

# Propriedades elétricas

- Tópico importante mas complexo
- Temas correlatos: eletrólitos (Físico-Química de Matéria Condensada), polieletrólitos (Físico-Química de Macromoléculas), interfaces e duplas camadas elétricas (Eletroquímica)
- Partículas coloidais têm múltiplas cargas, como os polieletrólitos, estando imersas em soluções eletrolíticas e sendo rodeadas por uma interface carregada, como os eletrodos.
- A Física básica de que dependemos aqui é a Eletrostática, aplicada a sistemas formados por muitas partículas carregadas.

# Formação de interfaces eletricamente carregadas

## Mecanismos

*Diferença nas funções de trabalho das fases*

*Ionização de grupos superficiais*

*Adsorção diferencial de íons*

*Dissolução diferencial de íons*

# Eletricidade ao nosso redor

- Estamos imersos em poderosos campos elétricos. Se estes fossem visíveis, então mesmo a área mais desolada da Terra mostraria um aspecto impressionante.
- Sentado no topo de um morro, você veria uma floresta de linhas de força brotando do chão, e esticando-se até à ionosfera.
- Você poderia observar estas linhas do campo varrendo o horizonte e juntando-se sob as tempestades.
- O campo elétrico que rodeia a Terra é muito mais dinâmico que os campos magnético ou de gravidade. Vivemos sobre um oceano de carga negativa que gera um campo elétrico de cerca de 100 volts por metro de elevação. Debaixo de uma tempestade, esse campo pode subir a milhares de volts por metro.
- As cargas que geram esse campo são fixas, portanto não geram correntes elétricas. Estas surgem quando o ar (por exemplo) é ionizado sob a ação do campo elétrico. (Shawn Carlson, Detecting the Earth's Electricity, Scientific American 281 (Julho de 1999), 76.)

# Origem da eletricidade do ambiente

**Em toda interface existe uma diferença de potencial elétrico, portanto há uma separação entre cargas positivas e negativas, de um e de outro lados da interface.**

**Isso é demonstrado por uma das primeiras experiências científicas com que um estudante entra em contato, que é a *eletrização* de um pente, de cabelos, tecidos ou outros materiais, pelo atrito.**

**Por essa razão, as gotas da chuva descarregam sobre a Terra uma enorme quantidade de carga elétrica.**

## *Ionização de grupos superficiais*

**Na superfície de um látex que contenha p.ex. carboxilas de poli(ácido acrílico): a ionização das carboxilas libera grupos  $H^+$  no meio, e deixa grupos  $COO^-$  na superfície.**

**O pK de grupos superficiais difere, frequentemente, do pK do mesmo grupo em uma molécula pequena dissolvida, devido ao efeito das demais cargas na superfície.**

**No caso de carboxilas, o pK pode ser 7 em superfícies de carga negativa elevada, ao invés de 4,5 ou 5, como no ácido acético.**

## *Adsorção diferencial de íons*

- A adsorção pode ser tão intensa e específica que termina por vencer a contribuição eletrostática:
  - íons  $\text{Ba}^{2+}$  adsorvem em hematita, mesmo em um pH tal que as partículas tenham carga positiva
  - partículas de óleo (hidrocarboneto) em água são negativas, porque a adsorção de íons hidroxila é mais acentuada que a adsorção de íons  $\text{H}^+$ .
  - borbulhando gases inertes em água puríssima, em uma célula potenciométrica, observa-se uma aparente mudança de pH.

# *Dissolução diferencial de íons*

Quando se dissolve iodeto de prata em água até a saturação, as partículas de iodeto de prata remanescentes apresentam carga negativa

Há retenção de ânions iodeto, mais que de cátions prata. O  $K_{ps}$  do AgI é  $10^{-16}$  mas as partículas só são neutras quando  $pAg = 5,5$  (e  $pI = 10,5$ ), isto é, quando há um excesso de prata sobre iodeto, em solução.

*Qual é a maneira correta de representar o equilíbrio de solubilidade do iodeto de prata?*

# Triboplasma

Formado nas operações de cominuição ou moagem na preparação de colóides.

Altas densidades de energia em algumas regiões provoca alterações químicas locais importantes formando um *triboplasma*.

A relaxação térmica do material leva à eliminação das espécies transientes muito reativas, mas deixa espécies ainda ativas (por exemplo, peróxidos, em matéria orgânica).

A moagem de quartzo provoca rupturas de cadeias O-Si-O; metade dessas rupturas formam radicais livres; a outra metade forma íons, que contribuem para as cargas da superfície das partículas.



# ***A equação de Poisson-Boltzmann***

- Partícula em meio líquido: positiva ou negativa, em líquido com carga oposta formando um sistema *eletroneutro*.
- Duas relações fundamentais: a equação de Poisson, da Eletrostática, e a equação de Boltzmann, da Mecânica Estatística.

## Poisson (Cont.)

- A divergência do vetor deslocamento dielétrico é igual à densidade local de cargas :

$$\text{div } \mathbf{D} = \text{div } \epsilon \mathbf{E} = \rho$$

- Como  $\mathbf{E} = - \text{grad } \phi$ , resulta  
 $(\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2) \phi = - \rho/(\epsilon_0 \epsilon_r).$

# Boltzmann *Cont.*

- A equação de Boltzmann diz que a concentração de partículas em uma região do líquido é função do potencial elétrico naquele ponto, com relação ao seio do líquido:

$$n_i = n_i^0 \exp (-w_i/kT) \quad \text{onde} \quad w_i = z_i e \psi$$

*Cont.*

- Aplicando-se a equação de Boltzmann ao cálculo de potencial elétrico nas vizinhanças de uma superfície dotada de carga elétrica, obtemos a equação de Poisson-Boltzmann.

Esta é uma equação diferencial não-linear, que não tem solução analítica. Isto cria enormes problemas, porque nos obriga a fazermos simplificações para tratarmos de problemas concretos.

# A dupla camada elétrica

- Um modelo para a distribuição de cargas em uma partícula.
- Partículas secas de um látex: íons sulfato estão no interior da partícula, contra-íons de sódio ou potássio estão na superfície.
  - Por outro lado, partículas em água, migram em direção a um eletrodo positivo, isto é, elas apresentam uma carga global negativa.

# *Dupla camada elétrica*

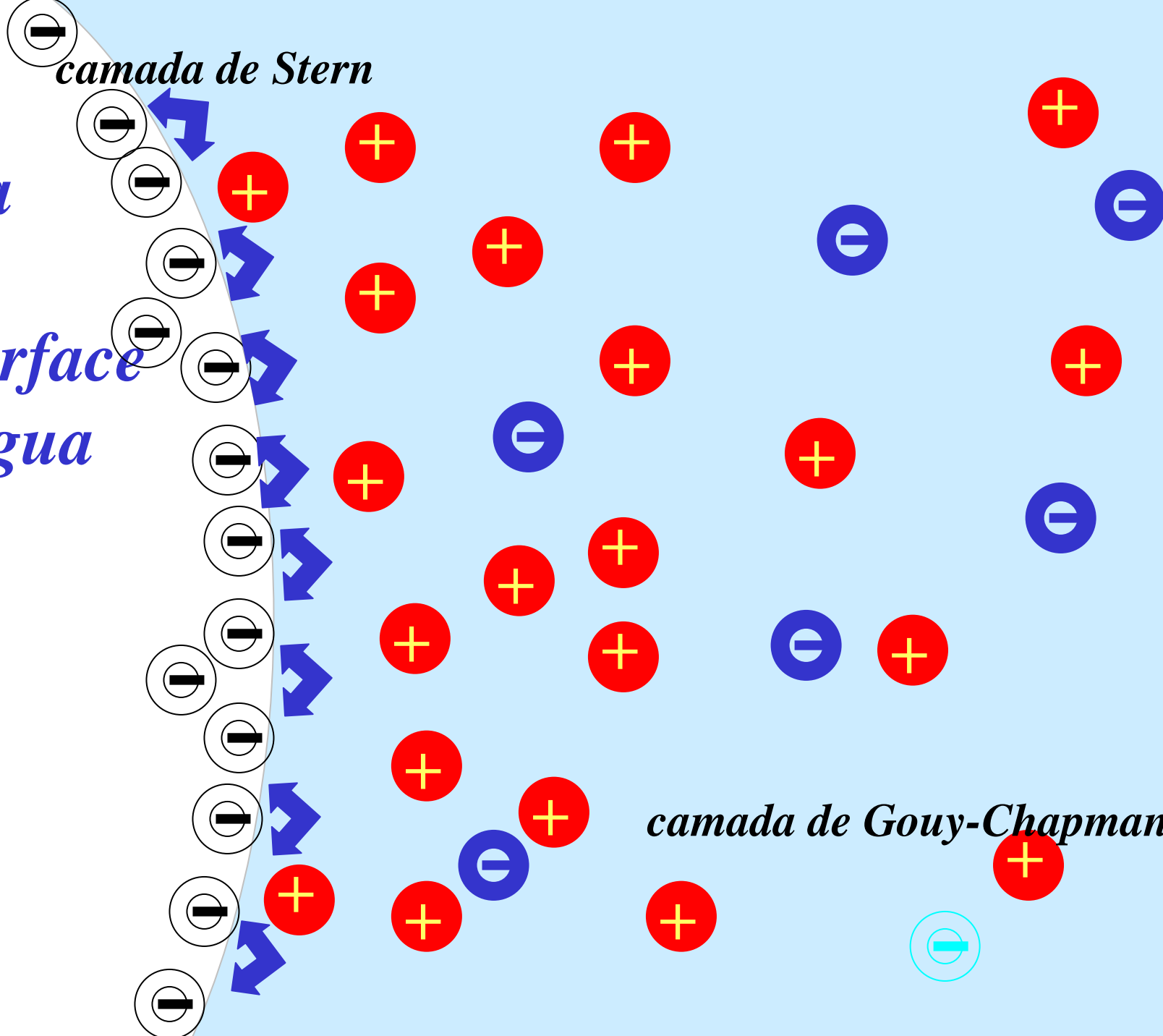
**Na superfície do látex (e de outras partículas coloidais):**

- **uma parte dos contra-ions se encontra fortemente ligada à superfície;**
- **há moléculas de água imobilizadas junto à superfície, orientadas segundo seus dipolos;**
- **moléculas de outros solutos, iônicos ou não, podem estar também fortemente adsorvidas, seja devido a interações dipolares, seja devido a ligações covalentes ou coordenativas;**
- **à medida em que nos afastamos da superfície, encontramos água e íons mais livres. O excesso de concentração de íons potássio, no caso do látex, diminui à medida em que nos afastamos da superfície, até atingir a concentração média no líquido.**
- **A concentração de ânions, como cloreto, é muito pequena junto à superfície, aumentando gradativamente até atingir a concentração média.**

*Dupla  
camada  
elétrica  
em interface  
látex-água*

*camada de Stern*

*camada de Gouy-Chapman*



# Superfície de cisalhamento

- Entre as partes fixa e difusa da dupla camada elétrica há uma região de separação como uma superfície de cisalhamento entre a partícula e o restante do líquido.
- Tudo que está entre o interior da partícula e esta superfície move-se com a mesma velocidade que a partícula
- Tudo que estiver além da superfície de cisalhamento move-se independentemente da partícula, exceto por estar sujeito ao campo elétrico gerado por esta.



# Potencial zeta

- Potencial elétrico na superfície de cisalhamento determina a *mobilidade* das partículas (sua velocidade em um campo elétrico), obtida de medidas *eletroforéticas*.
- $u_E = (2\varepsilon\zeta/3\eta) f(\kappa a)$  é uma expressão geral, devida a Henry;
- $u_E = \varepsilon\zeta/\eta$  é a equação de Smoluchowski, válida quando  $\kappa a$  é muito grande (força iônica significativa e partículas muito grandes);  $u_E = 2\varepsilon\zeta/3\eta$  é a equação de Hückel, válida quando  $\kappa a$  é muito pequeno, isto é, pequena força iônica e partículas muito pequenas.

# A espessura da dupla camada difusa

- Resolve-se a equação PB dentro da aproximação de Debye-Hückel, ( $\psi_0 < 26/z$  mV).
- O termo  $\exp(-ze\psi/kT)$  de PB é substituído por  $(1 - ze\psi/kT)$ , e a equação admite solução analítica:  $\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x)$ .
- $\kappa$  tem dimensões de (comprimento<sup>-1</sup>) é a constante de decaimento exponencial do potencial elétrico. Por isso,  $1/\kappa$  é chamado de "espessura da dupla camada".
- $\kappa = (e^2 \sum n_i^0 z_i^2) / \epsilon kT)^{1/2}$ . Portanto, em meio aquoso à temp. ambiente,  $1/\kappa$  é uma função da força iônica do meio, portanto da concentração iônica.

*Dupla  
camada  
elétrica  
em interface  
látex-água*

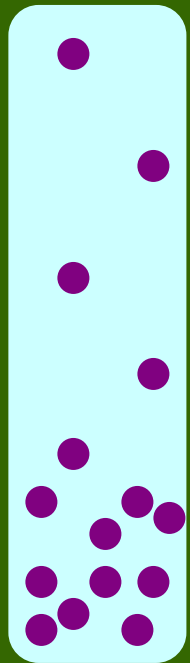
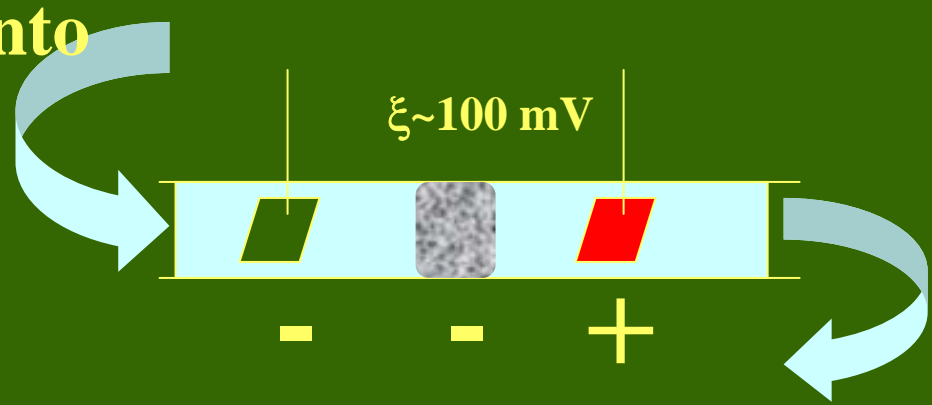
*camada de Stern*

**Superfície de cisalhamento**

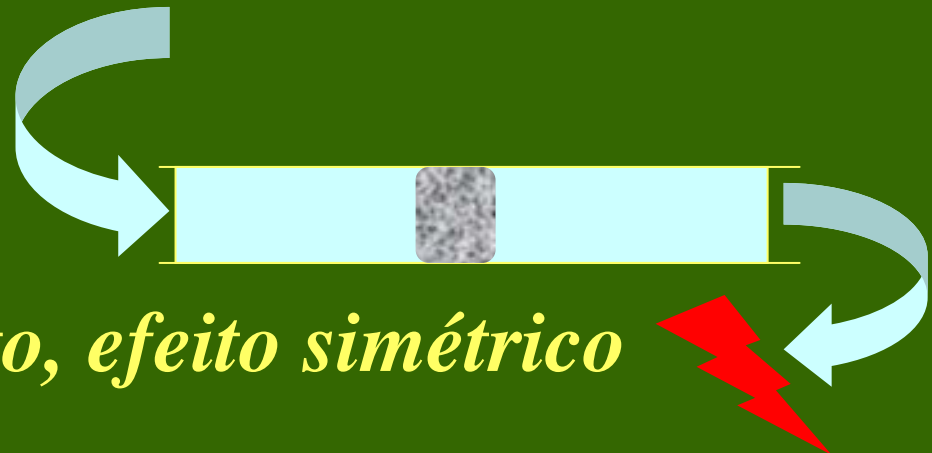
*camada de Gouy-Chapman*



*eletro-osmose*: escoamento de líquido causado por uma diferença de potencial elétrico



*potencial de sedimentação*: as partículas sedimentam gerando excesso de carga no fundo do tubo e diferença de potencial entre topo e fundo



*potencial de escoamento, efeito simétrico à eletro-osmose*