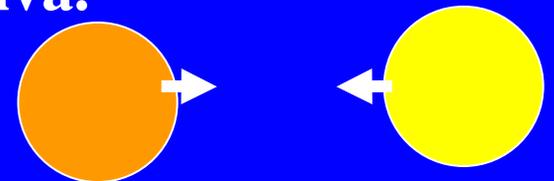
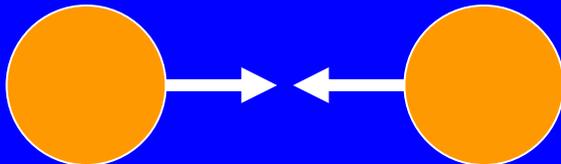


# Estabilidade coloidal: colóides liofóbicos

- Sólis liofílicos são termodinamicamente estáveis
- Sólis liofóbicos, emulsões, espumas, aerosóis e muitos outros sistemas coloidais têm uma estabilidade apenas cinética, que muitas vezes chamamos de *estabilidade coloidal*.
- Os fatores de estabilidade são diferentes:
  - em emulsões: a viscosidade do filme interfacial
  - em espumas: a elasticidade do filme superficial.
- O caso mais importante: sólis liofóbicos: a teoria DLVO e a teoria de Ise.
- A teoria DLVO tem aceitação mais universal, por isso será considerada em detalhe.

# ***Teoria DLVO: atração de van der Waals e repulsão eletrostática***

- **Forças de van der Waals: moléculas ou átomos neutros sempre se atraem e são atraídos por cargas elétricas.**
- **Responsáveis por fenômenos fundamentais como a condensação de vapores e a cristalização de moléculas.**
- **Vários tipos de interação: entre dipolos instantâneos correlacionados (as forças de London), entre dipolos permanentes, dipolo permanente com dipolo induzido.**
- **O cálculo das energias de interação entre pares de moléculas é feito usando-se expressões bem conhecidas, estabelecidas há várias décadas.**
- **A resultante das forças é sempre positiva.**

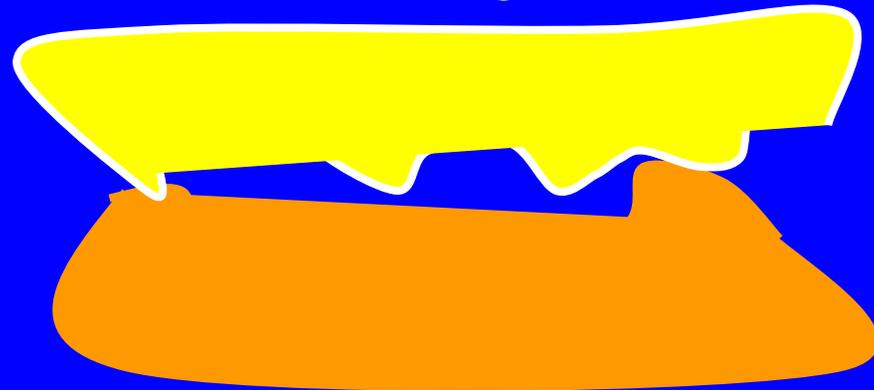


# Qualquer superfície tende sempre a aderir a qualquer outra superfície?

- Segundo as forças de Van der Waals, sim.
- **Entretanto, o nosso dia a dia está repleto de exceções a esta tendência universal à adesão entre superfícies.**
- Explicação: forças de van der Waals são de muito curto alcance. Por exemplo, as forças (dispersivas) de atração entre duas partículas esféricas, por exemplo dois átomos de argônio, diminuem com a sexta potência da distância entre as esferas.
- No caso de dois sólidos com superfícies planas, a atração entre estas é dada por  $V_A = -A/12\pi L^2$  (por unidade de área)

# Superfícies rugosas não aderem por forças de Van der Waals

- A energia de interação só atinge valores de ordem de **grandeza de  $kT$**  se a distância entre as duas superfícies for de ordem de **um nanometro**. Em distâncias maiores, não há atração entre elas.
- Concluindo: partículas coloidais tendem a se unirem, isto é, a coagularem, mas só quando a distância entre elas se torne muito pequena, de ordem de grandeza de raios moleculares.



## Repulsão (ou atração) eletrostática

- Em uma dispersão coloidal as partículas apresentam normalmente um potencial zeta diferente de zero, isto é, têm um excesso de cargas positivas ou negativas.
- Se as partículas forem todas homogêneas, as cargas provocarão a repulsão entre elas, segundo a lei de Coulomb.
- A força repulsiva é função do inverso do quadrado da distância entre as partículas.

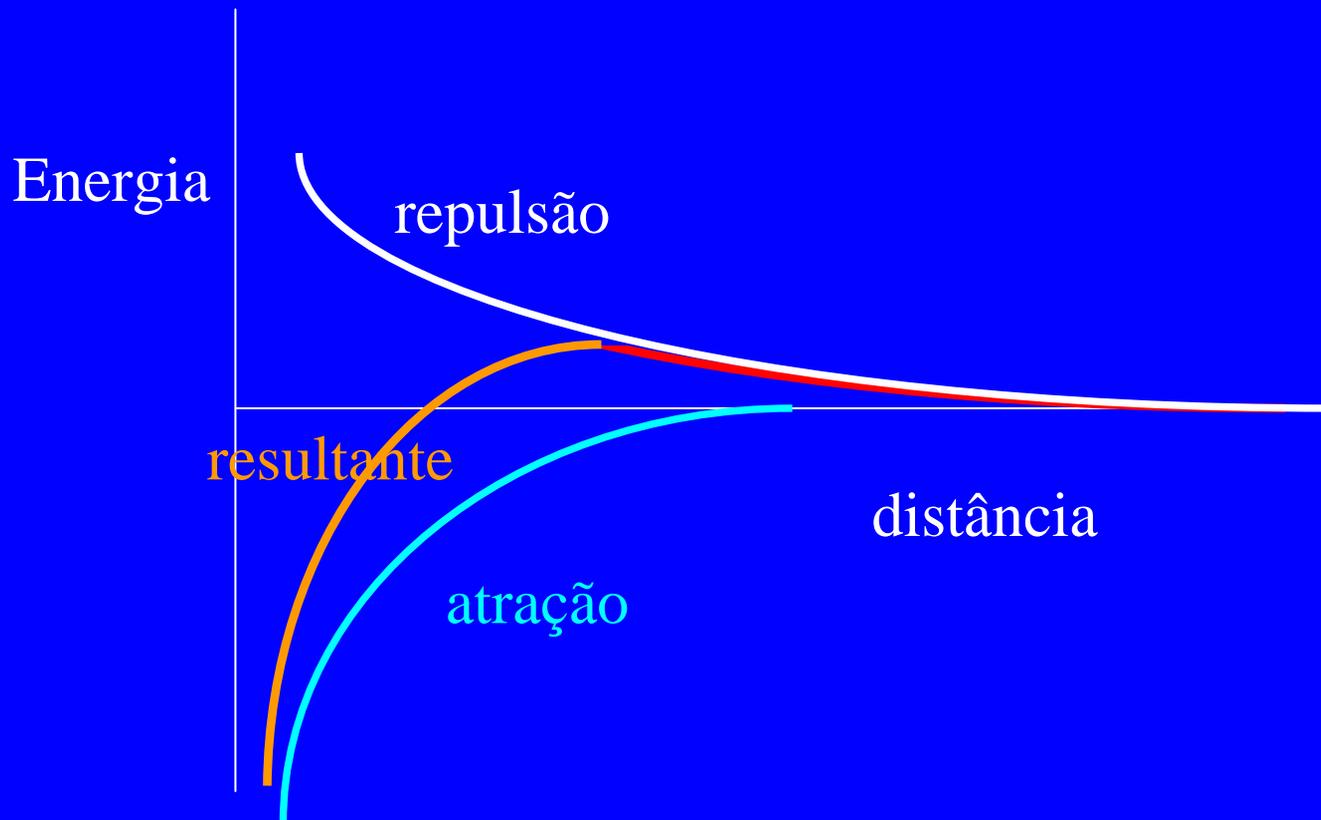
$$V_R = 64 n^0 kTZ^2 \kappa^{-1} \exp(-\kappa D),$$

$$\text{onde } Z = \tanh(z e \psi_0 / 4kT)$$

## Somando as energias de repulsão e de atração:

- Resultam curvas com as seguintes características:
  - energia zero, quando a distância entre as partículas é elevada;
  - quando a força iônica é elevada, a energia de um par de partículas diminui quando a distância entre as partículas diminui, tendendo a valores muito baixos (*o mínimo primário*)
  - quando a força iônica é pequena, à medida que a distância entre as partículas diminui há uma diminuição da energia até atingir um mínimo pouco profundo (*o mínimo secundário*). Depois a energia aumenta até um máximo, e volta a diminuir até o *mínimo primário*.

- Há uma *barreira de ativação* causada pela repulsão eletrostática, para que as partículas se aproximem até tocarem-se, se a força iônica for baixa. Além de colóides liofóbicos, esta repulsão foi verificada em outros sistemas, particularmente nas espumas líquidas.



# Outros fatores de estabilidade

- **Repulsão estérica:** superfície recoberta com um polímero adsorvido ou enxertado, em um bom solvente; há uma repulsão entre as cadeias poliméricas e, conseqüentemente, entre as partículas.
- **Depleção:** é um mecanismo de estabilização ou instabilização de partículas coloidais, de descoberta mais recente. Em geral, é causada por polímeros que *não se adsorvem às partículas* mas formam gradiente de potencial químico no sistema, o que na prática dificulta a saída da cadeia.
- **Hidratação:** repulsão devida às camadas de água fortemente ligadas às superfícies das partículas.
- **Interação hidrodinâmica:** taxas de cisalhamento do líquido contíguo a superfícies sólidas são sempre muito baixas. Isto introduz um importante fator de retardamento da aproximação de partículas.

# Agregação causada por polímeros

- Polímeros adsorvidos não são sempre estabilizantes. Há pelo menos dois casos em que um polímero pode desestabilizar uma dispersão coloidal:
- As partículas têm carga (digamos, positiva) e o polímero tem carga oposta (negativa). Neste caso, o resultado da adsorção é a neutralização das cargas da partícula, eliminando a repulsão coulômbica.
- O polímero tem uma grande massa molar, e o grau de cobertura das partículas é pequeno. Neste caso, uma mesma cadeia polimérica pode unir-se a duas ou mais partículas ao mesmo tempo, formando *flocos* e instabilizando a dispersão.

# Coagulação rápida e lenta, regimes RLA e DLA

- Barreira energética à aproximação de partículas muito pequena: a coagulação é muito rápida e limitada apenas pela difusão.
- Barreira muito grande: o sistema é estável indefinidamente.
- A relação entre uma taxa de coagulação e a taxa no limite de difusão é chamada de *fator de estabilidade*,  $W$ . Quando a barreira à aproximação das partículas é de ordem de  $25 \text{ kT}$ ,  $W = 10^9$ , isto é, o sol é muito estável.
- São dois regimes principais de agregação: o regime de **cinética limitada por reação**, e o de **cinética limitada por difusão**.
- Cinética limitada por difusão é muito rápida, e produz agregados muito abertos, de dimensão fractal elevada.
- No regime de cinética limitada por reação, há uma barreira energética à agregação, e as partículas se chocam várias vezes até se juntarem. Neste caso, a dimensão fractal é menor, correspondendo a um agregado mais compacto.

# Fractais

- Um objeto fractal tem tres características principais:
  - **Auto-similaridade**, ou simetria de escala: é a reprodução de um mesmo aspecto morfológico, em diferentes escalas de tamanho.
  - **Dimensão fracionária**: objetos euclidianos, isto é, descritos pela geometria de Euclides têm dimensões 1, 2 ou 3. Uma linha fractal muito tortuosa pode ter dimensão 1,7, uma superfície muito tortuosa pode ter uma dimensão 2,6. A linha tortuosa tende a preencher a superfície, assim como a superfície tortuosa tende a preencher as três dimensões do espaço.
  - Uma linha fractal não tem um comprimento definido univocamente: **o valor obtido depende do tamanho da "régua" ou gabarito usado na medida**. Quanto menor o gabarito, maior será o comprimento:  $\ln L = A - d (\ln \lambda)$ , onde L é o comprimento medido, d é a dimensão fractal e  $\lambda$  é o comprimento do gabarito.