

Propriedades cinéticas

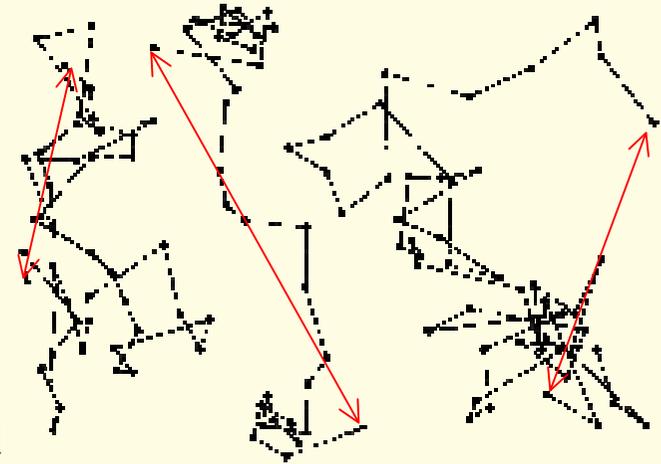
- **Os movimentos das partículas são de translação, de rotação e de oscilação, ou vibração.**
- **Fenômenos de transporte: difusão, sedimentação, convecção, eletroforese, e outros.**
- **Ocorrem em três diferentes locais, em qualquer sistema: a fase dispersa, a fase contínua e a interface.**

Difusão e sedimentação sob gravidade

Raio/m	D/m ² s ⁻¹	<x>/m s ⁻¹	S/m s ⁻¹
10 ⁻⁹	2,1.10 ⁻¹⁰	1,23.10 ⁻³	2,2.10 ⁻¹²
10 ⁻⁸	2,1.10 ⁻¹¹	3,9.10 ⁻⁴	2,2.10 ⁻¹⁰
10 ⁻⁷	2,1.10 ⁻¹²	1,23.10 ⁻⁴	2,2.10 ⁻⁸
10 ⁻⁶	2,1.10 ⁻¹³	3,9.10 ⁻⁵	2,2.10 ⁻⁶ (8 mm h ⁻¹)
10 ⁻⁵	2,1.10 ⁻¹⁰	1,23.10 ⁻⁶	2,2.10 ⁻⁴

Difusão

- Teoria cinética da matéria: as partículas coloidais movimentam-se aleatoriamente, brownianamente.
 - *Autodifusão*, em um meio uniforme
 - *Difusão*, em gradientes de concentração
- As principais leis e idéias que devemos considerar são
 - as leis de Fick, de aplicabilidade muito geral
 - as características do movimento de cadeias, e as consequências do seu entrelaçamento
 - a importância da viscosidade, e a noção de microviscosidade
 - a noção de *acoplamento de fluxos*, e a sua formulação através da termodinâmica de não-equilíbrio, na aproximação linear.



As leis de Fick, da difusão

Primeira:

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

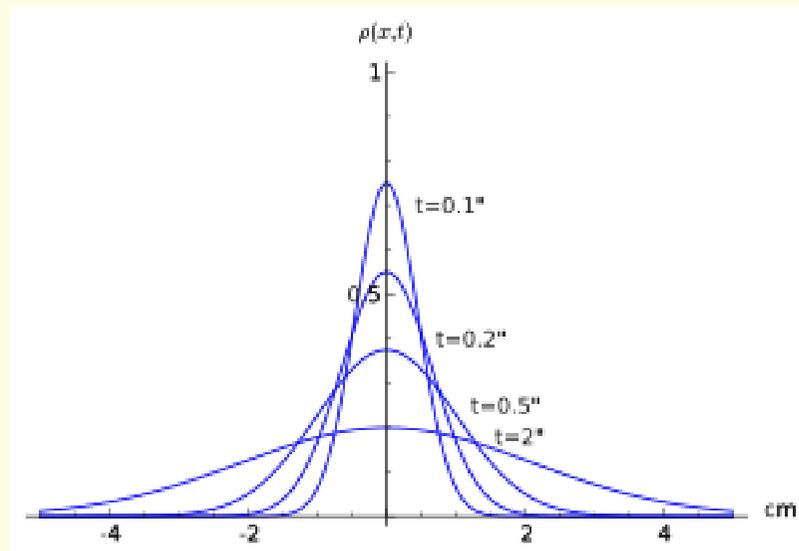
J é o fluxo, ou densidade de corrente de massa, com dimensões de $\text{kg/m}^2\text{s}$.

x é a coordenada espacial normal à superfície atravessada pelas moléculas ou partículas que difundem.

O coeficiente de difusão é **D**.

Segunda:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$



Duas relações úteis: equações de Stokes e de Einstein

- Stokes: $D = kT/f$, onde f é o coeficiente de atrito
 - no caso de partículas esféricas, $f = 6\pi\eta a$, sendo η a viscosidade do meio, e a o raio
- Einstein: a distância média $\langle x \rangle$ percorrida pelas partículas depois de transcorrido o tempo t é $\langle x \rangle = (2Dt)^{1/2}$

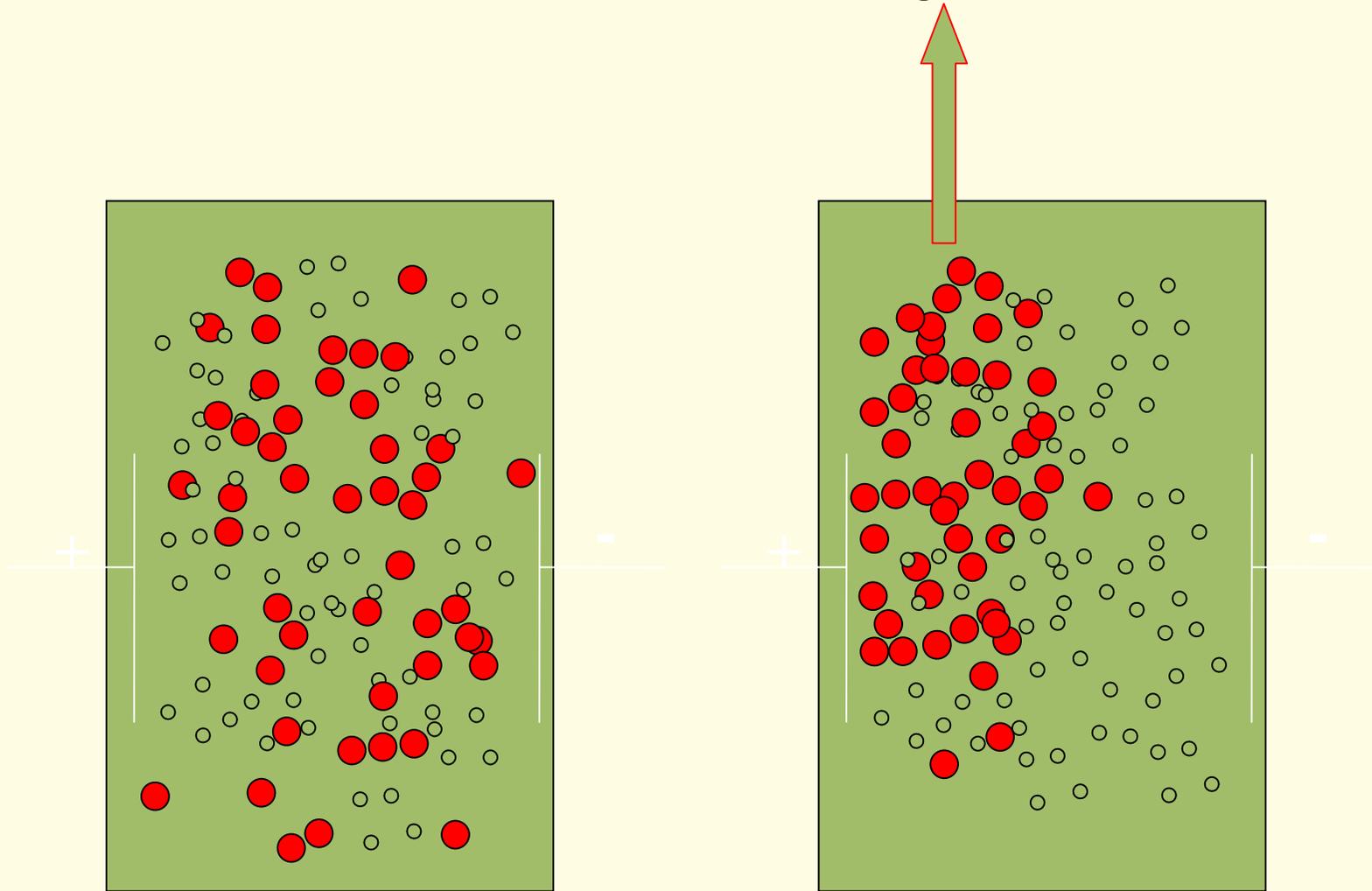
Valores típicos de D

- $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ (no caso de moléculas pequenas à temperatura ambiente em líquidos pouco viscosos)
- $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$, no caso de moléculas e partículas grandes
- A difusão permite a miscibilização de substâncias, mas só em uma escala de tempo muito lenta.
- Convecção e agitação são muito mais efetivas.

Acoplamento de fluxos

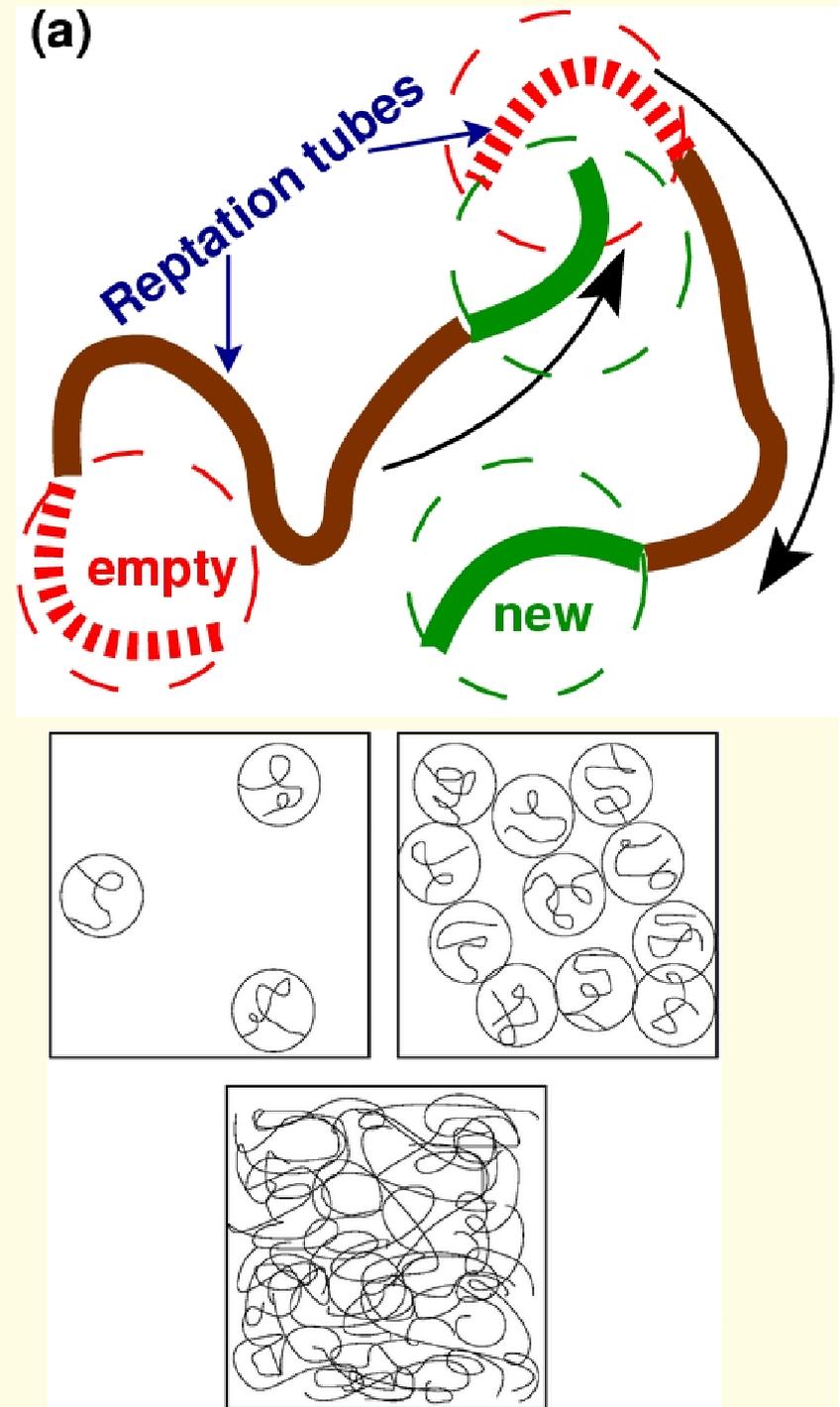
- **Termodinâmica de não-equilíbrio, na sua aproximação linear: *acoplamento de fluxos, ou de correntes* (Onsager, Katchalski).**
- **Efeitos termoelétricos (Peltier, Seebeck)**
- **Fluxo de massa associado a um fluxo de calor, ou *difusão térmica*; fluxo de uma espécie i associado ao fluxo de uma espécie j ; corrente elétrica associada a correntes (de massa) de íons**
- **Eleto-decantação e o látex da seringueira**

Eletrodecantação



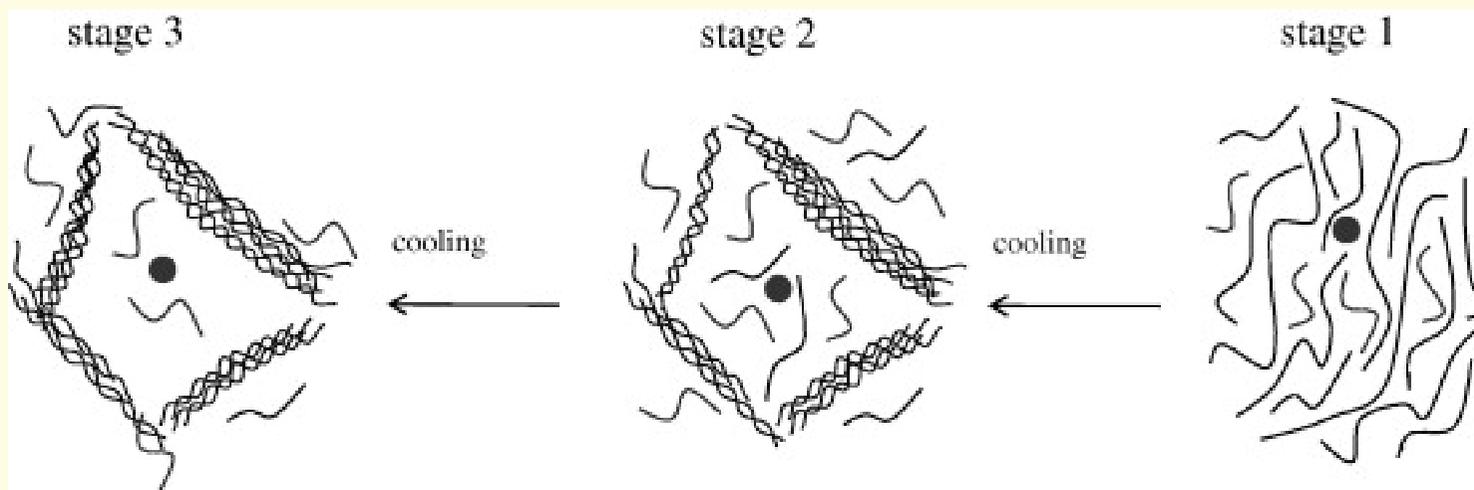
Movimento de cadeias e entrelaçamento

- Cadeias poliméricas movem-se, seja no estado sólido acima de T_g , seja em solução.
- *Reptação*, movimento (de um réptil) através de elementos de *volume livre* no sólido.
- Em fase líquida, dois regimes, : diluído ($c < \textit{concentração crítica}$) e semi-diluído (grande aumento na viscosidade do meio).
- Concentração muito elevada, todas as cadeias entrelaçadas formando uma rede tridimensional: *gel*.



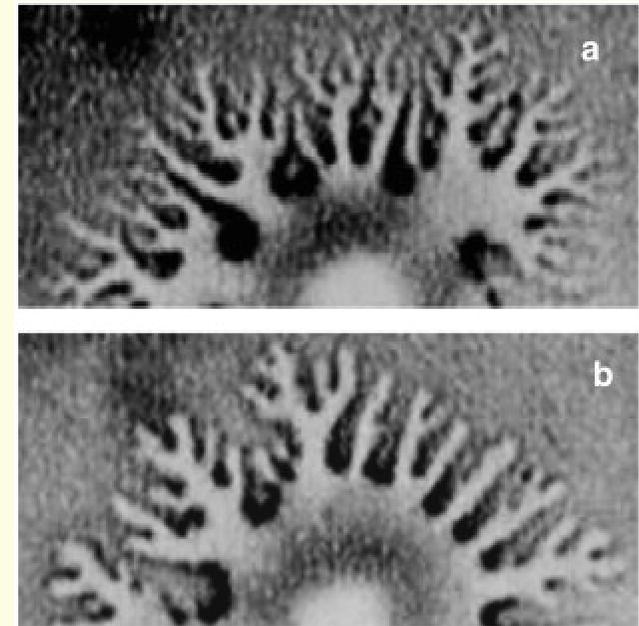
Viscosidade e microviscosidade

- O fato: a difusão de um íon ou molécula pequenas pode ser tão rápida em água, quanto em uma solução de polímero (muito viscosa) ou mesmo em um gel.
- A interpretação: as moléculas pequenas movem-se, quase todo o tempo, como se estivessem em água - só em alguns momentos estarão colidindo com segmentos de macromoléculas.



Não-linearidade

- Sob gradientes de concentração elevados a transferência de massa não segue as leis de Fick, e surgem efeitos de *não-linearidade*.
- Formação de "dedos" (*fingering*): existe a interdigitação de dois líquidos em contacto, formando uma interface curva, sinuosa e às vezes bastante complexa.
- Está em *aparente* contradição com a idéia da minimização da área interfacial. É um exemplo simples e claro da possibilidade de *formação de estruturas* em um sistema fora do equilíbrio.



http://www.vi-anec.de/Trance-Art/Evo-Kunst/Evo-Kunst-Beschreibungen/SelbstorgMalerei_e.html

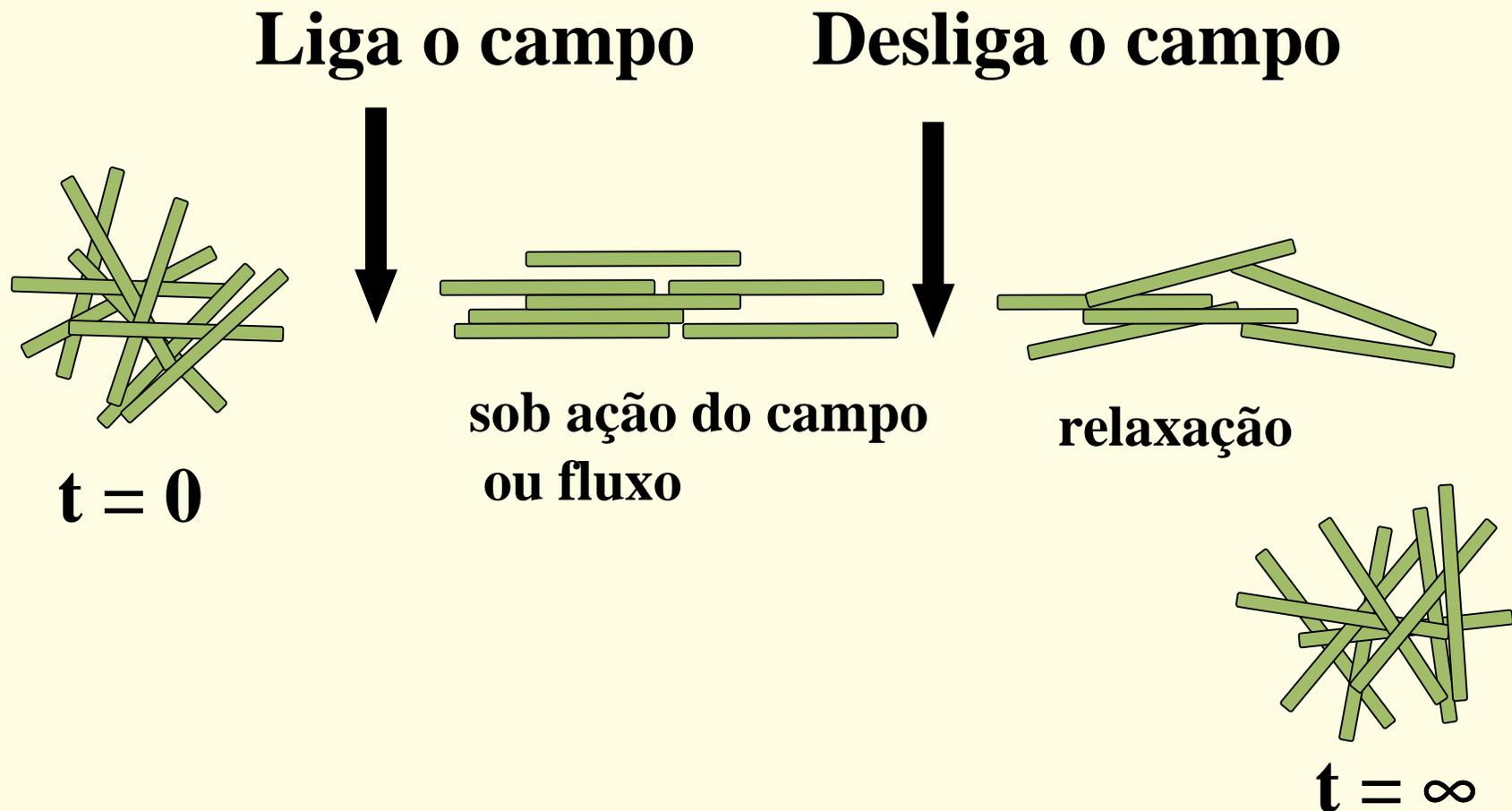


Injeta-se um líquido pouco viscoso em uma lâmina de um outro líquido, mais viscoso, contido entre duas folhas de vidro.

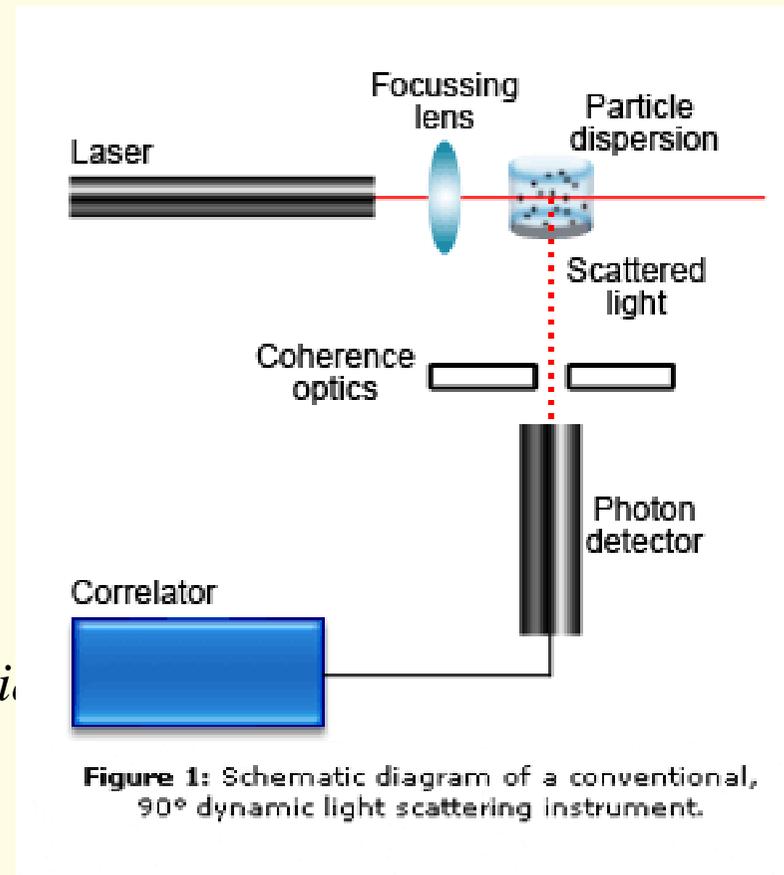
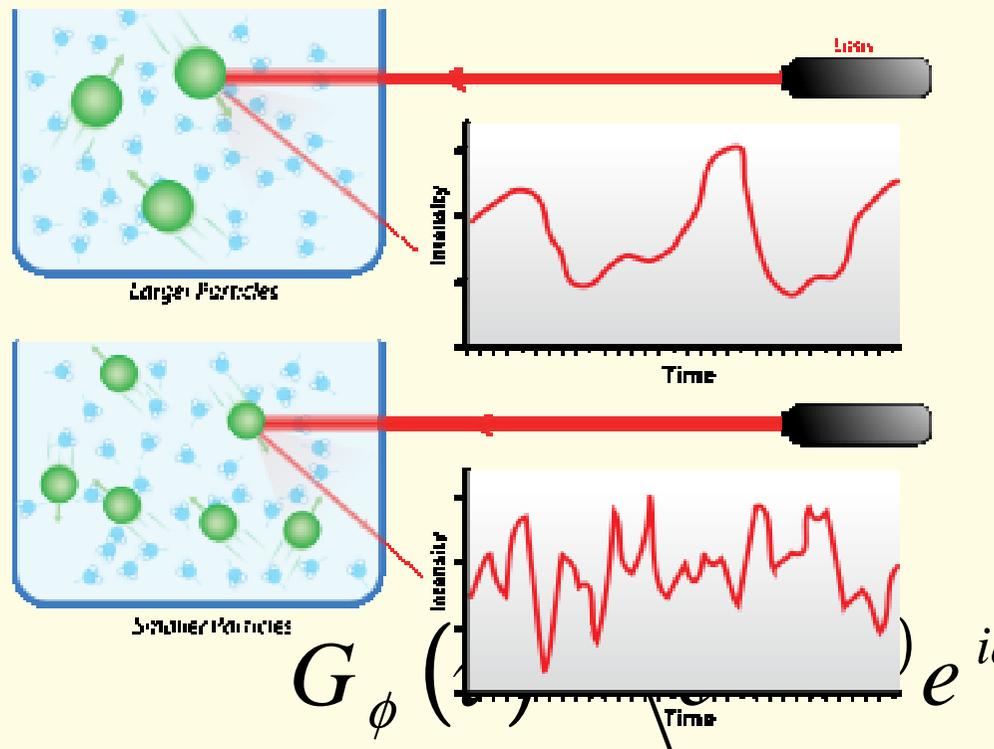
Difusão Rotacional

- Além de transladar, partículas também giram, portanto há uma *difusão rotacional*.
- Pode ser medida usando várias técnicas: viscosidade não-Newtoniana, relaxação dielétrica, despolarização de fluorescência, birrefringência elétrica e de fluxo, NMR.

Orientação em campo ou fluxo: difusão rotacional



Determinação experimental de coeficientes de autodifusão. Espalhamento de luz dinâmico.



Sedimentação em meio contínuo

- **Velocidade de sedimentação (estacionária)**
 - $v = (\text{peso (de flutuação)} / \text{atrito com o meio})$
 - pequena para partículas micrométricas, imperceptível para as nanométricas
 - permite determinação do raio das partículas
- **Equilíbrio de sedimentação**
 - segue a equação barométrica
 - só é atingido em tempos razoáveis (1 hora), em colunas muito curtas (1 mm) de líquido

Difusão e sedimentação sob gravidade

Raio/m	$D/m^2 s^{-1}$	$\langle x \rangle / m s^{-1}$	$S/m s^{-1}$
10^{-9}	$2,1 \cdot 10^{-10}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-12}$
10^{-8}	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$
10^{-7}	$2,1 \cdot 10^{-12}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$
10^{-6}	$2,1 \cdot 10^{-13}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$ (8 mm h ⁻¹)
10^{-5}	$2,1 \cdot 10^{-10}$		$2,2 \cdot 10^{-4}$

Osmosedimentação



**Solvente
flui para a dispersão no
topo da célula (osmose) e
da dispersão no fundo da
célula.**

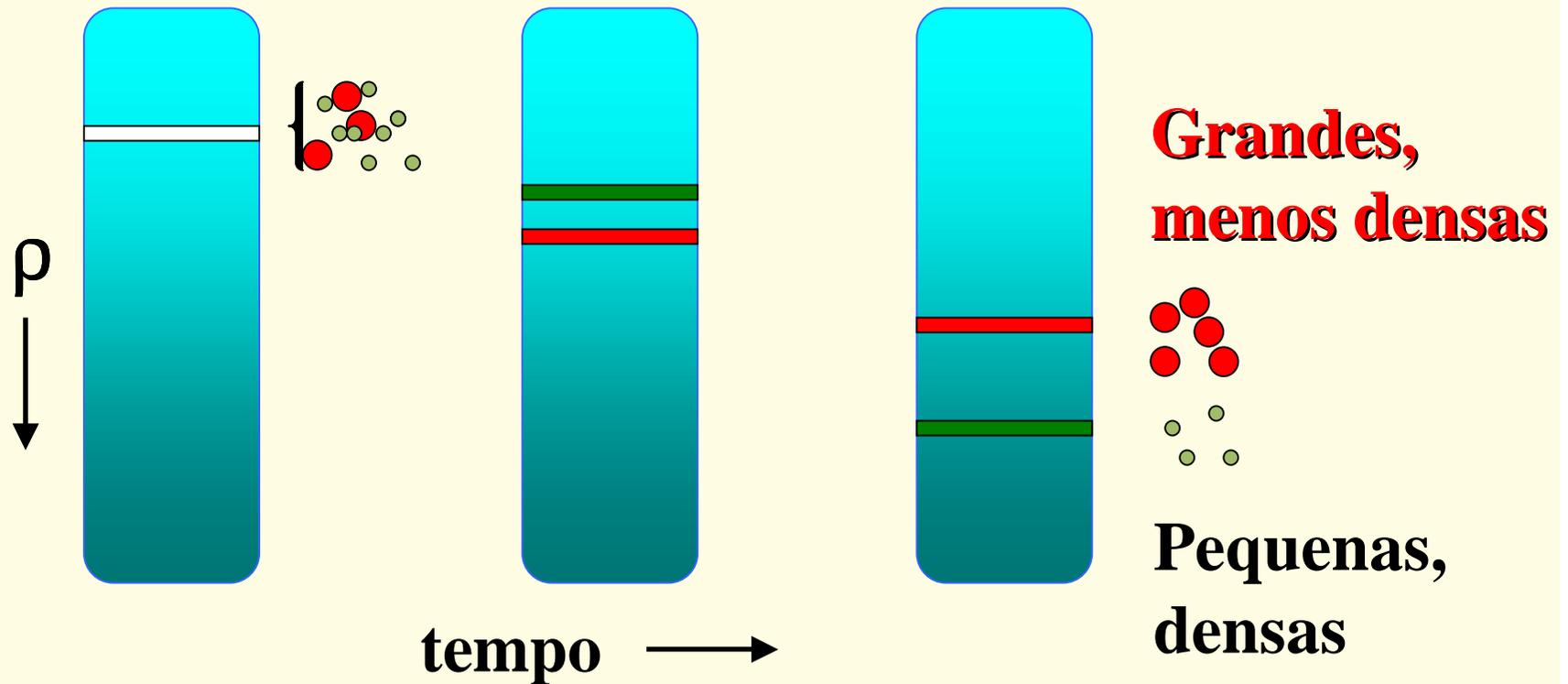
**Resultado: equilíbrio de
sedimentação, atingido em
uma fração do tempo de
sedimentação**

Sedimentação em gradiente de densidade

- **Velocidade de sedimentação**
 - determinada em centrífuga
 - permite determinação do raio das partículas
- **Equilíbrio de sedimentação isopícnico**
 - partículas sedimentam até atingirem a densidade de equilíbrio
 - serve para separar partículas segundo as suas densidades (e portanto composições químicas)

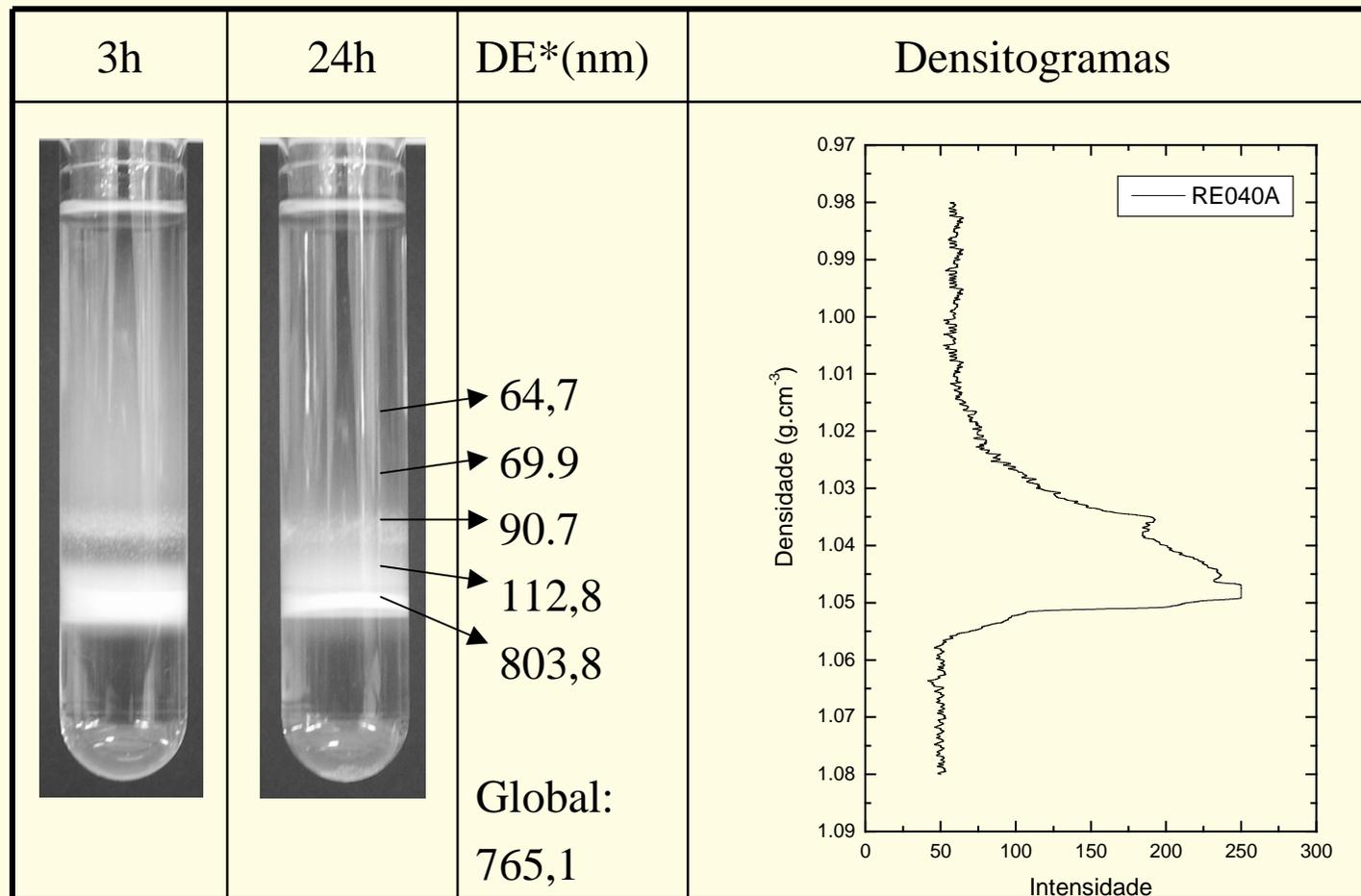
Sedimentação em gradientes de velocidade

- Separação de uma mistura de partículas



Resultados de gradiente de densidade do látex RE040A

◆ Nonilfenol com 4 EO*



☑ DE = diâmetro efetivo
☑ EO = número de moles de óxido de eteno por molécula de tensoativo

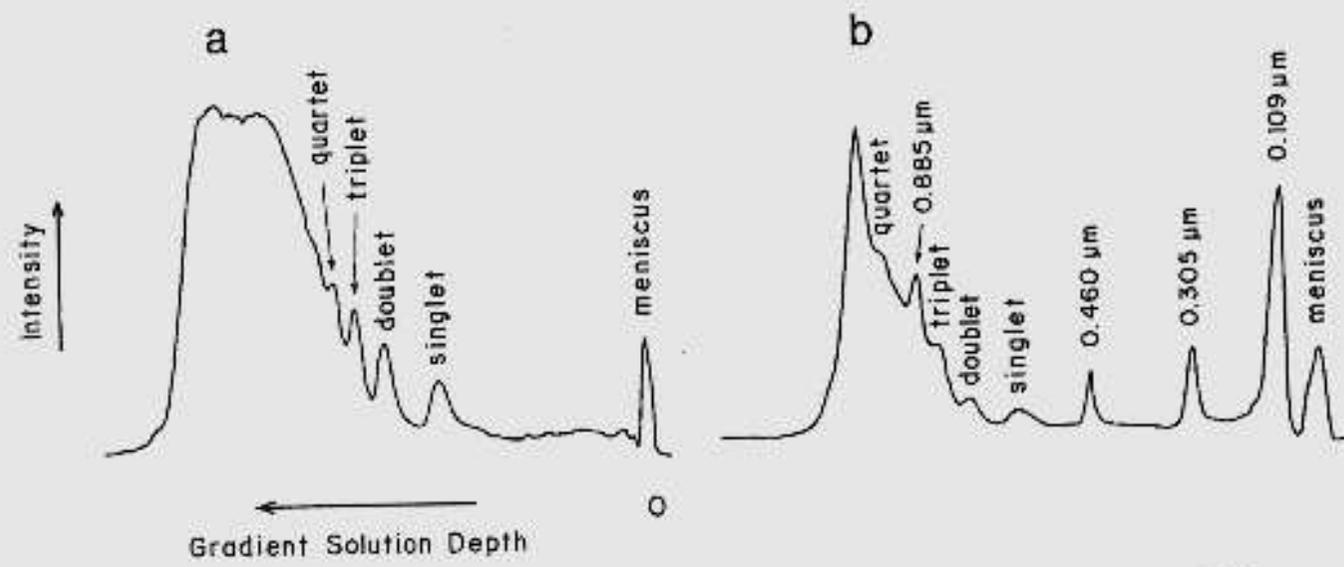


FIG. 1. Scattered light scan of centrifugation tubes containing (a) a latex sample coagulated in 0.50 mol/L NaCl after centrifugation in a density gradient and (b) the same gradient tube used in (a) but after layering a mixture of calibration latexes on top of the solution column and further centrifugation, in the same conditions.

Convecção

- **Movimento vertical, devido a gradientes de densidade**
- **Causado por desuniformidades de concentração ou temperatura**
- **Produz vários tipos de estruturas, p. ex. as células de Bénard**

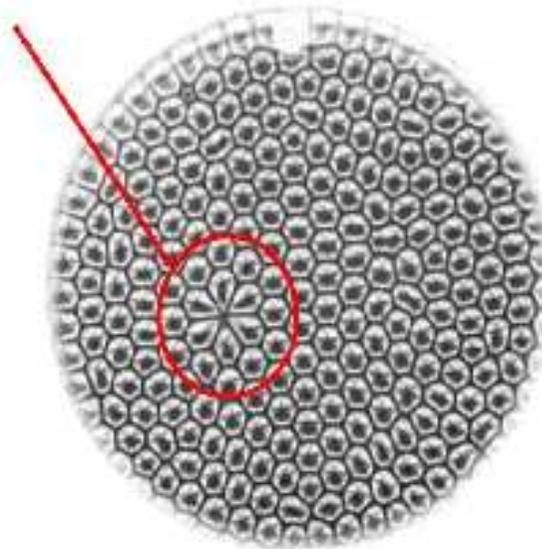


Rayleigh-Benard Convection Cells

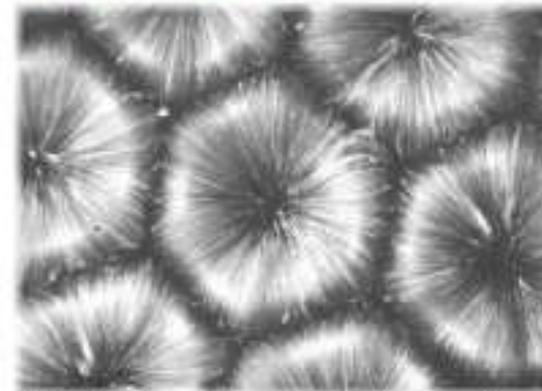
This type of convection pattern occurs in a relatively **shallow layer** - this could mean a layer of fluid 1 millimeter thick in a petri dish, or the first 2 kilometers of the Earth's atmosphere.

Perfect Conditions, Perfect Pattern (Almost!)

Under the right conditions, convection cells will take the shape of hexagons. Why don't we see hexagon-shaped clouds in the sky? Take a look at the picture to the right, and notice the small glitch in the pattern. It was later discovered that there was a tiny dent in the copper plate under the fluid. This tells us that the pattern is very sensitive to the bottom surface. Think about our earth - it's surface has millions of dents and bumps in the form of mountains, valleys, canyons, and more. All of these surface features affect the convection patterns in the atmosphere.



Fluid in Motion



This picture shows a time lapse view of Rayleigh-Benard cells. The picture was taken over ten seconds, so the aluminum flakes in the fluid look like long trails instead of small particles. This helps to visualize how the fluid is moving: up through the center of the cell, then spreading out and sinking at the edges of the cell.

<http://www.etl.noaa.gov/about/eo/science/convection/RBCells.html>

Defeito no recipiente

