

# Propriedades óticas

- Dispersões coloidais são frequentemente *turvas*, soluções são transparentes.
- Importância prática em colóides usados como *pigmentos*.
- *Absorção e espalhamento da luz.*
- Propriedades óticas associadas às *dimensões* das partículas (como o *confinamento quântico*)
- Efeitos da *organização*, como a *difração*, *opalescência*, *iridescência* e as *cores de interferência*.

# ***O espalhamento da luz***

- **Em um meio material contínuo, a luz interage com as cargas e os dipolos induzidos e permanentes de íons, moléculas e seus agregados, sofrendo desvios e redução da sua velocidade de propagação, mesmo sem *absorção*, isto é, não há aumento da energia do meio.**
- **Uma medida da intensidade da interação entre o campo elétrico da onda luminosa e as cargas e dipolos da matéria é o *índice de refração* da substância. O índice de refração tem uma relação simples com a constante dielétrica,  $n^2 = \epsilon$ .**

# Índice de refração e polarização elétrica

- O índice de refração e a constante dielétrica de um meio variam com a frequência da luz, ou do campo elétrico alternado aplicado ao meio.
- Informam a respeito das propriedades do sistema molecular. Em frequências baixas do campo elétrico, cargas elétricas são deslocadas, moléculas podem girar, dipolos são induzidos e podem orientar-se.
- Moléculas e partículas se *polarizam*; a sua polarização é tanto maior quanto maiores forem a sua constante dielétrica (e o seu índice de refração).

# Efeito da frequência sobre a polarização

- **Se a frequência do campo (ou da radiação) aumenta: as moléculas podem passar a serem incapazes de acompanharem as rápidas mudanças de módulo e sentido do campo.**
- **A polarização diminui, dependendo da relação entre a frequência da luz e o tempo característico de cada tipo de polarização.**
- **Os dipolos permanentes deixam de contribuir em frequências de ordem de MHz, porque nessa região as variações de frequência já são muito rápidas para serem acompanhadas pelas moléculas**

# Espalhamento de Rayleigh

- $R_{\theta} = I_{\theta} r^2 / I_{0,u} = (K/\lambda^4) a^3 \varphi (1 + \cos \theta)$   
(vale quando  $a < 1/20 \lambda$ )

**onde  $I$  é a intensidade da luz incidente ou espalhada  
(ângulo  $\theta$ ),**

**$r$  é a distância entre detector e observador,**

**$K$  é uma constante ótica que depende da diferença entre os índices de refração das partículas e do meio ( $=0$ , quando os índices são iguais),**

**$a$  é o raio das partículas**

**$\varphi$  é o volume de partículas por unidade de volume**

# Método de Zimm

A intensidade da luz espalhada por partículas **com dimensões comparáveis à de  $\lambda$**  (o comprimento de onda da luz) é dada pela equação:

$$Kc/R_{\theta} = 1/(M.P(\theta)) + 2 A_2c$$

onde  $K = 2\pi^2 n^2 (dn/dc)^2 / (\lambda^4 N_A)$ ;  $R_{\theta} = (Ir^2/I_o)_{\theta}$ ;

$$1/P(\theta) = 1 - (16\pi^2/3\lambda^2) .S^2 \text{sen}^2 \theta/2$$

e o significado dos símbolos é: **n**: índice de refração; **c**: concentração;  $\lambda$ : comprimento de onda da luz;  $N_A$ : número de Avogadro; **I**: intensidade detectada à distância **r**; **I<sub>o</sub>**: intensidade incidente;  $\theta$ : ângulo entre feixe incidente e feixe espalhado; **S**: raio de giração.

# Raios-X, LALS, SAXS

- $Kc/R_\theta = f(\sin^2 \theta/2 + kc)$  fornece o **raio de giração S**, a **massa molar** das partículas e o **coeficiente virial** de interação entre as partículas. Usando-se a massa molar e o raio de giração é possível saber se as partículas estão mais ou menos intumescidas com solvente.
- No caso do espalhamento de luz em pequeno ângulo (LALS) ocorre uma importante simplificação no tratamento dos resultados, devido à possibilidade de se fazer  $P(\theta)=1$ .
- Quando se quer obter o raio de giração de partículas pequenas, é preferível usar raios-X (SAXS) do que usar luz visível, para que o termo  $S/\lambda$  seja significativo.

# Espalhamento de nêutrons

- A seção de choque de nêutrons com compostos deuterados é muito maior do que com compostos com hidrogênio.
- Fornece contraste quando se quer examinar as partículas formadas pela agregação de moléculas orgânicas de natureza diferente, como por exemplo um complexo entre polímero (H ou D) e detergente (D ou H), em solução.



# Teoria de Mie

- Teoria muito geral, que permite calcular espalhamento da luz mesmo em sistemas muito complexos, soluções concentradas, sólidos polifásicos e contendo partículas de qualquer tamanho, que sejam também absorvedoras da luz.
- Tem sido aplicada a vários tipos de problemas que envolvam a cobertura ótica de superfícies, ou a penetração da luz em um meio complexo.
- Não é resumida em poucas equações, resolvidas analiticamente.

# Alguns resultados

- **o cálculo do poder de cobertura conferido a filmes de tintas, pela presença de pequenas bolhas;**
- **a verificação de que a densidade ótica de uma dispersão coloidal de nanopartículas metálicas depende quase exclusivamente da absorção da luz pelas partículas, e não do espalhamento da luz;**
- **o cálculo da dependência angular da intensidade da luz espalhada, que permite prever e realizar "janelas" que são transparentes em alguns ângulos de visada, mas opacas em outros.**

# ***Turbidez*** ( $\tau = 16\pi R_{90} / 3$ )

- Definida de maneira idêntica à absorvância, pode ser determinada em qualquer espectrofotômetro ou colorímetro.
- Na turbidez a transmitância é reduzida pelo **espalhamento** da luz.
- Na absorvância, é reduzida pela **absorção** da luz.
- Quando ocorrem absorção e espalhamento simultaneamente, não medimos absorvância nem turbidez, e sim a **densidade ótica**.
- É uma grandeza fácil de medir e extremamente poderosa no estudo de dispersões coloidais complexas.