

# PROGRAMA

- O estado coloidal
- Tensão superficial
- Colóides liofílicos e liofóbicos
- Propriedades cinéticas
- Propriedades elétricas
- Propriedades óticas
- Reologia
- Obtenção de colóides
- Estabilidade coloidal
- Visão: as microscopias
- Microanálise
- Reatividade
- Superfícies líquidas
- Ângulo de contacto
- Superfícies sólidas
- Separação e nucleação de fases
- Micelização
- Emulsões, espumas

# O estado coloidal: uma questão de *tamanho*

- *Normalmente:*

Líquidos têm a forma do seu recipiente

Líquidos escorrem por um tubo, para baixo

Vasos comunicantes têm o mesmo nível

A pressão de vapor de um líquido é função de  $T$

- *Em dimensão coloidal:*

As formas são: esférica, de lente ou de filme

Líquidos sobem ou descem por um tubo

Vasos comunicantes não têm o mesmo nível

A pressão de vapor também é função do raio da gota ou menisco

# Área antiga, revitalizada

- Clássicos: Ostwald, Perrin, Zsigmondy, Gibbs
- Decadência a partir dos anos 50, revitalização nos anos 80 (*Journal of Physical and Colloid Chemistry* depois *Journal of Physical Chemistry*. Em 1983, criação da *Langmuir*)
- Fatores da revitalização:
  - filmes finos, nanopartículas e nanotecnologias
  - em “Made to Measure”, de P.Ball:  
*surface tension* ou *excess energy* 15 vs. 11 *band gap*
  - constatação de deficiências de formação profissional

# Sistemas de interesse

- **Aerossóis e fumaças**
- **Soluções e misturas de polímeros**
- **Dispersões de partículas**
- **Espumas sólidas ou líquidas**
- **Monocamadas**
- **Sistemas micelares**
- **Agregados moleculares ou iônicos**

# Interfaces

- **Ciência e engenharia de materiais**
- **Ciência e engenharia de solos e águas**
- **Ciências da atmosfera**
- **Engenharia sanitária**
- **Química de materiais, Macromoléculas, Física da matéria condensada, Biofísica molecular, Eletroquímica**

# Uma postura não-positivista

- Ênfase nas *conexões* entre assuntos, descobertas e tecnologias
- Nenhuma ênfase em supostas *hierarquias*
- Não-distinção entre *básico* e *aplicado*
- Ênfase na fenomenologia, nas inter-relações e nos contextos
- Reconhecimento das limitações teóricas
- Interesse nas *complexidades*

# Tensão superficial ou energia livre superficial: $\gamma = (\delta G/dA)_{T,P}$

- Existe em sólidos e líquidos
- Principal determinante morfogênética
- Importância crescente quando a área interfacial aumenta:
- $\gamma = 72 \text{ mJ/m}^2$  na água, portanto:
  - $72 \times 0,75 \times 10^{-4} \text{ (m}^2\text{)} = 54 \times 10^{-4} \text{ mJ}$ , em uma gota esférica, mas  $72 \text{ mJ} \times 1000 \text{ (m}^2\text{)} = 72 \text{ J}$ , se a água estiver em dimensões nanométricas

*portanto, razão de Boltzman:  $3 \times 10^{-5}$*

# Origem

- **Forças intermoleculares (London, van der Waals)**
- **Moléculas na superfície têm menos vizinhos, portanto estão em estado de maior energia e de maior entropia**
- **$\gamma(\text{H}_2\text{O}) > \gamma(\text{hidrocarbonetos})$**
- **$\gamma(\text{MgO}) > \gamma\text{NaCl}; \gamma(\text{sólido A}) > \gamma(\text{líquido A})$**
- **$\gamma$  de metais é elevada**



# Tensão superficial de sólidos?

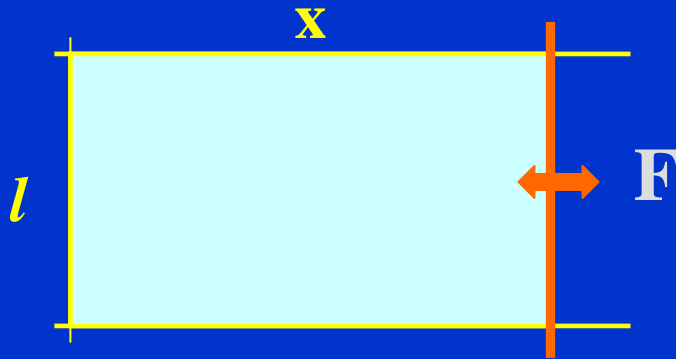
- Mobilidade dos átomos em superfícies sólidas é baixa.
- Os efeitos da tensão superficial só são percebidos em uma escala de tempo muito maior.
- Exemplos:
  - Peças de plásticos sofrem lenta deformação, adquirindo formas mais arredondadas.
  - Fios muito finos de cobre encolhem lentamente.
  - Superfícies que se “curam” espontaneamente de riscos ou defeitos superficiais:

*metais preciosos moles, como o ouro e a prata*

*aço inoxidável*

*borrachas de silicone*

# Tensão superficial e trabalho mecânico



$$F = \gamma l$$

$$w_{rev} = dG = Fdx = \gamma l dx$$

Portanto, a tensão superficial é também a força necessária para esticar reversivelmente o líquido, por unidade de comprimento da *linha de tensão*.

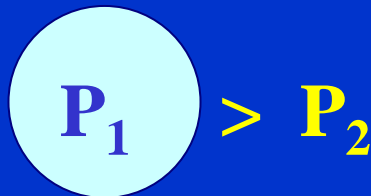
*Energia por unidade de área  $\equiv$  força por unidade de comprimento, ou tensão.*

# A equação de Young-Laplace

- **Diferença de pressão entre as duas fases separadas por uma superfície com raios de curvatura  $R_1$  e  $R_2$ :**

$$\Delta p = \gamma (1/R_1 + 1/R_2)$$

- **no caso de calota esférica:  $\Delta p = \gamma (2/R)$ ,**
- **a pressão é maior do lado do centro de curvatura:**

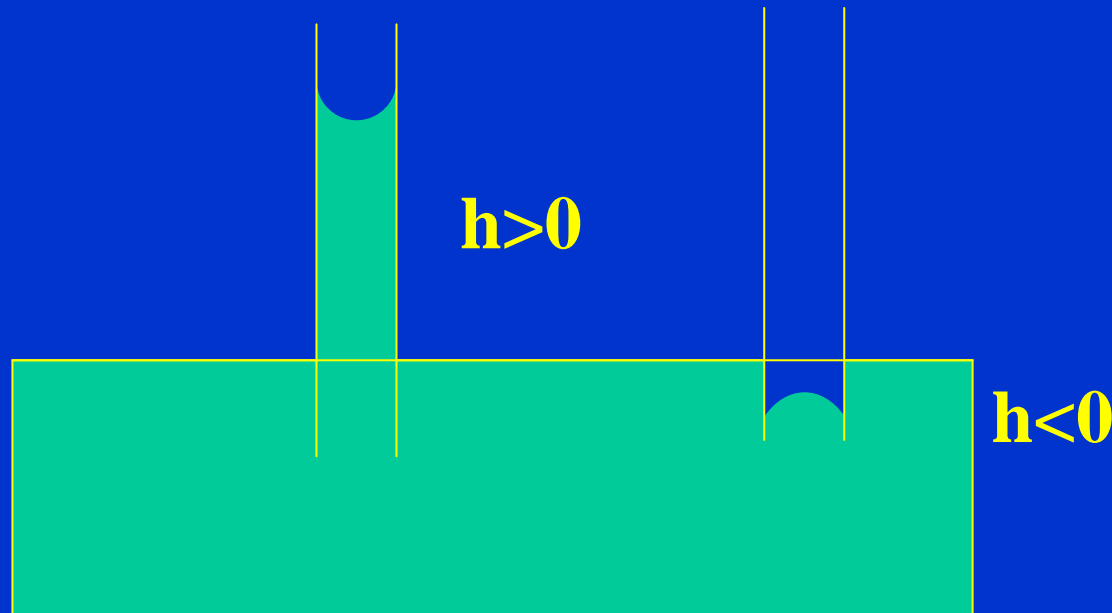


# Consequências de Young-Laplace

- a *pressão de vapor de um líquido muda*, se a sua superfície for curva (equação de Kelvin)
- taxas de *nucleação de vapor são nulas*, no interior de um líquido na sua *temperatura de equilíbrio L-V*
- as taxas de *nucleação de líquido são nulas*, no interior de um vapor na sua *temperatura de equilíbrio L-V*, e assim por diante, em fenômenos em que se forma uma *nova fase a partir de outra*
- a *ascensão capilar e a depressão capilar*
- a *adesão capilar e a repulsão capilar*

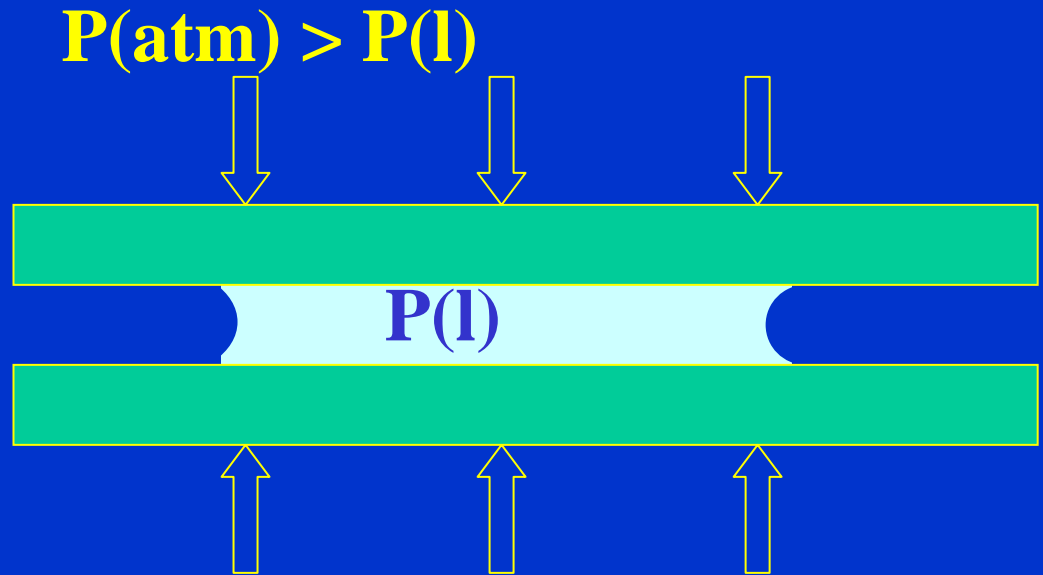
# Ascensão capilar e depressão capilar

- $\rho gh = 2\gamma/R$ , depende do raio de curvatura do menisco, portanto do raio do capilar e do ângulo de contacto entre líquido e capilar.



# Adesão capilar

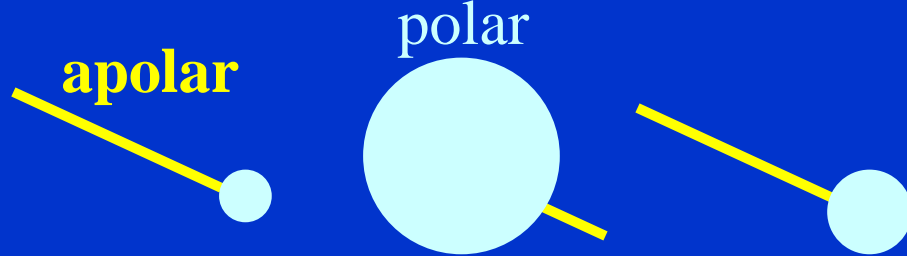
- $P(l)$



Se o líquido molhar as paredes do sólido com que está em contacto (ex., placas de vidro), ocorre adesão. Se o líquido não molhar, há repulsão.

# Tensão interfacial

- É mais comum e mais importante que a tensão superficial
  - $\gamma_{LG}$ : água/ar
  - $\gamma_{LL}$ : água/tolueno
  - $\gamma_{LS}$ : água/polietileno
  - $\gamma_{SS}$ : polietileno/vidro
    - $\gamma_{SG}$ : vidro/ar



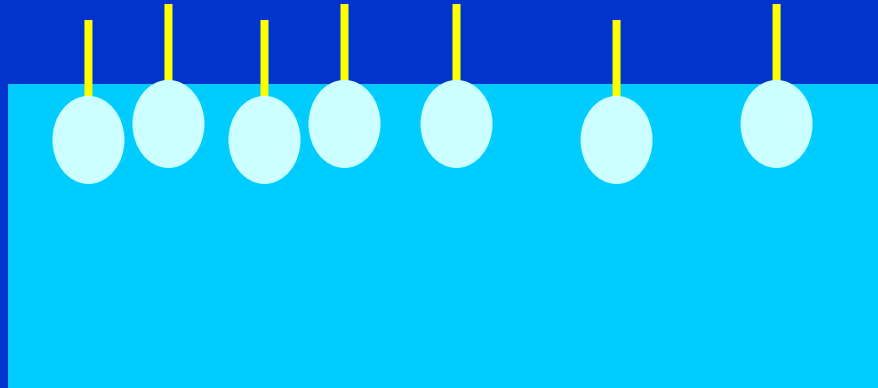
# Tensoativos

- alteram muito o valor da tensão superficial da água
- são substâncias *anfifílicas*, que têm parte da molécula polar, parte apolar
- sabões, muitas proteínas, *saponinas*, *lecitinas* e os *ácidos cólicos*
- um grande número de substâncias sintéticas (alquil(aril)sulfatos, alquil(aril)sulfonatos, alquil(aril)polióxidos, sais de alquilamônio, alquilpentoses, hexoses e derivados de outros polióis, vários copolímeros-bloco



# Tensoativos adsorvem na interface água-ar

- Adsorção e orientação das moléculas

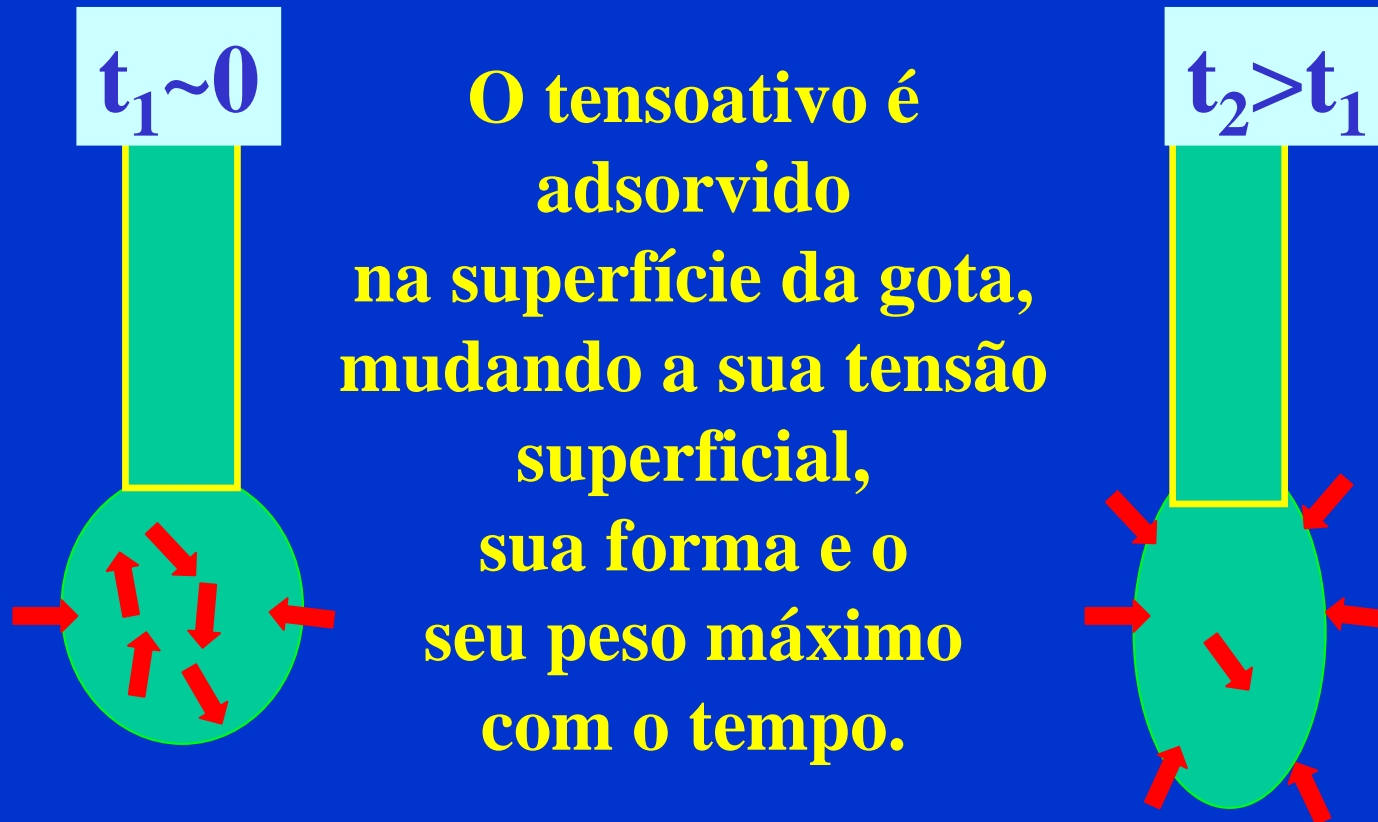


- Superfície de água passa a ser superfície de hidrocarboneto (ou fluorocarboneto, etc.)
- Por isso, atuam mesmo em concentrações muito baixas

# *Temperatura de Tammann e sinterização*

- $\gamma$  dos sólidos sempre tende a mudar a sua forma
- A mudança é rápida acima da temperatura de Tammann, lenta abaixo dela
- Acima da *temperatura de Tammann* (ca.  $2/3$  de  $T_f$ ) a difusão superficial é rápida e ocorre a *sinterização*
- *Exemplo: formação de neve e gelo, em congelador*

# *Tensão superficial estática e dinâmica*



*Propriedade fundamental em detergência*

**Técnicas de medida de  $\gamma$  são muitas, para diferentes situações**

- Placa de Wilhelmy: o peso da placa *muda* quando a placa toca a superfície do líquido:

$$\square \Delta p = \text{perímetro} \cdot \gamma \cdot \cos \Theta$$

- Peso da gota ( = perímetro do tubo .  $\gamma$  )
- Pressão máxima da bolha, quando cresce

