

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

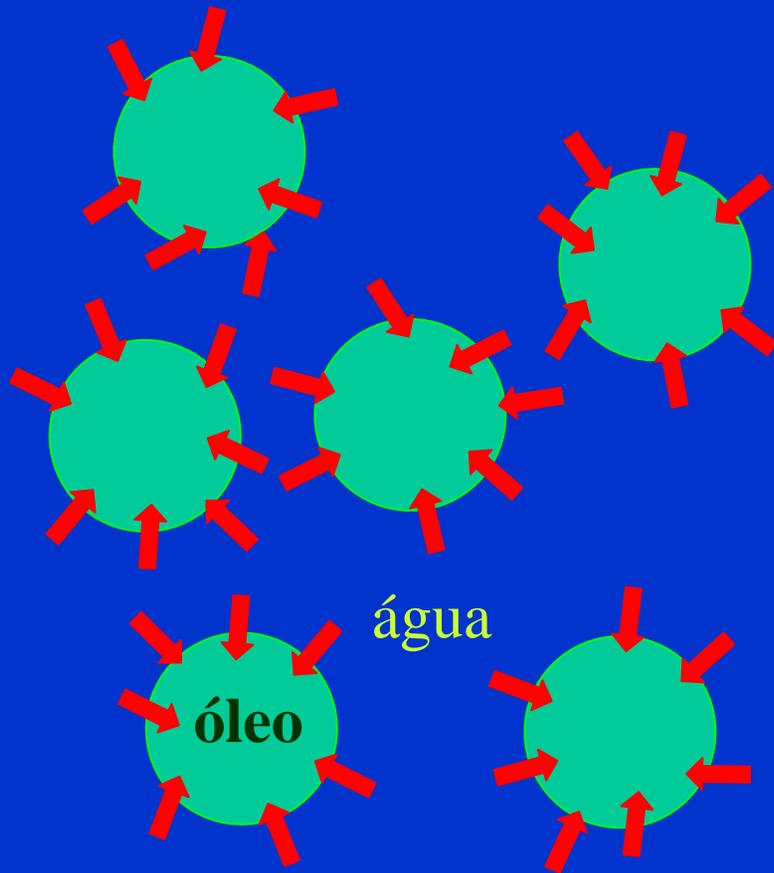
Estabilidade coloidal

- **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.**

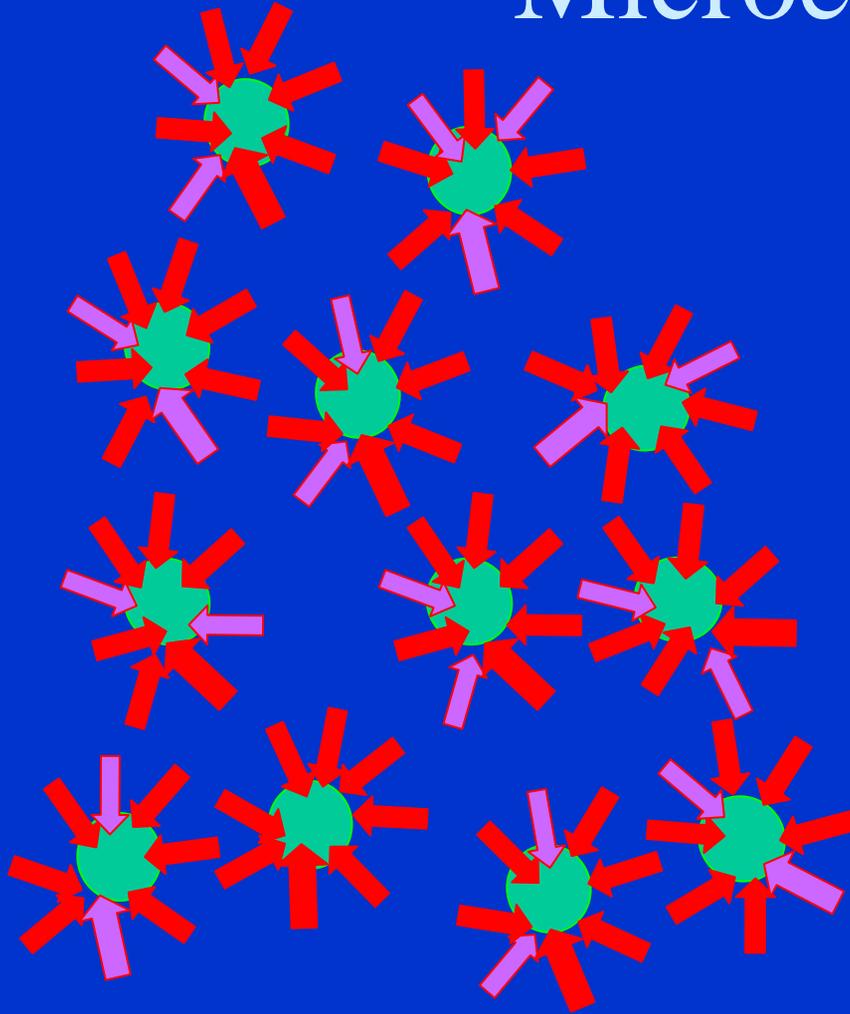
Emulsões O/A



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

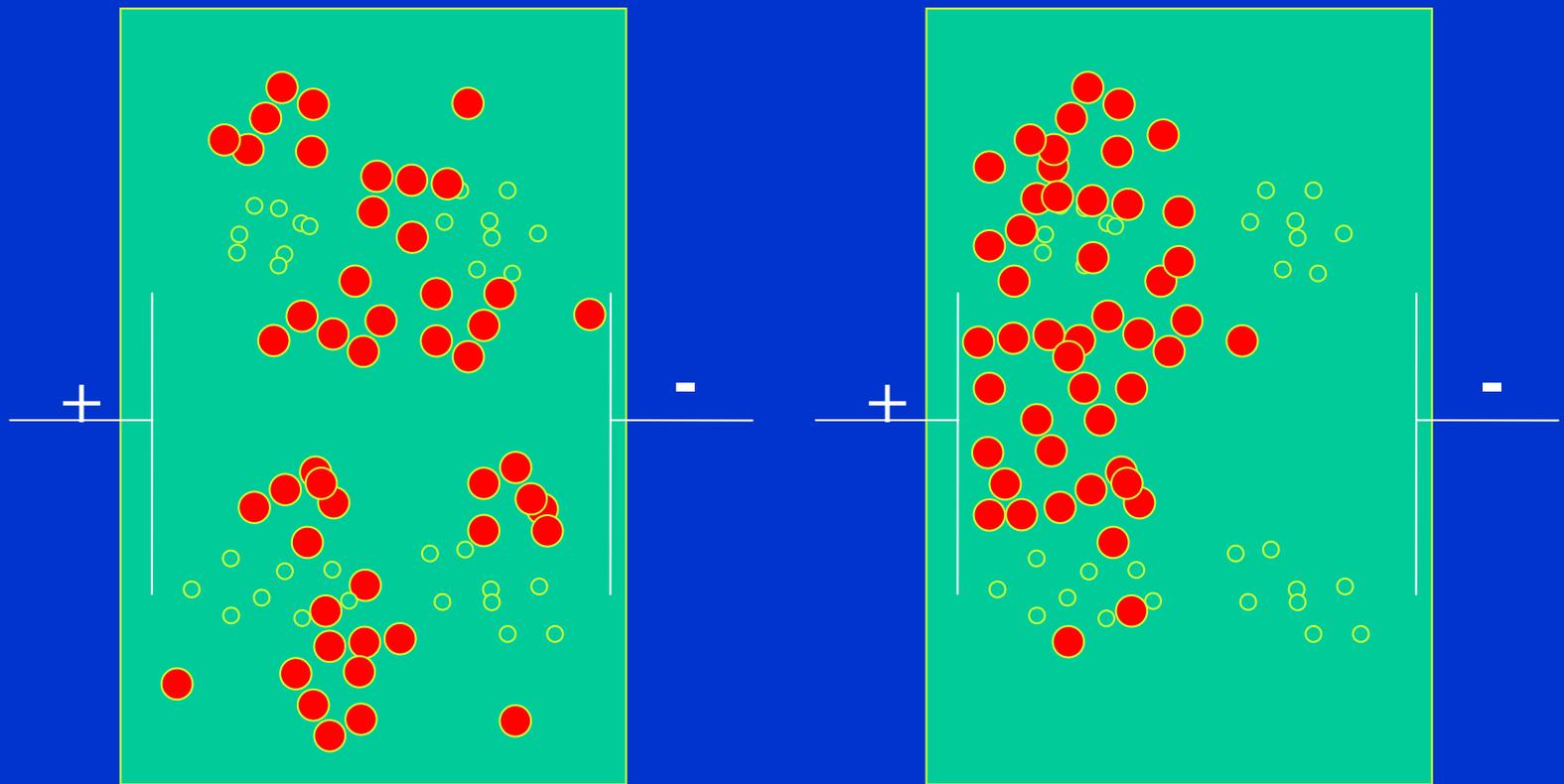
Viscosidade e microviscosidade

- **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.

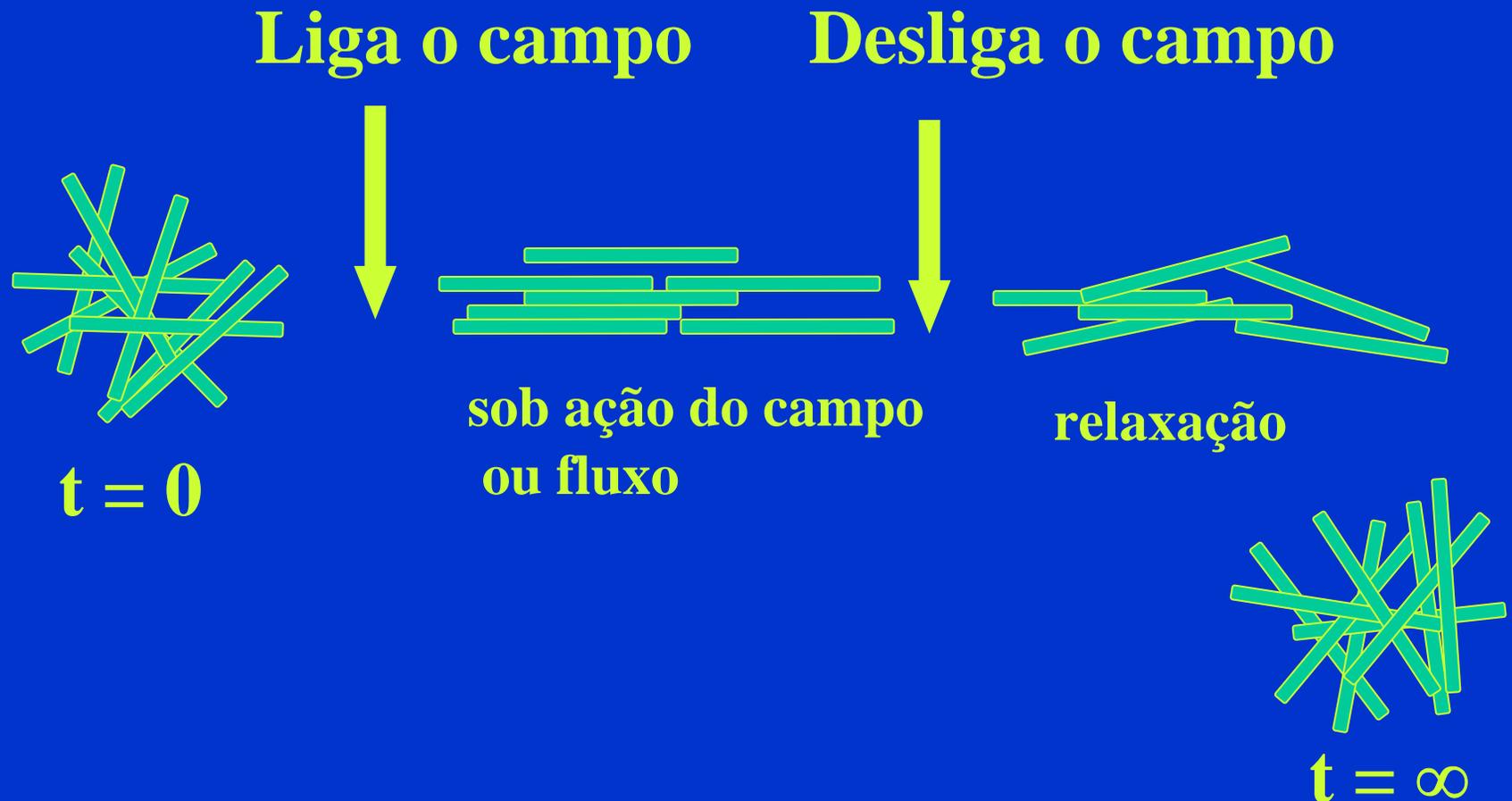
Eletodecantação



Difusão Rotacional

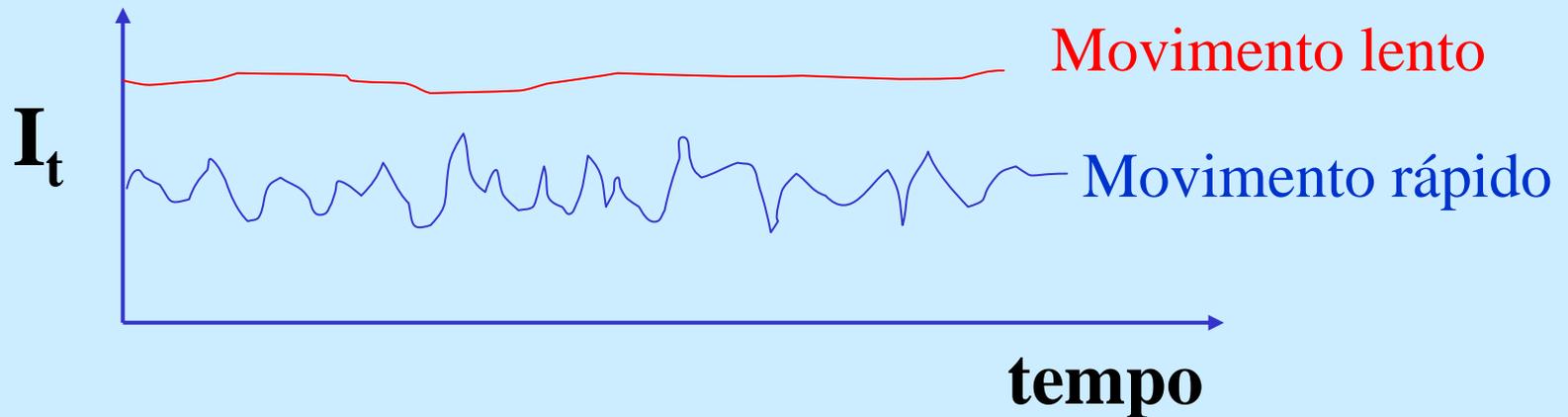
- Além de transladar, partículas também giram, portanto há uma *difusão rotacional*.
- Pode ser medida usando várias técnicas: viscosidade não-Newtoniana, relaxação dielétrica, despolarização de fluorescência, birrefringência elétrica e de fluxo, NMR.

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

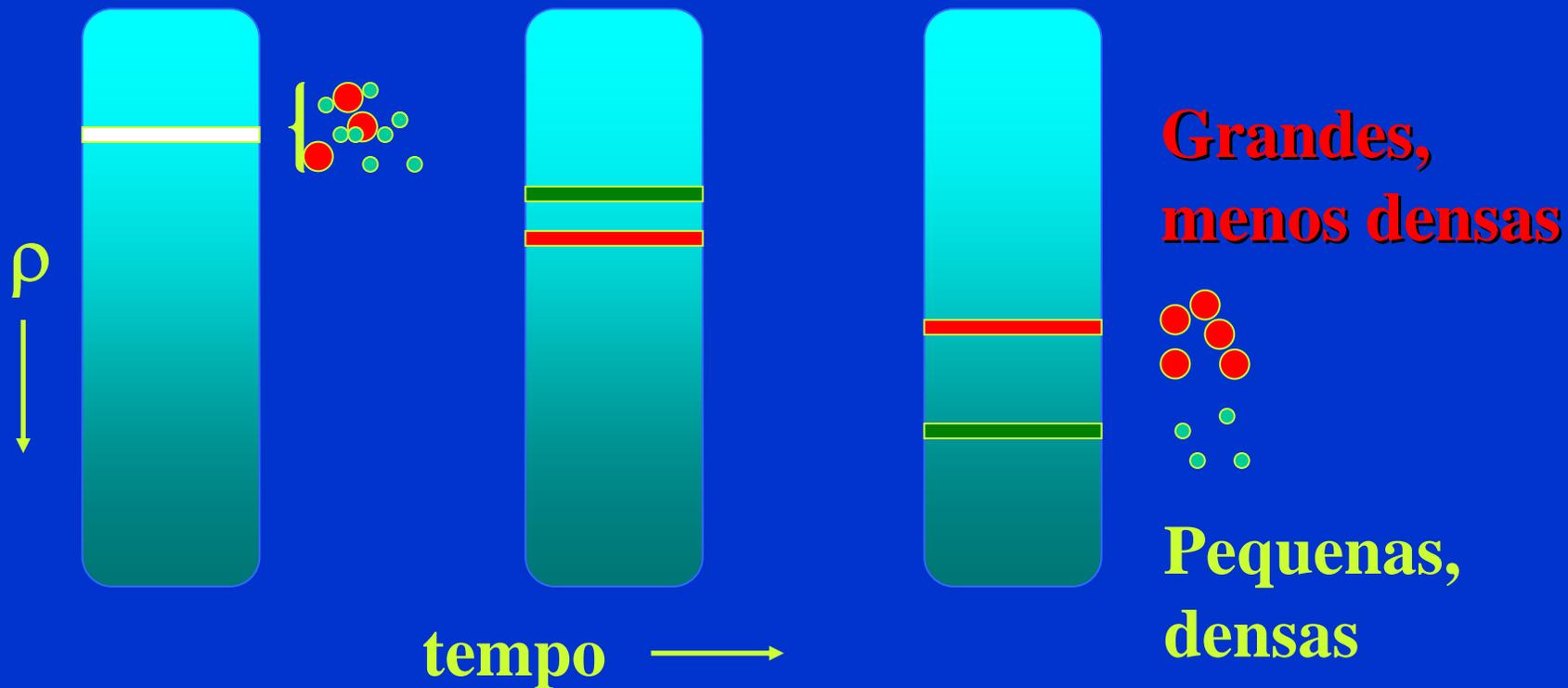
- **Velocidade de sedimentação (estacionária)**
 - $v = (\text{peso (de flutuação)} / \text{atrito com o meio})$
 - pequena para partículas micrométricas, imperceptível para as nanométricas
 - permite determinação do raio das partículas
- **Equilíbrio de sedimentação**
 - segue a equação barométrica
 - 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**

