

Colóides liofílicos e liofóbicos, hidrofílicos e hidrofóbicos

- **Liofílicos**
- **Estáveis em altas concentrações de fase dispersa**
- **Inalterados até $I \sim 0.1$ M**
- **Estáveis sob diálise prolongada**
- **Resíduo seco redispersa espontaneamente**
- **Liofóbicos**
- **Só são estáveis em pequenas concentrações**
- **Precipitados por eletrólitos**
- **Instáveis sob diálise prolongada**
- **Irreversivelmente coagulados por secagem**

Colóides liofílicos e liofóbicos, *continuação*

- Liofílicos
- Coagulação produz um gel
- Efeito Tyndall pequeno
- γ menor que o do meio
- Liofóbicos
- Coagulação forma grânulos de forma definida
- Efeito Tyndall acentuado
- γ pouco alterado, com relação ao solvente

O que há de comum entre colóides liofílicos e liofóbicos

- Um conjunto de propriedades cinéticas, ópticas, elétricas e coligativas, diferentes das propriedades das soluções de íons ou moléculas discretos (ou micromoléculas)
- Compartilham técnicas de sedimentação, de espalhamento de luz, eletrocinéticas

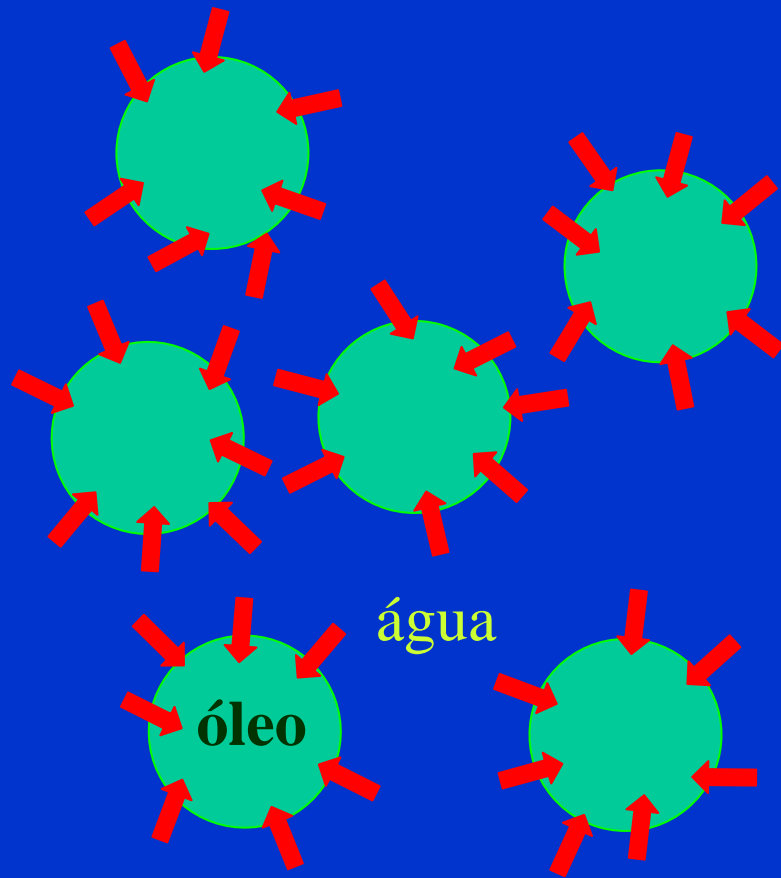
Estabilidade coloidal

- **Sistemas coloidais hidrofílicos mostram *estabilidade termodinâmica*.**
- **Entretanto, muitos sistemas coloidais são termodinamicamente instáveis, tendo apenas uma “*estabilidade coloidal*”, aparente e de natureza cinética.**
- **Transformam-se com suficiente lentidão para parecerem estáveis na escala de tempo dos processos de fabricação, armazenamento e uso.**

Que seja eterno enquanto dure...

- Muitos sistemas coloidais devem mostrar, em *diferentes* momentos da sua vida, *tendências opostas*:
- em alguns momentos, devem ser muito *estáveis*;
- em outros, é *desejável* que as partículas se *agreguem* muito rapidamente.
- Exemplos: tinta látex, emulsionantes de petróleo.

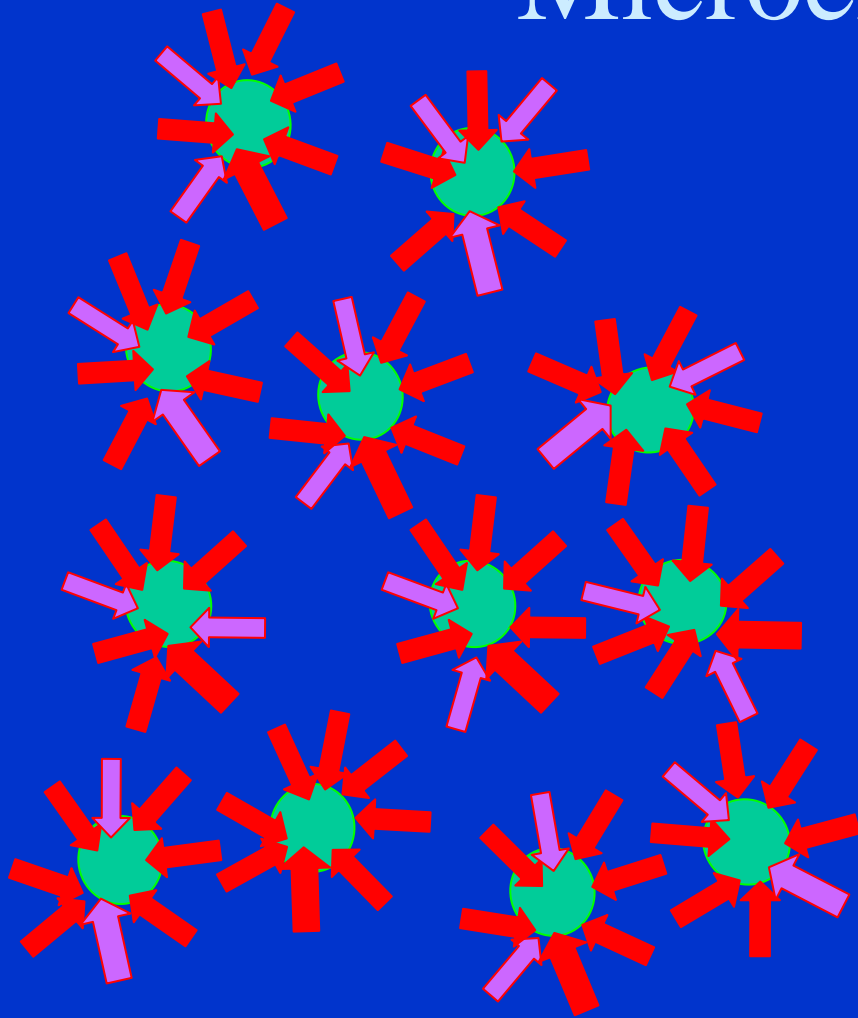
Emulsões O/A



Termodinamicamente instáveis. As gotas de óleo tendem a coalescer, porque a tensão interfacial é positiva.

A redução da área é um processo espontâneo.

Microemulsões



A tensão interfacial é pequena.
Portanto, o ganho de entropia
devido ao maior número de
partículas causa uma
diminuição de energia livre
que compensa os
aumentos de energia livre,
devidos ao aumento de área.

*Termodinamicamente
estáveis*

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.
- Três diferentes locais, em qualquer sistema: a fase dispersa, a fase contínua e a interface.

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:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

Segunda:

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

J é o fluxo, ou densidade de corrente de massa, com dimensões de kg/m²s.

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

O coeficiente de difusão é D.

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 a temperatura ambiente em líquidos pouco viscosos)
- 10^{-10} , 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
- Eletrodecantação e o látex da seringueira

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 ($c < \text{concentração crítica}$) e semi-diluído (grande aumento na viscosidade do meio).
- Concentração muito elevada, todas as cadeias entrelaçadas formando uma rede tridimensional: *gel*.

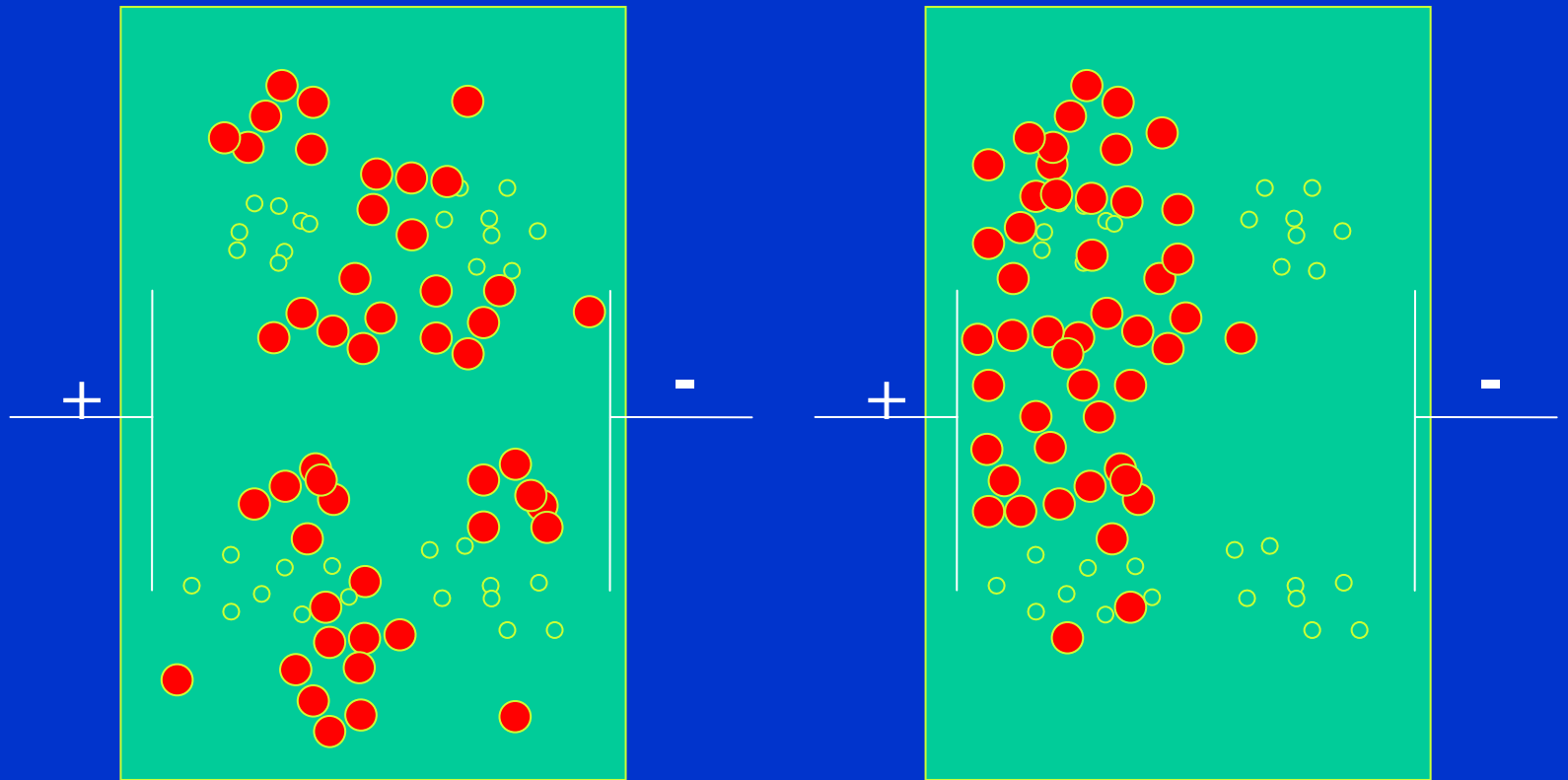
Viscosidade e microviscosidade

- **O fato:** a difusão de um íon ou molécula pequenos 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.

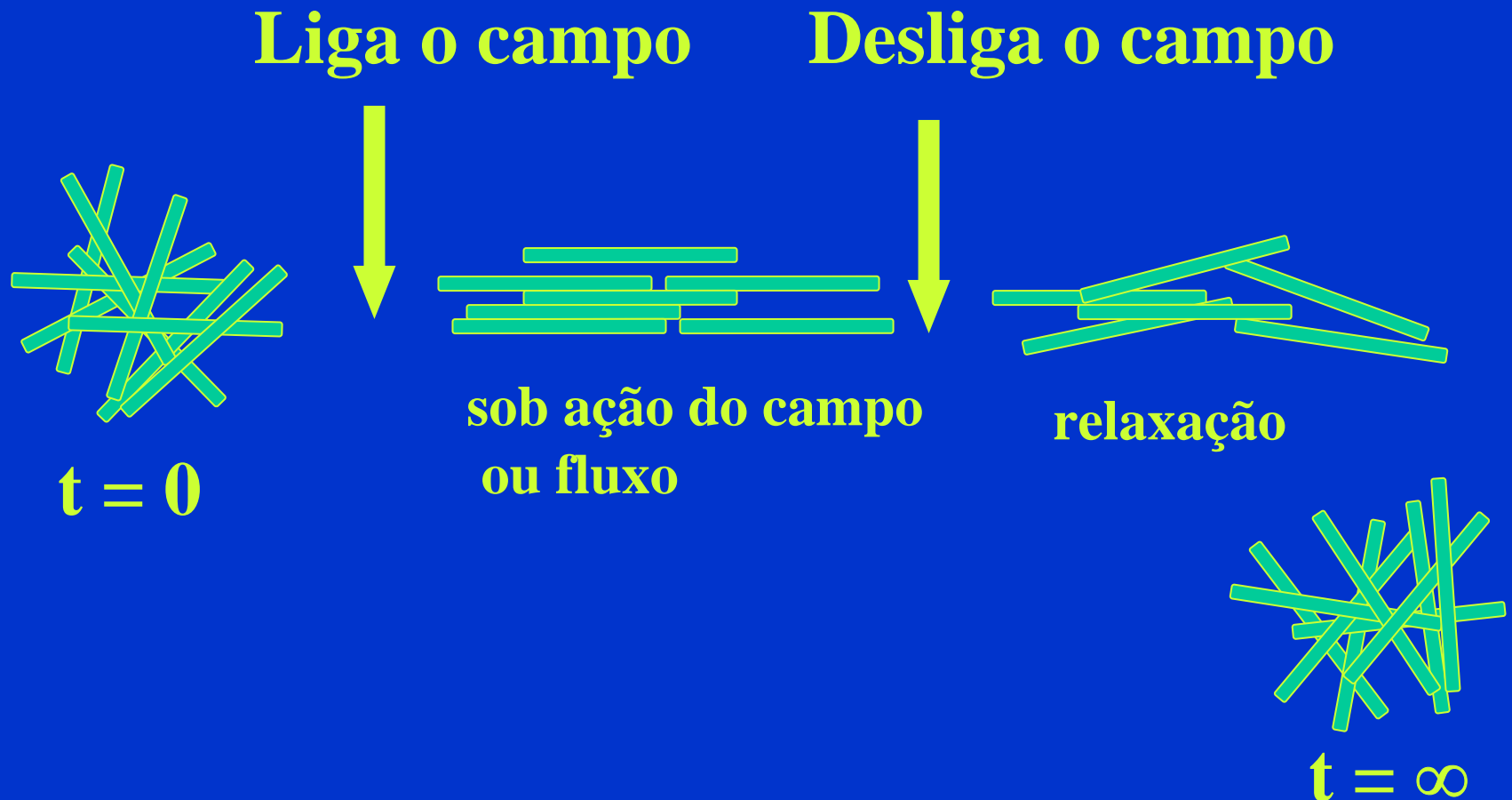
Eleto-decantação



Difusão Rotacional

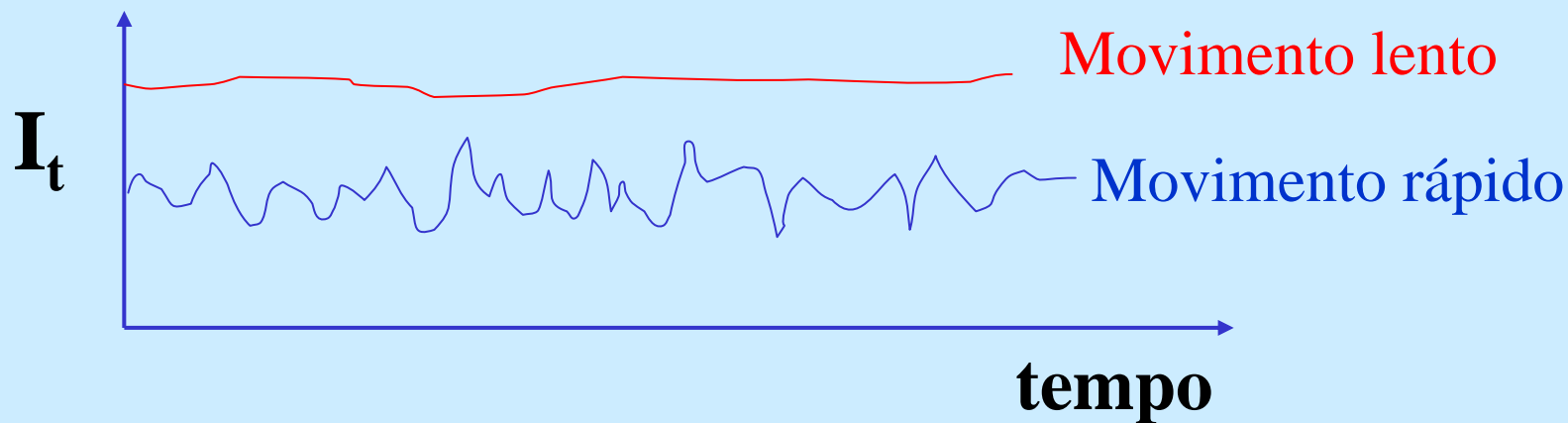
- Além de transladar, partículas também giram, portanto há uma *difusão rotacional*.
- Pode ser medida usando várias técnicas: viscosidade não-Newtoniana, relaxação dielétrica, despolarização de fluorescência, birrefringência elétrica e de fluxo, NMR.

Orientação em campo ou fluxo: difusão rotacional



Determinação experimental de
coeficientes de autodifusão.

Espalhamento de luz dinâmico.



$$G_{\phi}(\tau) = \left\langle e^{-iqr(t)} e^{iqr(t+\tau)} \right\rangle$$
$$= \exp(-Dq^2t)$$

Sedimentação em meio contínuo

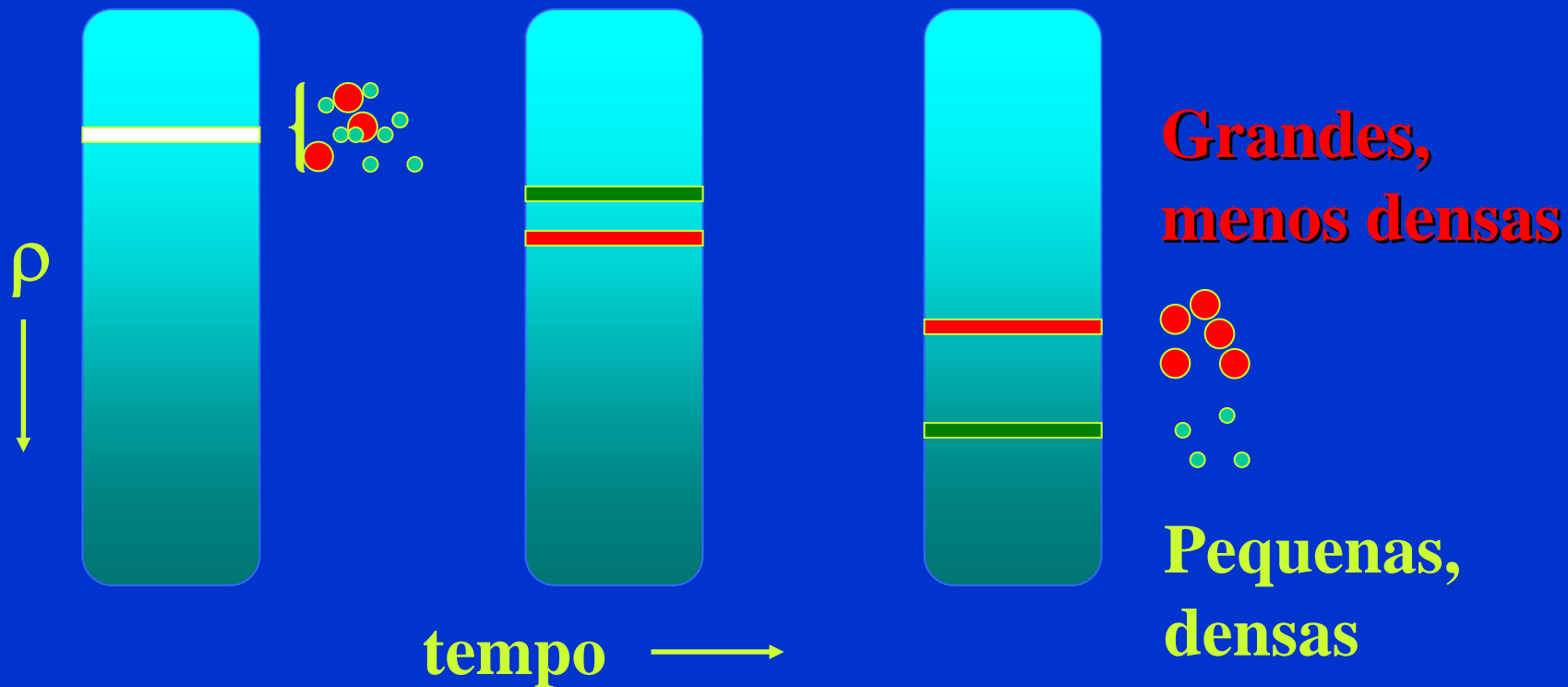
- **Velocidade de sedimentação (estacionária)**
 - $v = (\text{peso (de flutuação)} / \text{atrito com o meio})$
 - pequena para partículas micrométricas, imperceptível para as nanométricas
 - permite determinação do raio das partículas
- **Equilíbrio de sedimentação**
 - segue a equação barométrica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

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



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

