

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 $\langle x \rangle = (2Dt)^{1/2}$

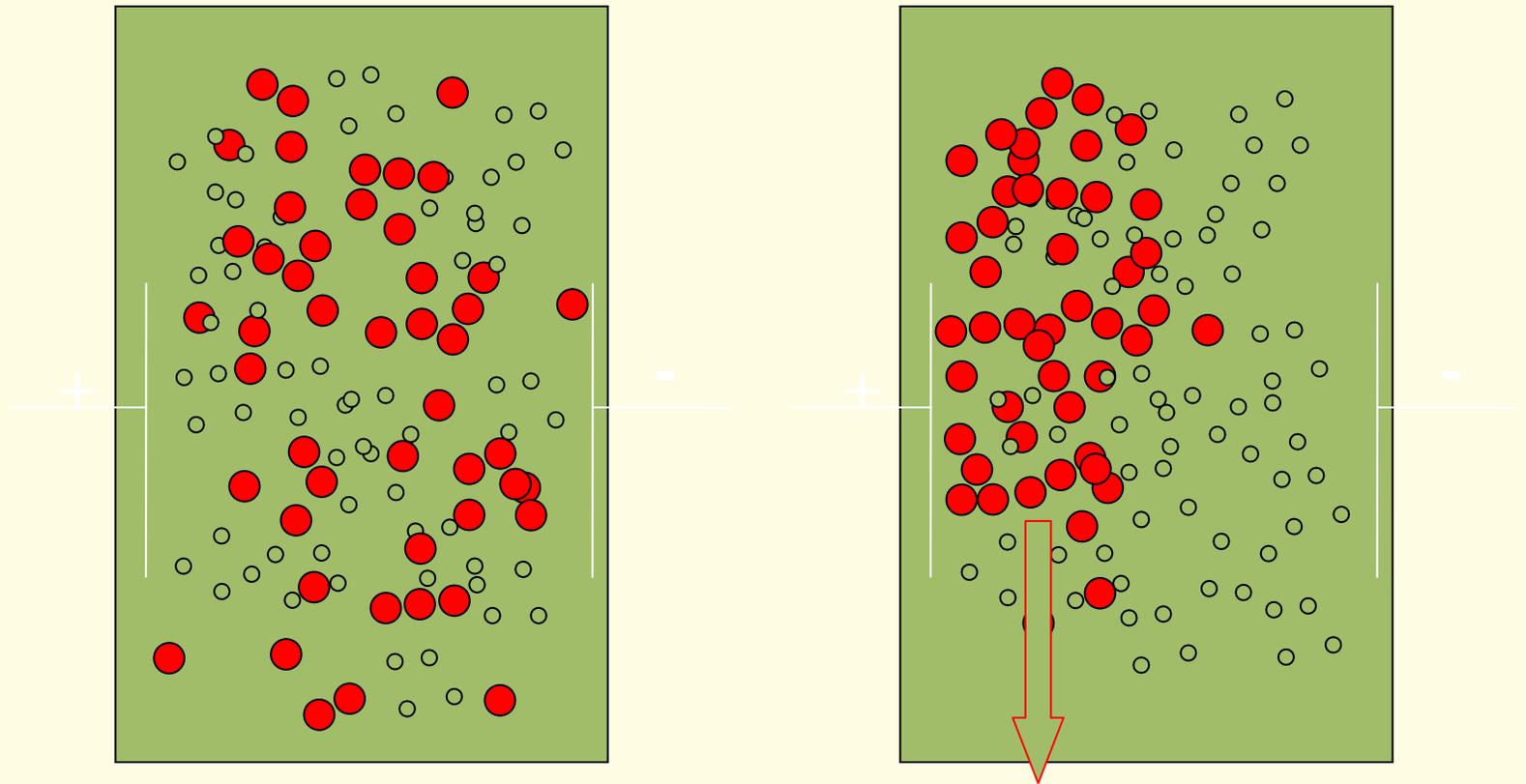
Valores típicos de D

- $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ (no caso de moléculas pequenas 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**

Eletodecantação



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 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.**

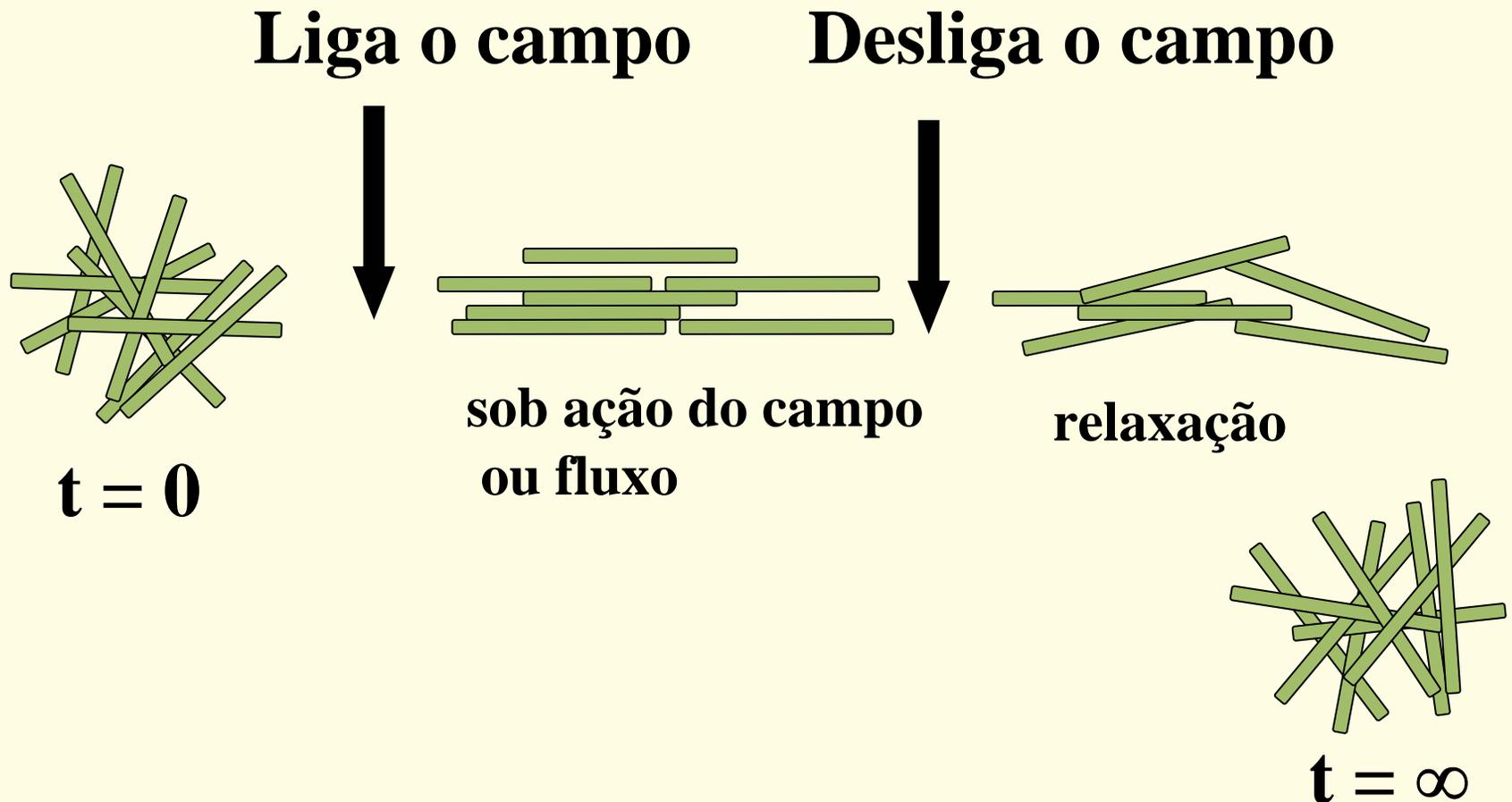
Não-linearidade

- 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.
 - (haverá uma aula sobre este assunto)

Difusão Rotacional

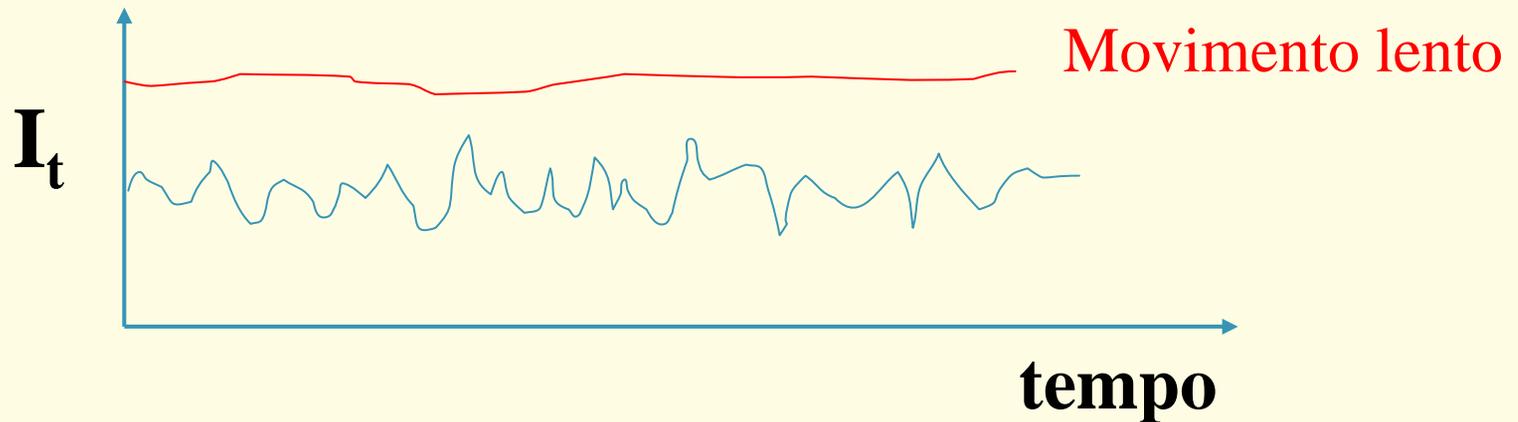
- Além de transladar, partículas também giram, portanto há uma *difusão rotacional*.
- Pode ser medida usando várias técnicas: viscosidade não-Newtoniana, relaxação dielétrica, despolarização de fluorescência, birrefringência elétrica e de fluxo, NMR.

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

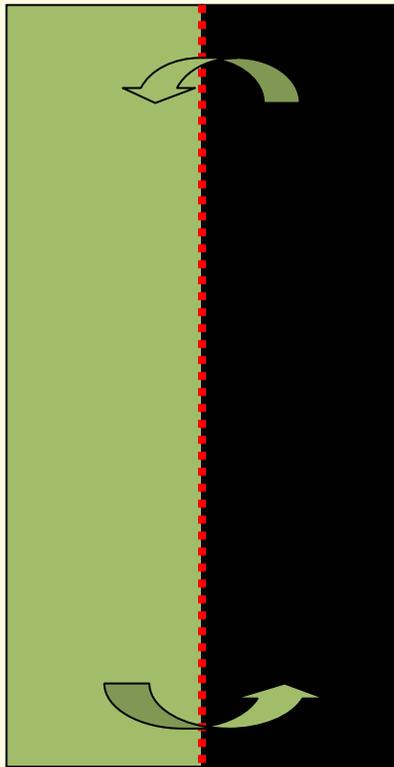
- **Velocidade de sedimentação (estacionária)**
 - $v = (\text{peso (de flutuação)} / \text{atrito com o meio})$
 - pequena para partículas micrométricas, imperceptível para as nanométricas
 - permite determinação do raio das partículas
- **Equilíbrio de sedimentação**
 - segue a equação barométrica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

Difusão e sedimentação sob gravidade

Raio/m	D/m ² s ⁻¹	<x>/m	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		2,2.10 ⁻⁴

Osmosedimentação

**solução
ou
dispersão**



Solvente

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

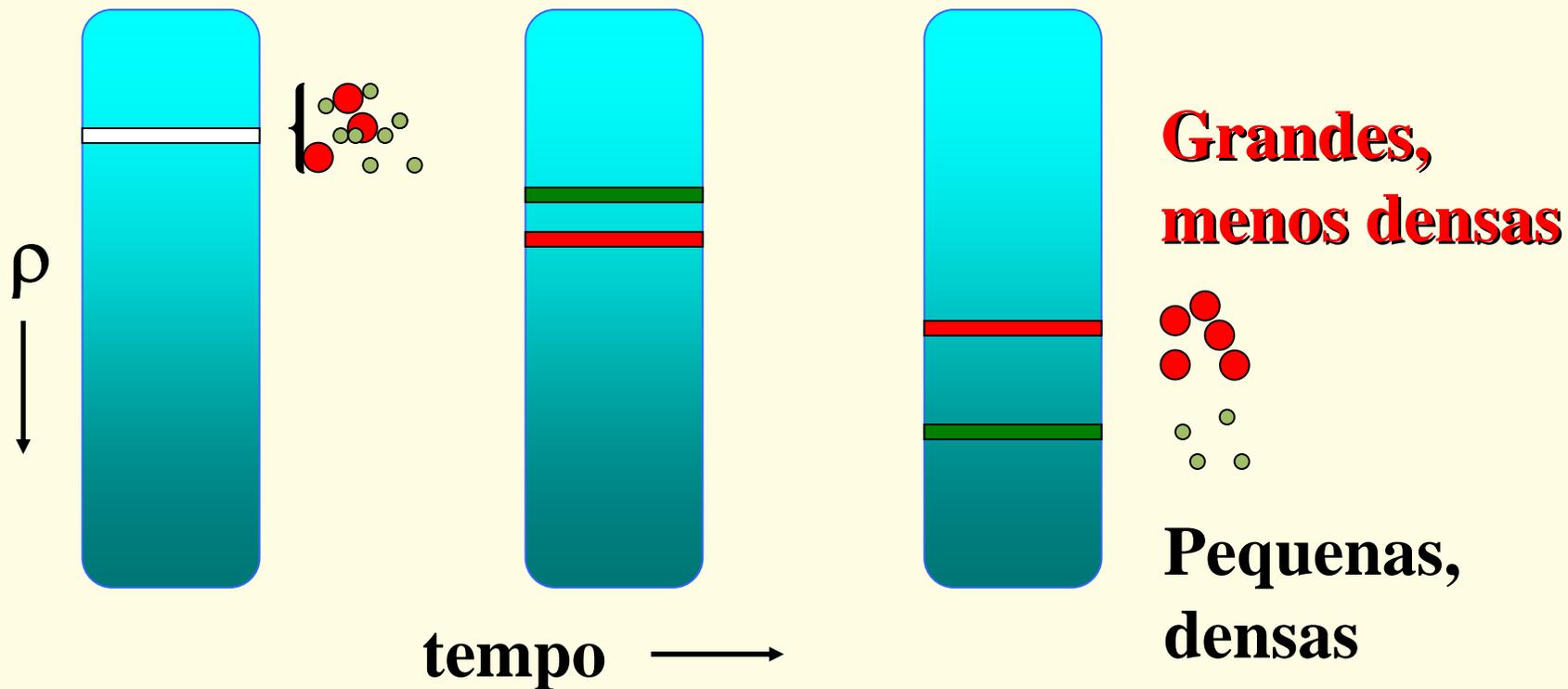
**Resultado: equilíbrio de
sedimentação, atingido em
uma fração do tempo de
sedimentação**

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



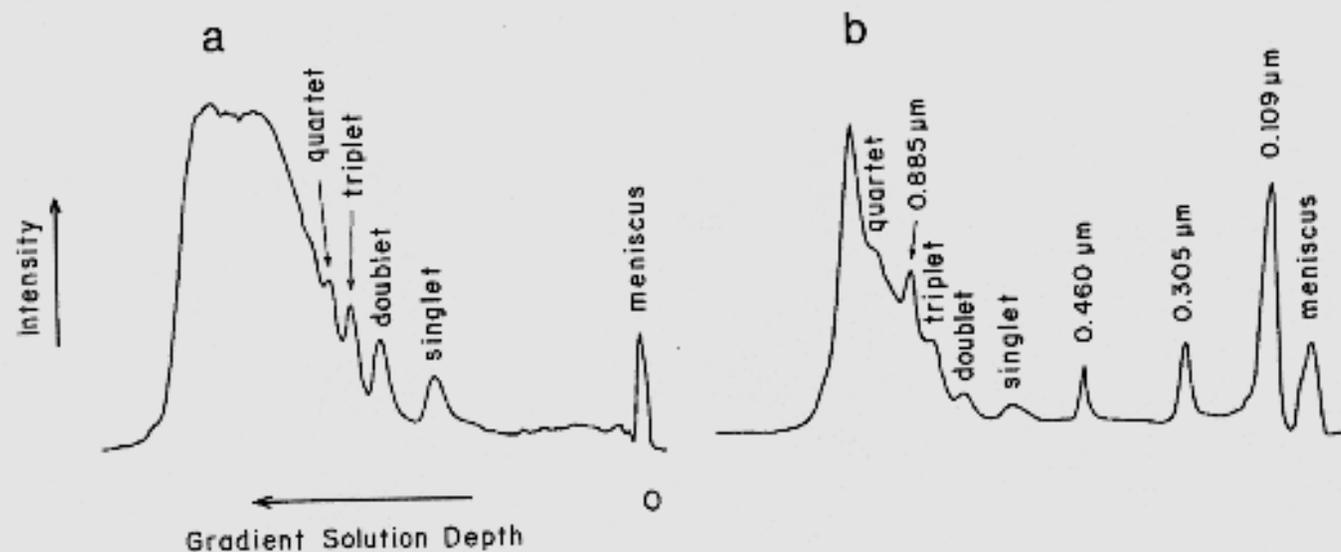


FIG. 1. Scattered light scan of centrifugation tubes containing (a) a latex sample coagulated in 0.50 mol/L NaCl after centrifugation in a density gradient and (b) the same gradient tube used in (a) but after layering a mixture of calibration latexes on top of the solution column and further centrifugation,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

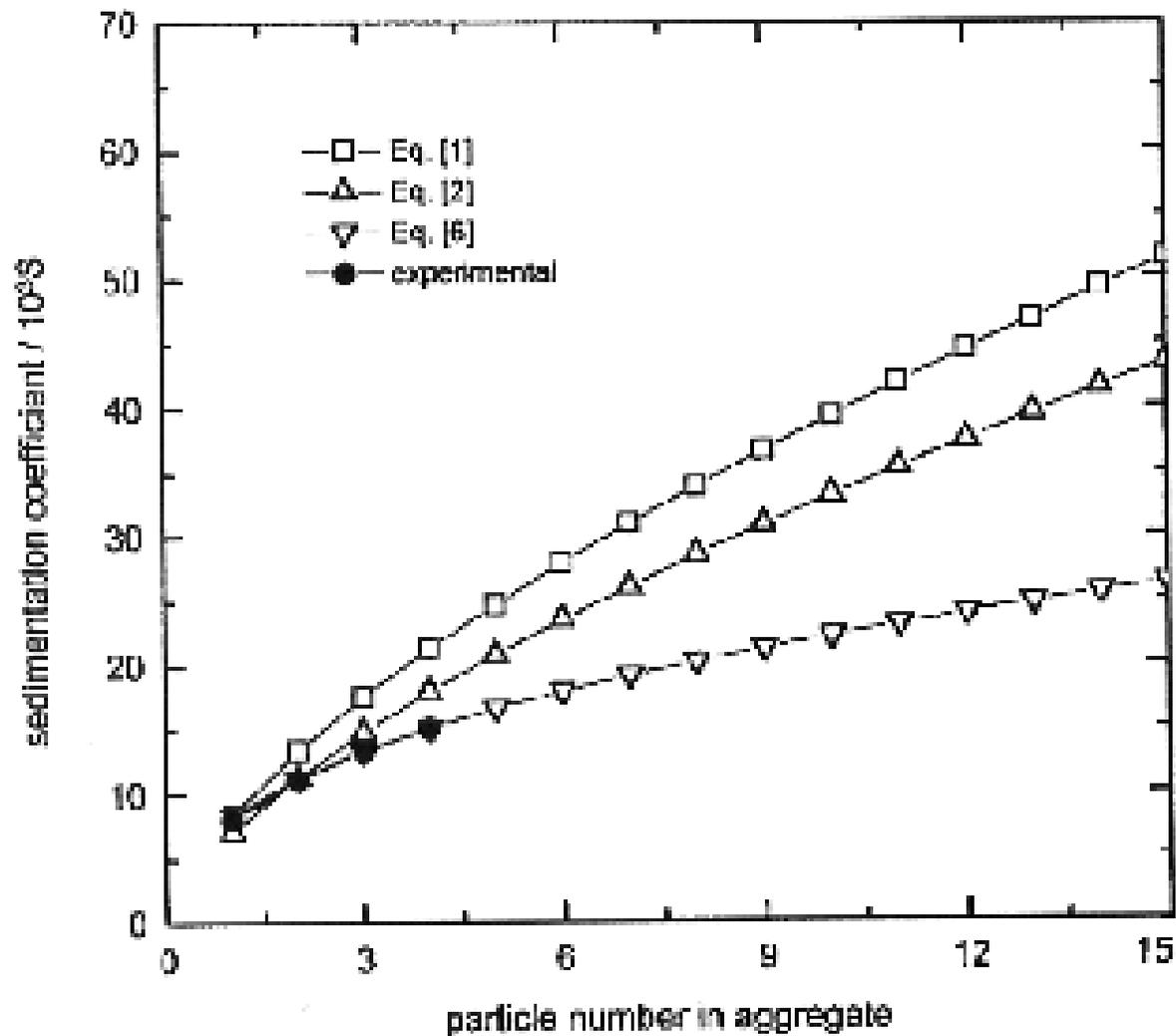


FIG. 2. Sedimentation coefficients of PS latex aggregates, calculated using Eqs. [1], [2], and [6] and the experimental values for the singlets, doublets, triplets, and quartets.

Eq 6:

$$R = n^{1/D} r$$

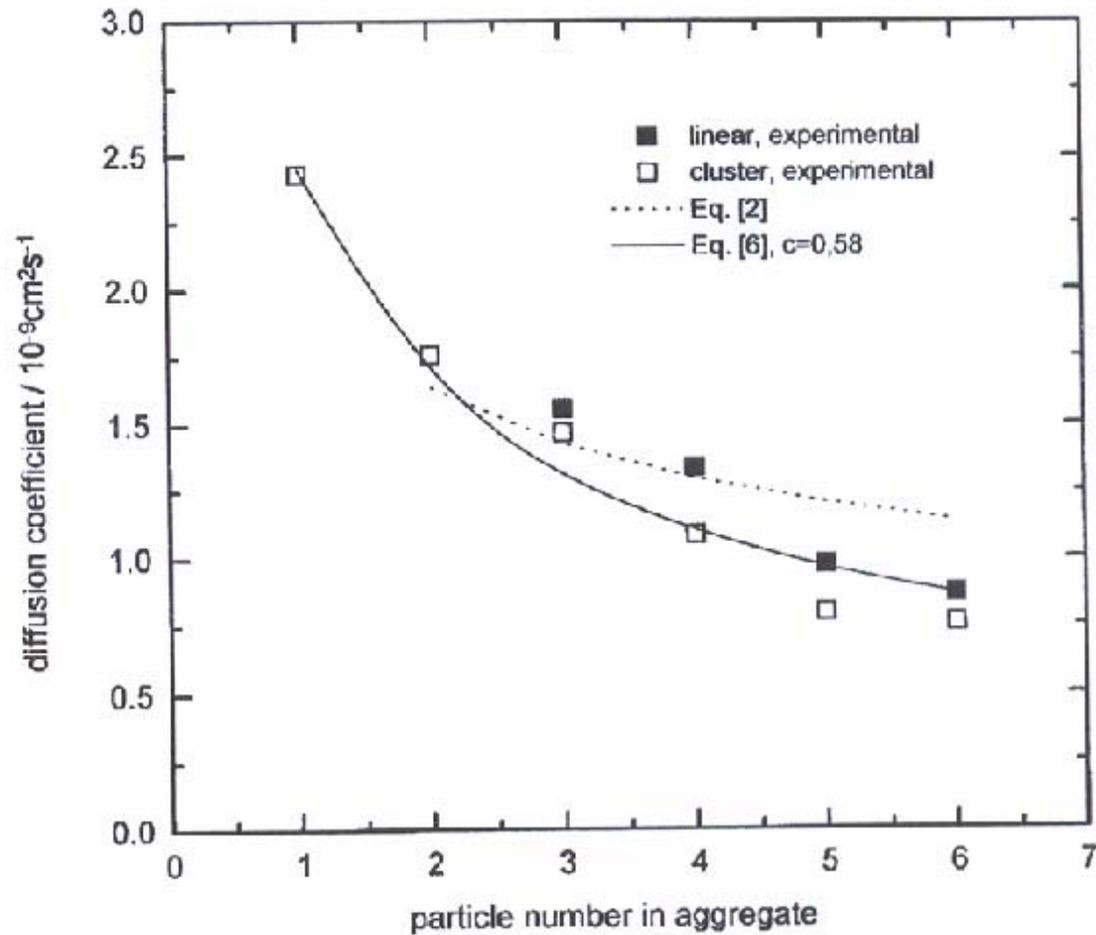


FIG. 3. Dependence of the diffusion coefficients on aggregate particle numbers. Experimental data from Ref. (2); curve calculated using Eqs. [2] and [6].

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**

