , de modo que

$$\tilde{\nabla}^2 \delta\phi(\tilde{r}) = (\kappa_{PB} a)^2 [\gamma_0 + \delta\phi(\tilde{r})], \quad 1 < \tilde{r} < \tilde{R}, \quad (5.9)$$

sendo  $\delta\phi(\tilde{r}) = \phi(\tilde{r}) - \phi(\tilde{R})$ ,  $\gamma_0 = \sqrt{1 - (\kappa_{res}/\kappa_{PB})^4} = \tanh \phi(\tilde{R})$  e  $(\kappa_{PB} a)^2 = (\kappa_{res} a)^2 \cosh \phi(\tilde{R})$ . As condições de contorno agora são

$$\delta\phi(\tilde{R}) = 0 \quad (5.10)$$

$$\left. \frac{d\delta\phi}{d\tilde{r}} \right|_{\tilde{R}} = 0. \quad (5.11)$$

A condição (5.10) é o requerimento de consistência da linearização e a condição (5.11) assegura a eletroneutralidade dentro da cela. Estas condições de contorno garantem que as soluções do problema não linear e do linearizado coincidam em  $\tilde{r} = \tilde{R}$ , como requer a

metodologia de Alexander [19]. A equação (5.9) pode ser resolvida analiticamente [54] e sua solução é

$$\delta\phi(\tilde{r}) = \gamma_0 \left[ -1 + f_+ \frac{e^{\kappa_{PB}a\tilde{r}}}{\tilde{r}} + f_- \frac{e^{-\kappa_{PB}a\tilde{r}}}{\tilde{r}} \right], \quad (5.12)$$

onde

$$f_{\pm} = \frac{\kappa_{PB} a \tilde{R} \pm 1}{2\kappa_{PB} a} e^{\mp \kappa_{PB} a \tilde{R}}. \quad (5.13)$$

A densidade de carga, equação (5.8), também pode ser linearizada em torno de  $\phi(\tilde{R})$ , de modo que

$$\rho_{PBL}(\tilde{r}) = -\frac{q\kappa_{PB}^2}{4\pi\ell_B} [\gamma_0 + \delta\phi(\tilde{r})]. \quad (5.14)$$

Da equação (2.1) podemos calcular a carga efetiva, que é dada por

$$Z_{eff}q = 4\pi a^3 \int_1^{\tilde{R}} \rho_{PBL}(\tilde{r}) \tilde{r}^2 d\tilde{r}. \quad (5.15)$$

Inserindo-se a equação (5.14) em (5.15) obtemos que [54]

$$Z_{eff} = \frac{\gamma_0}{\kappa_{PB}\ell_B} \left\{ [(\kappa_{PB}a)^2 \tilde{R} - 1] \sinh[\kappa_{PB}a(\tilde{R} - 1)] + \kappa_{PB}a(\tilde{R} - 1) \cosh[\kappa_{PB}a(\tilde{R} - 1)] \right\}. \quad (5.16)$$

Note que  $\delta\phi(\tilde{r})$  satisfará a equação (5.7) com  $Z_{bare} \rightarrow Z_{eff}$ .

### 5.1.2 O caso sem sal adicionado

No caso de suspensões sem sal adicionado (ausência de coíons), a equação de PB é dada por

$$\nabla^2 \varphi(r) = -\frac{4\pi q}{\varepsilon} n_+(r), \quad (5.17)$$

que nas unidades adimensionais é equivalente a

$$\tilde{\nabla}^2 \phi(\tilde{r}) = -4\pi\ell_B a^2 n_+^0 e^{-\phi(\tilde{r})}, \quad (5.18)$$

onde  $n_+^0$  é determinado pela condição de eletroneutralidade. No caso de suspensões deionizadas, é conveniente impor que  $\phi(\tilde{R}) = 0$  [54], o que leva a

$$\nabla^2 \phi(\tilde{r}) = -(\kappa_{PB}a)^2 e^{-\phi(\tilde{r})}, \quad (5.19)$$



onde  $(\kappa_{PB}a)^2 = 4\pi\ell_B a^2 n_+(\tilde{R}) = 4\pi\ell_B a^2 n_+^0$ . As condições de contorno são

$$\phi(\tilde{R}) = 0 \quad (5.20)$$

$$\left. \frac{d\phi(\tilde{r})}{d\tilde{r}} \right|_{\tilde{R}} = 0. \quad (5.21)$$

Para se resolver numericamente este sistema, o valor de  $\kappa_{PB}$  é determinado de modo que  $\phi(\tilde{r})$  satisfaça a lei de Gauss na superfície da partícula coloidal, expressão (5.7), para um dado valor de  $Z_{bare}\ell_B/a$ .

A linearização da equação (5.19) em torno de  $\phi(\tilde{R}) = 0$  é dada por

$$\tilde{\nabla}^2 \phi(\tilde{r}) = -(\kappa_{PB}a)^2 [1 - \phi(\tilde{r})]. \quad (5.22)$$

A solução desta equação, com as condições de contorno (5.20) e (5.21), é fornecida pela expressão (5.12) fazendo-se  $\gamma_0 = 1$  [54] e com isso

$$\phi(\tilde{r}) = \left[ 1 - f_+ \frac{e^{\kappa_{PB}a\tilde{r}}}{\tilde{r}} - f_- \frac{e^{-\kappa_{PB}a\tilde{r}}}{\tilde{r}} \right], \quad (5.23)$$

com  $f_{\pm}$  dadas pela expressão (5.13). A carga efetiva é dada pela equação (5.16) para  $\gamma_0 = 1$  [54], ou seja,

$$Z_{eff} = \frac{1}{\kappa_{PB}\ell_B} \left\{ [(\kappa_{PB}a)^2 \tilde{R} - 1] \sinh[\kappa_{PB}a(\tilde{R} - 1)] + \kappa_{PB}a(\tilde{R} - 1) \cosh[\kappa_{PB}a(\tilde{R} - 1)] \right\}. \quad (5.24)$$

## 5.2 A teoria de PB para partículas coloidais cilíndricas

### 5.2.1 O caso com sal adicionado

No caso de partículas coloidais cilíndricas com uma densidade linear de carga negativa  $-\lambda_{bare}q$  ( $\lambda_{bare} > 0$ ), a equação de PB em coordenadas cilíndricas e nas unidades adimensionais é dada por

$$\tilde{\nabla}^2 \phi(\tilde{r}) = (\kappa_{res}a)^2 \sinh \phi(\tilde{r}), \quad 1 < \tilde{r} < \tilde{R}, \quad (5.25)$$

onde  $\tilde{r}$  é a distância em relação ao eixo principal do cilindro escalada com o raio  $a$ . Equivalentemente,

$$\frac{d^2\phi(\tilde{r})}{d\tilde{r}^2} + \frac{1}{\tilde{r}} \frac{d\phi(\tilde{r})}{d\tilde{r}} = (\kappa_{res}a)^2 \sinh \phi(\tilde{r}), \quad 1 < \tilde{r} < \tilde{R}. \quad (5.26)$$

As condições de contorno são

$$\frac{d\phi}{d\tilde{r}} = 0, \quad \text{para } \tilde{r} = \tilde{R} \quad (5.27)$$

$$\frac{d\phi}{d\tilde{r}} = 2\lambda_{bare}\ell_B, \quad \text{para } \tilde{r} = 1. \quad (5.28)$$

A equação (5.25) pode ser linearizada em torno de  $\phi(\tilde{R})$ , de modo que

$$\tilde{\nabla}^2 \delta\phi(\tilde{r}) = (\kappa_{PBA})^2 [\gamma_0 + \delta\phi(\tilde{r})], \quad 1 < \tilde{r} < \tilde{R}, \quad (5.29)$$

com as mesmas condições de contorno (5.10) e (5.11). A solução desta equação em coordenadas cilíndricas é dada por [26]

$$\delta\phi(\tilde{r}) = \gamma_0 \left\{ -1 + \kappa_{PBA}\tilde{R} [I_1(\kappa_{PBA}\tilde{R})K_0(\kappa_{PBA}\tilde{r}) + K_1(\kappa_{PBA}\tilde{R})I_0(\kappa_{PBA}\tilde{r})] \right\}, \quad (5.30)$$

onde  $I_j$  e  $K_j$  denotam as funções de Bessel modificadas de ordem  $j$  do primeiro tipo e do segundo tipo, respectivamente. A carga efetiva segue da aplicação da lei de Gauss na superfície da partícula coloidal, ou seja,

$$\left. \frac{d\delta\phi(\tilde{r})}{d\tilde{r}} \right|_1 = 2\lambda_{eff}\ell_B, \quad (5.31)$$

com  $\delta\phi$  dado pela equação (5.30). Com isso obtém-se que [26]

$$\lambda_{eff} = \frac{\gamma_0}{2\ell_B} (\kappa_{PBA})^2 \tilde{R} \left[ I_1(\kappa_{PBA}\tilde{R})K_1(\kappa_{PBA}) - I_1(\kappa_{PBA})K_1(\kappa_{PBA}\tilde{R}) \right]. \quad (5.32)$$

### 5.2.2 O caso sem sal adicionado

No caso de uma suspensão de partículas coloidais cilíndricas sem sal adicionado a equação de PB é dada por

$$\tilde{\nabla}^2 \phi(\tilde{r}) = -(\kappa_{PBA})^2 e^{-\phi(\tilde{r})}, \quad (5.33)$$

onde  $(\kappa_{PB}a)^2 = 4\pi\ell_B a^2 n_+^0$ , já que convenientemente impomos  $\phi(\tilde{R}) = 0$ . As condições de contorno são dadas por (5.27) e (5.28). Este sistema em coordenadas cilíndricas tem solução analítica [44], que é dada por

$$\phi(\tilde{r}) = 2 \ln \left[ \frac{\tilde{r}}{\tilde{R}} \sqrt{1 + \alpha^{-2}} \cos \left( \alpha \ln \frac{\tilde{r}}{\tilde{R}_M} \right) \right], \quad (5.34)$$

onde a constante adimensional de integração  $\alpha$  está relacionada com  $\kappa_{PB}$  através da relação  $(\kappa_{PB}a\tilde{R})^2 = 2(1 + \alpha^2)$ . A aplicação das condições de contorno nos fornece duas equações acopladas

$$\alpha \ln \tilde{R}_M^{-1} = \arctan \frac{1 - \lambda_{bare}\ell_B}{\alpha} \quad (5.35)$$

$$\alpha \ln \frac{\tilde{R}}{\tilde{R}_M} = \arctan \frac{1}{\alpha}. \quad (5.36)$$

A combinação destas duas equações leva a uma única expressão que pode ser resolvida numericamente para se encontrar o valor de  $\alpha$

$$\alpha \ln \tilde{R} = \arctan \frac{1}{\alpha} + \arctan \frac{\lambda_{bare}\ell_B - 1}{\alpha}. \quad (5.37)$$

Uma vez conhecido o valor de  $\alpha$ , a outra constante de integração  $\tilde{R}_M$  pode ser obtida usando-se (5.35) ou (5.36).

Linearizando-se a equação (5.33) em torno de  $\phi(\tilde{R}) = 0$  obtemos

$$\tilde{\nabla}^2 \phi(\tilde{r}) = -(\kappa_{PB}a)^2 [1 - \phi(\tilde{r})], \quad (5.38)$$

com as condições de contorno (5.20) e (5.21). Similarmente ao caso esférico, a solução desta equação é dada pela expressão (5.30) para  $\gamma_0 = 1$ , de modo que [26]

$$\phi(\tilde{r}) = 1 - \kappa_{PB}a\tilde{R} \left[ I_1(\kappa_{PB}a\tilde{R})K_0(\kappa_{PB}a\tilde{r}) + K_1(\kappa_{PB}a\tilde{R})I_0(\kappa_{PB}a\tilde{r}) \right]. \quad (5.39)$$

A carga efetiva (equação (5.32) para  $\gamma_0 = 1$ ) adquire a seguinte forma [26]

$$\lambda_{eff} = \frac{1}{2\ell_B} (\kappa_{PB}a)^2 \tilde{R} \left[ I_1(\kappa_{PB}a\tilde{R})K_1(\kappa_{PB}a) - I_1(\kappa_{PB}a)K_1(\kappa_{PB}a\tilde{R}) \right]. \quad (5.40)$$

## 6. APÊNDICE B

### 6.1 O modelo do Jellium renormalizado para partículas coloidais esféricas

Da equação (2.25) temos que a equação de Poisson-Boltzmann (CGS) em coordenadas esféricas é dada por

$$\nabla^2 \varphi(r) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \left[ -Z_{back} \rho q + \sum_i n_i^0 z_i q e^{-\beta q z_i \varphi} \right], \quad (6.1)$$

com as seguintes condições de contorno

$$\varphi(r) \rightarrow \varphi_\infty, \quad \text{para } r \rightarrow \infty \quad (6.2)$$

$$\frac{d\varphi(r)}{dr} = \frac{Z_{bare} \ell_B}{a^2}, \quad \text{para } r = a. \quad (6.3)$$

Linearizando-se esta equação em torno de  $\varphi_\infty$  temos que

$$\nabla^2 \delta\varphi(r) = -\frac{4\pi q}{\varepsilon} \left\{ -Z_{back} \rho + \sum_i n_i^0 z_i [e^{-\beta q z_i \varphi_\infty} - \beta q z_i e^{-\beta q z_i \varphi_\infty} \delta\varphi(r)] \right\}, \quad (6.4)$$

onde  $\delta\varphi(r) = \varphi(r) - \varphi_\infty$ . A equação (6.4) é equivalente a

$$\nabla^2 \delta\varphi(r) = -\frac{4\pi q}{\varepsilon} \left[ -Z_{back} \rho + \sum_i n_i^0 z_i e^{-\beta q z_i \varphi_\infty} - \sum_i n_i^0 \beta q z_i^2 e^{-\beta q z_i \varphi_\infty} \delta\varphi(r) \right]. \quad (6.5)$$

Da condição de eletroneutralidade temos que

$$-Z_{back} \rho q + \sum_i n_i^0 z_i q e^{-\beta q z_i \varphi_\infty} = 0. \quad (6.6)$$

A aplicação desta condição na equação (6.5) leva a

$$\nabla^2 \delta\varphi(r) = \frac{4\pi \beta q^2}{\varepsilon} \sum_i n_i^0 z_i^2 e^{-\beta q z_i \varphi_\infty} \delta\varphi(r). \quad (6.7)$$

Utilizando o potencial adimensional  $\phi(r) = \beta q \varphi(r)$  temos que

$$\nabla^2 \delta\phi(r) = \kappa^2 \delta\phi(r), \quad (6.8)$$

onde  $\kappa^2 = 4\pi\ell_B \sum_i n_i^0 z_i^2 e^{-z_i \phi_\infty}$ . As condições de contorno são

$$\delta\phi(r) \rightarrow 0, \quad \text{para } r \rightarrow \infty \quad (6.9)$$

$$\frac{d\delta\phi(r)}{dr} = \frac{Z_{bare}\ell_B}{a^2}, \quad \text{para } r = a. \quad (6.10)$$

Considerando o conceito de carga efetiva, esta equação tem solução dada por

$$\phi(r) \stackrel{r \rightarrow \infty}{\sim} \phi_\infty - \frac{Z_{eff}\ell_B}{(1 + \kappa a)} \frac{e^{-\kappa(r-a)}}{r}. \quad (6.11)$$

### 6.1.1 O caso sem sal adicionado

Neste caso não há coíons na solução, apenas contraíons monovalentes, e com isso a equação (6.1) para o potencial adimensional  $\phi(r)$  é dada por

$$\nabla^2 \phi(r) = -4\pi\ell_B \left[ -Z_{back} \rho + n_+^0 e^{-\phi(r)} \right]. \quad (6.12)$$

Escolhendo-se  $\phi_\infty = 0$ , a condição de eletroneutralidade impõe que

$$-Z_{back} \rho + n_+^0 = 0. \quad (6.13)$$

Aplicando este resultado na equação (6.12) temos que

$$\nabla^2 \phi(r) = 3\eta \frac{Z_{back}\ell_B}{a^3} (1 - e^{-\phi(r)}), \quad (6.14)$$

onde  $\eta = (4/3)\pi\rho a^3$  é a fração de volume ocupada pelas partículas coloidais.

### 6.1.2 O caso com sal adicionado

Usando  $n_\pm(r) = c_s e^{\mp\phi(r)}$  na equação (6.1) temos que

$$\nabla^2 \phi(r) = 4\pi\ell_B [Z_{back}\rho + 2c_s \sinh \phi(r)], \quad (6.15)$$

onde  $\phi = \beta q \varphi$  e  $\ell_B = \beta q^2 / \varepsilon$ . Para  $\kappa_{res} = 8\pi\ell_B c_s$  e  $\tilde{r} = r/a$  a equação acima adquire a forma

$$\tilde{\nabla}^2 \phi(\tilde{r}) = 3\eta \frac{Z_{back}\ell_B}{a} + (\kappa_{res} a)^2 \sinh \phi(\tilde{r}). \quad (6.16)$$

### 6.1.3 A pressão osmótica

A pressão osmótica no caso de uma suspensão coloidal com sal monovalente adicionado é dada por

$$\beta\Pi = \rho + n_+(R) + n_-(R) - 2c_s. \quad (6.17)$$

Como  $n_{\pm}(R) = c_s e^{\mp\phi(R)}$ , temos que  $n_+(R) + n_-(R) = 2c_s \cosh \phi(R)$ . Usando a relação  $\cosh \phi(R) = \sqrt{1 + \sinh^2 \phi(R)}$ , obtemos que

$$n_+(R) + n_-(R) = \sqrt{4c_s^2 + 4c_s^2 \sinh^2 \phi(R)}. \quad (6.18)$$

Da condição de eletroneutralidade, dada pela equação (6.6), tem-se que

$$-Z_{eff}\rho = 2c_s \sinh \phi(R). \quad (6.19)$$

Aplicando-se este resultado em (6.18) obtemos que

$$n_+(R) + n_-(R) = \sqrt{4c_s^2 + Z_{eff}^2 \rho^2}. \quad (6.20)$$

Introduzindo-se este resultado na equação (6.17), a pressão osmótica adquire a seguinte forma

$$\beta\Pi = \rho + \sqrt{4c_s^2 + Z_{eff}^2 \rho^2} - 2c_s. \quad (6.21)$$

No caso sem sal adicionado  $c_s = 0$  e com isso a pressão é dada por

$$\beta\Pi = \rho + Z_{eff}\rho. \quad (6.22)$$

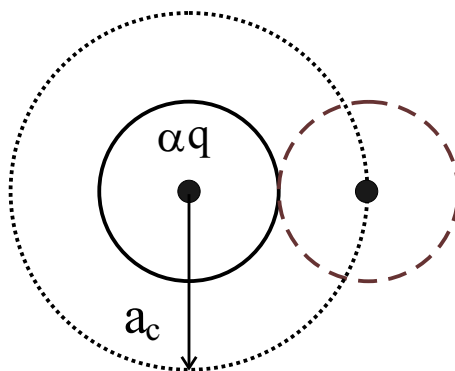
A contribuição entrópica de gás ideal das partículas coloidais pode ser descartada quando  $Z_{eff} \gg 1$ , resultando em

$$\beta\Pi - \rho = Z_{eff}\rho = \beta P. \quad (6.23)$$

## 7. APÊNDICE C

### 7.1 O cálculo dos raios efetivos dos aglomerados

A interação de esferas duras forma uma região de exclusão em torno de cada  $\alpha$ -íon livre e de cada aglomerado. No caso de um  $\alpha$ -íon livre, o volume excluído é uma esfera de raio igual ao seu diâmetro  $a_c$ , como mostra a figura 7.1.



**Fig. 7.1:** Representação da zona de exclusão, esfera pontilhada de raio  $a_c$ , para um  $\alpha$ -íon livre. A esfera tracejada mostra a máxima aproximação de um íon livre.

Vamos agora identificar a zona de exclusão dos aglomerados de ordem 1, formados por um  $\alpha$ -íon e um ânion associado. Neste caso, a zona de exclusão é traçada pelo centro de um íon livre em contato com o aglomerado, representado pela esfera tracejada da figura 7.2 (a). Para facilitar o cálculo dos potenciais químicos de excesso dos aglomerados, vamos aproximar a zona de exclusão real (área sombreada na figura 7.2 (a)) por uma esfera simetricamente centrada de raio  $R_1$ , representada pela esfera pontilhada da figura 7.2 (a). O valor de raio efetivo  $R_1$  do aglomerado é calculado de modo que o volume da esfera de aproximação seja igual ao volume da zona de exclusão

real. Cabe ressaltar que o volume de exclusão real  $v_r$  pode ser escrito como

$$v_r = \frac{4}{3}\pi a_c^3 + \frac{4}{3}\pi a_c^3 - v_h \quad (7.1)$$

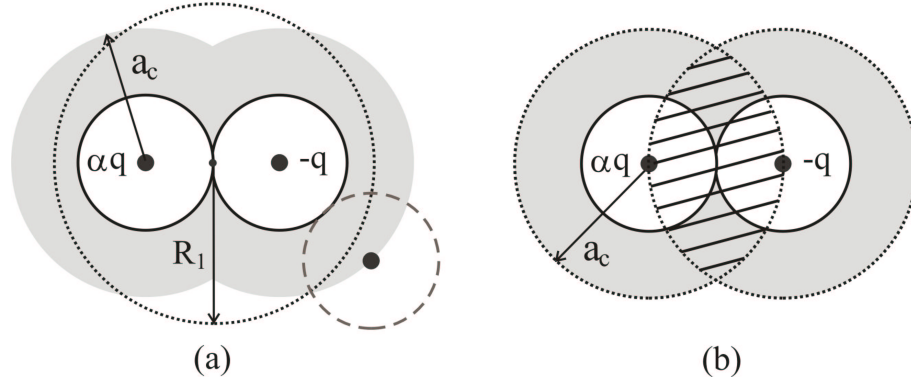
onde  $v_h$  é o volume resultante da superposição das duas esferas de raio  $a_c$  (região hachurada da figura 7.2 (b)). O valor de  $v_h$  pode ser facilmente calculado, resultando em

$$v_h = \frac{5}{12}\pi a_c^3. \quad (7.2)$$

Igualando o volume da zona de exclusão real com aquele de uma esfera de raio  $R_1$  temos que

$$2 \left( \frac{4}{3} - \frac{5}{24} \right) \pi a_c^3 = \frac{4}{3} \pi R_1^3, \quad (7.3)$$

fornecendo o seguinte raio efetivo:  $R_1 = 1.19 a_c$ .

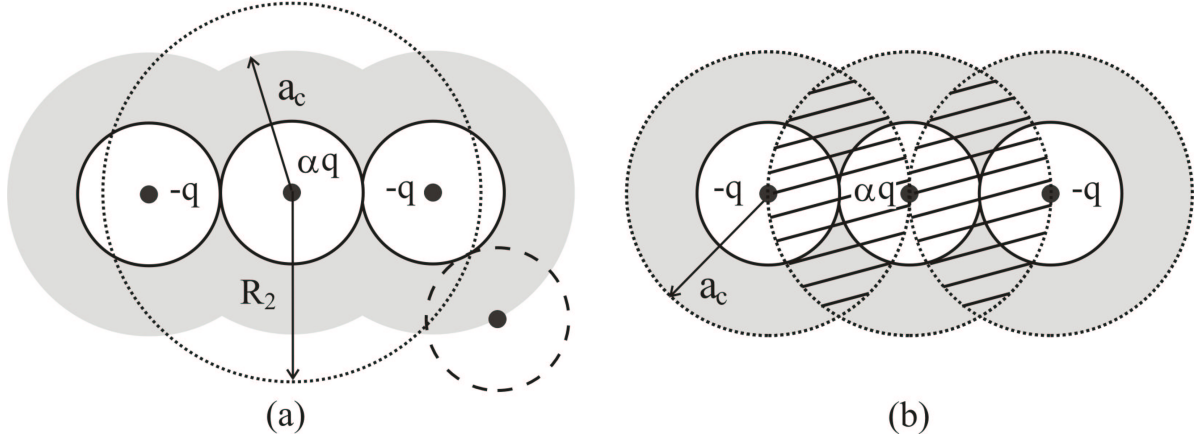


**Fig. 7.2:** (a) Representação da zona de exclusão de um aglomerado de ordem 1, que é traçada pelo centro de um íon livre (esfera tracejada) em contato com o aglomerado. A esfera pontilhada representa a aproximação da zona de exclusão real por uma esfera simetricamente centrada de raio  $R_1$ . (b) A região hachurada corresponde à superposição dos volumes das duas esferas de raio  $a_c$ .

Vamos agora calcular o raio efetivo de um aglomerado de ordem 2 formado por um  $\alpha$ -íon e dois ânions associados. A zona de exclusão é traçada pelo centro de um íon livre (esfera tracejada na figura 7.3 (a)) em contato com o aglomerado. Novamente, vamos aproximar a zona de exclusão real (área sombreada na figura 7.3 (a)) por uma



esfera simetricamente centrada de raio  $R_2$ , que corresponde à esfera pontilhada na figura 7.3 (a). O valor do raio efetivo  $R_2$  do aglomerado é calculado de modo que o volume da esfera de aproximação seja igual ao volume da zona de exclusão real.



**Fig. 7.3:** (a) Representação da zona de exclusão de um aglomerado de ordem 2, que é traçada pelo centro de um íon livre (esfera tracejada) em contato com o aglomerado. A esfera pontilhada representa a aproximação da zona de exclusão real por uma esfera simetricamente centrada de raio efetivo  $R_2$ . (b) As regiões hachuradas correspondem à superposição dos volumes das três esferas de raio  $a_c$ .

De modo similar ao caso anterior, o volume de exclusão real  $v_r$  pode ser escrito como

$$v_r = \frac{4}{3}\pi a_c^3 + \frac{4}{3}\pi a_c^3 + \frac{4}{3}\pi a_c^3 - 2v_h, \quad (7.4)$$

onde  $v_h$  é novamente o volume resultante da superposição das esferas de raio  $a_c$  (regiões hachuradas da figura 7.3 (b)). Usando o valor de  $v_h$  encontrado anteriormente podemos igualar o volume da zona de exclusão real com aquele de uma esfera de raio  $R_1$  de modo que

$$4 \left(1 - \frac{5}{24}\right) \pi a_c^3 = \frac{4}{3}\pi R_2^3, \quad (7.5)$$

fornecendo o seguinte raio efetivo:  $R_2 = 1.334 a_c$ .

## 8. APÊNDICE D

### 8.1 O cálculo das funções de partição dos aglomerados

A função de partição interna de um aglomerado de ordem  $i$  é dada por

$$\xi_i = \frac{1}{i!} \int dr_1^3 \dots dr_i^3 e^{-\beta U} , \quad (8.1)$$

onde  $U$  é a energia coulombiana. Como nós estamos interessados no caso  $\alpha = 3$ , é preciso calcular apenas as funções de partição dos aglomerados de ordem  $i = 1, 2, 3$ .

Para um aglomerado de ordem  $i = 1$ , a função de partição é dada por

$$\xi_1 = \int dr^3 e^{-\beta U_1} , \quad (8.2)$$

onde

$$U_1 = -\frac{\alpha q^2}{\varepsilon |\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_1|} . \quad (8.3)$$

Fixando o  $\alpha$ -íon e colocando a origem do sistema de coordenadas no seu centro temos que

$$\xi_1 = \int d^3 r_1 e^{\beta \alpha q^2 / \varepsilon |\mathbf{r}_1|} . \quad (8.4)$$

Em coordenadas esféricas a integral acima torna-se

$$\xi_1 = \int_a^{R_d} r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi e^{\alpha \ell_B / r} = 4\pi \int_a^{R_d} r^2 dr e^{\alpha \ell_B / r} , \quad (8.5)$$

onde  $R_d$  é a distância máxima na qual os ânions podem ser considerados como associados ao  $\alpha$ -íon. Neste caso, as configurações de interesse são aquelas a baixas temperaturas, ou seja, flutuações em torno da configuração em  $T = 0$  (onde os microíons

se tocam). No cálculo destas flutuações, é conveniente fazer a seguinte mudança de variável  $r = a_c(1 + s)$ , o que conduz a

$$\xi_1 = 4\pi a_c^3 \int_0^{\frac{R_d}{a_c} - 1} ds (1 + s)^2 e^{\alpha \ell_B / a_c (1+s)}. \quad (8.6)$$

Observe que as configurações de mais baixas temperaturas correspondem a pequenos valores de  $s$ , em particular  $s = 0$  representa o sistema em  $T = 0$ . No limite de  $\ell_B \rightarrow \infty$  ( $T \rightarrow 0$ ), podemos fazer uma expansão em torno de  $s = 0$  e reter somente os termos lineares em  $s$ . Dentro desta aproximação, a função de partição torna-se

$$\xi_1 \simeq 4\pi a_c^3 \int_0^\infty ds e^{\alpha \ell_B (1-s)/a_c}, \quad (8.7)$$

onde usamos que  $1/(1+s) \stackrel{s \rightarrow 0^+}{\sim} 1 - s$ . Note que podemos tomar o limite superior da integral como sendo igual a infinito, já que as configurações de ordens mais altas em  $s$  foram desprezadas e, portanto, não contribuem para a integral. A equação (8.7) é facilmente integrada resultando em

$$\xi_1 = 4\pi a_c^3 e^{\alpha \ell_B / a_c} \left( \frac{a_c}{\alpha \ell_B} \right) = \frac{4\pi a_c^4}{\alpha \ell_B} e^{\alpha \ell_B / a_c}. \quad (8.8)$$

No caso de um aglomerado de ordem  $i = 2$  a função de partição é dada por

$$\xi_2 = \frac{1}{2} \int d^3 r_1 d^3 r_2 e^{-\beta U_2}, \quad (8.9)$$

onde  $U_2 = U_2(|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_1|) + U_2(|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_2|) + U_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ . A energia coulombiana dos segundos vizinhos é igual a

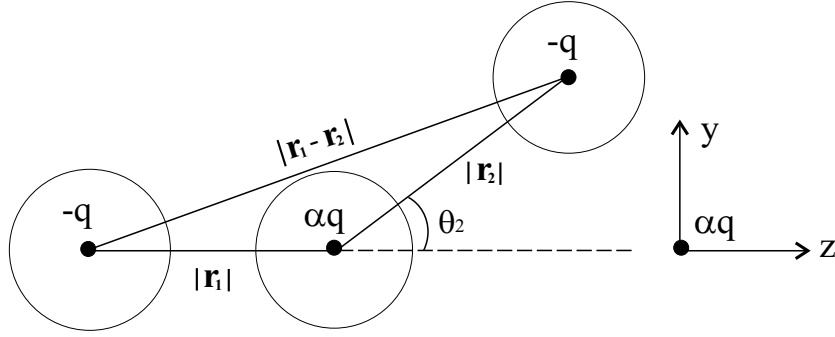
$$\beta U_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \frac{\ell_B}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (8.10)$$

A fim de simplificar os cálculos, vamos fixar o  $\alpha$ -íon e um dos ânions colinearmente, deixando o outro ânion livre para mover-se (veja a figura 8.1). Com isso, a equação (8.9) em coordenadas esféricas é dada por

$$\xi_2 = \frac{1}{2} \int dr_1 r_1^2 \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 dr_2 r_2^2 \sin \theta_2 d\theta_2 d\varphi_2 e^{-\beta U_2}, \quad (8.11)$$

onde

$$\beta U_2 = -\frac{\alpha \ell_B}{r_1} - \frac{\alpha \ell_B}{r_2} + \frac{\ell_B}{(r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos \theta_2)^{1/2}}. \quad (8.12)$$



**Fig. 8.1:** Esquema para o cálculo da função de partição de um aglomerado de ordem  $i = 2$ . Para simplificar os cálculos, fixa-se o  $\alpha$ -íon e um dos ânions colinearmente, deixando o outro ânion livre para mover-se.

Novamente, de modo similar ao caso anterior, para calcular as configurações de interesse a baixas temperaturas, vamos fazer as mudanças de variáveis  $r_1 = a_c(1 + s_1)$  e  $r_2 = a_c(1 + s_2)$  e, em seguida, uma expansão em torno de  $s_1 = 0$ ,  $s_2 = 0$  e  $\theta_2 = 0$ , retendo os termos de ordens mais baixas nestas variáveis, de modo que

$$\xi_2 \simeq \int a_c^3 ds_1 \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 a_c^3 ds_2 \theta_2 d\theta_2 d\varphi_2 e^{-\beta U_2}, \quad (8.13)$$

onde

$$\beta U_2 = \beta U_2(0) + \frac{\alpha \ell_B}{a_c}(s_1 + s_2) - \frac{\ell_B(s_1 + s_2)}{4a_c} + \frac{\ell_B \theta_2^2}{16a_c}. \quad (8.14)$$

A energia coulombiana em  $T = 0$  é dada por

$$\beta U_2(0) = -2\alpha \frac{\ell_B}{a_c} + \frac{\ell_B}{2a_c} = \frac{(1 - 4\alpha)\ell_B}{2a_c}. \quad (8.15)$$

Resolvendo as integrais em  $\theta_1$ ,  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  na equação (8.13) e reorganizando as integrais restantes obtemos que

$$\xi_2 = 8\pi^2 a_c^6 e^{-\beta U_2(0)} \int_0^\infty \theta_2 d\theta_2 e^{-\ell_B \theta_2^2 / 16a_c} \int_0^\infty ds_1 e^{-(\alpha-1/4)\ell_B s_1 / a_c} \int_0^\infty ds_2 e^{-(\alpha-1/4)\ell_B s_2 / a_c}, \quad (8.16)$$

ou equivalentemente,

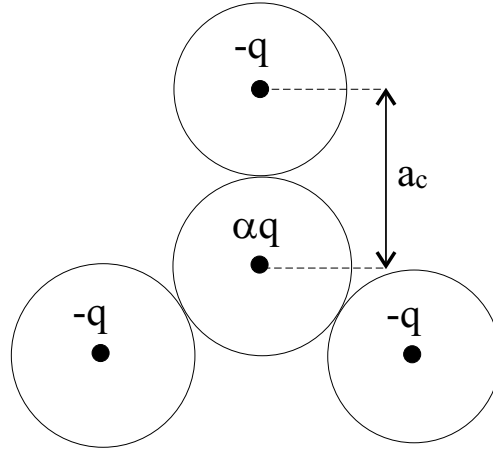
$$\xi_2 = 8\pi^2 a_c^6 e^{-\beta U_2(0)} \left[ \frac{4a_c}{(4\alpha - 1)\ell_B} \right]^2 \left( \frac{16a_c}{2\ell_B} \right) = \frac{1024\pi^2 a_c^9}{(4\alpha - 1)^2 \ell_B^3} e^{(4\alpha-1)\ell_B / 2a_c}. \quad (8.17)$$

Finalmente, a função de partição para um aglomerado de ordem  $i = 3$  é dada por

$$\xi_3 = \frac{1}{6} \int d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 e^{-\beta U_3}, \quad (8.18)$$

onde  $U_3 = \sum_{j=1}^3 U_3(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_\alpha|) + U_3(|\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1|) + U_3(|\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2|) + U_3(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ .

A configuração deste aglomerado em  $T = 0$  está representada na figura 8.2. Para simplificar o cálculo desta função de partição, vamos fixar o  $\alpha$ -íon mais dois ânions colinearmente, enquanto que o terceiro ânion está livre para mover-se. Similarmente



**Fig. 8.2:** A configuração do aglomerado de ordem  $i = 3$  em  $T = 0$ . Os ânions estão localizados nos vértices de um triângulo equilátero.

aos casos anteriores, utilizando coordenadas esféricas e fazendo a mudança de variáveis  $r_j = a_c(1 + s_j)$  obtemos que

$$\xi_3 = \int \prod_{j=1}^3 [ds_j a_c^3 (1 + s_j)^2 \sin \theta_j d\theta_j d\varphi_j] e^{-\beta U_3}, \quad (8.19)$$

onde

$$\beta U_3 = \sum_{j=1}^3 \left( -\frac{\alpha \ell_B}{a_c(1 + s_j)} + \frac{\ell_B}{C_j^+} + \frac{\ell_B}{C_j^-} \right), \quad (8.20)$$

e os termos  $C_j^\pm$  são dados por

$$C_j^\pm = \frac{\ell_B}{\left[ a_c^2(1 + s_j)^2 \sin^2 \theta_j \cos^2 \varphi_j + [a_c(1 + s_j) \sin \theta_j \sin \varphi_j \pm a_c]^2 + a_c^2(1 + s_j)^2 \cos^2 \theta_j \right]^{1/2}}. \quad (8.21)$$

Neste caso, o cálculo das flutuações é feito através de uma expansão em torno de  $s_j = 0$  e  $\varphi_j = 0$ , retendo-se os termos de ordens mais baixas nestas variáveis, de modo que

$$\xi_3 = \int \prod_{j=1}^3 (a_c^3 ds_j \sin \theta_j d\theta_j d\varphi_j) e^{-\beta U_3}, \quad (8.22)$$

com  $\beta U_3$  dada por

$$\beta U_3 = \beta U_3(0) + \frac{\ell_B}{a_c} \left( \alpha - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) s_j + \frac{3\ell_B}{4\sqrt{2}a_c} \sin^2 \theta_j \varphi_j^2. \quad (8.23)$$

A energia coulombiana proveniente da configuração em  $T = 0$  é

$$\beta U_3(0) = \frac{\ell_B}{a_c} (\sqrt{3} - 3\alpha). \quad (8.24)$$

Aplicando os resultados (8.23) e (8.24) na equação (8.22), pode-se reescrever a função de partição como

$$\xi_3 = e^{\ell_B(3\alpha - \sqrt{3})/a_c} \left( \int_0^\pi a_c^3 \sin \theta d\theta \int_0^\infty d\varphi e^{-3\ell_B \sin^2 \theta \varphi^2 / 4\sqrt{2}a_c} \int_0^\infty ds e^{-\ell_B \left( \alpha - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) s/a_c} \right)^3. \quad (8.25)$$

As integrais acima podem ser facilmente resolvidas resultando na seguinte expressão

$$\xi_3 = a_c^{27/2} e^{(3\alpha - \sqrt{3})\ell_B/a_c} \frac{2^{9/4} \pi^{9/2}}{3^{3/2} (\sqrt{2}\alpha - 1)^3 \ell_B^{9/2}}. \quad (8.26)$$

## 9. APÊNDICE E

### 9.1 A teoria de Debye-Hückel-Bjerrum (DHBj) para os complexos macroión-contraíons

Vamos calcular a contribuição para a energia livre que vem das interações entre os complexos macroión-contraíons e as demais espécies iônicas: os aglomerados de ordem  $i$ , os coíons monovalentes livres, os contraíons monovalentes e os  $\alpha$ -contraíons livres. Para isso vamos usar uma extensão da teoria de DHBj para partículas coloidais carregadas [12, 81].

Considere uma suspensão em equilíbrio térmico. Enquanto que os complexos estão mais ou menos uniformemente distribuídos na solução, as posições das demais espécies iônicas estão fortemente correlacionadas com as posições dos complexos. Sendo assim, pode-se tomar como aproximação de ordem dominante a função de correlação complexo-complexo como  $g_{cc} = 1$ . As funções de correlação do complexo com as demais espécies iônicas são dadas por:  $g_{c+} = e^{-\beta q\varphi(r)}$ ,  $g_{c-} = e^{+\beta q\varphi(r)}$ ,  $g_{c\alpha} = e^{-\beta\alpha q\varphi(r)}$ ,  $g_{c(\alpha-1)} = e^{-\beta(\alpha-1)q\varphi(r)}$ ,  $g_{c(\alpha-2)} = e^{-\beta(\alpha-2)q\varphi(r)}$ , ...,  $g_{c1} = e^{-\beta q\varphi(r)}$ .

Escolhendo o sistema de coordenadas de tal modo que a origem esteja localizada sobre um complexo, o potencial eletrostático a uma distância  $r < a$  satisfaz a equação de Laplace, enquanto que para distâncias  $r > a$  ele satisfaz a equação de Poisson, equação (3.2). Utilizando as funções de correlação acima, a densidade de carga na região  $r > a$  pode ser aproximada por

$$\rho_q(r) = -Z_{eff}q\rho + qC e^{-\beta q\varphi(r)} - qc_- e^{+\beta q\varphi(r)} + \alpha qc_0 e^{-\beta\alpha q\varphi(r)} + \sum_{i=1}^{\alpha} (\alpha - i)c_i q e^{-\beta(\alpha-i)q\varphi(r)}. \quad (9.1)$$

No contexto da teoria de Debye-Hückel, deve-se linearizar as exponenciais da equação acima, de modo que a distribuição de carga em torno do complexo se reduz a

$$\rho_p(r) = -\beta q^2 C \varphi(r) + \beta q^2 c_- \varphi(r) - \beta \alpha^2 q^2 c_0 \varphi(r) - \sum_{i=1}^{\alpha} \beta (\alpha - i)^2 q^2 c_i \varphi(r). \quad (9.2)$$

Então, para  $r > a$  o potencial eletrostático satisfaz a equação de Helmholtz com  $\kappa = \sqrt{8\pi\ell_B I}$ , sendo  $I = \frac{1}{2}[C + c_- + \alpha^2 c_0 + \sum_{i=1}^{\alpha} (\alpha - i)^2 c_i]$  a força iônica. A solução para tal equação é dada por

$$\varphi_{>}(r) = -\frac{Z_{eff} q \theta(\kappa a) e^{-\kappa r}}{\varepsilon r}, \quad (9.3)$$

enquanto que a solução da equação de Laplace para  $r \leq a$  é

$$\varphi_{<}(r) = -\frac{Z_{eff} q}{\varepsilon a(1 + \kappa a)}. \quad (9.4)$$

A energia eletrostática devido à interação entre o complexo e as espécies iônicas é

$$u_c = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} [\rho_q(\mathbf{r}) + q_c(\mathbf{r})] \varphi(\mathbf{r}), \quad (9.5)$$

onde  $\rho_q(\mathbf{r})$  é a densidade de carga das espécies iônicas dada pela equação (9.2) e  $q_c(\mathbf{r})$  é a densidade de carga na superfície de um complexo

$$q_c(\mathbf{r}) = -\frac{Z_{eff} q}{4\pi a^2} \delta(|\mathbf{r}| - a). \quad (9.6)$$

Efetuada a integração obtém-se que

$$u_c = \frac{Z_{eff}^2 q^2}{2\varepsilon(1 + \kappa a)} \left[ \frac{1}{a} - \frac{\kappa}{2(1 + \kappa a)} \right]. \quad (9.7)$$

A *energia livre* eletrostática de um complexo dentro da suspensão é obtida usando-se o processo de carregamento de Debye

$$F_c = \int_0^1 d\lambda \frac{2u_c(\lambda q)}{\lambda} = \frac{Z_{eff}^2 q^2}{2\varepsilon a(1 + \kappa a)}. \quad (9.8)$$

Note que esta energia livre é a soma da auto-energia dos complexos

$$F_c^{auto} = \frac{Z_{eff}^2 q^2}{2\varepsilon a}, \quad (9.9)$$

com a energia de solvatação

$$F_c^{solv} = -\frac{Z_{eff}^2 q^2 \kappa a}{2\varepsilon a(1 + \kappa a)}, \quad (9.10)$$

que o complexo ganha por estar dentro de um “mar iônico”.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Hara, ed., *Polyelectrolytes: Science and Technology*. Marcel Dekker, New York (1993).
- [2] C. Holm, P. Kekicheff e R. Podgornik, eds., *Electrostatic Effects in Soft Matter and Biophysics*, vol. 46 de NATO Science Series II - Mathematics, Physics and Chemistry. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, NL. (2001).
- [3] A. P. Gast e W. B. Russel, *Phys. Today* **51**, 4 (1998).
- [4] D. Frenkel, *Science* **296**, 65 (2002).
- [5] O. D. Velev e E. W. Kaler, *Adv. Mater.* **12**, 531 (2000).
- [6] W. B. Russel, D. A. Saville e W. R. Schwalter, *Colloidal Dispersions*, ed. por G. K. Batchelor. Cambridge University Press, Cambridge (1989).
- [7] A. P. Minton, *Biophys. Chem.* **57**, 1 (1995).
- [8] R. J. Ellis e A. P. Minton, *Nature* **425**, 27 (2003).
- [9] F. Sonvico, C. Dubernet, P. Colombo e P. Couvreur, *Current Pharmaceutical Design* **11**, No. 16, 2091 (2005).
- [10] F. A. Jenkins e H. E. White, *Fundamentals of Optics*, McGraw-Hill, NY (1957).
- [11] L. Belloni, *J. Phys. Condens. Matter* **12**, R549 (2000).
- [12] Y. Levin, *Rep. Prog. Phys.* **65**, 1577 (2002).

- [13] P. W. Debye e E. Hückel, *Phys. Z.* **24**, 185 (1923).
- [14] A. Diehl e Y. Levin, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S3309 (2005).
- [15] E. Trizac, L. Bocquet e M. Aubouy, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 248301 (2002).
- [16] M. Deserno e C. Holm, em *Proceedings of NATO Advanced Study Institute on Electrostatic Effects in Soft Matter and Biophysics*, editado por C. Holm, P. Kekicheff e R. Podgornik. Kluwer, Dordrecht, p. 27 (2001).
- [17] M. Deserno, C. Holm e S. May, *Macromolecules* **33**, 199 (2000).
- [18] Y. Levin, E. Trizac e L. Bocquet, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, S3523 (2003).
- [19] S. Alexander, P.M. Chaikin, P. Grant, G.J. Morales, P. Pincus e D. Hone, *J. Chem. Phys.* **80**, 5776 (1984).
- [20] E. Trizac e Y. Levin, *Phys. Rev. E* **69**, 031403 (2004).
- [21] G.S. Manning, *J. Chem. Phys.* **51**, 924 (1969) ; **51**, 934 (1969); F. Oosawa, *Polyelectrolytes*, Dekker, New York (1971).
- [22] E. Trizac e G. Téllez, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 038302 (2006).
- [23] S. Pianegonda, E. Trizac e Y. Levin, *J. Chem. Phys.* **126**, 014702 (2007).
- [24] J. Dobnikar, R. Castañeda-Priego, H. H. von Grünberg e E. Trizac, *New Journal of Physics* **8**, 277 (2006).
- [25] R. Castañeda-Priego, L. F. Rojas-Ochoa, V. Lobaskin e J. C. Mixteco-Sánchez, *Phys. Rev. E*, **74** (5), 051408 (2006).
- [26] L. Bocquet, E. Trizac e M. Aubouy, *J. Chem. Phys.* **117**, 8138 (2002).
- [27] A. G. Moreira e R. R. Netz, *Europhys. Lett.* **52**, 705 (2000).
- [28] A. Y. Grosberg, T. T. Nguyen e B. I. Shklovskii, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 329 (2002).

- [29] T. T. Nguyen, A. Y. Grosberg e B. I. Shklovskii, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1568 (2000).
- [30] W. M. Gelbart, R. F. Bruinsma, P. A. Pincus e V. A. Parsegian, *Physics Today* **53**, 38 (2000).
- [31] F. J. Solis e M. O. de la Cruz, *Physics Today* **54**, 71 (2001).
- [32] G. M. Torrie e J. P. Valleau, *J. Chem. Phys.* **73**, 5807 (1980).
- [33] M. Lozada-Cassou, R. Saavedra-Barrera e D. Henderson, *J. Chem. Phys.* **77**, 5150 (1982).
- [34] A. Martin-Molina, M. Quesada-Perez, F. Galisteo-Gonzalez e R. Hidalgo-Alvarez, *J. Phys.: Condensed Mat.* **15**, S3475 (2003).
- [35] N. Garbow, M. Eyers, T. Palberg e T. Okubo, *J. Phys.: Condensed Mat.* **16**, 3835 (2004).
- [36] K. Besteman, M. A. G. Zevenbergen, H. A. Heering e S. G. Lemay, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 170802 (2004).
- [37] M. Quesada-Perez, E. Gonzalez-Tovar, A. Martin-Molina, M. Lozada-Cassou e R. Hidalgo-Alvarez, *Chem. Phys. Chem.* **4**, 235 (2003).
- [38] T. T. Nguyen, A. Y. Grosberg e B. I. Shklovskii, *J. Chem. Phys.* **113**, 1110 (2000).
- [39] R. R. Netz e J. F. Joanny, *Macromolecules* **32**, 9013 (1999).
- [40] M. Tanaka e A. Y. Grosberg, *J. Chem. Phys.* **115**, 567 (2001).
- [41] M. Tanaka, *Phys. Rev. E* **68**, 061501 (2003).
- [42] S. Pianegonda, Y. Levin e M. Barbosa, *Europhysics Letters* **71**, 831 (2005).
- [43] N. Bjerrum, *Kgl. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd.* **7**, 1 (1926).
- [44] T. Alfrey Jr, P.W. Berg e H. Morawetz, *J. Polym. Sci.* **7**, 543 (1951); R.M. Fuoss, A. Katchalsky e S. Lifson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **37**, 579 (1951).

- [45] J.-P. Hansen e H. Löwen, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51**, 209 (2000).
- [46] S. Kuwabara, *J. Phys. Soc. Japan* **14**, 527 (1959).
- [47] H. Ohshima, *Coll. Surf. B* **38**, 139 (2004).
- [48] Y. Levin, M.C. Barbosa e M.N. Tamashiro, *Europhys. Lett.* **41**, 123 (1998); A. Diehl, M. C. Barbosa e Y. Levin, *Europhys. Lett.* **53**, 86 (2001).
- [49] B. Beresford-Smith, D.Y. Chan e D.J. Mitchell, *J. Colloid Interface Sci.* **105**, 216 (1984).
- [50] F. G. Donnan, *Chem. Rev.* **1**, 73 (1924).
- [51] M. N. Tamashiro, Y. Levin e M. C. Barbosa, *Eur. Phys. J. B.* **1**, 337 (1998).
- [52] C. Haro-Perez, M. Quesada-Perez, J. Callejas-Fernandez, R. Sabate, J. Estelrich e R. Hidalgo-Alvarez, *Coll. Surfaces A* **270**, 352 (2005).
- [53] H. Löwen, J. P. Hansen e P. A. Madden, *J. Chem. Phys.* **98**, 3275 (1992).
- [54] E. Trizac, M. Aubouy, L. Bocquet e H.H. von Grünberg, *Langmuir* **19**, 4027 (2003).
- [55] H. Wennerström, B. Jönsson e P. Linse, *J. Chem. Phys.* **76**, 4665 (1982).
- [56] L. Belloni, *Colloid Surf. A* **140**, 227 (1998).
- [57] M. Quesada-Pérez, J. Callejas-Fernández e R. Hidalgo-Álvarez, *Phys. Rev. E* **61**, 4090 (2000).
- [58] A. Fernández-Nieves, A. Fernández-Barbero e F. J. de las Nieves, *Phys. Rev. E* **63**, 041404 (2001).
- [59] A. Fernández-Nieves, A. Fernández-Barbero e F. J. de las Nieves, *Langmuir* **16**, 4090 (2000).

- [60] V. Reus, L. Belloni, T. Zemb, N. Lutterbach e H. Versmold, *J. Phys. II France* **7**, 603 (1997).
- [61] M. Fushiki, *J. Chem. Phys.* **97**, 6700 (1992); H. Löwen, J.P. Hansen e P.A. Madden, *J. Chem. Phys.* **98**, 3275 (1993).
- [62] J. Dobnikar, Y.Chen, R. Rzehak e H. H. von Grünberg, *J. Chem. Phys.* **119**, 4971 (2003); J. Dobnikar, D. Haložan, M. Brumen, H. H. von Grünberg e R. Rzehak, *Comput. Phys. Commun.* **159**, 73 (2004).
- [63] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **23**, 1057 (1955).
- [64] G. Téllez e E. Trizac, *Phys. Rev. E* **68**, 061401 (2003).
- [65] M. Gueron e G. Weisbuch, *Biopolymers* **19**, 353 (1980).
- [66] B. O'Shaughnessy e Q. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 048302 (2005).
- [67] V. Lobaskin e K. Qamhieh, *J. Phys. Chem. B* **107**, 8022 (2003).
- [68] A. Diehl e Y. Levin, *J. Chem. Phys.* **125**, 054902 (2006).
- [69] A. Martín-Molina, J. A. Maroto-Centeno, R. Hidalgo-Álvarez e M. Quesada-Pérez, *J. Chem. Phys.* **125**, 144906 (2006).
- [70] L. D. Landau e E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Pergamon Press, London (1958).
- [71] P. Wette, H. J. Schöpe e T. Palberg, *J. Phys. Chem. B* **116**, 10981 (2002).
- [72] W. B. Russel, D. A. Saville e W. R. Schowalter, *Colloidal dispersions*. Cambridge University Press, Cambridge (1989).
- [73] J.-N. Aqua, S. Banerjee e M. E. Fisher, *Phys. Rev. E* **72** (4), 041501 (2005).
- [74] Y. Levin e M. E. Fisher, *Physica A* **225**, 164 (1996).
- [75] E. Z. Güntelberg, *Z. Phys. Chem.* **123**, 199 (1926).

- 
- [76] M. Baus e J. P. Hansen, *Phys. Rep.* **59**, 1 (1980).
- [77] B. I. Shklovskii, *Phys. Rev. E* **60**, 5802 (1999).
- [78] R. Messina, C. Holm e K. Kremer, *Phys. Rev. E* **64**, 021405 (2001).
- [79] B. I. Shklovskii, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3268 (1999).
- [80] Y. Levin, *J. Phys.: Cond. Mat.* **16**, S2149 (2004).
- [81] M. N. Tamashiro, Y. Levin e M. C. Barbosa, *Physica A* **258**, 341 (1998).