

PROGRAMA

- **O estado coloidal**
- **Tensão superficial**
- **Colóides liofílicos e liofóbicos**
- **Propriedades cinéticas**
- **Propriedades elétricas**
- **Propriedades óticas**
- **Reologia**
- **Estabilidade coloidal**
- **Visão: as microscopias**
- **Microanálise**
- **Reatividade**
- **Superfícies líquidas**
- **Ângulo de contacto**
- **Superfícies sólidas**
- **Adsorção, adesão e coesão**
- **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:**
 - **$72 \times 0,75 \times 10^{-4} \text{ (m}^2) = 54 \times 10^{-4} \text{ mJ}$, em uma gota esférica, mas $72 \text{ mJ} \times 1000 \text{ (m}^2) = 72 \text{ J}$, se a água estiver em dimensões nanométricas**
portanto, razão de Boltzman: 3×10^{-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**
- **$\gamma(\text{H}_2\text{O}) > \gamma(\text{hidrocarbonetos})$**
- **$\gamma(\text{MgO}) > \gamma\text{NaCl}; \gamma(\text{sólido A}) > \gamma(\text{líquido A})$**
- **γ de metais é elevada**

Tensão superficial de sólidos?

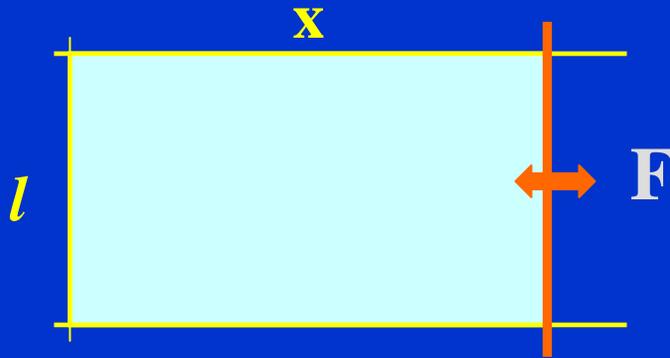
- **Mobilidade dos átomos em superfícies sólidas é baixa.**
- **Os efeitos da tensão superficial só são percebidos em uma escala de tempo muito maior.**
- **Exemplos:**
 - **Peças de plásticos sofrem lenta deformação, adquirindo formas mais arredondadas.**
 - **Fios muito finos de cobre encolhem lentamente.**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

metais preciosos moles, como o ouro e a prata

aço inoxidável

borrachas de silicona

Tensão superficial e trabalho mecânico



$$F = \gamma l$$

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

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

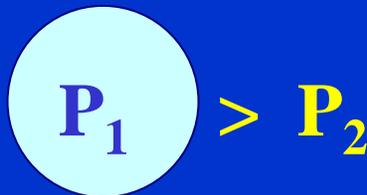
Energia por unidade de área \equiv força por unidade de comprimento, ou tensão.

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:**

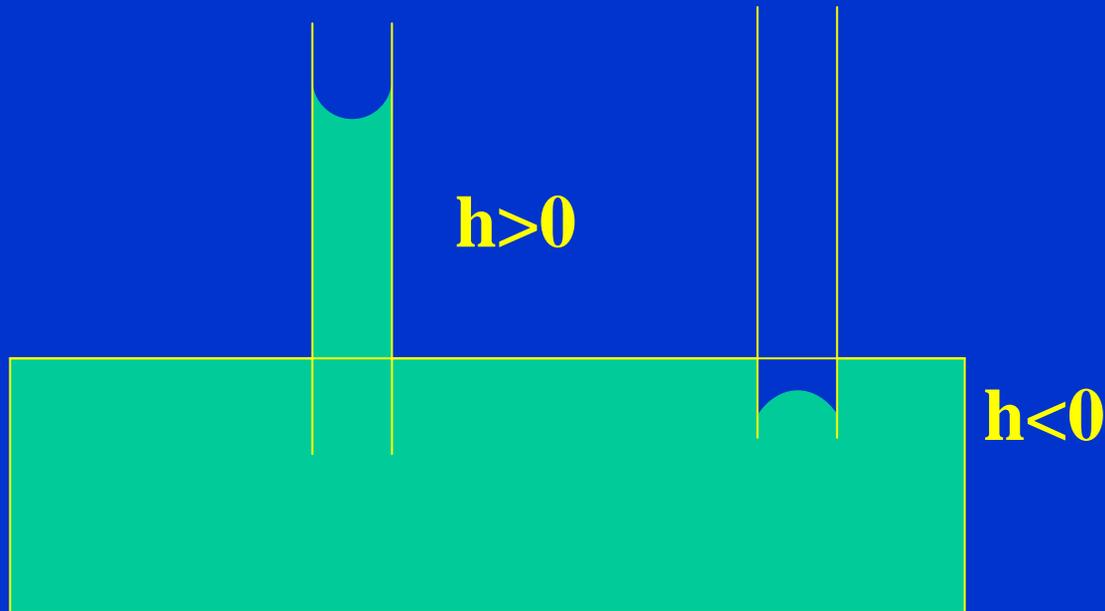


Consequências de Young-Laplace

- 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*

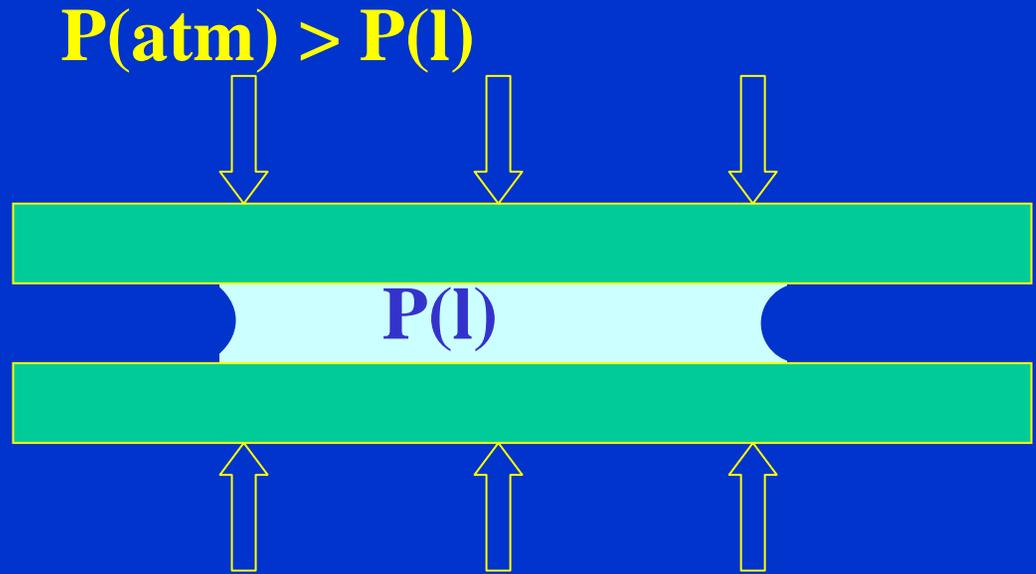
Ascensão capilar e depressão capilar

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



Adesão capilar

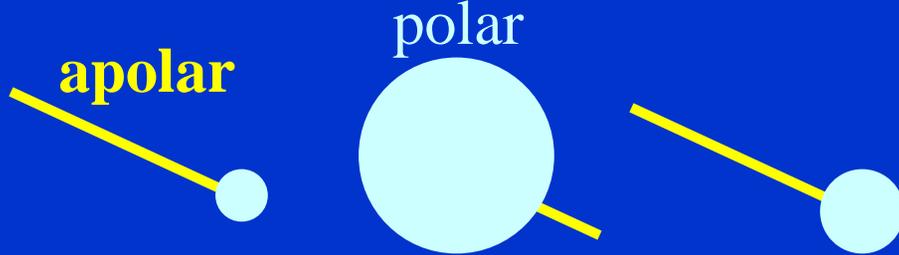
- $P(l)$



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
 - γ_{LG} : água/ar
 - γ_{LL} : água/tolueno
 - γ_{LS} : água/polietileno
 - γ_{SS} : polietileno/vidro
 - γ_{SG} : vidro/ar

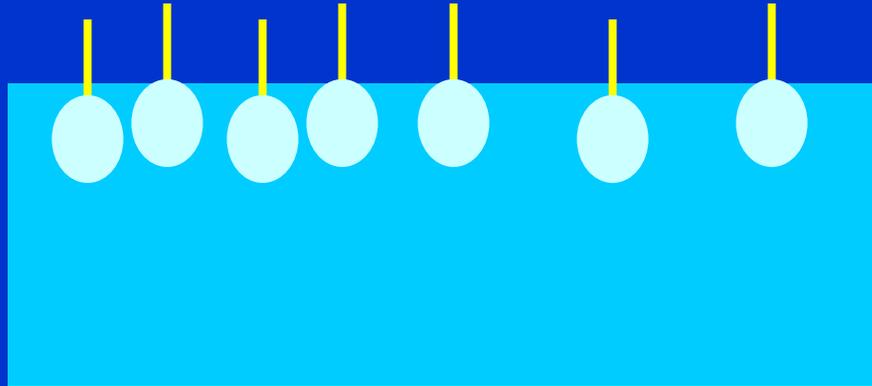


Tensoativos

- 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

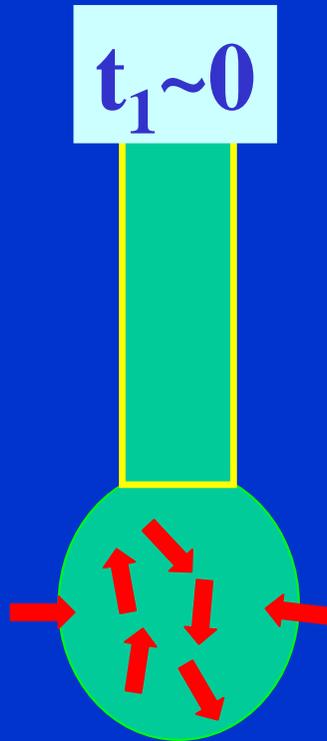


- Superfície de água passa a ser superfície de hidrocarboneto (ou fluorocarboneto, etc.)
- Por isso, atuam mesmo em concentrações muito baixas

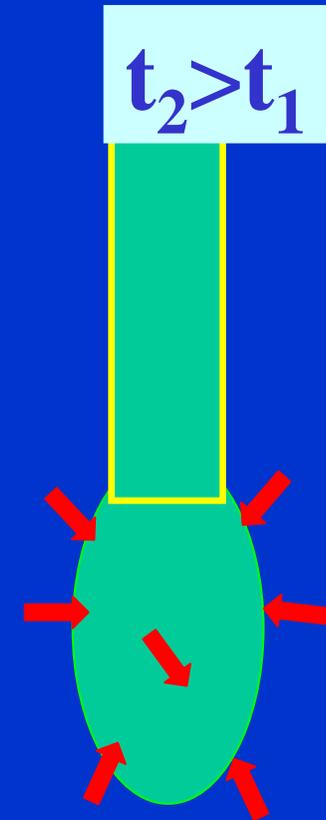
Temperatura de Tammann e sinterização

- γ 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



O tensoativo é adsorvido na superfície da gota, mudando a sua tensão superficial, sua forma e o seu peso máximo com o tempo.



Propriedade fundamental em detergência

Técnicas de medida de γ são muitas, para diferentes situações

- Placa de Wilhelmy: o peso da placa *muda* quando a placa toca a superfície do líquido:
 - $\Delta p = \text{perímetro} \cdot \gamma \cdot \cos \Theta$
- Peso da gota (= perímetro do tubo $\cdot \gamma$)
- Pressão máxima da bolha, quando cresce

