

Efeito de Correlações em Suspensões Coloidais em Solução Salina

Marcia C Barbosa

Instituto de Física, UFRGS, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

1 Introdução

Soluções coloidais aparecem em abundância na natureza e em aplicações industriais. Do leite à maionese, da tinta ao cosmético mais sofisticado, macromoléculas se encontram presentes [1]. Neste sentido, o conhecimento preciso do comportamento termodinâmico destas suspensões é importante tanto para as ciências puras como para aplicações tecnológicas. O que são colóides? São moléculas grandes (dezena ou centena de angstroms) em uma solução formada por moléculas de tamanho muito menor (microns). Estas macropartículas devido a forças atrativas de natureza entrópica, “depletion forces”, formam agregados grandes que se separam do fluido por gravidade. Estes agregados são responsáveis por uma série de inconvenientes como a formação de soro no leite, o aparecimento de pedras de colesterol na corrente sanguínea e o surgimento de inhomogeneidades nas tintas.

Como resolver este problema? Algumas destas moléculas, quando em solução apropriada, perdem íons e ficam ionizadas. De uma forma geral, a repulsão coulombiana entre as macromoléculas de mesma carga é maior que as forças de natureza entrópica entre elas o que estabiliza a solução frente à coagulação que ocorre em sistemas neutros. No entanto, este sistema não é formado simplesmente por colóides, pois contraíons encontram-se presentes na solução, blindando a repulsão entre as macromoléculas. Neste sentido, deve-se levar em conta a presença destas micropartículas mais próximas ao macroíon e que formam uma dupla camada iônica. A interação eletrostática mais importante se dá através da superposição das duplas camadas de dois políons. Esta blindagem, decorrente do “double layer”, reduz a repulsão entre as macromoléculas. As propriedades termodinâmicas deste sistema passam, então, a ser determinadas pela combinação das forças atrativas do tipo de van der Waals e interações eletrostáticas blindadas que são usualmente repulsivas, mas que podem se tornar atrativas em certos casos especiais.

Devido à sua complexidade, a compreensão da natureza das interações eletrostáticas neste sistema tem sido motivo para muitos trabalhos [1] [2]. Uma das primeiras tentativas em explicitar este problema foi feita por Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (*DLVO*) que construíram uma teoria clássica [2] na qual o cálculo da dupla camada, é feita usando a aproximação Poisson-Boltzmann (*PB*). Por não incluir a correlação entre os íons, a interação entre a dupla camada é de natureza repulsiva para qualquer densidade de contraíons e densidade superficial de carga no colóide. A estabilidade desta solução é o resultado da competição entre a atração de van der Waals attraction repulsão iônica. De

acordo com a teoria de DLVO, a medida que a concentração de sal aumenta, o alcance da dupla camada diminui, aumenta a blindagem, e coagulação pode então ocorrer. Esta explicação era comumente aceita pela comunidade até poucos anos atrás, quando experimentos mostraram atração entre colóides em casos aonde a interação de van der Waals é irrelevante [3][4][5], mas a densidade superficial de carga do macroión é alta. Algumas teorias [6][7] e simulações [8]-[10] explicam a existência de forças atrativas de curtíssimo alcance. Contudo, não existe nenhuma conjectura amplamente aceita que explique a existência de uma atração de longo alcance como a observada nos experimentos.

Recentemente, alguns resultados de simulação sugerem que a atração entre partículas de mesma carga pode estar relacionada com o mesmo mecanismo que induz inversão de carga em um colóide isolado em solução salina [11] [12] [13]. Portanto, ao compreender-se o que está por trás da inversão de carga, poderemos explicar a atração de longo alcance.

O que é a inversão de carga, “overcharging”? Intuitivamente este fenômeno ocorre, quando a correlação entre os íons positivos e negativos que se encontram livres na solução geram uma nuvem de blindagem em torno do macroión negativamente carregado que é dominada pelos íons positivos de tal forma que um observador externo observa uma carga líquida negativa muito baixa. Como as correlações iônicas são muito mais fortes nos íons multivalentes, o efeito torna-se maior nestes casos ocasionando não uma redução da carga negativa do íon central, mas uma inversão de carga que depende da concentração de sal e da densidade superficial de carga no colóide [12][13]. Infelizmente o mecanismo subjacente que induz este fenômeno não está claro. Parece estar relacionado a dois aspectos ignorados nas teorias clássicas [2][14][15]: correlações de natureza eletrostática e interações de volume excluído. Neste sentido, torna-se importante estabelecer o papel que cada um destes dois fatores desempenham no fenômeno de inversão de carga.

Neste trabalho, estudamos de forma separada as correlações de volume excluído dentro de uma dupla camada iônica. Para tanto, aplicamos uma teoria de funcionais de densidade não local aonde o efeito de tamanho entra na prescrição do peso que define a não localidade da teoria. Calculamos a distribuição de íons ao redor do macroión para diferentes densidades superficiais de carga do colóide, mostrando o efeito da força iônica. Na sec. II definimos o modelo e a teoria usada. Nossos resultados são mostrados na sec. III. Esta seção encerra com conclusões.

2 Teoria de Funcionais de Densidade

Consideramos um colóide de raio r_0 que em solução perde contraíons de valência v e raio a ficando ionizado com uma carga $-Zq$. Este políon está fixo no centro de uma célula de forma esférica de raio R que além dos contraíons contém sal de densidade $n_s = N_s/V$. Por simplicidade, vamos considerar que a valência e o raio das partículas de sal é a mesma da apresentada pelos contraíons. Neste sentido, iremos trabalhar somente com uma densidade de partículas negativas, n_- , e uma densidade de partículas positivas, n_+ . Este sistema está imerso em um meio de constante dielétrica ϵ

O comportamento termodinâmico deste sistema é determinado pela distribuição de microíons ao redor do colóide. Uma teoria muito simples que é capaz de prever esta distribuição é a teoria de funcionais de densidade. Esta teoria se baseia no fato de que a distribuição de íons é determinada pela minimização de uma funcional de energia livre

$F[n_+(r), n_-(r)]$ em função de $n_+(r)$ e $n_-(r)$. A funcional mais simples que pode ser usada para determinar a distribuição de íons é:

$$\beta F_{PB} = \int \{n_+(r) \ln(n_+(r)a^3) + n_-(r) \ln(n_-(r)a^3) + \beta f_{el}[n_-(r), n_+(r)]\} \quad (1)$$

que contém em seu primeiro termo a entropia associada aos íons positivos e negativos. A interação eletrostática entre o macroíon e os microíons e a interação de campo médio entre os contraíons e eletrólito é dada por:

$$f_{el}[n_-(r), n_+(r)] = \frac{1}{2}q[(vn_-(r) + vn_+(r))\phi(r)]. \quad (2)$$

O cálculo variacional da expressão acima dá como resultado a distribuição de Boltzmann que junto com a equação da Poisson torna-se a conhecida equação de Poisson Boltzmann *PB*. Na teoria de *PB* cada íon interage com o campo médio que seria sentido por uma partícula puntual de prova. No entanto, em um sistema real, se existe um íon em uma posição \vec{r} , este íon repele os demais. Este fenômeno, que é importante em sistemas com cargas de força iônica elevada, é desprezado na aproximação de *PB*. Similarmente esta teoria não leva em conta o tamanho do íon o que é muito importante em sistemas de alta densidade.

Esta limitação da teoria de *PB* pode ser solucionada se à Eq. (1) for adicionado um novo termo que leve em conta a correlação [16] entre partículas, ou seja, escrevemos a funcional energia livre como:

$$F = F_{PB} + F_{corr} \quad (3)$$

onde a parte de energia de correlação é dada por:

$$F_{corr} = \int \{n_+(r) f_{hc}[\tilde{n}_+, \tilde{n}_-] + n_-(r) f_{hc}[\tilde{n}_+, \tilde{n}_-]\} d^3r. \quad (4)$$

A equação acima é o excesso de energia livre devida ao volume excluído. Para calcularmos isto, usamos a expressão de volume livre, “free volume” dada por:

$$\beta f_{hc} = -\ln(1 - \tilde{n}_+ a^3 - \tilde{n}_- a^3) \quad (5)$$

A aproximação de Funcional de Densidade consiste em substituírem-se as densidade homogêneas, n_+ e n_- na expressão acima por densidades não uniformes, $n_-(r)$ e $n_+(r)$, tornando-se esta $f_{hc}(n_+(r), n_-(r))$ uma funcional. Contudo, a aproximação local para volume excluído diverge no limite de altas densidades. Conseqüentemente, temos que empregar uma funcional não local, através de uma aproximação do tipo de densidade ponderada, “weighted density”. Neste caso, na expressão $f_{hc}(n_+, n_-)$, as densidades homogêneas devem ser substituídas por densidades não locais, \tilde{n}_\pm , dadas por uma média sobre a vizinhança, qual seja,

$$\tilde{n}_\pm = \int W(r - r') n_\pm d^3r'. \quad (6)$$

A densidade \tilde{n}_{\pm} representa uma média ponderada. Muitas são as possibilidades para a escolha da função de peso $W(r)$. Escolhemos uma que é consistente com a aproximação de volume livre, ou seja,

$$W(r) = \frac{3}{2\pi a^3} \Theta(a-r) \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{a} \right). \quad (7)$$

O perfil de densidades de equilíbrio pode ser agora calculado através de procurar o extremo da funcional F com relação a variações em $n_{\pm}(r)$. Fazendo-se isto, obtém-se:

$$\beta n_{\pm}(r) = n_0^{\pm} e^{\mp qv\beta\phi(r) - \beta\mu_{HC}^{\pm}(r)} \quad (8)$$

onde n_0 é uma constante calculada impondo-se a neutralidade de carga do sistema. Na expressão acima, μ_{HC} representa uma espécie de potencial químico que modifica a densidade obtida via PB puxando ou empurrando cargas. No nosso caso, temos que este excesso de potencial químico é dado por:

$$\beta\mu_{HC\pm}(r) = \frac{\partial F_{corr}}{\partial n_{\pm}(r)} \quad (9)$$

A Eq. (8) define o perfil de densidades que é responsável pela blindagem no sistema. Através desta quantidade, podemos determinar a carga efetiva deste sistema e todas as suas propriedades termodinâmicas.

3 Resultados e Conclusões

Agora podemos explorar se as correlações de caroço duro são ou não relevantes para este problema. Para tanto, vamos considerar um problema específico. Consideremos um colóide de raio r_0/a e carga $-Zq = 180$ no centro de uma célula de Wigner-Seitz (WS). O raio desta célula é $R/a = 26$. Os íons livres são esferas divalentes de raio a . Além de 90 contraíons, o sistema possui, $N_s = 90$ partículas de sal que dão origem a íons positivos e negativos divalentes. Dentro da célula de WS eles estão livres para se mover dentro de um anel de tamanho $r_0 < |\bar{r}| < R$. O comprimento de Bjerrum deste sistema dado por $\lambda_B = e^2/(\epsilon k_B T) = 2$ que é muito alto o que significa que correlações são relevantes. Para ilustramos se as correlações de caroço duro são capazes de capturar isto, calculamos a integral da carga desde a superfície do colóide até uma distância r , ou seja,

$$P(r) = \frac{1}{Z} \int_{r_0}^r d\bar{r} 4\pi\bar{r}^2 vq [n_+(\bar{r}) - n_-(\bar{r})]. \quad (10)$$

As figuras 1 e 2 ilustram a comparação entre as cargas integradas obtidas via teoria clássica de PB e as predições deste observável quando a exclusão de caroço duro é incluída. Há uma notável diferença entre os dois perfis o que demonstra que os efeitos de volume excluído não podem ser ignorados em sistemas de alta força iônica. Estes gráficos igualmente nos revelam duas outras particularidades das correlações de caroço duro. A inclusão de volume excluído que é uma interação que não diferencia partículas positivas das negativa, provoca o surgimento de oscilações de carga. Este fenômeno aparece, pois a interação de caroço duro provoca a repulsão entre as partículas de forma democrática.

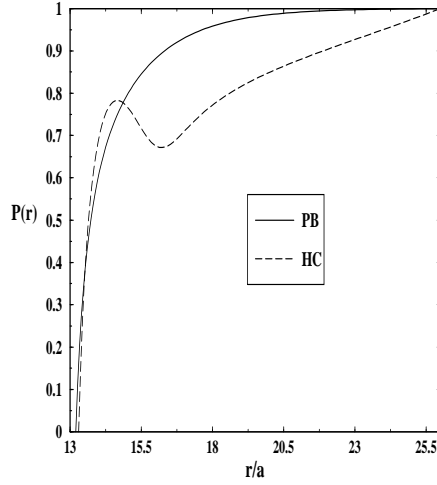


Figure 1: Carga integrada para $r_0/a = 13$, $z = 180$, $N_s = 90$, $R/a = 26$ e $\lambda_B/a = 2$

Figure 2: O mesmo da Figure 1 com $r_0/a = 14.345$

Como as negativas e positivas se atraem, o sistema minimiza a sua energia, formando camadas e conseqüente oscilação de carga fato observado em experimentos e simulações [?] Outro aspecto interessante se revela ao compararmos os efeitos de correlações para duas densidades superficiais de carga representadas por dois raios diferentes: $r_0/a = 13$ e raio $r_0/a = 14.345$. O sistema com maior densidade superficial representado na Figura 1 é o que mais se diferencia com relação á solução de *PB* equivalente. Isto reflete o fato de que a densidade superficial, e não a densidade de íons, é o fator preponderante no efeito de correlações [18]-[19].

Em resumo, aplicamos uma teoria de funcional de densidade para um sistema formado por um colóide na presença de seus contraíons e sal. Mostramos que as correlações de volume excluído são relevantes para altos valores de comprimento de Bjerrum e que provocam o surgimento de oscilação de carga efetiva. Apesar de termos feito uma ampla varredura em densidades, não obtivemos reversão de carga de onde concluímos ser necessária a inclusão de correlações eletrostáticas não consideradas neste trabalho, mas que estamos programando para uma futura análise.

4 Referências Bibliográficas

- [1] D. H. Everett, *Basic Principles of Colloidal Science*, Royal Society of Chemistry, London, 1988.
- [2] B. B. Derjaguin and L. Landau, *Acta Physicochim. URSS* **14**, 633 (1941); E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* (Elsevier, New York, 1948).
- [3] G. M. Kepler and S. Fraden, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 356 (1994).
- [4] D. Carbaja-Tinoco, F. Castro-Román and J. L. Arauz-Lara, *Phys. Rev. E* **53**, 3745 (1996).
- [5] A. M. Larsen and D. G. Grier, *Nature* **385**, 230 (1997); J. C. Croker and D. G. Grier, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1897 (1996); D. G. Grier, *Nature* **393**, 621 (1998).
- [6] Y. Levin, *Physica A* **265**, 432 (1999).
- [7] B. I. Shklovskii, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3268 (1999).
- [8] N. Grønbech-Jensen, K. M. Beardmore, and P. Pincus, *Physica A* **261**, 74 (1998).
- [9] E. Allahyarov, I. D'Amico, and H. Löwen, *Phys. Rev. E* **60**, 3199 (1999).
- [10] P. Linse and V. Lobaskin, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4208 (1999).
- [11] R. Messina, C. Holm and K. Kramer, *Phys. Rev. E* **64**, 21405 (2001).
- [12] T. Terao and T. Nakayama, *Phys. Rev. E* **63**, 41401 (2001).
- [13] M. Tanaka and A. Y. Grosberg, *J. Chem. Phys.* **115**, 567 (2001).
- [14] P. Debye, E. Hückel, *Physik* **24**, 185 (1923).
- [15] G. L. Goy, *J. Phys.* **9**, 457 (1910); D. . Chapman, *Philos. Mag.* **25**, 475 (1913).
- [16] Marcia C. Barbosa, M. Deserno and C. Holm, *Europhys. Letts.* **52**, 80 (2000).
- [17] C. N. Padra, *Journal of Chem. Phys.* **111**, 9832 (1999).
- [18] Marcia C. Barbosa, *Physica A* **304**, 170 (2002); *Journal of Physics:Condensed Matter* **14**, 2461-2465 (2002).
- [19] Marcia C. Barbosa, M. Deserno, C. Holm and R. Messina "Screening in Spherical colloidal system ", submitted.