

PMI 3315– NOTAS DE AULA

FENÔMENOS INTERFACIAIS

Fenômenos Interfaciais

Propriedades da matéria: referem-se a quantidades que se distribuem de modo apreciável nas três dimensões do espaço.

São as chamadas propriedades “bulk” da matéria.

Fenômenos Interfaciais

- Tais propriedades não descrevem adequadamente a natureza e comportamento da matéria em estados nos quais uma das três dimensões é desprezível em face das outras duas.
- Esse fato ocorrerá com crescente intensidade na proporção que se aumentar a relação área/massa do sistema em estudo.

Fenômenos Interfaciais

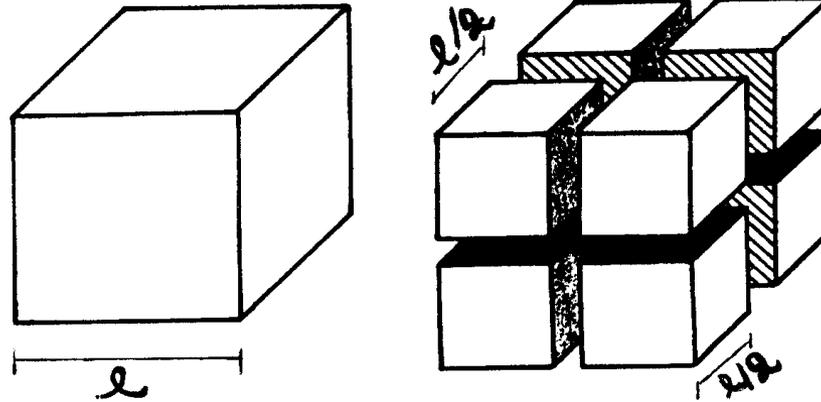
- as propriedades interfaciais vão adquirindo importância cada vez maior na medida que uma substância aparece em dimensões cada vez mais reduzidas.
- Este é o domínio da físico-química de interfaces.

Fenômenos Interfaciais

- **EXEMPLO : CUBO**

- Seja **A** a área total do cubo:
- → Para o cubo de lado “l”, $A_1 = 6 \times l^2$
- → Para o sistema de 8 cubos de lado “l/2”,
 $A_2 = 8 \times 6 \times (l/2)^2$
- → Dividindo-se o lado do cubo por 2, gerou-se um aumento de área do sistema da ordem de $A_2/A_1 = 2$.

EXEMPLO 1



Seja A a área total do cubo:

→ Para o cubo de lado “ l ”, $A_1 = 6 \times l^2$

→ Para o sistema de 8 cubos de lado “ $l/2$ ”, $A_2 = 8 \times 6 \times (l/2)^2$

→ Dividindo-se o lado do cubo por 2, gerou-se um aumento de área do sistema da ordem de $A_2/A_1 = 2$.

Interação de Sólidos Particulados com o Meio Aquoso

- Em várias situações práticas, trabalha-se com sólidos particulados suspensos em meio aquoso (ou outro meio polar qualquer). Utilizando os conhecimentos de fenômenos interfaciais, será possível modificar o comportamento dos sólidos, como por exemplo:

Interação de Sólidos Particulados com o Meio Aquoso

- i. Aumentar, diminuir ou reverter seu caráter hidrofílico;
- ii. Aumentar, diminuir, zerar o módulo, ou ainda reverter o sinal de cargas elétricas acumuladas na interface sólido/líquido;
- iii. Dispersar as partículas sólidas, estabilizando uma suspensão;
- iv. Agregar as partículas sólidas, desestabilizando uma suspensão.

Princípios que regem a interação de sólidos particulados com o meio aquoso

Adsorção na Interface Sólido/Líquido

- Partícula sólida suspensa em meio aquoso: o limite das fases sólida e líquida é denominado interface sólido/líquido.
- Se a porção (“bulk”) contém uma determinada espécie química dissolvida (íon ou molécula), considerar que a concentração de tal espécie na interface sólido/líquido seja C_i e que a concentração de tal espécie em solução (no “bulk”) seja C_b .

Adsorção na Interface Sólido/Líquido

O comportamento dessa espécie com relação à superfície pode ser definido por duas importantes situações:

- Quando $C_i > C_b$ a espécie química apresentou maior afinidade com a interface do que com a solução e, como resultado, se concentrou na interface, gerando um **excesso interfacial** dessa espécie. Esse fenômeno é denominado **adsorção positiva** da espécie química na interface sólido/líquido;

Adsorção na Interface Sólido/Líquido

- Quando $C_i < C_b$: a espécie química foi expulsa da interface ou então atraída com maior intensidade pela fase “bulk”. Em decorrência disso, ocorreu uma diminuição da presença dessa espécie química na interface sólido/líquido. A esse fenômeno denominamos **adsorção negativa** da espécie química na interface sólido/líquido.

Adsorção na Interface Sólido/Líquido

- **Adsorvato:** espécie química que adsorveu positivamente na interface sólido/líquido.
- **Adsorvente:** sólido cuja superfície interagiu com a tal espécie química.
- O conceito de adsorção (positiva ou negativa) se aplica não só à interface sólido/líquido, mas também à interface líquido/líquido, líquido/gás e sólido/gás.

Interações adsorvente/adsorvato

- Quando uma espécie química se adsorve positivamente em uma interface significa que tal espécie desenvolveu algum tipo de interação com sítios dessa interface.
- As interações adsorvente/adsorvato podem ser de várias naturezas, como: atração eletrostática, pontes de hidrogênio, reação química, interação hidrofóbica, etc.
- O conhecimento da natureza de uma interação permite avaliar sua intensidade.

Quadro 1

Interações adsorvente/adsorvato

Tipo de interação	Energia envolvida
• Atração eletrostática	• < 20 kJ/mol
• Pontes de hidrogênio	• 20-30 kJ/mol
• Química	• > 40 kJ/mol
• Ligações hidrofóbicas	• 1 kT por grupo CH ₂ presente (*)

Interações adsorvente/adsorvato

Observações referentes ao Quadro 1 anterior

(*) k é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/°K) e T é a temperatura absoluta (°K).

Para uma espécie química com 12 carbonos na cadeia hidrocarbônica, a 25 °C (298 °K), teremos uma energia da ordem de 29,7 kJ/mol.

Interações adsorvente/adsorvato

- Os dados do Quadro 1 mostram que: a atração eletrostática constitui a interação mais fraca e que não possui nenhuma especificidade, isto é, um cátion (por ex. sódio, potássio ou amônio) poderá ser atraído para uma interface carregada negativamente independentemente de sua natureza química, apenas como decorrência de sua carga elétrica ser oposta à da superfície. Esse tipo de interação é denominado **adsorção não-específica**. Em virtude da baixa energia da interação, imagina-se que ela seja facilmente reversível.

Interações adsorvente/adsorvato

- Para energias de interação superiores a 20 kJ/mol, tem-se situações nas quais o adsorvente apresenta maior afinidade pelo adsorvato, significando maior especificidade e irreversibilidade na interação. Esse tipo de interação adsorvente/adsorvato é denominado **adsorção específica**.

Origem da Carga Elétrica Interfacial

- Quando um sólido entra em contato com uma solução aquosa ou, de modo mais abrangente, com um meio polar qualquer, cargas elétricas aparecem espontaneamente na região de contato entre o sólido e a solução. A essa região, chamamos interface sólido/líquido.

Origem da Carga Elétrica Interfacial

- O aparecimento espontâneo de cargas elétricas na interface sólido/líquido pode ser devido tanto a fatores estruturais inerentes ao sólido como da decorrência de sua interação com o meio polar (a partir desse ponto, somente considerando o meio aquoso).

Exemplos:

Origem da Carga Elétrica Interfacial

- i) Alguns filosilicatos (minerais argilosos) possuem carga estrutural negativa como resultado de substituição isomórfica do cátion Si^{4+} por Al^{3+} nos tetraedros SiO_4 ;
- ii) Em um sistema composto de um metal imerso em uma solução iônica (por exemplo um eletrodo Zn/Zn^{2+}), a interface sólido/líquido será eletrizada devido à reação de transferência de cargas entre as duas fases motivada pela dissolução do metal (reação 1) ou de deposição do mesmo (reação 2).

Origem da Carga Elétrica Interfacial

- Por outro lado, reações de hidrólise do íon Zn^{2+} também deverão ser levadas em consideração (reações 3 e 4), indicando que a carga do sólido sofrerá influência tanto do potencial redox quanto do pH da solução.

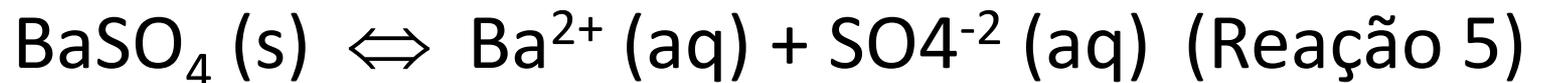
Origem da Carga Elétrica Interfacial

- Reação 1 $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$
(Reação de dissolução)
- Reação 2 $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn(s)}$
(Reação de deposição)
- Reação 3 $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnOH}^{+}(\text{aq})$
(Formação de hidroxocomplexo)
- Reação 4 $\text{ZnOH}^{+}(\text{aq}) + \text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightarrow$
 $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ (Precipitação do hidróxido)

Origem da Carga Elétrica Interfacial

iii) A dissolução não-estequiométrica de alguns sais cujos íons são pouco hidrolizáveis, como BaSO_4 , CaF_2 e AgCl também pode ocasionar a geração de cargas na interface sólido/líquido. Exemplo: mineral barita (BaSO_4).

A reação 5 indica existir eletroneutralidade e obediência à estequiometria tanto no sólido como na solução.



Origem da Carga Elétrica Interfacial

- A realidade, porém, mostra a existência de uma carga elétrica interfacial como resultado de que a dissolução dos ânions e cátions não ocorre na mesma extensão. Desta forma a eletroneutralidade do sólido na interface não é preservada, conforme pode ser visto pelas reações 6 e 7.



Origem da Carga Elétrica Interfacial

- Se uma reação ocorrer em maior extensão que a outra, haverá então excesso de bário ou de sulfato na interface e, desta forma, a ocorrência de carga interfacial negativa (excesso de sulfato) ou positiva (excesso de bário).

Origem da Carga Elétrica Interfacial

iv) Sais de ácidos fracos como CaCO_3 apresentam íons que desenvolvem reações de hidrólise após sua dissolução. Deste modo, tanto os íons Ca^{+2} e CO_3^{2-} , assim como o produto da hidrólise dessas espécies (CaOH^+ , HCO_3^- , etc.) deverão ser encontrados tanto na solução como na interface. O excesso de alguma dessas espécies na interface será o responsável pela geração de carga.

Origem da Carga Elétrica Interfacial

- Deste modo, diagramas de distribuição das espécies CaOH^+ , CaHCO_3^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} versus pH podem ser utilizados para determinar o Ponto Isoelétrico (IEP)* desses minerais (adiante), conforme ilustra a figura 1, onde o IEP está previsto para ocorrer na faixa $8 < \text{pH} < 9$.

*Ponto isoelétrico valor de pH no qual uma molécula apresenta carga elétrica líquida igual a zero.

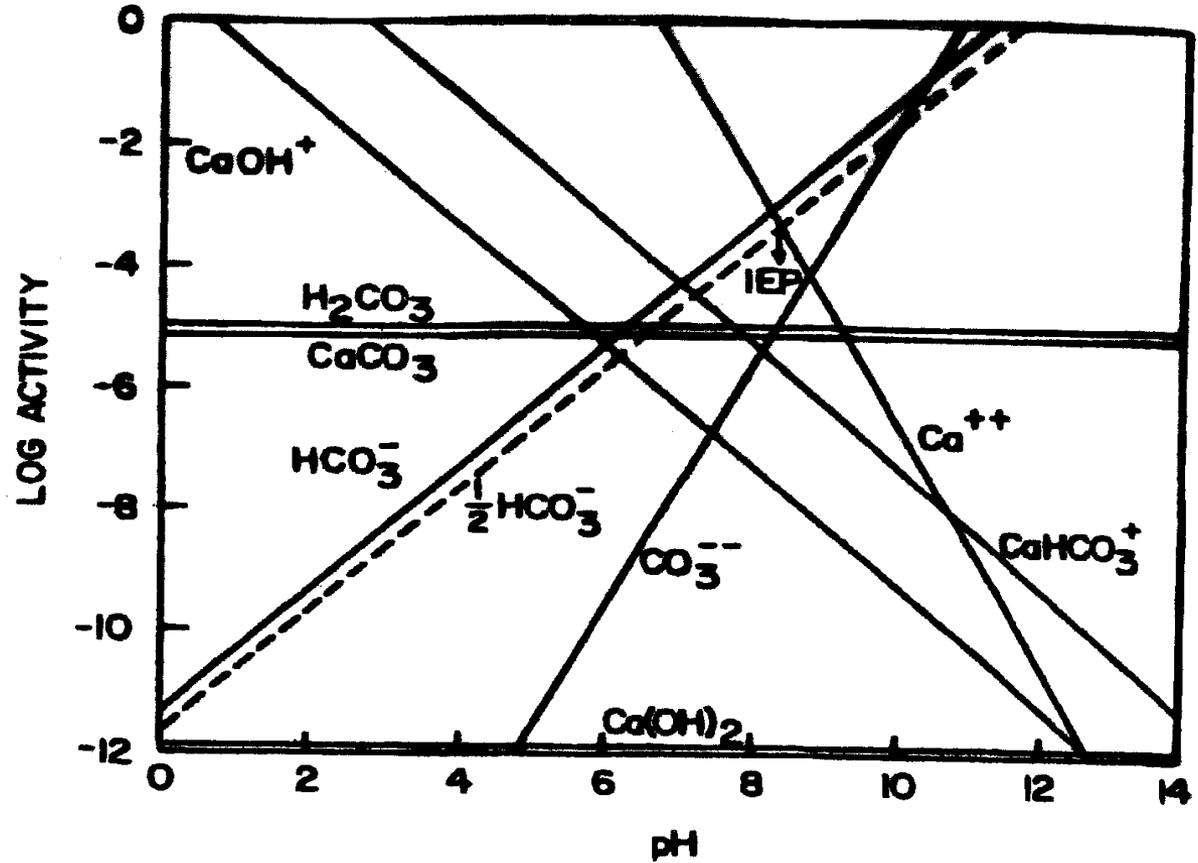
Origem da Carga Elétrica Interfacial

-v) Óxidos e silicatos desenvolvem carga elétrica interfacial como resultado de sua superfície se tornar hidroxilada em contacto com o meio aquoso. Tal hidroxila se comporta como um ácido de Bronsted-Lowry, participando de reações de dissociação anfótera ou hidrólise, de acordo com o exemplo abaixo:



A reação 8 ilustra o aparecimento de carga elétrica negativa na interface, enquanto a reação 9 ilustra o aparecimento de carga positiva.

SEMISOLUBLE SALT FLOTATION



Origem da Carga Elétrica Interfacial

- De posse de todos esses exemplos, deve-se verificar como se pode controlar a geração de cargas interfaciais quando se está trabalhando com semelhantes sólidos. A tabela 2 sumariza algumas sugestões de controle.
- Você concorda ou discorda do que é sugerido?

Origem da Carga Elétrica Interfacial

- Parâmetros de controle da carga interfacial

Situação	O que controlar no bulk ?
Exemplo ii	Potencial Redox, pH
Exemplo iii	pBa e pSO ₄
Exemplo iv	pH
Exemplo v	pH, pCa e pCO ₃

Teoria da Dupla Camada Elétrica

- Sempre que for gerada uma camada de cargas elétricas na interface sólido/líquido, outra camada de sinal oposto aparecerá espontaneamente na solução, nas vizinhanças da primeira camada. Daí o nome Dupla Camada Elétrica (DCE). Esse fenômeno constitui uma resposta do sistema visando manter a eletroneutralidade do meio. Então, a Dupla Camada Elétrica consiste de:

Teoria da Dupla Camada Elétrica

- i. Uma camada de íons de mesmo sinal que estão relativamente ligados à fase sólida, chamados de **íons determinadores de potencial**;
- ii. Uma quantidade equivalente de íons com carga oposta aos primeiros que se encontram dispersos e distribuídos no meio líquido, próximos da interface sólido-líquido. Tais íons são chamados de **contra-íons**.
- O modelo da DCE apareceu na segunda metade do século XIX e muito tem evoluído no decorrer dos anos.

Teoria da Dupla Camada Elétrica

- **A. Modelo de Helmholtz (1879)**

Segundo Helmholtz, a DCE continha camadas compactas, como de um capacitor plano-paralelo: a primeira era constituída pela própria superfície carregada do sólido e a outra pelas cargas opostas situadas no líquido, a uma distância muito pequena da superfície sólida. O modelo se baseou na premissa errônea de que a capacidade da DCE é constante e não depende do potencial. Os íons estão fixos na interface. O modelo de Helmholtz é ilustrado na figura 2.

Teoria da Dupla Camada Elétrica

- **B. Modelo de Gouy-Chapman (1910)**
- Esse modelo visualizou a DCE supondo que as cargas na fase líquida são pontuais e se movem livremente, formando uma “nuvem” de íons de carga oposta à existente na superfície. Tais cargas estão distribuídas segundo a teoria de Boltzmann e estão sujeitas à agitação térmica do meio (RT). Um gol da teoria de Gouy-Chapman foi o de delimitar a camada difusa ou camada de Gouy, na qual a concentração dos contra-íons nela distribuídos decresce progressivamente até que uma distribuição homogênea seja atingida no seio da solução, ou seja a fase “bulk”.

Teoria da Dupla Camada Elétrica

- O tratamento quantitativo da DCE idealizado por este modelo se baseia nas seguintes premissas:
- a superfície é supostamente plana, de extensão infinita e com cargas distribuídas de maneira uniforme;
- Os íons na parte difusa da camada são considerados como cargas puntiformes, arranjas de acordo com a distribuição de Boltzmann;
- o solvente influencia a DCE somente através da sua constante dielétrica, que tem o mesmo valor para todos os pontos da camada difusa (o que se sabe hoje que não é verdade).

Teoria da Dupla Camada Elétrica

- A estrutura da DCE, assim como a variação do seu potencial elétrico (ver seção 1.4), de acordo com o modelo de Helmholtz e de Gouy-Chapman, está apresentada nas figuras 1a e 1b, respectivamente.
- O modelo de Gouy e Chapman é baseado no balanço entre a força elétrica versus agitação térmica. Vejamos como se dá tal equilíbrio:

Teoria da Dupla Camada Elétrica

- i. A força elétrica procura manter os contra-íons na interface (mais precisamente na Camada de Gouy), isto é, sob sua influência;
-
- ii. A agitação térmica (RT) que procura dispersar os contra-íons na fase “bulk”.
- Apesar de muito genial para a época, o modelo de Gouy-Chapman apresenta limitações muito importantes:

Teoria da Dupla Camada Elétrica

- Somente é capaz de prever a adsorção não-específica de contra-íons; isto é, íons com carga oposta à existente na interface sólido/líquido;
- Os valores experimentais e teóricos da capacidade da DCE diferem, devido o modelo não considerar as dimensões dos raios iônicos;
- Não explica a reversão de carga, isto é, uma variação no potencial eletrocinético (ver seção 1.4.) pela adsorção de íons que apresentam mesmo sinal que a interface;
- Não explica porque diferentes contra-íons de mesma valência produzem diferentes ações sobre a DCE;
- Trabalha somente com soluções suficientemente diluídas, inferior ou igual a 0,1N.

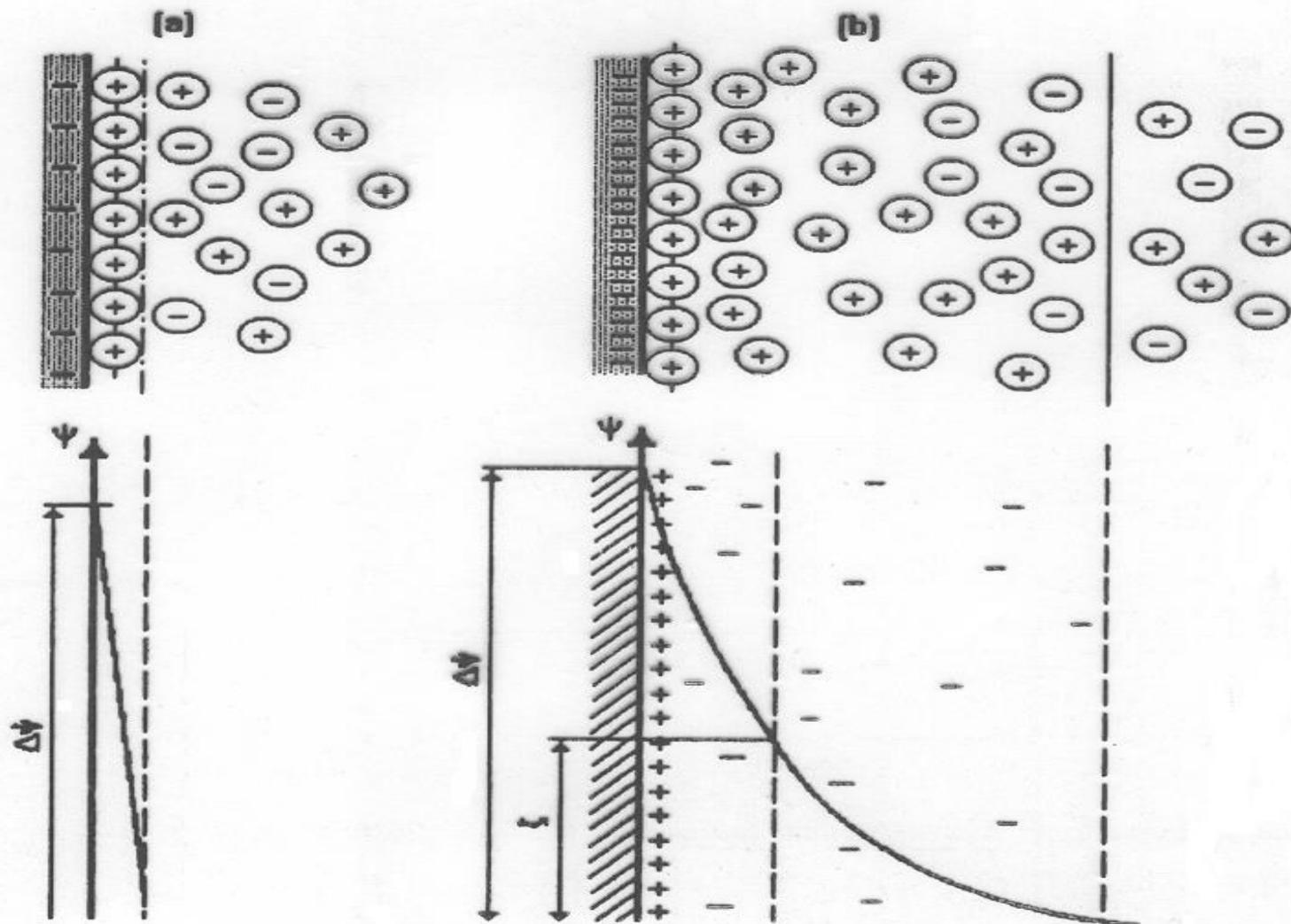
Teoria da Dupla Camada Elétrica

- Apesar de suas limitações, o modelo de Gouy-Chapman nos legou um tratamento matemático para DCE que permite realizar vários cálculos com razoável precisão quando somente está ocorrendo adsorção não-específica. O modelo de Gouy-Chapman é ilustrado na figura 2.

Teoria da Dupla Camada Elétrica

- **C. Modelo de Stern**
- Trata-se de uma combinação dos dois modelos anteriores. Tal modelo postulou que os íons têm certas dimensões finitas e, conseqüentemente, os centros iônicos não devem estar próximos ou ligados à superfície, a uma distância menor que os raios iônicos. Stern também considerou adsorção específica de íons na interface sólido/líquido. Essa adsorção ocorreria a uma distância da superfície do sólido muito menor se comparada com a adsorção não-específica prevista pelo modelo de Gouy-Chapman.

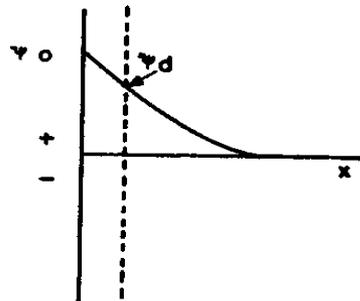
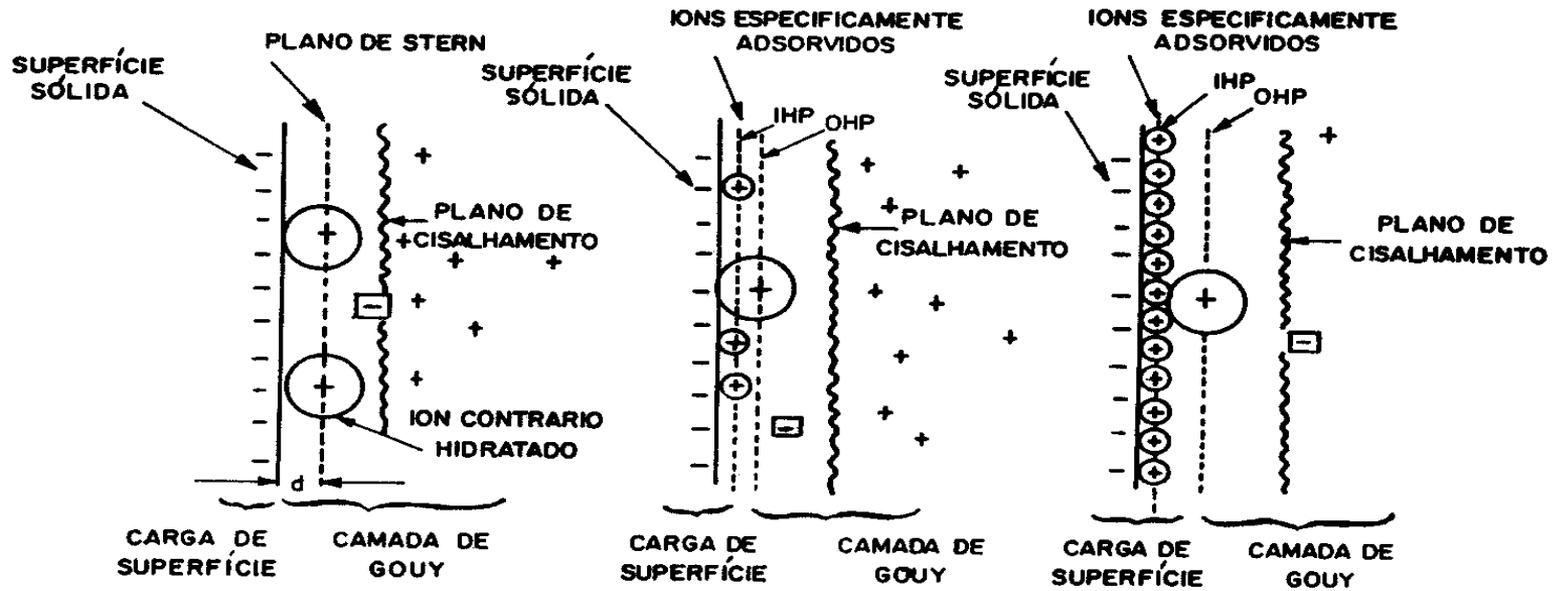
Figura 2 - Modelos da Dupla Camada Elétrica: (a) Modelo de Helmholtz.; (b) Modelo de Gouy--Chapman.



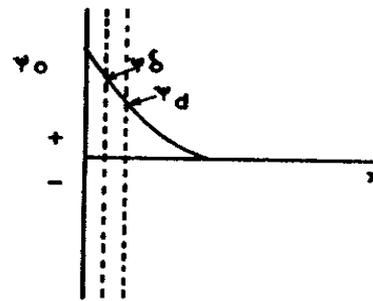
Teoria da Dupla Camada Elétrica

- **O Modelo Atual**
- É uma extensão do modelo de Stern. Considera a superfície do sólido recoberta inicialmente por moléculas de água, leito primário de hidratação, onde também ocorre a solvatação total ou parcial dos íons presentes na DCE.
- No caso de um sólido mergulhado dentro de uma solução eletrolítica, a fim de se obter a eletroneutralidade, o excesso de carga existente na superfície do sólido pode ser exatamente neutralizado por uma carga equivalente de sinal oposto na solução.

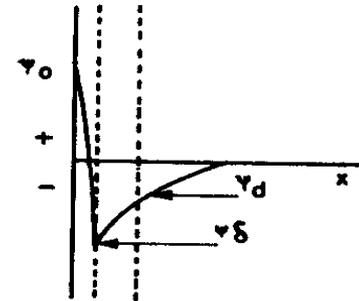
Figura 3 - Modelo Atual da Dupla Camada Elétrica



CASO 1



CASO 2



CASO 3

$\Psi =$ potencial elétrico
 $x =$ distância da superfície

Teoria da Dupla Camada Elétrica

- Quando agem somente por interação eletrostática, íons da solução podem aproximar-se do sólido somente até onde o seu raio de solvatação permitir. A linha traçada pelo centro dos íons hidratados adsorvidos não-especificamente é conhecida como o Plano Externo de Helmholtz (PEH).

Teoria da Dupla Camada Elétrica

- Quando espécies químicas se adsorvem especificamente, presume-se que as mesmas estejam em contacto íntimo com a superfície. Deste modo, é necessário que tais espécies expulsem total ou parcialmente sua água de hidratação e se posicionem muito próximas a essa superfície. A linha traçada pelo centro dos íons desidratados adsorvidos especificamente é conhecida como o Plano Interno de Helmholtz (PIH). Uma visualização do modelo atual da DCE é ilustrado na figura 3.

Teoria da Dupla Camada Elétrica

- Quando ocorre adsorção específica, a DCE é idealizada como sendo composta por três zonas de carga:
- i. Carga superficial, original;
-
- ii. A carga adsorvida especificamente, representada pelos íons por cujo centro passa o Plano Interno de Helmholtz;
-
- iii. Carga da camada de Gouy (adsorvida não-especificamente).

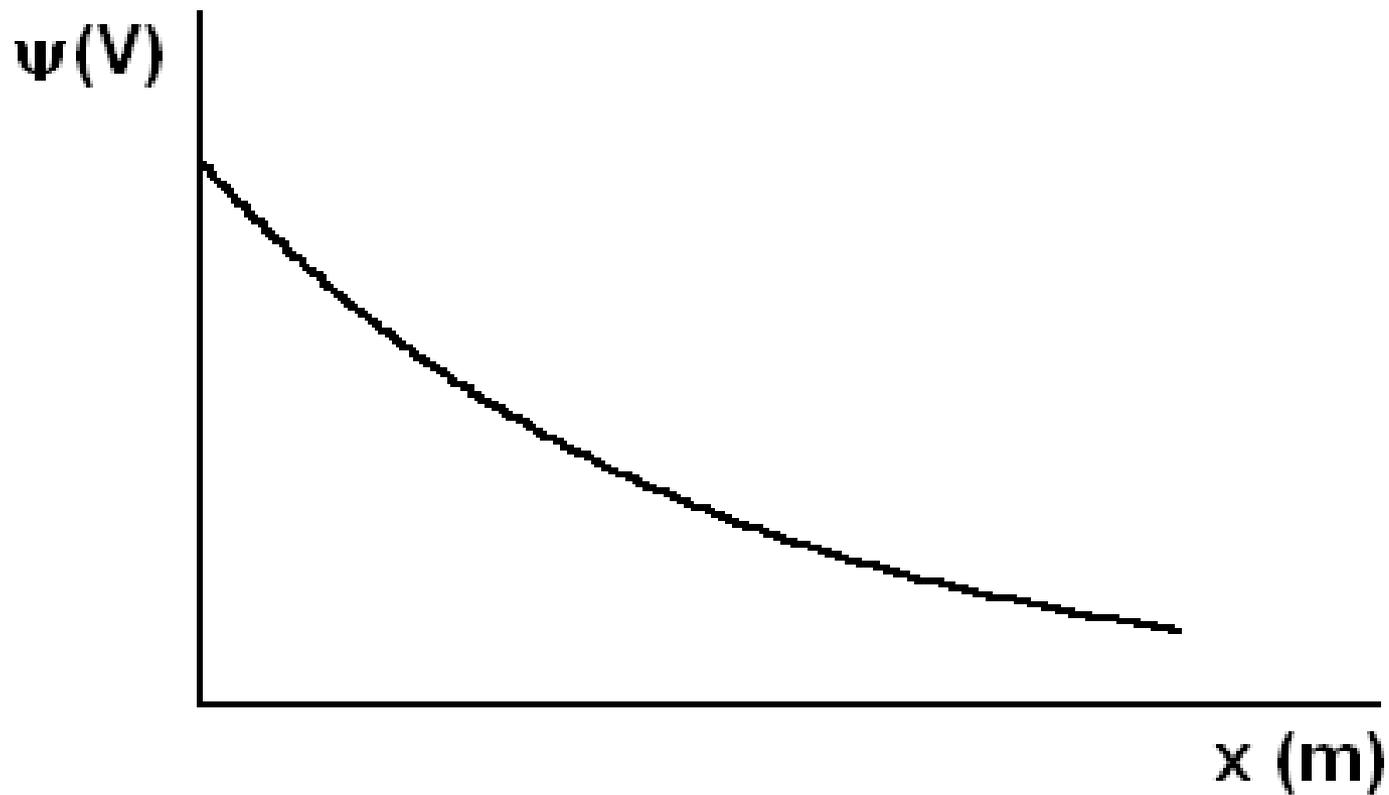
Potencial Eletrocinético

- Nas seções anteriores, viu-se os mecanismos de geração de carga na interface sólido/líquido e a conseqüente criação da DCE como resposta do sistema para manter a eletroneutralidade. Nesta seção vamos estudar a diferença de potencial entre a interface (carregada eletricamente) e a fase “bulk”.

Potencial Eletrocínético

- O acúmulo de cargas elétricas na interface sólido/líquido criará uma diferença de potencial entre a interface e a fase bulk. Na superfície, teremos um potencial Ψ_0 . Na medida que formos nos afastando da superfície e nos aproximando da fase “bulk”, tal potencial irá diminuindo continuamente até que se anule a uma distância (x) infinita da superfície. Esse fenômeno é ilustrado na figura 4.

Figura 4 - Variação do Potencial Elétrico (ψ) em Relação à distância (x) da superfície.



Potencial Eletrocínético

- Se o sólido se movimentar relativamente à fase aquosa, a DCE será dividida em duas regiões:
 - Uma região que acompanhará o movimento relativo do sólido. O fato de toda a matéria contida nessa região acompanhar o movimento do sólido significa dizer que tal matéria se encontrava sob total influência das forças existentes na interface. Para melhor compreensão do fenômeno, poderíamos fazer uma analogia com um satélite dentro do campo gravitacional da Terra.
 - Outra região permanecerá estacionária, sob a influência da fase “bulk”.

Potencial Eletrocínético

- Entre uma camada que se move e outra que permanece estacionária sempre ocorrerá cisalhamento. O lugar geométrico que divide as duas regiões é denominado **Plano de Cisalhamento**.
- O Plano de Cisalhamento é muito importante, pois a carga elétrica resultante que existe dentro dele é responsável pela geração de um potencial que é possível de ser medido por uma grande variedade de métodos. Daí a razão de sua grande importância.

Potencial Eletrocinético

- O potencial elétrico medido no plano de cisalhamento é denominado **Potencial Zeta** (Ψ_z). Se por um lado Ψ_z pode ser medido, o potencial na superfície (Ψ_0) somente pode ser estimado através de cálculos baseados em modelos matemáticos.

Potencial Eletrocinético

- Os métodos utilizados para medir o potencial zeta são conhecidos como eletrocinéticos, sendo que o mais largamente aplicado é o da mobilidade eletroforética. O método consiste em utilizar partículas muito finas que são imersas em um meio eletrolítico de suporte (solução diluída de eletrólitos monovalentes do tipo NaCl, NaClO₄, KNO₃, etc.).

Potencial Eletrocínético

- Na suspensão são imersos dois eletrodos, através dos quais se aplica uma diferença de potencial. Sob ação do campo elétrico criado na suspensão, as partículas deverão se mover:
- Na direção do eletrodo positivo, caso apresentem carga negativa resultante em sua interface sólido/líquido;
- Na direção do eletrodo negativo, caso apresentem carga positiva resultante em sua interface sólido/líquido.

Potencial Eletrocinético

- A velocidade com que tais partículas se movimentam na direção de um dos eletrodos é denominada **velocidade eletroforética (Ve)**. Se Ve por dividida pelo gradiente do potencial externo (G) aplicado, teremos a **mobilidade eletroforética (Me)**.

$$Me = (Ve / G) \quad \text{unidades: [m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1} \text{].}$$

- Tal mobilidade pode ser transformada em Potencial Zeta através de 3 equações: de Hückel, de Henry e Smoluchowski. Todas as 3 equações são variações da seguinte equação geral:

Potencial Eletrocinético

$$Me = [(2/3) (\Psi_z \varepsilon) / \eta] f(ka), \text{ onde:} \quad \text{Equação 1}$$

Me = Mobilidade eletroforética; $[\text{m}^2 / (\text{V s})]$

Ψ_z = Potencial eletrocinético ou potencial Zeta; $[\text{V}]$

ε = Permissividade elétrica do meio; $[\text{F/m}]$

η = Viscosidade dinâmica do meio; $[\text{kg} / (\text{s m})]$

$f(ka)$ = Fator dependente do produto ka , onde k é o comprimento recíproco de Debye-Hückel e a é o raio das partículas cuja mobilidade foi medida

Potencial Eletrocinético

- Se $ka < 0,5$, então podemos calcular f através da expressão:

$$f = 1 + (ka)^2/16 - 5(ka)^3/48 - (ka)^4/96$$

Substituindo f na equação 1, tem-se a equação de Huckel .

Potencial Eletrocinético

- Se $0,5 < ka < 100$, então deve-se calcular f através da expressão:
- $f = 3/2 - 9/2ka + 75/2 (ka)^2 - 330/(ka)^2$
- Substituindo-se f na Equação 1, tem-se a equação de Henry.
- Quando $ka \geq 100$, então $f = 1,5$, o que faz com que a Equação 1 seja denominada Equação de Smoluchowski.

Potencial Eletrocinético

- Como foi visto acima, o valor do produto ka é que determina qual a equação (Hückel, Henry ou Smoluchowski) é a mais adequada para se converter mobilidade eletroforética em potencial Zeta.
- Cálculo do produto ka e o entendimento do seu significado físico.

Potencial Eletrocínético

- Como calcular o produto ka ?

a = raio das partículas cuja mobilidade eletroforética está sendo medida; \rightarrow [m];

k = Comprimento recíproco de Debye-Hückel \rightarrow [1/m];

$k = [(2000F^2I)/\epsilon RT]^{1/2}$, Onde:

F = Constante de Faraday = 96.485 \rightarrow [Coulomb/equivalente];

ϵ = Permissividade elétrica do meio \rightarrow [F/m]

R = Constante Universal dos Gases = 8,314 \rightarrow [J / (mol °K)]

T = Temperatura absoluta \rightarrow [°K]

I = Força Iônica \rightarrow [mol/dm³]

Potencial Eletrocínético

- $I = 0,5 \sum (z_i^2 \times c_i)$, onde:
- z_i = Carga do íon “i”
- c_i = Concentração do íon “i”

Calculando-se o inverso de k teremos a espessura (e) da camada de Gouy, que pode ser considerada como uma estimativa da espessura da DCE.

Potencial Eletrocinético

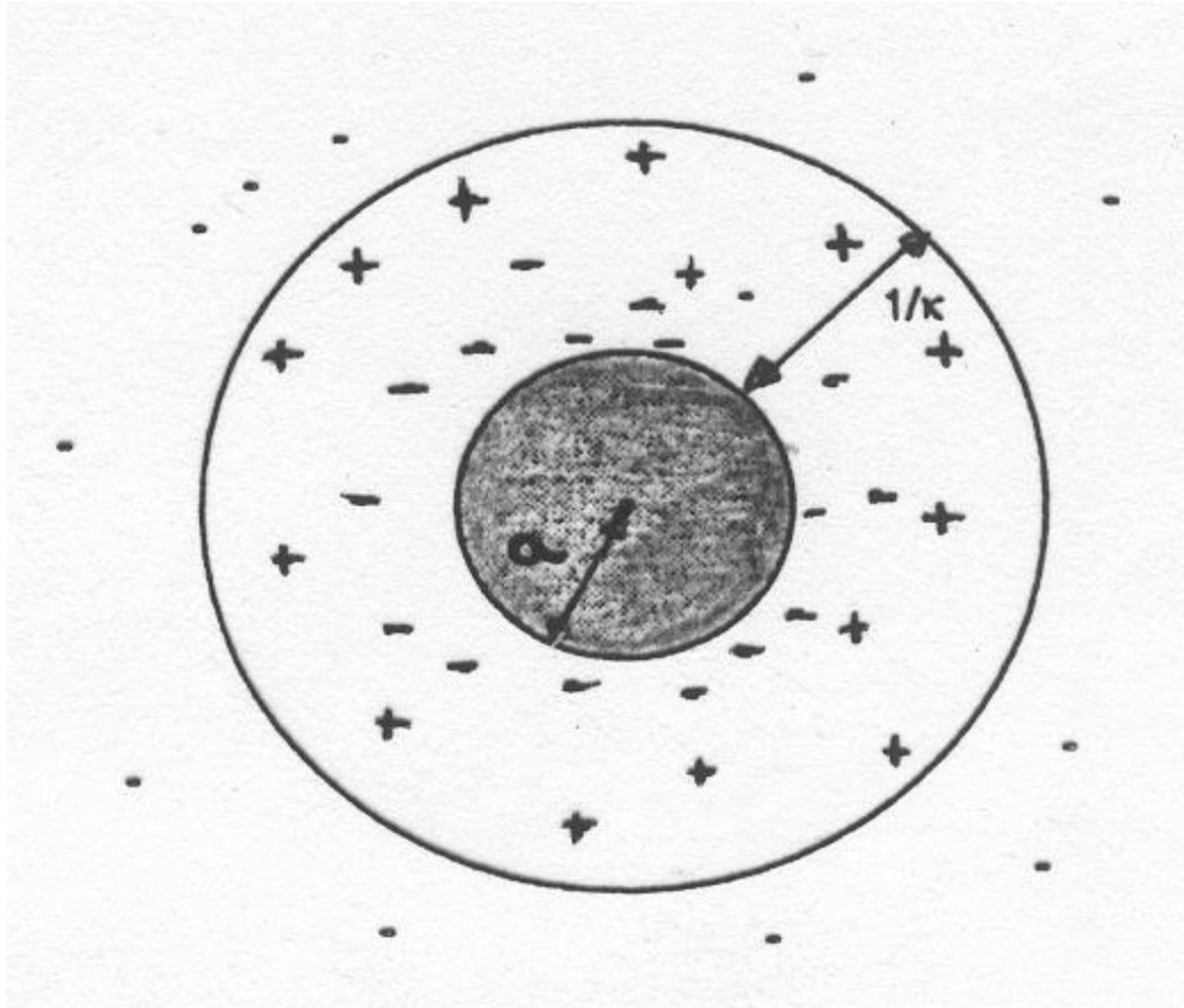
- Atente que quanto maior for a concentração de íons em solução, maior será a força iônica do meio. Repare também que quanto maior for a força iônica, menor será a espessura da DCE (Camada de Gouy). A Tab. 3 mostra alguns valores típicos de e para partículas coloidais de sílica amorfa na presença de NaCl em várias concentrações (tabela 3).

Potencial Eletrocinético

- Tabela 3. Variação da Espessura da DCE em função da concentração de eletrólitos

Concentração de NaCl (mol / l)	k (m ⁻¹)	e (μ m)
1×10^{-6}	$3,3 \times 10^6$	0,3
1×10^{-4}	$3,3 \times 10^7$	0,03
1×10^{-3}	$1,0 \times 10^8$	0,01
1×10^{-1}	$1,0 \times 10^9$	0,001

Figura 5 – Croqui ilustrativo de uma partícula de diâmetro a , cercada pela DCE.



Potencial Eletrocinético

- Para melhor visualização dos parâmetros e (espessura da DCE), k (recíproco da espessura da DCE) e a (raio da partícula), analise a figura 5. Com base na compreensão e visualização desses parâmetros, é possível apresentar e discutir o significado físico do parâmetro ka .

Potencial Eletrocinético

- Qual o significado do produto ka ?

Se $k = 1/e$, então $ka = a/e$, Onde:

k = Comprimento recíproco de Debye-Hückel;
→ [1/m]

e = Espessura da camada de Gouy; → [m]

a = Raio da partícula. → [m]

Potencial Eletrocinético

- **ka é a razão entre o raio da partícula cuja mobilidade eletroforética está sendo medida pela espessura da DCE que envolve a partícula.**

⇒ Se ka é grande ($ka > 100$), a razão (a/e) é grande, implicando em partículas de maior diâmetro suspensas em um meio com alta força iônica. É a situação representada pela equação de Smoluchowski.

Potencial Eletrocinético

- Se ka é pequeno ($ka < 0,5$), a razão (a/e) é pequena, implicando em partículas de pequeno diâmetro suspensas em um meio com baixa força iônica. É a situação descrita pela equação de Hückel.

Potencial Eletrocinético

Num experimento de eletroforese, partículas esféricas de $0,25 \mu\text{m}$ de raio levam em média 8 segundos para cobrir a distância de $120 \mu\text{m}$ no nível estacionário. Calcule o potencial Zeta das partículas, sabendo-se:

- a) Eletrólito de suporte: $\text{KCl } 0,1 \text{ mol/dm}^3$;
- b) Temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C} = 298 \text{ }^\circ\text{K}$;
- c) Viscosidade (η) = $8,9 \times 10^{-4} \text{ kg/ (s m)}$;
- d) Permissividade elétrica da água (ε) = $6,95 \times 10^{-10} \text{ F/m}$
- e) Gradiente de potencial na medida = $G = 1000 \text{ V/m}$.
- h) Partículas se movem para o eletrodo positivo.

Potencial Eletrocinético

- **Resolução:**

1) $k = 1,04 \times 10^9 \text{ m}^{-1} \Rightarrow ka = 260 \Rightarrow$ Devemos usar a equação de Smoluchowski.

$$Me = (\Psi_z \varepsilon) / \eta$$

2) $Ve =$ Velocidade Eletroforética $= 120 \mu\text{m} / 8 \text{ s} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ m/s}$

3) $Me =$ Mobilidade Eletroforética $= (Ve/G) = (1,5 \times 10^{-5}) / (1000) = 1,5 \times 10^{-8} \text{ (m}^2/\text{s v)}$

4) $\Psi_z = [(1,5 \times 10^{-8} \times 8,9 \times 10^{-4}) / 6,95 \times 10^{-10}] = -0,0192 \text{ V ou } -19,2 \text{ mV.}$