

| | | | |
|---|-----------|--|-----------|
| O ESTADO COLOIDAL..... | 3 | O uso de sedimentação e centrifugação na caracterização de partículas coloidais | 30 |
| Exercício | 4 | Convecção | 32 |
| Fontes de informação e literatura | 4 | Exercícios..... | 33 |
| Exercícios | 5 | PROPRIEDADES ELÉTRICAS..... | 34 |
| TENSÃO SUPERFICIAL E A MINIMIZAÇÃO DE ENERGIA SUPERFICIAL | 7 | Formação de interfaces eletricamente carregadas..... | 34 |
| Tensão Interfacial | 8 | A eletricidade que nos rodeia | 34 |
| Tensoativos | 9 | Outros mecanismos de separação de cargas em interfaces | 35 |
| A isoterma de Gibbs | 9 | Triboplasma..... | 36 |
| Temperatura de Tammann e sinterização..... | 10 | A equação de Poisson-Boltzmann | 36 |
| Tensão superficial estática e dinâmica | 10 | A dupla camada elétrica | 36 |
| Exercícios | 10 | Partes fixa e difusa da dupla camada elétrica...37 | |
| MICELIZAÇÃO | 12 | A espessura da dupla camada difusa | 37 |
| Compostos de baixa massa molar..... | 12 | Superfície de cisalhamento..... | 39 |
| Compostos de alta massa molar | 12 | Potencial zeta | 39 |
| Partição de compostos anfífilos..... | 13 | Interações eletrostáticas entre partículas | 39 |
| Estruturas supramoleculares de compostos anfífilos..... | 14 | Eletro-osmose, potencial de sedimentação e potencial de escoamento | 40 |
| Diagramas de fases | 14 | Eletrodecantação | 41 |
| Reatividade em sistemas micelares e "catálise micelar" | 15 | Exercícios..... | 42 |
| Auto-ordenamento e fabricação de materiais . | 16 | PROPRIEDADES ÓTICAS | 43 |
| Exercícios | 16 | O espalhamento da luz..... | 43 |
| EMULSÕES, MICROEMULSÕES E ESPUMAS | 17 | Índice de refração e polarização elétrica | 43 |
| Inversão de emulsões | 19 | Espalhamento estático de luz, raios-X e nêutrons..... | 44 |
| Quebra de emulsões e espumas..... | 19 | A teoria de Mie | 45 |
| Emulsificação e detergência | 19 | Turbidez | 45 |
| Espumas no tratamento de minérios e de efluentes | 20 | Espalhamento dinâmico da luz | 46 |
| Exercícios | 20 | Elipsometria | 46 |
| COLÓIDES LIOFÍLICOS E LIOFÓBICOS, HIDROFÍLICOS E HIDROFÓBICOS | 21 | DEFORMAÇÃO E VISCOSIDADE: REOLOGIA | 48 |
| Exercícios | 22 | Elasticidade..... | 48 |
| OBTENÇÃO DE COLÓIDES..... | 23 | Elasticidade: energia e entropia..... | 49 |
| Sistemas monodispersos e polidispersos | 23 | Viscosidade | 49 |
| Pureza de colóides..... | 24 | Plasticidade | 49 |
| Exercícios | 25 | Viscoelasticidade | 50 |
| PROPRIEDADES CINÉTICAS | 26 | Modelos de Maxwell e de Kelvin | 50 |
| Difusão | 26 | Tempos de relaxação | 50 |
| As leis de Fick | 26 | Dissipação e análise do efeito de solicitações dinâmicas..... | 51 |
| Acoplamento de fluxos | 27 | Tixotropia..... | 52 |
| Movimento de cadeias e entrelaçamento | 27 | Volume livre, plasticidade e superplasticidade | 52 |
| Viscosidade e microviscosidade | 28 | Transição vítrea e relações temperatura-tempo (WLF)..... | 53 |
| Não-linearidade..... | 28 | Mecânica físico-química. O efeito Rebinder.... | 54 |
| Determinação experimental de coeficientes de difusão. Espalhamento de luz dinâmico..... | 29 | Exercícios..... | 54 |
| Difusão Rotacional..... | 29 | ESTABILIDADE COLOIDAL: COLÓIDES LIOFÓBICOS | 55 |
| Sedimentação..... | 29 | Teoria DLVO: equilíbrio entre atração de van der Waals e repulsão eletrostática | 55 |
| | | Atração por forças de van der Waals | 55 |
| | | Repulsão (ou atração) eletrostática | 56 |
| | | Outros fatores de estabilidade..... | 57 |

Repulsão estérica 57

Coagulação rápida e lenta, regimes RLA e DLA

..... 57

Desagregação de sólidos 58

Exercícios 58

ÂNGULO DE CONTATO..... 59

Ângulo de contato e trabalho de adesão 59

Tensão superficial de polímeros 59

Fatores estruturais do ângulo de contato 60

Histerese de ângulo de contato 60

Efeito da rugosidade 60

Efeito da heterogeneidade da superfície 61

Medição de ângulo de contato 61

Exercícios 61

O estado coloidal

Já no fim do século 19 muitos químicos se referiam a uma classe de sistemas líquidos, chamados de *colóides*.¹ Estes se distinguem de outros sistemas líquidos, como as soluções de sais e de muitas substâncias bem conhecidas (sacarose, álcool, ácido acético e outras) por um conjunto de propriedades:

1. são formados por dois ou mais componentes, mas um dos componentes forma domínios contínuos, enquanto o outro forma domínios descontínuos;
2. existe a possibilidade de *bicontinuidade*, isto é de formação de dois domínios contínuos;
3. frequentemente os sistemas são visualmente turvos, ou opacos;
4. ainda que em concentrações altas, não apresentam valores muito pronunciados de suas propriedades coligativas;
5. podem apresentar viscosidade elevada e tensão superficial baixa.

Como se vê, não se trata de distinções rigorosas. Hoje, definimos os sistemas coloidais como sendo sistemas nos quais se distingue *domínios* de composição química significativamente diferente da composição média, sendo esses domínios caracterizados por terem ao menos uma *dimensão inferior a um micrômetro*.

Portanto, classificamos como coloidais um grande número de sistemas de grande interesse prático: fumaças e

aerosóis, dispersões de partículas, soluções e misturas de polímeros, espumas sólidas e líquidas, monocamadas, os vários tipos de micelas e outros agregados moleculares ou iônicos. Novos sistemas coloidais continuam sendo gerados continuamente, no contexto da fase de grande desenvolvimento por que passa a Química dos Materiais, desde os anos 80. Neste momento, há toda uma importante classe de sistemas coloidais recebendo grande atenção: as *nanopartículas*, que são uma das bases das *nanotecnologias* emergentes.

A própria definição que hoje adotamos, baseada nas dimensões dos domínios ou das partículas, permite concluir que existe uma característica comum a todos os sistemas coloidais: todos eles têm uma grande área interfacial. Por esta razão, o estudo de colóides é inseparável do estudo de superfícies e interfaces, e o conceito de *tensão superficial* adquire uma importância central, neste estudo.

Existe hoje uma Ciência de Colóides e Interfaces, caracterizada por sociedades científicas (por exemplo, a IACIS, International Association of Colloid and Interface Scientists), congressos internacionais e nacionais (o da IACIS, realizado a cada três anos, o da Divisão especializada da American Chemical Society, o da Kolloid Gesellschaft e outros), revistas (principalmente as seguintes: Langmuir, Journal of Colloid and Interface Science, Colloids and Surfaces A e B, Colloid and Polymer Science, ao lado de muitas outras de interesse mais geral, mas que publicam trabalhos de colóides e superfícies). Estas organizações e atividades congregam químicos, físicos, biólogos, matemáticos, engenheiros de várias modalidades (químicos, mecânicos, ambientais, de alimentos), farmacêuticos e outros tipos de pesquisadores e profissionais.

A ciência de colóides e interfaces

¹ Há vários clássicos, a respeito. Por exemplo, o livro de Zsigmondy, a "Cartilha Coloidal" de Ostwald, que foi traduzida para o português por Heinrich Hauptmann, os livros de Krut e de Adam (do qual existe uma edição Dover). Os grandes sistemas abordados nestes livros continuam presentes nos textos atuais, com a exceção dos *corantes*, que não parecem interessar a muitos químicos coloidais, atualmente.

trata de problemas suscitados por vários tipos de atividades humanas, industriais e agrícolas, bem como de problemas gerados a partir de considerações sobre o meio ambiente. Tem um grande número de interfaces² com as ciências e tecnologias de solos, ciências da atmosfera, de macromoléculas, de materiais, de adesão, com a física da matéria condensada, a biofísica molecular, a eletroquímica e, em menor escala, outras áreas do conhecimento.

Sendo uma disciplina antiga, a Ciência de Colóides e Interfaces passou por altos e baixos, ao longo deste século. Hoje mostra grande vigor, e os seus temas freqüentam não apenas as páginas das revistas especializadas, mas também de revistas científicas de interesse amplo e grande prestígio. É interessante notar, como exemplo de altos e baixos, o que aconteceu com esta área, no âmbito da American Chemical Society: há meio século, esta sociedade editava o *Journal of Physical and Colloid Chemistry*. Este passou a ser apenas *Journal of Physical Chemistry* nos anos 60, o que reflete o desprestígio pelo qual passou a área de colóides. Já nos anos 80, a ACS resolveu criar a *Langmuir*, agora em resposta à crescente importância dos colóides e superfícies.

Por outro lado, o ensino desta

² Ao discutirmos interrelações e interdependências entre disciplinas do conhecimento científico, é muito comum utilizarmos esquemas *positivistas* e *reducionistas*, às vezes sem percebermos. Do ponto de vista deste autor, estes esquemas são às vezes empobrecedores, e muitas vezes irrelevantes. É mais produtivo que esta análise seja sempre feita considerando as múltiplas interações entre as diferentes disciplinas, e em particular as interações entre os novos conhecimentos e inovações, que são multidirecionais e mutuamente fertilizantes. Um exemplo deste tipo de abordagem é o usado por James Burke em "Connections", que existe na forma de livro, de uma série de televisão e de uma seção na revista *Scientific American*.

disciplina tem sido regularmente negligenciado, e o resultado é que um enorme número de professores, pesquisadores e profissionais de várias áreas simplesmente ignora rudimentos da disciplina, e por isto é incapaz de resolver apropriadamente um grande número de problemas, práticos e científicos, com que se defronta³.

Há várias disciplinas ou áreas interdisciplinares que guardam relação estreita com a Química de Colóides e Superfícies, por razões metodológicas, históricas ou conceituais. Algumas delas são a Físico-Química de Macromoléculas, a Biofísico-Química e a Ciência de Superfícies (Surface Science). Por exemplo, a Ciência de Superfícies trata principalmente de superfícies sólidas bem definidas, que não são frequentemente consideradas no estudo de colóides. Entretanto, seus resultados são essenciais para compreendermos as propriedades de interfaces sólido-líquido, que formam um tema central do estudo de colóides.

Exercício

1) Examine as seções em que se divide o *Chemical Abstracts*. Quantas destas seções tratam de sistemas que são de natureza coloidal? Quais são os assuntos dessas seções?

Fontes de informação e literatura

Quanto às fontes de informação, há um número importante de casos a considerar:

i) A informação científica primária é veiculada principalmente pelas revistas científicas, seja as editadas por sociedades científicas, seja as editadas por casas comerciais. A maioria das revistas científicas importantes tem edições em papel e eletrônicas, e já surgiram revistas

³ Estudos da Society for Chemical Industry, na Inglaterra, nos anos 70 e 90.

científicas totalmente eletrônicas. Há revistas mais exigentes quanto ao conteúdo, do que outras. Portanto, o leitor deve sempre examinar criticamente qualquer artigo, principalmente os publicados em revistas menos exigentes. Como regra, o índice de impacto de uma revista está associado à qualidade do material que ela publica, mas há casos importantes de artigos muito errados, publicados em revistas de enorme prestígio, e também de artigos muito bons que tiveram grande dificuldade para serem aceitos por alguma revista⁴.

ii) Uma grande quantidade de informação científica primária só chega às revistas depois de a propriedade industrial ou intelectual relevante já ter sido assegurada por patentes. Além disso, há informação primária que só circula na forma de patentes. Na área de colóides e superfícies, em que quase todos os assuntos têm grande interesse prático, a consulta a patentes é tão obrigatória quanto a consulta a "papers", e quem não consulta patentes corre o risco de realizar pesquisa "básica", mas descobrindo coisas que não apenas já são conhecidas, mas também já têm dono.

iii) Há ainda informação primária veiculada na forma de comunicações a congressos, mas na área de colóides e superfícies o que se apresenta em congressos pertence a uma das seguintes categorias: ou já foi publicado em revista, ou será publicado em revista, ou é parte de material patenteado.

iv) Existe informação tecnológica primária que circula principalmente na forma de

literatura técnica de fabricantes de produtos. Muitas empresas procuram também publicar esta literatura em revistas sujeitas a processo de revisão por pares ("refereeing"), porque este processo submete a informação a uma análise crítica, impedindo a confusão entre a informação científica e tecnológica e as afirmações motivadas apenas pelas necessidades comerciais ou estratégicas da empresa.

v) A informação secundária se encontra em um grande número de fontes: livros, "handbooks", enciclopédias, séries de "advances" ou anuários, resenhas e em bases de dados eletrônicas⁵.

vi) Há um número enorme de fontes em "sites" de grupos de pesquisa, departamentos, universidades, editoras e empresas, e também em portais. É possível fazer "downloads" de livros inteiros, artigos, figuras e o que mais a conexão à Internet suportar. Infelizmente, há também um problema importante, que é a falta de verificação de erros, ou de validação, da maioria do material que se encontra na Internet. Por exemplo: um livro publicado em papel por uma editora séria foi lido e corrigido, pelo menos, por um editor competente. Um artigo publicado em uma revista eletrônica que tenha um corpo editorial responsável, e pratique o julgamento pelos pares, também foi lido e revisado. Já o texto que está no site de uma pessoa ou uma instituição na Internet pode não ter tido nenhuma revisão crítica⁶.

Exercícios

1- Forneça as referências completas de cinco textos (livros, monografias) de Química Coloidal e de Superfícies, de âmbito geral, existentes no sistema de bibliotecas da Unicamp.

⁴ Dois casos bem conhecidos são: i) a publicação de supostas imagens de DNA com resolução atômica, obtidas por AFM, no início dos anos 90, em uma revista prestigiosíssima; ii) a demora na publicação da descoberta da existência das células imunocompetentes B, que ocorreu em uma revista muito especializada e de circulação restrita, permanecendo desconhecida de muitos autores importantes durante pelo menos dez anos.

⁵ As principais bases são: Web of Science, Chemical Abstracts e Derwent Index.

⁶ Há um ditado: "O papel aceita tudo". Infelizmente, a Internet aceita tudo, e mais um pouco - do bom e do ruim.

2- Forneça as referências completas de cinco obras coletivas de âmbito amplo (enciclopédias, anuários, séries, coleções de resenhas), que contenham material relativo à Química Coloidal e de

Superfícies, existentes no sistema de bibliotecas da Unicamp.

Tensão superficial e a minimização de energia superficial

Tensão superficial é uma importante propriedade físico-química de qualquer substância em fase condensada, que determina o seu comportamento coloidal. Em particular, é a mais importante propriedade físico-química de uma substância, do ponto de vista da morfogênese. A tensão superficial responde pela forma arredondada de superfícies fluidas⁷, e mesmo pela tendência da água a sair de um copo em que esteja contida, na ausência de gravidade. A contribuição da tensão superficial para a energia livre, entalpia ou entropia de um quilo de água em um só bloco é muito pequena, mas ela se torna muito importante quando o mesmo quilo de água está na forma de muitas gotas de dimensões nanométricas.

É fácil observar a tensão superficial dos líquidos, mas os sólidos também têm essa propriedade. Como a mobilidade dos átomos ou moléculas de superfícies sólidas é quase sempre muito baixa, os efeitos da tensão superficial só são percebidos em uma escala de tempo muito maior. Mesmo assim, há vários exemplos disso. Por exemplo, peças feitas de alguns plásticos sofrem lenta deformação, adquirindo formas mais arredondadas. Camadas

grossas de tinta, em pinturas ou superfícies, mostram a formação de gotas, e fios muito finos de cobre encolhem lentamente. Metais preciosos moles, como o ouro e a prata, que resistem à oxidação, podem “curar-se” espontaneamente de riscos em suas superfícies, que se torna mais lisa reduzindo a área superficial e portanto a energia livre.

A tensão superficial é uma consequência das interações intermoleculares. As moléculas ou íons que se acham na superfície de um sólido ou líquido estão sempre atraindo e sendo atraídos pelos seus vizinhos, por forças de dispersão e de Van der Waals. Havendo mais vizinhos de um lado do que de outro da superfície, a atração resultante é em direção ao interior da fase, do que resulta sempre um resultado, que é a minimização da área da superfície. Podemos visualizar a tensão superficial como uma força paralela à superfície, que provoca o seu encurtamento. Por exemplo, visualize um filme de líquido estendido sobre moldura em "U", fechada por uma barreira móvel. As moléculas do filme são atraídas para o interior da moldura, resultando uma força sobre a barreira, que é igual a $F = l\gamma$, onde l é o comprimento da superfície em contacto com a barreira, e γ é a tensão superficial.

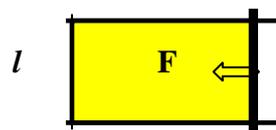


Figura 1: A tensão superficial provoca a contração de um filme de líquido estendido. Para manter a barreira estática, é necessário aplicar a ela uma força, oposta à seta.

⁷ A frase “Um líquido adquire a forma do seu recipiente” só é verdadeira quando estamos considerando uma massa de líquido grande. No caso geral, e sob a ação de gravidade, a forma de um líquido é o resultado da combinação de dois fatores: o seu peso (que tende a provocar o achatamento do líquido, sobre as paredes que o contêm) e as tensões superficiais do próprio líquido e das superfícies com que ele está em contacto, que provocam o seu arredondamento. Observe gotas de água sobre várias superfícies, anote as suas formas e procure interpretar as suas observações.

A medida da tendência da superfície a encolher, por unidade de comprimento, é a tensão superficial. A tensão superficial também pode ser definida como a variação de energia livre de um sistema, por unidade de variação de área de superfície desse sistema, sob condições P, T, ou seja: $\gamma = (\delta G / \delta A)_{P,T}$.⁸

Substâncias de tensão superficial elevada são a água e outros líquidos muito polares, os líquidos iônicos e os sais fundidos, os metais. Tensão superficial baixa é característica de substâncias apolares.

Como o aquecimento sempre provoca a dilatação de fases em equilíbrio, e a dilatação está associada ao aumento da distância média entre moléculas, a tensão superficial sempre diminui quando a temperatura aumenta. No limite, que é a temperatura crítica, a tensão superficial torna-se igual a zero, e deixa de existir a distinção entre líquido e vapor, que se confundem em um só fluido.

Uma das mais importantes consequências da tensão superficial é a existência de gradientes de pressão, em qualquer interface curva. Isto é descrito pela equação de Young e Laplace, segundo a qual a diferença de pressão entre as duas fases separadas por uma superfície com raios de curvatura R_1 e R_2 é:

$$\Delta p = \gamma (1/R_1 + 1/R_2)$$

que no caso de uma calota esférica se reduz a $\Delta p = \gamma (2/R)$, sendo a pressão maior do lado em que se acha o centro de curvatura. Esta equação tem várias consequências importantes:

- 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.

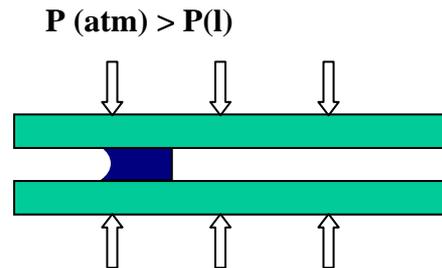


Figura: Adesão capilar causada pela presença de um filme de água entre duas superfícies hidrofílicas. Segundo a equação de Young-Laplace, a pressão no interior do líquido é menor que a pressão atmosférica.

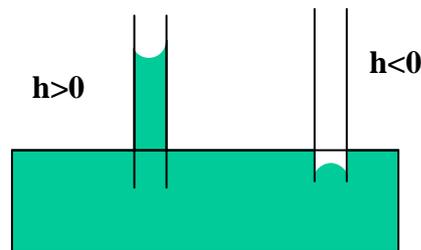


Figura: Ascensão capilar e depressão capilar. A ascensão ocorre em um capilar hidrofílico.

Tensão Interfacial

A tensão superficial se refere rigorosamente, a uma fase sólida ou líquida na presença de uma fase gasosa completamente inerte. Na prática, quase sempre temos *interfaces* isto é, regiões que separam duas fases e que têm composição, estrutura e propriedades diferentes de cada uma das fases que separam. Por isso nos referimos sempre a tensões interfaciais, mais do que à tensão superficial. Tensões interfaciais podem ser de vários tipos: sólido-sólido, sólido-gas, líquido-líquido,

⁸ Esta definição e a anterior concordam exatamente, se considerarmos que o trabalho reversível de contração do filme é $dG = F \cdot dx$.

sólido-líquido, líquido-gas (com ou sem vapor), sendo representadas pelos símbolos γ_{sl} , γ_{ll} , etc.

Tensoativos

A grande importância da tensão superficial obriga ao seu controle, em sistemas biológicos e tecnológicos. Isto é possível graças a substâncias que têm a propriedade de, em pequenas quantidades, alterarem muito o valor da tensão superficial da água (que é o líquido de maior interesse). São tensoativas as substâncias *anfifílicas*, que têm parte da molécula polar, parte apolar: sabões, muitas proteínas, outras substâncias naturais como as *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. Essas substâncias *adsorvem* na interface água-ar, onde se *orientam* de maneira que a sua parte polar fique imersa na fase líquida, e a parte apolar fique compartilhada entre a fase líquida e a fase gasosa. Portanto, elas cobrem a superfície da água com um filme *apolar*, portanto com interações intermoleculares mais fracas, que

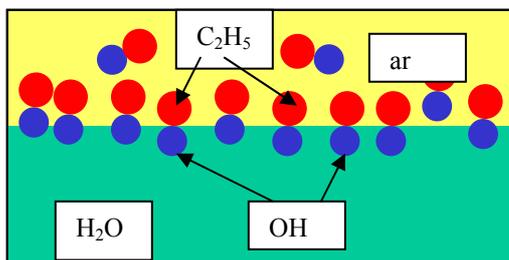


Figura 1. Orientação de moléculas de etanol na interface água-ar. Moléculas de tensoativo se orientam da mesma maneira, ainda mais pronunciadamente.

respondem pela redução na tensão superficial do líquido. De fato, isto é observado mesmo em soluções de água-álcool, em que as moléculas de álcool se acham orientadas como mostra a Figura 1, numa relação de $10^5: 1$ com a orientação oposta.

Uma consequência importante da adsorção de tensoativos na superfície da água é a formação de *gradientes* de tensão superficial. Como superfícies de baixa tensão tendem sempre a expandir-se sobre superfícies de alta tensão, o resultado de um gradiente é um deslocamento mecânico, chamado de *efeito Marangoni*, como está esquematizado na Figura 2.

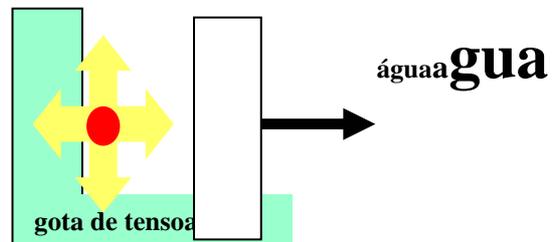


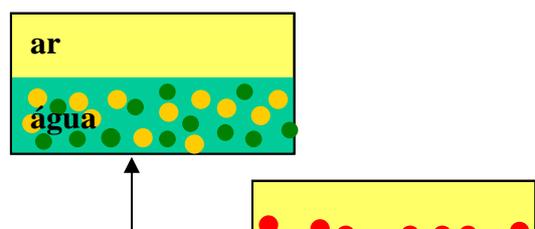
Figura 2. Um pedaço de um filme de polietileno repousa na superfície da água. Quando se goteja tensoativo de um lado do filme, o tensoativo migra na superfície e o filme é empurrado para a direita.

A isoterma de Gibbs

A distribuição ou partição de moléculas de tensoativo entre a superfície e a solução é descrita pela *isoterma de Gibbs*, que se aplica a todos os problemas de partição de soluto entre solução e superfície. Segundo esta isoterma, a concentração de solutos na superfície difere da sua concentração no interior da fase, e o excesso de concentração vale: $\Gamma = -(1/RT) (d \ln a) / d\gamma$. Admitindo que a solução seja ideal e que a espessura da capa de adsorção seja d :

$$d\gamma / dc = - RT d (c^s - c) / c$$

Portanto, se um soluto aumenta a tensão superficial, ele é excluído da superfície. Se o soluto reduz a tensão superficial, ele se acumula na superfície.



Tensão superficial estática e dinâmica

Quando mencionamos simplesmente a tensão superficial, estamos nos referindo a uma propriedade termodinâmica, portanto referente a uma situação (hipotética ou real) de equilíbrio. Entretanto, podemos ter mudanças importantes na composição da superfície de uma fase, o que muda a sua tensão superficial. Estas mudanças têm sempre uma cinética, portanto a tensão superficial também pode mudar com o tempo. Usamos a expressão "tensão superficial dinâmica" para nos referirmos a medidas obtidas em condições transientes, isto é, quando a composição interfacial está sofrendo alterações de composição. As alterações são rápidas quando a mobilidade das moléculas de tensoativo é elevada, e isso é decisivo para uma boa *detergência*.

Figura 3. A isoterma de Gibbs: tensoativos diminuem a tensão superficial da água, e se acumulam na superfície. Compostos iônicos se comportam da maneira oposta.

Temperatura de Tammann e sinterização

A tensão superficial dos sólidos sempre tende a mudar a sua forma, mas em um sólido *refratário* isto ocorre com cinética muito lenta, ou nula. A maior ou menor susceptibilidade à ação motriz da tensão superficial, no caso de sólidos cristalinos, depende essencialmente da *temperatura de Tammann*. Esta é uma temperatura, de ordem de grandeza de 2/3 da temperatura de fusão do sólido, acima da qual os átomos ou moléculas superficiais são móveis, isto é, difundem-se rapidamente em duas dimensões. Um sólido policristalino puro só sinteriza acima da temperatura de Tammann. Por exemplo, gelo recém-formado em temperaturas abaixo de 40°C se apresenta na forma de cristais de formas muito complexas, às vezes belíssimas e com uma densidade aparente muito baixa; isto é a neve. Lentamente, a neve se transforma em blocos maciços, por ação da tensão superficial. Entretanto, isto só ocorre acima da temperatura de Tammann do gelo. Se a temperatura estiver abaixo deste limite, a neve permanecerá na forma de um pó fino, solto e abrasivo.

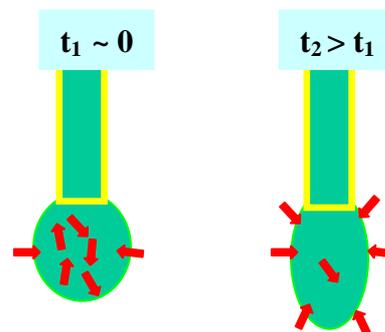


Figura 4: Tensão superficial estática e dinâmica: uma gota formada inicialmente, com formato quase esférico, deforma-se com o tempo, devido à migração de tensoativo para a superfície e consequente diminuição da tensão superficial.

Exercícios

1. Obtenha da literatura as tensões superficiais de dez líquidos comuns e de cinco sólidos comuns. Justifique os valores encontrados, considerando os tipos de interações intermoleculares existentes em cada caso.
2. Sólidos não têm apenas uma tensão superficial, mas sim uma tensão

- superficial para cada face possível. Explique esta observação e procure identificar pelo menos uma sua consequência.
3. O sal e o açúcar "empedram" em ambiente úmido, mas não o fazem sob atmosfera seca. Por que?
 4. Muitas vezes, se necessita medir tensão superficial em condição extrema (pressão muito alta ou muito baixa, temperatura muito alta, substâncias muito agressivas, superfície formada há muito pouco tempo, superfície formada há muito tempo). Liste algumas técnicas usadas na medida de tensão superficial, e indique em que condições extremas elas são úteis.
 5. Descreva detalhadamente uma técnica de medição de tensão superficial, descrevendo o procedimento e os cálculos.
 6. Observe gotas de água sobre várias superfícies, anote as suas formas e procure interpretar as suas observações.

Micelização

Tensoativos são sempre compostos anfílicos, formados por moléculas que reúnem dois grupos, com características de *polaridade* ou de *solubilidade* opostas. É muito importante o **tamanho** dos dois grupos, e por esta razão é conveniente reconhecer e distinguir a existência de compostos de baixa e de alta massa molar.

Compostos de baixa massa molar

Este grupo abrange um grande número de substâncias, das quais os compostos usados há mais tempo são os sabões. Inclui a maioria dos **detergentes, emulsificantes, agentes de molhamento, dispersantes e espumantes** em uso prático.

As principais características estruturais são: natureza do grupo polar (natureza química, presença e tipo de carga), natureza do grupo apolar, número e dimensão de cada um deles, conformação e flexibilidade das partes polar e apolar. Dispondo de todas estas variáveis, é possível construir um grande número de estruturas moleculares, que podem apresentar diferentes propriedades de partição, adsorção, micelização e auto-organização, em geral, formando um sem-número de estruturas supramoleculares cujas propriedades são, por sua vez, muito diversas e interessantes.

A maior ou menor tendência à formação de micelas é evidenciada pela *concentração crítica micelar*, ou cmc, ou seja, a concentração acima da qual a presença de micelas é detectável, em um sistema. Há algumas regras simples que permitem prever tendências de variação da cmc de um tensoativo, em água: ela diminui com o aumento da parte apolar da molécula de tensoativo, aumenta com o aumento da parte polar. No caso de tensoativos iônicos, diminui com o aumento da força iônica do meio.

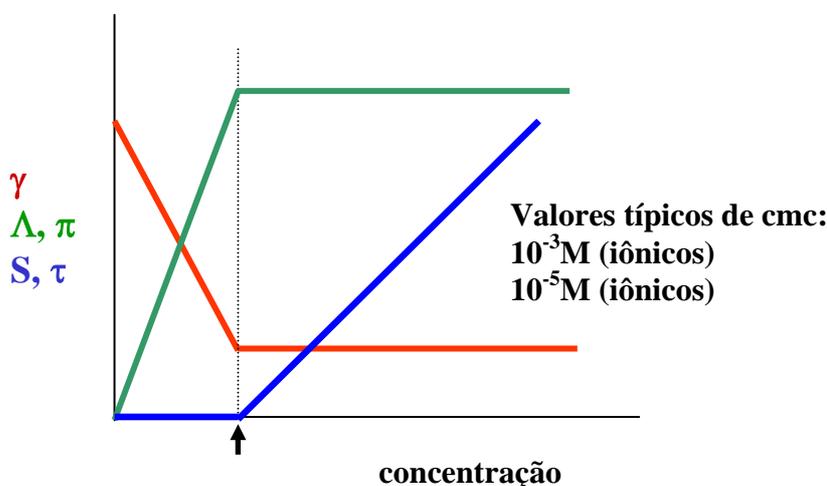


Figura 1: Evidências da formação de micelas: variação de tensão superficial, condutância, pressão osmótica, solubilidade de corantes apolares e turbidez, de um tensoativo em função da concentração em água. A seta indica a cmc.

Compostos de alta massa molar

Este grupo abrange muitos biopolímeros, como as proteínas globulares e alguns polissacarídeos, em que coexistem grupos polares e hidrossolúveis, com grupos apolares e lipossolúveis. Além destes, qualquer copolímero, em particular os copolímeros-bloco, apresenta caráter anfílico, na maioria das vezes devido a uma diferença de solubilidade dos blocos.

Um caso de copolímeros-bloco importante por causa da diferença de solubilidade dos blocos em água é o do PEO-PPO, copolímeros de óxidos de etileno e de propileno. Além desses, os próprios copolímeros aleatórios deste par de monômeros são tensoativos importantes.

A importância dos compostos anfílicos macromoleculares está associada a uma fundamental diferença de comportamento entre moléculas pequenas e grandes, entre si e em solventes:

1. Entre as moléculas pequenas, solubilidade é a regra. Praticamente, qualquer substância química de baixa massa molar é miscível com água, ou com óleos. O número de fases líquidas em coexistência, entre substâncias de pequena massa molar, é restrito⁹.
2. Entre as macromoléculas, miscibilidade é a exceção. O número de fases líquidas em coexistência, entre substâncias de grande massa molar, é ilimitado.

Esta pronunciada diferença de miscibilidade entre compostos de massas molares pequenas ou grandes é bem compreendida usando-se teorias já clássicas: a teoria de soluções regulares de Hildebrand, e a teoria de soluções de polímeros, de Flory-Huggins. A causa da pronunciada diferença de comportamento é resumidamente a seguinte:

As contribuições entálpicas à miscibilidade são, em uma maioria dos casos, negativas, isto é, contribuem para a imiscibilidade. As grandes exceções a esta regra são os efeitos de pontes de hidrogênio e de solvatação de cargas iônicas.

As contribuições entrópicas à miscibilidade são sempre positivas. As entropias de mistura são elevadas no caso dos compostos de baixa massa molar, porque se trata de grandes números de partículas, que podem assumir números de configurações muito grandes. As entropias de mistura são muito menores no caso dos compostos de alta massa molar, porque nestes casos as ligações covalentes entre os elementos de cadeia reduzem o número de configurações possível.

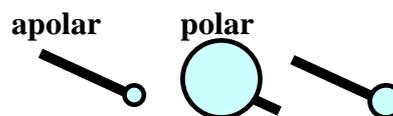
Partição de compostos anfílicos

Em qualquer sistema monofásico ou polifásico, os compostos anfílicos são distribuídos entre as diferentes fases e interfaces, segundo suas características e possibilidades de interação com as diferentes fases. Estas possibilidades se somam às múltiplas possibilidades de auto-organização, que são por sua vez afetadas pela temperatura do sistema e pela concentração do anfílico, além de características do meio como a presença de outras substâncias (sais, substâncias hidrotópicas, polímeros, óleos), o pH.

Um parâmetro que depende da estrutura do composto anfílico e permite uma rápida avaliação da sua tendência de partição é o HLB, o balanço hidrofílico-lipofílico. Este parâmetro é calculado assim: $HLB = 20 - M_{\text{parte apolar}}/M_{\text{polar}}$. Isto é, moléculas com uma parte apolar muito pequena têm $HLB = 20$, e quando a parte apolar é muito grande o HLB tende a zero.

Detergentes, que adsorvem bem em superfícies de gordura e têm solubilidade elevada em água têm HLB superior ao HLB de *agentes molhantes*, que adsorvem em superfícies hidrofóbicas, mas não "solubilizam" bem óleos.

Figura 2: Representação esquemática de detergentes com HLB muito baixo, muito alto e intermediário. A barra representa a parte apolar e a circunferência representa a parte polar.



⁹ Aparentemente, não passa de sete.

Estruturas supramoleculares de compostos anfifílicos

Os muitos elementos supramoleculares e estruturais resultantes da agregação e auto-ordenamento de moléculas anfifílicas geram um grande número de *tipos* de sistemas coloidais:

1. monocamadas em interface água-ar
2. micelas esféricas, cilíndricas, lamelares
3. emulsões óleo/água, emulsões água/óleo
4. micelas invertidas
5. microemulsões A/O e O/A
6. monocamadas adsorvidas, hemi-micelas
7. bicamadas lipídicas: lipossomas simples e múltiplos
8. bicamadas de tensoativos (filmes) e esferas ocas
9. espumas
10. géis e plásticos de tensoativos

Na presença de partículas sólidas de dimensões micrométricas ou submicrométricas, é preciso ainda reconhecer que as próprias partículas podem ter tendência a molhar-se mais por um ou outro de dois líquidos com os quais estejam em contacto, portanto apresentando uma certa partição e ao mesmo tempo apresentando uma importante capacidade de afetar a partição e portanto as estruturas formadas pelos compostos anfifílicos.

Várias estruturas supramoleculares formadas por tensoativos apresentam uma importante anisotropia, que resulta da tendência das moléculas de tensoativo a se *orientarem* nas interfaces.

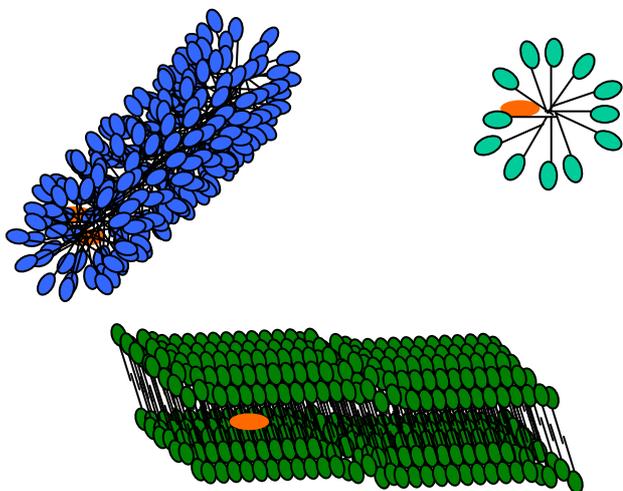


Figura 3 : Algumas estruturas micelares: micelas cilíndricas, esféricas, e lamelares. No caso de micelas em solução aquosa, solutos apolares podem alojar-se no domínio apolar das micelas.

Diagramas de fases

Diferentes estruturas micelares podem existir em um mesmo sistema, mas em diferentes condições de concentração, temperatura e pressão. O conhecimento dos diagramas de fase é muito importante, para se prever e compreender as propriedades que um sistema apresentará, sob certas condições.

Alguns pontos de diagramas de fases são muito característicos: Por exemplo, soluções aquosas dos tensoativos derivados do poli(óxido de etileno), ou “etoxilados”, contêm micelas esféricas em temperatura ambiente, mas formam grandes agregados acima de uma temperatura chamada de *ponto de névoa* (*cloud point*). Um exemplo de diagrama está

apresentado na Figura 5: ele mostra quais tipos de agregados micelares existem, nas várias regiões de concentração e temperatura. Estes diagramas são frequentemente multidimensionais, devido ao grande número de variáveis apresentadas mesmo em sistemas simples.

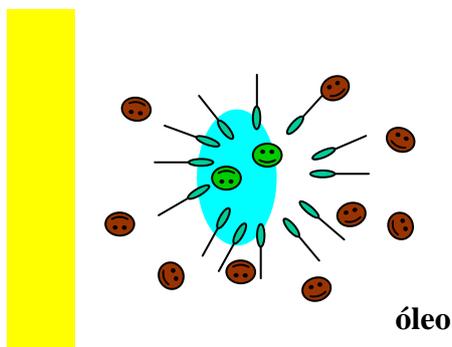


Figura 4 : Micela invertida.
Solutos polares se alojam na fase aquosa, solutos apolares ficam na fase hidrofóbica.

Examinando um diagrama, percebemos em quais regiões é possível fazer variações de concentração sem mudar o tipo de agregado micelar existente. Entretanto, ao se passar de um domínio do diagrama para outro, quando mudam os tipos de agregados, podem surgir diferenças muito grandes de comportamento. Por exemplo, ao passar de um domínio formado por micelas esféricas para outro formado por micelas cilíndricas, a viscosidade aumenta abruptamente. Esta transição pode ser causada, por exemplo, pela adição de sal devido ao efeito da força iônica sobre a estabilidade dos diferentes tipos de micelas. As consequências práticas deste tipo de fenômeno são muito grandes.

As transições de fase de um domínio para outro não são instantâneas, portanto temos de considerar sempre a sua *cinética*. Isto é, mesmo adicionando todos os componentes e colocando o sistema na temperatura desejada, ele não vai atingir imediatamente o estado de equilíbrio, imediatamente. Isto também tem consequências práticas muito importantes¹⁰.

Reatividade em sistemas micelares e "catálise micelar"

Sistemas micelares apresentam possibilidades de compartimentalização de solutos, que não têm paralelo em quaisquer outros sistemas fluidos. Por outro lado, apresentam regiões com potenciais elétricos bastante positivos ou negativos, além da anisotropia característica das interfaces. Em consequência, permitem a aproximação de moléculas que, de outra forma, não se aproximariam e portanto não poderiam reagir, de forma que a simples adição de tensoativos a soluções de espécies reativas pode desencadear reações, ou melhor, acelerar intensamente algumas reações químicas.

Estes fenômenos são hoje adequadamente interpretados usando-se modelos de cinética química em sistemas contendo múltiplos sítios e, particularmente, considerando os efeitos dos potenciais elétricos gerados pelas micelas sobre as concentrações de reagentes e velocidades de reação.

¹⁰ Existe um vasto *folclore* sobre este assunto, especialmente na indústria de produtos de limpeza doméstica. Um caso típico é o seguinte: o responsável pela produção de um detergente líquido observa que a viscosidade está abaixo da especificação, durante a fabricação de uma batelada – embora todos os ingredientes tenham sido colocados nas quantidades corretas e da forma correta. Para corrigir o problema ele adiciona sal, até obter a viscosidade desejada, e rapidamente embala o produto, que é encaminhado para a distribuição. Duas semanas depois começam a chegar reclamações, porque compradores não conseguem que o líquido saia dos frascos facilmente. Alguns casos como este tiveram consequências econômicas graves, para empresas (e seus funcionários).

Auto-ordenamento e fabricação de materiais

Existe um número muito grande de consequências interessantíssimas da natureza anfífila de substâncias químicas. A riqueza de comportamentos gerados pelo caráter anfílico está ilustrada em um recente artigo relativo ao comportamento do copolímero poli(fenilquinolina)-bloco-poliestireno¹¹, PPQ-PS.

PPQ é um polímero que forma cadeias rígidas, e PS é flexível. Sendo as cadeias poliméricas, elas são pouco miscíveis, e a sua miscibilidade em solventes é muito seletiva (ao contrário do que ocorre com compostos de baixa massa molar). Além disso, o tamanho dos blocos pode ser controlado, tendo sido obtidos neste trabalho o PPQ10PS300, o PPQ10PS1000 e o PPQ50PS2000¹². Quando o polímero é dissolvido em um bom solvente para o PS, como o dissulfeto de carbono, ele se organiza em solução formando micelas em que o PS fica do lado de fora, e o PPQ fica do lado de dentro. Quando a solução é seca, formam-se filmes estruturados com furos de dimensões regulares (ca. 2 microns de diâmetro) e regularmente espaçados. Este resultado reflete: i) a auto-organização do polímero anfílico em presença de solvente e também na sua ausência; ii) a formação de estruturas potencialmente úteis, decorrente da auto-organização do polímero¹³.

Exercícios

1. Usando a equação de Boltzmann, da Termodinâmica Estatística, calcule qual é a probabilidade de uma molécula de álcool etílico, na interface do álcool puro com o ar, estar orientada com o grupo metila ou com o grupo hidroxila voltados para o ar.
2. Quais são as dimensões típicas dos diferentes tipos de micelas existentes? Como estas dimensões são obtidas, experimentalmente?
3. Uma importante propriedade de micelas é a *solubilização* de substâncias apolares. Como se pode evidenciar se uma substância apolar está solubilizada no *interior* de uma micela, ou na sua superfície?
4. A formação de micelas é dirigida entropica ou entálpicamente? Na sua resposta, considere um caso específico da literatura (*Portanto, você deverá encontrar algum artigo ou texto, na literatura, que trate deste assunto, para poder responder a esta questão*).
5. Há substâncias que estabilizam a conformação e funcionalidade de proteínas globulares, como o glicerol e a glicose. Outras são *desnaturantes*, como o etanol e a uréia. Uma substância que estabiliza proteínas globulares é, na maioria das vezes, capaz de reduzir a cmc de tensoativos, enquanto as desnaturantes aumentam a cmc, ou inibem a formação de micelas. Porque existe este paralelismo entre formação de micelas e desnaturação (ou não) de proteínas? (Substâncias que facilitam a *solubilização* de compostos anfílicos em água são também chamadas de *hidrotrópicas*)
6. Soluções de micelas esféricas têm reologia muito mais simples e viscosidade mais baixa do que soluções de micelas lamelares ou cilíndricas. Use seus conhecimentos de reologia, para explicar estes comportamentos. Alternativamente, use algum modelo experimental macroscópico, como por exemplo uma suspensão de pequenas esferas, comparada com uma suspensão de agulhas ou palitinhos.

¹¹S.A.Jenekhe e X.L.Chen, *Science* 283(1999)372.

¹² A Profa. Maria do Carmo Gonçalves e seu grupo têm resultados muito interessantes a respeito de sistemas de copolímeros-bloco auto-organizados, em que são formadas diferentes estruturas, dependendo das concentrações relativas dos constituintes do sistema e dos tamanhos de cadeias dos blocos.

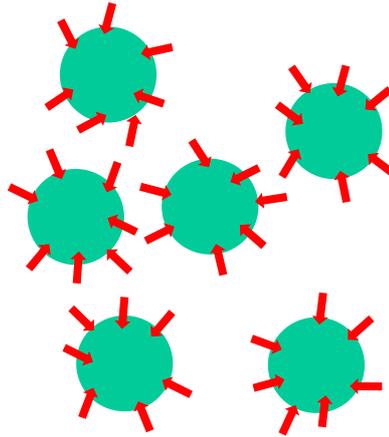
¹³ Este mesmo resultado também aponta, com toda a clareza, para as possibilidades de se alterar densidades locais e volumes livres de diferentes tipos de meios, através da micelização. Esta questão tem sido pouco abordada na literatura.

Emulsões, microemulsões e espumas

Emulsões e espumas formam dois tipos de sistemas de enorme importância prática, nas áreas de alimentos, produtos de limpeza, síntese química e de materiais.

Nos dois casos temos estruturas com elevada área interfacial que dão aos sistemas em que se encontram uma grande instabilidade termodinâmica. Apesar disso, sua *estabilidade cinética* ou *coloidal* é apreciável, o que se atribui hoje com muita clareza à *viscoelasticidade* das camadas interfaciais existentes respectivamente nas interfaces água-óleo e água-ar.

Figura 1 : Em uma emulsão, gotículas de um líquido são dispersas em outro. O dispersante é um tensoativo, um polímero ou um pó.



A estabilidade de algumas emulsões pode ser muito grande, superando as previsões da teoria mais usada para interpretar a estabilidade coloidal, a teoria DLVO. Esta grande estabilidade é atribuída às propriedades *reológicas*, isto é, viscosidade e elasticidade do filme superficial. Portanto, podemos ver duas gotas de óleo em contacto dentro da água sem que as gotas se unam ou *coalesçam*. Isto demonstra que há um filme ou membrana superficial que retarda a coalescência das gotas.

Por outro lado, a natureza da emulsão formada em um sistema (ou seja, se é uma emulsão de água em óleo ou de óleo em água) pode frequentemente ser bem compreendida considerando a *teoria da cunha*. Segundo esta teoria, as moléculas do tensoativo que estabiliza uma emulsão é vista como uma cunha, com uma extremidade mais larga que a outra. Adsorvida em uma interface, se o seu lado mais volumoso for hidrofílico, a cunha irá estabilizar emulsões óleo em água, e vice-versa. Este argumento ilustra a importância dos argumentos geométricos no entendimento das estruturas supramoleculares formadas por compostos anfifílicos.

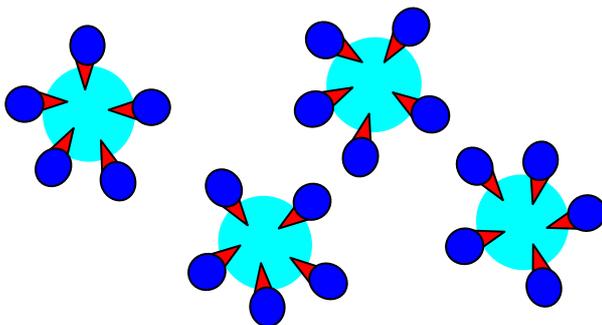


Figura 2. Um tensoativo com a parte hidrofóbica volumosa e a parte hidrofílica pequena tende a estabilizar emulsões invertidas, de água em óleo. A curvatura adquirida pela superfície maximiza o número de moléculas adsorvidas.

Quando a tensão interfacial obtida é muito pequena, as partículas dispersas também se tornam muito pequenas e temos as **microemulsões**, Sua formação e estabilidade são compreendidas considerando a formação de interfaces com tensão muito baixa¹⁴, a ponto de se conseguir a *estabilidade termodinâmica do sistema* bifásico. A formação de muitas partículas pequenas (ao invés de menos partículas, grandes) causa um grande aumento na entropia e portanto uma redução na energia livre. Este aumento de entropia é mais do que suficiente para compensar o aumento (menor) da energia livre causado pelo aumento de área, desde que a tensão interfacial seja muito pequena.

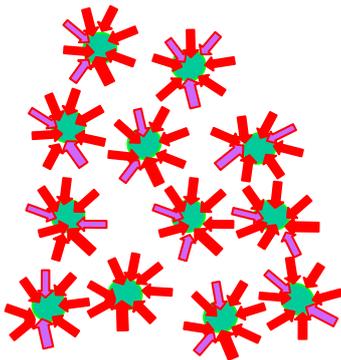


Figura 2 : Em microemulsões, gotículas muito pequenas de uma fase são dispersas na outra, por uma mistura de tensoativos. Frequentemente, um tensoativo é aniônico e o outro (co-surfactante) é neutro, de maneira que a concentração de tensoativos na superfície é elevada, e a tensão interfacial é muito pequena, sem que a densidade de carga o seja. Uma microemulsão pode ser transparente, como uma solução

Quando a tensão interfacial é bastante pequena pode ainda ocorrer a formação de uma estrutura *bicontínua*, em que óleo e água *percolam* através de todo o volume do sistema. Neste caso, o sistema apresenta um grande aumento da sua viscosidade, e também pode passar a apresentar uma grande elasticidade devido à formação de uma rede tridimensional, formando um dos tipos conhecidos de *géis*.

As espumas são formadas pela dispersão de bolhas de ar em um líquido. Na presença de

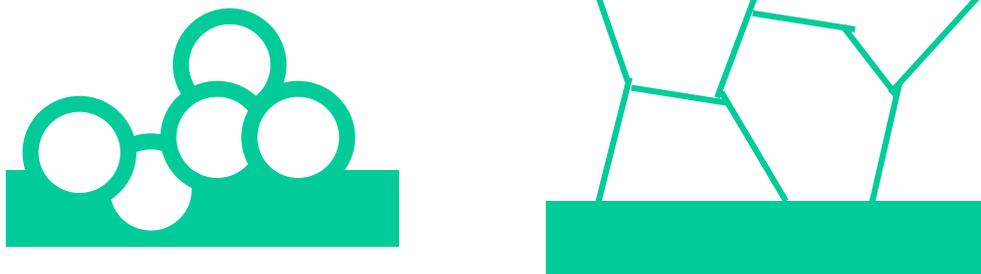


Figura 3. Formação de espumas pela ascensão de bolhas de ar com interfaces ar-água elásticas, seguida de drenagem da água e formação de bolhas poliédricas.

tensoativo, a interface ar-líquido é viscosa e elástica, resistindo à ruptura. Além disso, a tensão interfacial é menor que a do líquido puro, portanto o incremento de energia livre do

¹⁴ A tensão interfacial muito pequena é obtida usando-se misturas de tensoativos. Como regra, um tensoativo aniônico e outro, não-iônico. As microemulsões foram descobertas acidentalmente, ao se preparar emulsões de cera de carnaúba. Como outras ceras, esta é rica em álcoois graxos de cadeia longa, que atuam como co-surfactante.

sistema com a formação de bolhas em uma solução de tensoativo é menor do que na água pura. Quando o filme que separa as bolhas é espesso, temos uma espuma que escoo e é pouco elástica. Com o envelhecimento da espuma, o líquido escoo, a espuma se torna mais seca, menos fluida e mais elástica. Uma espuma seca pode ter grande durabilidade, devido à baixa taxa de evaporação da água residual e à taxa de drenagem muito pequena. Esta propriedade é benéfica em alguns casos, como a espuma da cerveja e alguns alimentos, mas é prejudicial em outros, como no caso das espumas formadas em rios e lagos poluídos com esgotos urbanos.

Inversão de emulsões

Emulsões e espumas podem ser fortemente perturbadas ou mesmo destruídas pela adição de algumas substâncias, ou por ação mecânica. O creme de leite (emulsão O/A) se transforma em manteiga (emulsão A/O) ao ser "batido". O leite adquire uma maior estabilidade coloidal ao ser passado por bicos sob alta pressão, quando é fortemente cisalhado e as gotas de gordura são fragmentadas, sendo a sua estrutura (e também a da caseína) modificada. Isto é usado na fabricação dos leites de longa vida.

A presença de cátions de carga superior a 1 é extremamente importante na inversão de emulsões: as emulsões estabilizadas por sabões alcalinos tendem a ser O/A, enquanto as estabilizadas por sabões de zinco ou cálcio tendem a ser A/O: em um sabão de zinco, a volume da parte hidrofóbica é o dobro do existente em um sabão de sódio do mesmo ácido graxo.

Quebra de emulsões e espumas

Há muitas situações em que necessitamos formar espumas ou emulsões mas, depois de usadas, elas devem ser destruídas. Em outras situações, há formação indesejável, de emulsão ou espuma. Por estas razões, há necessidade de substâncias que possam quebrá-las. Álcoois graxos de cadeia curta e óleos de silicóna são frequentemente usados como anti-espumantes, e o seu mecanismo de atuação é o seguinte: eles tendem a adsorver na interface água-ar e portanto competem com os tensoativos, mas sem dar às superfícies as características de elasticidade que contribuem para a estabilidade da espuma.

Por outro lado, pós contribuem para a estabilidade de emulsões e espumas, pois suas partículas alojam-se nas interfaces, reduzindo sua fluidez.

Emulsificação e detergência

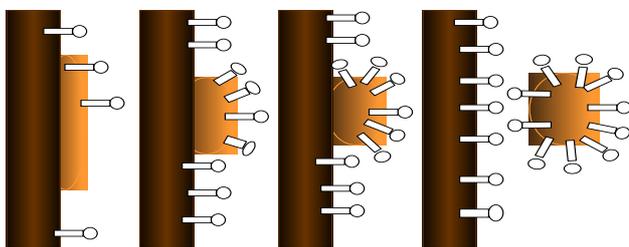


Figura 3: Um mecanismo de detergência é a emulsificação da gordura por tensoativos. Só funciona bem se a gordura estiver em estado líquido.

Detergência é a aplicação mais importante de tensoativos, e será tratada em separado. Entretanto, desde já é importante notar que um dos principais mecanismos de detergência é a emulsificação de gorduras, que constituem uma parte importante das sujeiras de roupas, utensílios de cozinha e de mesa, pisos, equipamentos sanitários e outras superfícies. A emulsificação é fácil e eficiente se as gorduras estiverem em estado líquido, por esta razão as operações de lavagem de roupa e pratos são mais eficientes se forem feitas a quente. Infelizmente, isto consome energia, o que cria uma pressão a favor do desenvolvimento de

Espumas no tratamento de minérios e de efluentes

Espumas contêm uma área superficial muito grande, na qual se acumulam substâncias pouco polares. Como as espumas são facilmente separadas de líquidos, elas são usadas no tratamento de alguns tipos de efluentes, removendo contaminantes como, por exemplo, corantes de indústria têxtil.

Outra aplicação importante é na *flotação de espuma*, largamente usada na separação de minerais. Por exemplo, apatita pode ser separada de calcário, com o qual se encontra em uma jazida mineral, através da flotação. O minério é moído e, ao se insuflar bolas em uma dispersão de partículas em água, as partículas que aderem bem às bolhas *flotam*, enquanto as que se mantêm rodeadas pelo líquido ficam decantadas.

Exercícios

- 1- A estabilidade de espumas e emulsões depende de fatores reológicos e de fatores estruturais. Identifique fatores de ambos tipos, discutindo quais contribuem para a maior estabilidade de espumas ou emulsões.
- 2- Discuta: qual é a diferença, de pontos de vista estrutural e termodinâmico, entre: a) uma solução de micelas esféricas intumescidas com hexano, em relação de volumes 1:1; b) uma microemulsão?
- 3- Os procedimentos de "limpeza a seco" eram tradicionalmente feitos com solventes, mas hoje podem ser realizados com microemulsões de água em solvente. Qual é a vantagem de usar uma microemulsão, ao invés de usar apenas o solvente?
- 4- Uma bolha de sabão é termodinamicamente instável, mas ela pode sobreviver por um tempo longo. Sua elasticidade é muito grande. Procure identificar um fator desta elasticidade, através de um modelo microscópico da superfície do líquido, aproveitando o conceito do efeito Marangoni.

Colóides liofílicos e liofóbicos, hidrofílicos e hidrofóbicos

Uma distinção clássica separa as partículas encontradas dispersas em um meio líquido, nos sistemas coloidais. Elas são classificadas em *lioфильicas e liofóbicas* ou, no caso de o solvente ser a água, em *hidrofílicas e hidrofóbicas*.

Colóides liofílicos são aqueles em que as partículas têm afinidade pelo solvente. De fato, os colóides liofílicos são *soluções* de macromoléculas ou soluções de substâncias que se autoagregam ou micelizam no solvente em questão. Os colóides liofóbicos são *dispersões* de partículas insolúveis, em um meio no qual essas partículas permaneçam dispersas por algum tempo significativo, dentro da nossa escala de observação¹⁵. Uma comparação entre as propriedades de colóides liofílicos e liofóbicos está na tabela 1.

| Tabela 1. | |
|--|---|
| Liofílicos | Liofóbicos |
| Estáveis em altas concentrações de fase dispersa | Só são estáveis em pequenas concentrações |
| Inalterados até 1-0.1 M | Precipitados por eletrólitos |
| Estáveis sob diálise prolongada | Instáveis sob diálise prolongada |
| Resíduo seco redispersa espontaneamente | Irreversivelmente coagulados por secagem |
| Coagulação produz um gel | Coagulação forma grânulos de forma definida |
| Efeito Tyndall | Efeito Tyndall acentuado |
| γ menor que o do meio | γ pouco alterado |

O que há de comum entre colóides liofílicos e liofóbicos é um conjunto de propriedades cinéticas, ópticas, elétricas e coligativas, diferentes das propriedades das soluções de íons ou moléculas discretos (ou micromoléculas). O que há de diferente entre os liofílicos e os liofóbicos é que as soluções de colóides liofílicos são fases únicas, em equilíbrio termodinâmico, enquanto as dispersões ou *sóis* liofóbicos contêm pelo menos duas fases distintas, que na maioria dos casos estão fora do estado de equilíbrio termodinâmico. Em casos muito comuns, como por exemplo, os de dispersões de partículas de hematita ou de sílica em água, a dispersão pode mostrar-se inalterável por longos períodos. Apesar disto, não se trata de uma situação de *estabilidade termodinâmica*, mas apenas de uma transformação (agregação) muito lenta. Este tipo de situação recebe o nome, que não é totalmente feliz, de *estabilidade coloidal*.

Portanto, muitos sistemas coloidais são termodinamicamente instáveis, tendo apenas uma aparente “estabilidade” de natureza cinética, isto é, transformam-se com suficiente lentidão para parecerem estáveis na escala de tempo dos processos de fabricação, armazenamento e uso.

¹⁵ As condições para que as partículas permaneçam dispersas são duas: elas não podem se agregar, nem sedimentar, ou flutuar. Por esta razão, duas partes centrais do estudo de colóides são a sedimentação (e outras formas de transporte de matéria) e a agregação.

¹⁶ Para poder decidir facilmente se uma certa transformação implica em aumento ou diminuição de entropia do sistema, utilize a relação entre a entropia e a quantidade de informação: quanto maior a quantidade de informação necessária para descrever um sistema, maior é a entropia do sistema.

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. O controle da agregação das partículas ocupa muitos profissionais, em diferentes locais de atividade.

As tensões interfaciais relevantes nos vários sistemas coloidais têm as seguintes características:

Sóis: S/L , $\gamma_{SL} > 0$; Emulsões: L/L , $\gamma_{LL} > 0$; Microemulsões: L/L , $\gamma_{LL} \sim 0$

Microemulsões podem ser termodinamicamente estáveis, porque a dispersão de uma fase na outra aumenta a entropia do sistema, de maneira a compensar o efeito da pequena tensão superficial sobre a energia livre. O mesmo argumento explica a formação de sóis de nanopartículas ou de géis bifásicos.

Uma importante interface entre a Físico-Química de Colóides e Superfícies e a Físico-Química de Macromoléculas é formada pelas soluções macromoleculares. Este assunto teve um surto de desenvolvimento com o surgimento da teoria de Flory-Huggins, seguida por teorias de Prigogine e DeGennes¹⁷. Hoje, o estudo de soluções de macromoléculas é uma disciplina independente, não sendo uma parte usual de cursos de colóides e polímeros, mas é impossível entender o estado da arte de temas como a estabilidade coloidal, adsorção, coalescência de partículas e dinâmica de superfícies, sem se ter alguma familiaridade com as teorias, modelos e técnicas experimentais de soluções macromoleculares.

Exercícios

1. Usando argumentos termodinâmicos ou estatísticos, procure estabelecer uma relação entre diâmetro de partículas em uma dispersão estável e a respectiva tensão interfacial sólido-líquido, no meio em que se acham as partículas. (Sugestão: pense em microemulsões, ou nanopartículas)
2. É mais fácil ou mais difícil manter uma dispersão coloidal cineticamente estável (isto é, sem que as partículas se agreguem): em microgravidade (ou quase-ausência de gravidade), ou sob a gravidade da Terra?
3. Considere um colóide liofílico (por exemplo, uma solução de uma proteína como a albumina de soro de boi), mantido a 25°C (excelente termostato!) na superfície de Júpiter. O colóide irá permanecer estável?
4. Os livros de Físico-Química frequentemente demonstram que a presença ou não de gravidade é irrelevante, para a Termodinâmica das reações químicas. Entretanto, a gravidade tem um papel fundamental em sistemas coloidais. Por que a gravidade não importa, em um caso, e tem grande importância em outro?

¹⁷ Desses quatro autores, três são ganhadores de Prêmios Nobel de Química ou Física.

Obtenção de colóides

A obtenção de colóides é feita no laboratório e na indústria, usando várias técnicas específicas ao lado de muitas técnicas usuais em química sintética. As principais técnicas usadas para se produzir uma substância na forma coloidal estão descritas a seguir:

- 1- Fragmentação ou cominuição, que pode ser feita por algum dos vários tipos de moagem, ou ainda por cavitação, causada por ultra-som ou cisalhamento.
- 2- Os vários métodos sintéticos, que utilizam reações capazes de produzir estruturas macromoleculares, supramoleculares ou cristalinas. Por exemplo, i) as reações de hidrólise na formação de hidróxidos e óxidos coloidais, ii) a polimerização por adição na formação de látexes, iii) a precipitação de iodeto de prata, iv) a acidólise de tiosulfato formando o enxofre coloidal.
- 3- Agregação ou formação de estruturas supramoleculares não-coordenativas, utilizando tensoativos, polímeros, corantes e formando micelas, cristais líquidos, agregados moleculares não-covalentes¹⁸ e outros *líquidos complexos*.
- 4- Síntese em ambientes restritos ou em *meios complexos*, formados por mesofases ou microemulsões, utilizada na fabricação de sólidos mesoporosos e de nanopartículas. Dois exemplos de aplicação da formação de colóides em meios restritos são relativos à prata coloidal: os filmes fotográficos e os vidros fotocrômicos. Outro exemplo importante é a fabricação de zeólitos em sistemas líquido-cristalinos lamelares.
- 5- Aerosóis são produzidos por compressão rápida de um vapor, ou por evaporação seguida de rápida condensação, ou por efeito de radiação¹⁹.

Sistemas monodispersos e polidispersos

Os produtos obtidos podem ter uma distribuição de tamanhos e formas mais ou menos uniforme. De fato, algumas aplicações (por exemplo, fabricação de pós cerâmicos) exigem distribuições de tamanhos complexas e bem determinadas. Outras (sistemas modelos de laboratório, partículas sequestradoras de solutos) requerem partículas de tamanhos uniformes, portanto populações monodispersas.

Como os mecanismos de formação de partículas são muito diferentes, nas diferentes técnicas, não há soluções simples e gerais para todos os casos. Entretanto, há alguns padrões bastante gerais. Por exemplo, a síntese de partículas na presença de "sementes" foi introduzida na fabricação de enxofre monodisperso a partir de tiosulfato de sódio, em um trabalho clássico²⁰, e hoje é utilizada na síntese de vários produtos coloidais, principalmente

¹⁸ A formação de estruturas supramoleculares não-covalentes, estabilizadas por interações dos tipos pontes de hidrogênio, eletrostático, "hidrofóbico" e de van der Waals é um fenômeno extremamente comum e importante, responsável pela existência de arranjos notáveis como os responsáveis pelas estruturas terciária e quaternária de proteínas, polissacarídeos e ácidos nucleicos, pelos complexos enzima-inibidor, agonista-receptor, e antígeno-anticorpo, bem como as interessantes estruturas de moléculas empilhadas ("stacking") que são formadas por substâncias como a cafeína e bases purínicas e pirimidínicas, pelos corantes tiazínicos e muitas outras moléculas que contenham grandes sistemas cíclicos conjugados.

¹⁹ Como nas chamadas "câmaras de Wilson", usadas para detectar radiação.

²⁰ Trabalho de Victor La Mer, fundador do Journal of Colloid and Interface Science e um dos principais químicos coloidais da metade do século 20. Hoje, o prêmio La Mer é talvez o mais importante prêmio da ACS, na área de Colóides e Superfícies.

látexes. A idéia básica do uso de sementes é a seguinte: quando partículas são formadas em um líquido supersaturado no soluto que queremos precipitar, formam-se núcleos, e estes crescem. Os núcleos só se formam se o grau de supersaturação superar o mínimo necessário para que haja nucleação. Portanto, a síntese é feita em duas etapas: na primeira são formadas as sementes; na segunda, forma-se mais produto, mas em concentração inferior à de nucleação, portanto o novo produto só se deposita sobre partículas pré-existentes. Não ocorrendo a contínua formação de novas partículas e sim o crescimento das pré-existentes, no mesmo meio, resultam partículas de tamanho uniforme²¹.

Pureza de colóides

A questão da pureza de um colóide, tal como a de um polímero, é uma questão mais complexa do que a da pureza de uma substância micromolecular, como a glicose ou o tolueno. Além da própria composição química, é preciso atentar à estrutura e hábito cristalinos, bem como às seguintes características:

- 1- Grande área interfacial, em que pode haver adsorção, criando uma grande facilidade de contaminação.
- 2- Possibilidade de variação na composição química, entre a superfície e o interior das partículas.
- 3- Grande reatividade da superfície, devido à sua exposição aos reagentes de um meio líquido.
- 4- Variabilidade química entre as partículas de uma mesma preparação, e entre partículas de diferentes preparações.
- 5- Variabilidade no estado de agregação das partículas.

Para enfrentar este problema, é extremamente necessário atentar a várias questões que são frequentemente negligenciadas, como por exemplo a adequação dos materiais usados na síntese e na armazenagem dos produtos. Por exemplo: é quase impossível obter produtos isentos de íons sódio, se usamos frascos de vidros de borossilicato. Por outro lado, o uso universal de siliconas em laboratório leva à contaminação de praticamente qualquer colóide com silicona, se não forem tomadas precauções especiais.

Técnicas de purificação

Não há técnicas de purificação de colóides de aplicação tão ampla quanto a destilação, para substâncias voláteis, ou a cristalização fracionada, para sólidos cristalinos. Existe um número importante de técnicas de aplicação mais específica, que só pode ser feita adequadamente se conhecermos propriedades do sistema em questão: diálise, eletrodialise, ultra-filtração, adsorção seletiva, lavagem por centrifugação.

Estas técnicas não podem ser aplicadas de forma automática ou mecânica: os seus resultados devem ser observados atentamente e interpretados, porque podem evidenciar características importantes da amostra em estudo.

Principalmente, é preciso ter bem claro que, em sistemas coloidais, **pequenas alterações podem ter efeitos drásticos** sobre as suas propriedades e comportamento.

Para exemplificar os vários pontos que merecem a nossa atenção, podemos considerar a

²¹ Esta é a base da "precipitação homogênea", usada também em química analítica.

diálise e a ultrafiltração, que têm características semelhantes. Nos dois casos, a purificação é o resultado da remoção seletiva de espécies micromoleculares solúveis, ao mesmo tempo em que ocorre a retenção de material particulado ou macromolecular. O tamanho das moléculas ou partículas retidas é dado pelo "corte" da membrana utilizada, que por sua vez depende do tamanho dos seus poros, que por sua vez podem ser deformados pelo meio ou pelo escoamento de líquidos, macromoléculas e partículas.

Na diálise, a remoção de soluto que permeia a membrana ocorre apenas por difusão, enquanto na ultrafiltração ela ocorre por fluxo convectivo, forçado. Portanto, a ultrafiltração é mais rápida que a diálise, mas também exige maior atenção do operador. Uma questão que sempre cabe é a seguinte: a diálise ou a ultrafiltração permitem uma completa remoção dos solutos micromoleculares? Em alguns casos a resposta é negativa:

- 1) quando um soluto adsorve muito fortemente nas partículas, ou quando a sua cinética de dessorção é muito lenta (note que uma condição frequentemente implica na outra);
- 2) quando o soluto é iônico e as partículas são carregadas, o que deixa o sistema sujeito às consequências do efeito Donnan²². Na prática, isso significa que não ocorre a completa remoção do soluto;

Além disso, há situações nas quais a diálise causa a remoção de estabilizadores das partículas, sejam estes tensoativos ou simplesmente íons. O resultado é a obtenção de um colóide purificado, mas também coagulado - ou seja, em muitos casos, inutilizado.

Exercícios

1. Podendo escolher, o que você preferiria fazer: preparar um colóide por moagem, ou por síntese? Quais são as possíveis vantagens e desvantagens de cada método?
2. Você espera que os sóis de enxofre obtidos por moagem coloidal ou por acidólise de tiosulfato de sódio sejam idênticos? Em quais aspectos eles devem ser diferentes?
3. Descreva os principais métodos de preparação de sílica coloidal.
4. A atual preocupação com os efeitos da radiação ultravioleta sobre a saúde humana leva a um esforço de produção de novos "filtros solares" muitos dos quais são baseados em óxido de titânio. Quais são as principais características de um bom óxido de titânio para ser usado como filtro solar?
5. Consulte a página <http://www.synthashield.net/products.html>. Ela contém informação geral sobre colóides, e também exemplos de uma aplicação pouco usual, em lubrificação.

²² O efeito Donnan ocorre sempre que soluções de eletrólitos estão separadas por uma membrana semi-permeável. Por exemplo, se uma membrana separa duas soluções, uma de uma proteína dissolvida em KCl, de uma solução só de KCl, no equilíbrio vale a relação: $a_{KCl}(1) = a_{KCl}(2)$, ou $[K]_1[Cl]_1 = [K]_2[Cl]_2$. O resultado disto é o aparecimento de grandes diferenças de pressão osmótica, entre as soluções que estão em contacto através da membrana. Por exemplo, colocando 200 mM de KCl e 300 mM de Kproteína em 2 x 1 litro de água em contacto através de uma membrana, no equilíbrio a solução que contém a proteína conterá também 357 mM de K e 57 mM de Cl, enquanto que a outra solução conterá 143 mM de KCl. A diferença de pressão osmótica entre as duas soluções atinge 11 bar. Esse assunto é tratado, por exemplo, no livro de D.J.Shaw. Veja a página de D.Mikulecky: <http://views.vcu.edu/~mikuleck/courses/gdeq/tsld014.htm>

Propriedades cinéticas

Os diferentes tipos de sistemas coloidais apresentam uma grande variedade de comportamentos cinéticos e fenômenos de transporte ou transferência de massas: difusão, sedimentação, convecção, eletroforese, e outros. A transferência de massas está associada a movimentos executados pelas partículas individuais, de translação, de rotação e de oscilação, ou vibração.

É preciso considerar, antes de tudo, a existência de pelo menos três diferentes locais onde ocorrem movimentos, em qualquer sistema coloidal: a fase dispersa (as partículas ou bolhas), a fase contínua e a interface.

Os movimentos das partículas da fase dispersa dentro da fase contínua são os mais importantes, e são o objeto deste capítulo.

Difusão

De acordo com a teoria cinética da matéria, as partículas coloidais movimentam-se aleatoriamente ou brownianamente. Graças a este movimento browniano, elas mostram *autodifusão*, em um fluido em que sua concentração seja uniforme. Por outro lado, elas também sofrem *difusão*, em um sistema em que haja gradientes de concentração. A difusão é uma consequência das colisões de moléculas entre si, de moléculas com partículas e também entre as próprias partículas. As principais leis e idéias que devemos considerar são:

1. as leis de Fick, de aplicabilidade muito geral;
2. as características do movimento de cadeias poliméricas, e as consequências do seu entrelaçamento, que foram estudadas por Rouse, Edwards e Doi, e DeGennes;
3. a importância da viscosidade, e a noção de microviscosidade;
4. a noção de *acoplamento de fluxos*, e a sua formulação através da termodinâmica de não-equilíbrio, na aproximação linear.

As leis de Fick

As leis de Fick são duas e seu enunciado é representado pelas duas equações seguintes:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{e} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

onde **J** é o fluxo, ou densidade de corrente de massa, tendo dimensões de kg/m²s, sendo *x* a coordenada espacial normal à superfície atravessada pelas moléculas ou partículas que difundem. Nestas equações o *coeficiente de difusão D* adquire uma importância central: um coeficiente de difusão elevado significa que as partículas se movem rapidamente.

A primeira lei de Fick afirma que a densidade de corrente de soluto **i** segundo o eixo **x** aumenta com o valor do gradiente de concentração de **i**, e tem sentido oposto ao do gradiente. A segunda lei mostra que a concentração de **i** mantém-se inalterada com o tempo, em uma

região em que o gradiente de concentração de **i** seja linear ou nulo, e aumenta em uma região em que o gradiente do gradiente seja positivo. Duas outras relações são extremamente úteis, na interpretação da difusão em sistemas coloidais: trata-se de uma equação devida a Stokes, e outra devida a Einstein:

A lei de Stokes relaciona o coeficiente de difusão com o raio da partícula, ou molécula (compacta, como uma proteína globular), ou íon que difunde em um meio líquido:

$$D = kT/f, \text{ onde } f \text{ é o coeficiente de atrito;}$$

no caso de partículas esféricas, $f = 6\pi\eta a$, sendo η a viscosidade do meio, e a o raio das partículas. Portanto, partículas pequenas têm coeficiente de difusão maior que partículas grandes.

Nos casos de soluções de polímeros, o coeficiente de difusão depende do grau de polimerização segundo equações do tipo $D \sim N^{-n}$, onde o valor de n depende da natureza da solução (solução teta, $n = 0,5$; bom solvente, $n = 0,6$, etc.).

A relação de Einstein, que é uma expressão associada ao estudo da marcha ao acaso (random-walk) em uma dimensão, descreve a distância média $\langle x \rangle$ percorrida pelas partículas cujo coeficiente de difusão é **D**, a partir de um ponto inicial, depois de transcorrido o tempo **t**:

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

Coefficientes de difusão variam de $10^{-5} \text{ cm}^2\text{seg}^{-1}$ (no caso de moléculas pequenas a temperatura ambiente em líquidos pouco viscosos) a 10^{-10} , no caso de moléculas e partículas grandes. Portanto, a difusão é um fenômeno que permite a miscibilização de substâncias, mas só em uma escala de tempo muito lenta. Em grandes ($\hat{O} = 1$ litro) volumes, a difusão, por si só, não garante a formação de misturas homogêneas. Nestes casos a convecção e a agitação são muito mais efetivas.

Acoplamento de fluxos

A Termodinâmica de não-equilíbrio, na sua aproximação linear²³, estuda os fenômenos de *acoplamento de fluxos, ou de correntes*. Os fenômenos desse tipo melhor conhecidos são os efeitos termoelétricos (Peltier, Seebeck), em que uma força elétrica ou térmica provoca corrente térmica ou elétrica. Há também efeitos de acoplamento de forças e fluxos de massa, por exemplo:

- 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.

Movimento de cadeias e entrelaçamento

Cadeias poliméricas movem-se, seja no estado sólido e acima de T_g , seja em solução. O movimento no estado sólido é bastante complexo, sendo frequentemente descrito como um movimento de *reptação*, isto é, o movimento de um réptil através de elementos de *volume livre* existentes no sólido.

Em fase líquida, podemos identificar dois regimes, caracterizados por regiões de concentração diferentes: o regime diluído e o semi-diluído. No regime diluído, as

²³ Lars Onsager recebeu um Prêmio Nobel, pela sua contribuição a este assunto.

concentrações de soluto são inferiores a uma *concentração crítica*, acima da qual as cadeias se entrelaçam. Acima desta concentração, os efeitos de entrelaçamento provocam uma grande redução na mobilidade das cadeias, resultando uma redução importante na sua velocidade de difusão, bem como um aumento substancial na viscosidade do meio.

Quando a concentração se torna tão elevada que todas as cadeias estão entrelaçadas em qualquer momento, de tal forma que elas formam uma rede tridimensional através do líquido e esta impede o escoamento do líquido, temos um *gel*.

Viscosidade e microviscosidade

A difusão se torna mais lenta, em um meio mais viscoso. Entretanto, a difusão de um íon ou molécula pequenos pode ser tão rápida em água, quanto em uma solução de um polímero (muito viscosa) ou mesmo em um gel.

Aqui é necessário distinguir duas situações, que são exemplificadas por: i) solução de sacarose em água; ii) solução de agarose em água. Podemos ter uma solução de cada tipo, com viscosidade de (por exemplo), 10 cP; neste caso, a concentração de sacarose em água será muito maior (em gramas por litro, ou em fração de massa) que a concentração de agarose. A difusão de uma outra molécula pequena será mais lenta em água-sacarose, do que em água-agarose, porque:

1. No primeiro caso, as moléculas pequenas devem mover-se entre moléculas de água e de sacarose (que formam barreiras), sendo que as moléculas de água e sacarose estão fortemente associadas por pontes de hidrogênio;
2. No segundo caso, as moléculas pequenas movem-se, quase todo o tempo, como se estivessem em água - só em alguns momentos estarão encontrando as barreiras formadas pelas moléculas de agarose.

Não-linearidade

O gradiente de concentração ou o gradiente de potencial químico é a força motriz da difusão. Na aproximação linear, segundo a lei de Fick, a corrente é proporcional à força. Quando o gradiente de concentração é muito grande, surgem efeitos de *não-linearidade*. Isto é, sob gradientes de concentração elevados a transferência de massa não segue a lei de Fick, e surgem outros fenômenos.

Um caso interessante é o da formação de "dedos" (*fingering*): quando se forma uma interface entre dois líquidos, além da difusão existe a interdigitação dos dois líquidos, formando uma interface curva, sinuosa e às vezes bastante complexa. Este fenômeno é convenientemente observado nas células de Hele-Shaw e em outros dispositivos experimentais.

Note-se que a formação de uma interface sinuosa está em *aparente* contradição com a idéia da minimização da energia livre através da minimização da área interfacial. Entretanto, é um exemplo simples e claro da possibilidade de *formação de estruturas*²⁴ em um sistema fora do equilíbrio, no processo de sua aproximação ao estado de equilíbrio.

²⁴ Ilya Prigogine recebeu um Prêmio Nobel pelas suas contribuições a este tema. Além da sua contribuição em um grande número de artigos científicos e livros, é autor de vários textos de divulgação, e de reflexão científico-filosófica.

Determinação experimental de coeficientes de difusão. Espalhamento de luz dinâmico.

Muitos métodos foram usados para a determinação de coeficientes de difusão, desde o início deste século. Com a introdução das técnicas baseadas no espalhamento de luz dinâmico, as outras técnicas perderam importância, principalmente no caso de sistemas coloidais. Todo o conhecimento experimental sobre as propriedades cinéticas de colóides (não apenas sóis, mas também géis, espumas, emulsões) sofreu um enorme impacto das técnicas de espalhamento de luz dinâmico, tais como a "espectrometria de correlação de fótons" e a "espectroscopia de ondas dinâmica". Nestas técnicas, mede-se a série temporal de intensidade espalhada por uma dispersão, com a qual se calcula uma função de auto-correlação. No primeiro caso, a função obtida é a de correlação de posição das partículas. Podemos visualizar o fenômeno, lembrando das flutuações do brilho de poeira sob um fecho de luz. As flutuações são devidas à movimentação das partículas, portanto as flutuações da intensidade luminosa contêm informação relativa à velocidade de movimentação das partículas. A função de auto-correlação é por sua vez usada para calcular o coeficiente de difusão e, finalmente, o diâmetro médio das partículas (ou mesmo um histograma de distribuição de diâmetros de partículas). Sem dúvida, esta técnica é hoje a mais adequada à determinação de coeficientes de difusão e conseqüentemente do tamanho de partículas dispersas ou dissolvidas em um líquido, sendo portanto utilizada na determinação de dimensões de partículas na faixa de dezenas de nanômetros a microns.

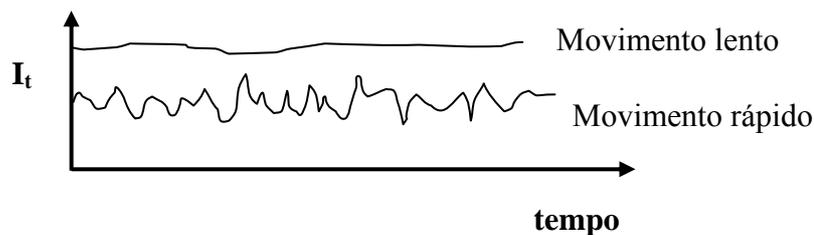


Figura 1 : Intensidade de luz espalhada em função do tempo. Partículas pequenas se movem rápido, e a intensidade de luz flutua mais rapidamente que no caso de partículas grandes.

A função de auto-correlação serve não apenas para fornecer tamanhos de partículas, mas também para mostrar a ocorrência de associação e entrelaçamento entre elas. As equações relevantes são as seguintes:

- 1) definição da função de autocorrelação de posição:

$$G_{\phi}(\tau) = \langle e^{-iqr(t)} e^{iqr(t+\tau)} \rangle$$

- 2) relação entre a função de autocorrelação e o coeficiente de difusão:

$$G_{\phi}(\tau) = \exp(-Dq^2t)$$

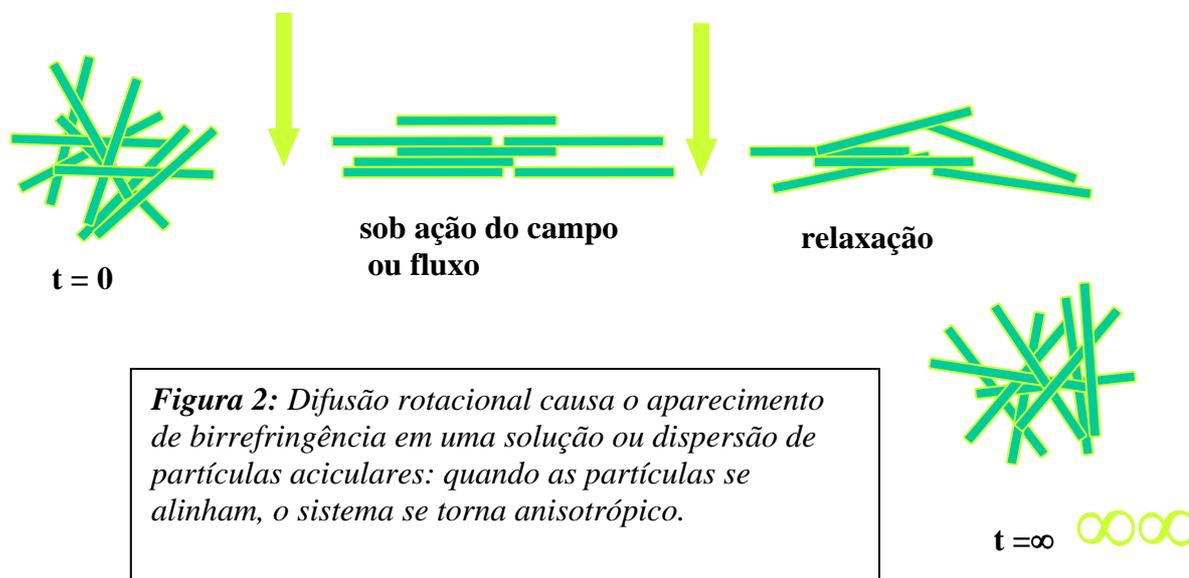
Difusão Rotacional

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

Sedimentação

Uma grande parte da atenção recebida por sistemas coloidais deriva exatamente do seu peculiar comportamento, quanto à sedimentação, e das conseqüências deste comportamento.

Estando sujeitos à gravidade da Terra²⁵, observamos a sedimentação (comumente chamada de *decantação*) de materiais mais densos do que o meio em que eles se encontram. Além disso, podemos obter em centrífugas de laboratório campos inerciais muito elevados, de até um milhão de vezes a gravidade. Finalmente, é hoje possível investigar os efeitos de não-gravidade ou microgravidade, sobre quaisquer sistemas, através de experimentos realizados em laboratórios espaciais ou em foguetes e aviões em órbitas parabólicas.



O estado de equilíbrio de soluções e dispersões líquidas é dado pela *equação barométrica*, segundo a qual a concentração de soluto mais denso que o solvente aumenta exponencialmente com a profundidade. Apesar desta predição termodinâmica, estamos acostumados a observar soluções de macromoléculas ou dispersões de partículas de concentração perfeitamente uniforme, e que assim se mantêm por tempos muito longos.

Muitos sistemas coloidais são interessantes exatamente pela lenta sedimentação das suas partículas. Por exemplo, seria muito difíceis usar tintas, o leite, o sangue e alguns adesivos se suas partículas sedimentassem muito rapidamente. Por outro lado, são muitos os casos de problemas devidos exatamente à lenta sedimentação de partículas coloidais: nevoeiros causam dificuldades de operação de aeroportos e acidentes em estradas; a água de um rio, que se deseja tratar para uso humano ou industrial, tem de ser purificada dos seus contaminantes, muitos dos quais se encontram na forma de partículas coloidais.

O uso de sedimentação e centrifugação na caracterização de partículas coloidais

Técnicas de sedimentação e centrifugação têm tido um papel fundamental no estabelecimento de tamanhos de partículas macromoleculares ou coloidais²⁶. Há vários tipos

²⁵ Você pode refletir sobre a enormidade da importância do papel da gravidade, na formação do nosso ambiente, considerando a importância da massa dos planetas e satélites do sistema solar para a formação da sua atmosfera. Quais planetas e satélites têm uma atmosfera? E qual é a composição química dos planetas muito grandes, como Júpiter e Saturno?

²⁶ O clássico trabalho de The Svedberg, que inventou a ultracentrífuga e ganhou um Prêmio Nobel, é um exemplo disto: Svedberg mostrou que todas as "partículas" de hemoglobina têm exatamente (dentro do erro experimental) a mesma massa, e portanto o mesmo tamanho. Esse resultado foi fundamental para a verificação da "hipótese macromolecular" de Staudinger, segundo a qual substâncias como as proteínas, gomas naturais, resinas e outros compostos até então mal-definidos

de técnicas mas as principais são as determinações de velocidade de sedimentação e de equilíbrio de sedimentação. Podemos observar a sedimentação das partículas em um meio (solvente) de composição uniforme, ou em um gradiente de concentração²⁷. Podemos ainda observar a sedimentação em colunas de líquido de composição uniforme²⁸, ou podemos observar a migração de *zonas* de partículas, através de uma coluna líquida.

A velocidade de sedimentação de partículas em um meio uniforme é constante, sob campo gravitacional ou inercial constante, devido à igualdade entre o seu peso (de flutuação, isto é, o peso menos o empuxo) e a força de atrito, que tem sentido oposto ao peso:

Quando se mede velocidade de sedimentação, os resultados experimentais usualmente obtidos são: raio hidrodinâmico das partículas, e a sua densidade. Partículas coloidais são raramente uniformes, de maneira que também é necessário obter informação sobre o grau de uniformidade das partículas.

A uniformidade pode ser em termos de tamanho (ou raio); quando o desvio padrão dos raios das partículas é inferior ao próprio desvio padrão da técnica utilizada, a amostra é chamada de monodispersa. A uniformidade de densidades é verificada pelas técnicas de centrifugação zonal em gradiente de densidade, e permite que se obtenha informação a respeito de diferenças de composição entre as partículas.

Além da sua importância na obtenção de tamanhos de partículas, o conhecimento dos fenômenos de sedimentação tem uma enorme importância em separação de partículas, em laboratório, e deve ser utilizado para planejar experimentos de centrifugação.

(por não terem, por exemplo, um ponto de fusão ou de ebulição bem definidos) são formados por macromoléculas. A partir desse ponto a pesquisa do que hoje chamamos de materiais poliméricos tornou-se mais científica, e menos empírica. Staudinger também ganhou um Prêmio Nobel.

²⁷ Técnicas de centrifugação em gradientes são hoje predominantes. Um texto muito bom é: C.A.Price, *Centrifugation in Density Gradients*, Academic, NY, 1982.

²⁸ A teoria de sedimentação foi estabelecida por vários autores. Um trabalho fundamental é o realizado por M.Mason e W.Weaver, *Phys.Rev.* 23(1924) 412 e W.Weaver et al., 27(1926) 499), infelizmente ignorado por muitos autores posteriores; este trabalho estabelece as bases do cálculo do comportamento de partículas quaisquer, sob gravidade, e demonstra numericamente que partículas pequenas ou de baixa densidade podem permanecer dispersas em água, por tempos extremamente longos. Uma conclusão especialmente importante é a seguinte: o atingimento do estado de equilíbrio de sedimentação é aproximadamente proporcional ao quadrado da altura da coluna de líquido em que estão dispersas as partículas.

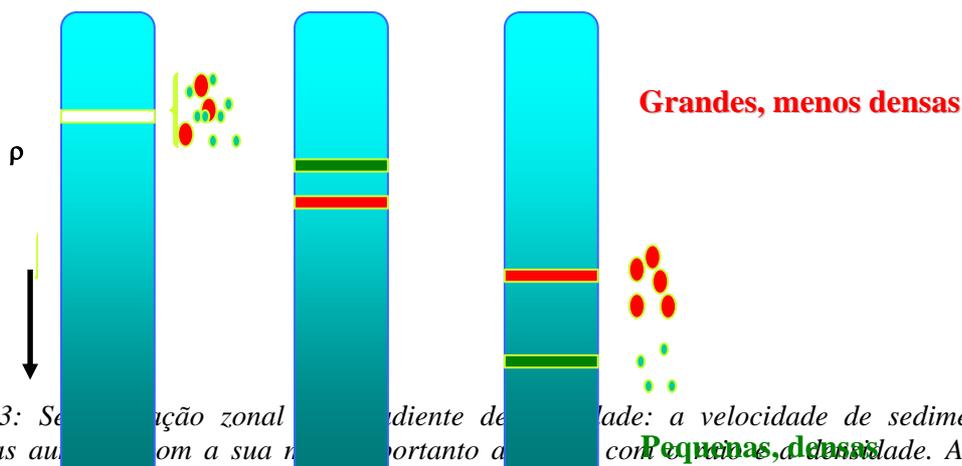


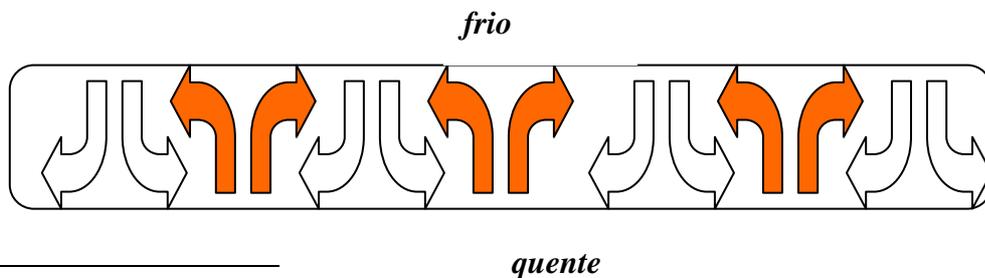
Figura 3: Sedimentação zonal em um gradiente de densidade: a velocidade de sedimentação das partículas aumenta com a sua massa, portanto as partículas com maior massa sedimentam mais rapidamente. As partículas migram até atingir o equilíbrio de densidade com o líquido, isto é, o equilíbrio isopícnico.

Convecção tempo →

No sentido estrito, convecção é o transporte de matéria devido a gradientes de densidade em um meio fluido. Gradientes de densidade podem ser formados em consequência da existência de componentes horizontais importantes, de gradientes de temperatura ou de concentração. Em um sentido mais amplo, esta palavra é usada para descrever movimentos coletivos, dentro do fluido; isto é, para descrever movimentos de uma parte do fluido, de dimensões macro ou microscópicas, com relação a outras partes.

Há uma diferença fundamental entre a convecção, de um lado, e a sedimentação ou a difusão, de outro: estas são governadas por equações lineares, enquanto a convecção é fortemente não-linear. Usando a análise que a termodinâmica de não equilíbrio faz da difusão e da sedimentação, dizemos que os fluxos (de partículas, por exemplo) são função linear das forças, isto é, dos gradientes de concentração (no caso da difusão) e do campo inercial (no caso da sedimentação).

Já no caso da convecção, a situação é muito mais complexa. Podemos ter gradientes de temperatura relativamente pequenos, que não causam convecção, como nos fenômenos de inversão térmica. Por outro lado, atingidos certos limiares das forças, podemos ter a formação de estruturas. O caso mais conhecido de formação de estruturas convectivas é o das células de Bénard²⁹, que não só se constituem em um problema científico extremamente interessante, como também contribuem para a compreensão de fenômenos de grande interesse prático, como a formação de morfologias complexas em superfícies pintadas, ou em metais anodizados.



²⁹ É bem conhecido que uma camada de um fluido de densidade ρ_1 , coberta por uma outra camada fluida, de densidade $\rho_2 > \rho_1$, tende a mover-se de maneira a colocar-se sobre a camada mais densa. Esse movimento de fluidos é feito, em muitas circunstâncias, de maneira a dividir a camada de líquido em células. Em cada célula há domínios em que o líquido menos denso se move para cima, e o mais denso se move para baixo.

Figura 4: Formação de células de Bénard, por convecção de um líquido aquecido por baixo.

Exercícios

1. Uma solução de água com açúcar (20% de açúcar em peso) é colocada em um copo cilíndrico e transparente, atingindo altura de alguns centímetros. Sobre esta solução, coloca-se água pura. O que ocorre: a) ao colocar a água sobre a solução; b) 24 horas depois e uma semana depois, se o sistema permanece em um ambiente de temperatura pouco variável; c) o mesmo que em b), mas em um ambiente de temperatura muito variável.
2. Calcule os perfis de variação de concentração com a distância, em um processo exclusivamente difusivo, no sistema montado no exercício anterior. Você pode fazer isso analítica ou numericamente.
3. É possível montar e manter um sistema como o do exercício 1, se a densidade do líquido no topo é maior que a densidade do líquido na base?
4. É muito comum observar-se que a interface formada quando se junta dois líquidos parcialmente miscíveis é ondulada, e não esticada. Quais são as conseqüências deste fenômeno, em processos de miscibilização?
5. Calcule as velocidades de sedimentação e as distâncias médias atingidas por difusão, em meio aquoso à temperatura ambiente, nos casos seguintes: partículas esféricas de poliestireno, com diâmetros de 1, 1000 e 10000 nm; partículas quase-esféricas de alfa-alumina, com os mesmos diâmetros.
6. A troposfera e as regiões profundas dos oceanos têm aproximadamente a mesma altura, cerca de 10 km. Verifique qual é a situação de cada um destes sistemas, face ao estado de equilíbrio de sedimentação, e discuta o porque das respectivas situações.
7. Processadores de minérios utilizam o "efeito Boycott", que consiste no aumento da velocidade de sedimentação das partículas minerais dispersas em água, quando se coloca uma "cortina", ou seja, uma tábua ou folha de metal inclinada, dentro da dispersão. Analise a situação, e proponha uma explicação para este efeito.
8. Uma descoberta importante e relativamente recente, em microbiologia ambiental, é a da grande frequência com que micro-organismos se protegem de outros agentes do ambiente, encapsulando-se em géis. Encontre uma vantagem criada pelo encapsulamento, considerando as propriedades cinéticas da matéria.

Propriedades elétricas

Propriedades elétricas de colóides representam um dos tópicos mais importantes e ao mesmo tempo mais complexos e difíceis, na ciência de colóides e interfaces.

Isto não é surpreendente, porque um dos capítulos mais difíceis da Físico-Química de Matéria Condensada é exatamente o estudo de eletrólitos, a parte mais complexa da Físico-Química de Macromoléculas é o estudo de polieletrólitos e uma das partes mais difíceis da Eletroquímica é a descrição e compreensão das interfaces e das duplas camadas elétricas, seja as estacionárias, seja as dinâmicas. Do ponto de vista elétrico, partículas coloidais têm múltiplas cargas, como os polieletrólitos, estando imersas em soluções eletrolíticas e sendo rodeadas por uma interface carregada, como os eletrodos. A Física básica de que dependemos aqui é a Eletrostática, aplicada a sistemas formados por muitas partículas carregadas.

Portanto, o estudo de propriedades elétricas de colóides merece a maior atenção, mas exige esforço e conhecimento de muitos assuntos correlatos, e igualmente complexos.

Formação de interfaces eletricamente carregadas

A eletricidade que nos rodeia

Da mesma forma que estamos sujeitos à gravidade, estamos também imersos em poderosos campos elétricos. Entretanto, ao contrário do que ocorre com a gravidade, os campos que nos rodeiam estão sujeitos a vários fatores, além da altitude. Se os campos elétricos fossem visíveis, então mesmo a área mais desolada da Terra mostraria um aspecto impressionante. Sentado no topo de um morro³⁰, você veria uma floresta de linhas de força brotando do chão, e esticando-se até à ionosfera. Você poderia observar estas linhas do campo varrendo o horizonte e juntando-se sob as tempestades. De fato, o campo elétrico que rodeia a Terra é muito mais dinâmico que o campo magnético ou de gravidade. Vivemos sobre um oceano de carga negativa que gera um campo elétrico de cerca de 100 volts por metro de elevação. Debaxo de uma tempestade, esse campo pode subir a milhares de volts por metro. Felizmente, as cargas que geram esse campo são fixas nos meios que são os seus portadores, portanto não geram correntes elétricas poderosas; essas correntes surgem quando o ar (por exemplo) é ionizado sob a ação do campo elétrico.

A origem de toda esta eletricidade é fácil de entender: em toda interface existe uma diferença de potencial elétrico, portanto há uma separação entre cargas positivas e negativas, de um e de outro lado da interface. Isso é demonstrado por uma das primeiras experiências científicas com que um estudante entra em contato, que é a *eletrização* de um pente, de cabelos, tecidos ou outros materiais, pelo atrito. O que o atrito faz é permitir contato entre as superfícies, do que resulta a transferência de cargas, de uma superfície para a outra. Por essa razão, as gotas da chuva descarregam sobre a Terra uma enorme quantidade de carga elétrica.

O sentido da transferência de cargas é determinado pela *função de trabalho* de cada um dos materiais cujas superfícies se tocam. A função de trabalho é definida como sendo a energia necessária para remover um elétron, de um sólido. É relativamente fácil de medir em metais, nos quais há uma população de elétrons móveis e livres, mas a sua medida em

³⁰ Shawn Carlson, "Detecting the Earth's Electricity", Scientific American 281 (Julho de 1999), 76. Este artigo descreve a construção e a calibração de um aparelho para medir os campos magnéticos ambientes. A idéia apresentada neste artigo deveria ser adaptável à determinação de potenciais elétricos em superfícies de dielétricos (mas não parece ter sido usada com essa finalidade).

dielétricos é difícil, porque nestes os elétrons estão sempre fortemente ligados³¹.

Um caso especial e até hoje insuficientemente interpretado é o do efeito Costa Ribeiro, segundo o qual o crescimento de um cristal a partir de líquido fundido sempre é acompanhado do aparecimento de uma diferença de potencial, através da interface.

A eletrização de qualquer interface levou Deryaguin a propor a existência de uma componente eletrostática na adesão de duas superfícies, devido à separação de cargas na interface. A eletrização de interfaces pode ser observada visualmente quando se faz a separação rápida de duas fases em contato, no escuro, e se observa a luminosidade decorrente das descargas elétricas entre as duas superfícies, no ar.

Outros mecanismos de separação de cargas em interfaces

Além da eletrização devido à diferença de funções de trabalho, há alguns outros mecanismos importantes de separação (ou “formação” de cargas em interfaces):

1. *Ionização de grupos superficiais*: ocorre quando temos uma superfície com grupos ionizáveis. Por exemplo, a superfície de um látex que contenha carboxilas de poli(ácido acrílico): a ionização das carboxilas libera grupos H^+ no meio, e deixa grupos COO^- na superfície. O pK de grupos superficiais difere, frequentemente, do pK do mesmo grupo em uma molécula pequena dissolvida, devido ao efeito das demais cargas na superfície. Por exemplo, no caso de carboxilas, o pK pode ser 7 em superfícies de carga negativa elevada, ao invés de 4,5 ou 5, como no ácido acético.
2. *Adsorção diferencial de íons*: íons adsorvem em superfícies; se tivermos partículas em uma solução aquosa, adsorvendo cátions em maior escala do que ânions, as partículas adquirirão carga elétrica positiva. A adsorção pode ser tão intensa e específica que termina por vencer a contribuição eletrostática. Um caso bem conhecido é o de íons Ba^{2+} em hematita: mesmo em um pH tal que as partículas tenham carga positiva, ocorre adsorção de íons Ba^{2+} , evidenciando a existência de uma interação específica que supera a repulsão eletrostática.
3. *Adsorção diferencial de H^+ e OH^-* : Esse efeito é um caso particular do anterior, muito pronunciado e quase universal: partículas de óleo (hidrocarboneto) em água são negativas, porque a adsorção de íons hidroxila é mais acentuada que a adsorção de íons H^+ .³² Por outro lado, borbulhando gases inertes em água puríssima, em uma célula potenciométrica, observa-se uma aparente mudança de pH.
4. *Dissolução diferencial de íons*: Quando se dissolve iodeto de prata em água até a saturação, as partículas de iodeto de prata remanescentes apresentam carga negativa, devido à retenção de ânions iodeto ser mais intensa que a de cátions prata. O K_{ps} do iodeto

³¹ Elétrons estão fortemente ligados, em dielétricos, mas não são irremovíveis. As experiências que mostram esse comportamento de maneira mais nítida e dramática são as de *ruptura* dielétrica, sob a ação de campos elétricos.

³² Podemos usar um argumento simples, para entender isto: a gota de óleo não tem carga intrínseca, portanto suas interações com íons serão dos tipos íon-dipolo induzido, dipolo-dipolo induzido e dipolo induzido-dipolo induzido. As interações do primeiro tipo devem ser maiores com o ânion, que é menos solvatado que o cátion; as do segundo tipo só são possíveis com o ânion, que tem um dipolo permanente; as do terceiro tipo também são mais pronunciadas com o ânion, que tem raio maior que o cátion, portanto é mais polarizável.

de prata é 10^{-16} e as partículas só são neutras quando $pAg = 5,5$ (e $pI = 10,5$)³³, isto é, quando há um excesso de prata sobre iodeto, em solução.

Triboplasma

É muito comum que a preparação de colóides ocorra utilizando operações de cominuição, ou moagem. Nessas operações são geradas altas densidades de energia em algumas regiões, o que provoca alterações químicas locais importantes formando um *triboplasma*.³⁴ A relaxação térmica do material leva à eliminação das espécies transientes mais violentamente reativas, mas deixa espécies reativas (por exemplo, peróxidos, em matéria orgânica) inexistentes no material antes da moagem. A moagem de quartzo provoca rupturas de cadeias O-Si-O; metade dessas rupturas são homolíticas, formando radicais livre; a outra metade forma íons, que contribuem para as cargas da superfície das partículas.

A equação de Poisson-Boltzmann

Quando uma partícula é colocada em um meio líquido, ela quase sempre adquire uma carga elétrica, positiva ou negativa. Como o sistema todo é *eletroneutro*, isso significa que o líquido em que a partícula se encontra tem carga oposta à da partícula. Se a partícula for negativa (o que é o caso mais comum), a carga no líquido é representada por um excesso de cátions sobre os ânions.

Esta situação deve respeitar duas relações fundamentais: a equação de Poisson, da Eletrostática, e a equação de Boltzmann, da Mecânica Estatística. A primeira diz que a divergência do vetor deslocamento dielétrico é igual à densidade de cargas local:

$$\text{div } \mathbf{D} = \text{div } \epsilon \mathbf{E} = \rho$$

Como $\mathbf{E} = -\text{grad } \phi$, resulta $(\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2) \phi = -\rho/(\epsilon_0 \epsilon_r)$.

A equação de Boltzmann diz que a concentração de partículas em uma região do líquido é função do potencial elétrico naquele ponto, com relação ao seio do líquido:

$$n_i = n_i^0 \exp(-w_i/kT) \quad \text{e} \quad w_i = z_i e \psi$$

Aplicando-se a equação de Boltzmann ao cálculo de potencial elétrico nas vizinhanças de uma superfície dotada de carga elétrica, obtemos a equação de Poisson-Boltzmann, que tem um papel central na química coloidal:

Esta é uma equação diferencial não-linear, que não tem solução analítica. Isto cria enormes problemas, porque nos obriga a fazermos simplificações para tratarmos de problemas concretos, e estas são muitas vezes drásticas e irrealísticas.

A dupla camada elétrica

Conhecendo a equação de Poisson-Boltzmann, podemos em princípio estabelecer um modelo, para a distribuição de cargas em uma partícula. No caso de partículas secas de um látex, observamos (por microscopia analítica) o seguinte: os íons sulfato estão no interior da partícula, enquanto os contra-íons de sódio ou potássio estão na sua superfície.

³³ Portanto, a equação $AgI \leftrightarrow Ag^+ + I^-$ não é uma forma estritamente correta de representar este equilíbrio iônico. Uma representação correta deve incluir a existência de carga elétrica nas partículas de iodeto de prata.

³⁴ G. Heinicke, **Tribochemistry**, Carl Hanser, Munchen, 1984. Triboquímica ou mecanoquímica é a disciplina que estuda as reações químicas induzidas por ação mecânica.

Por outro lado, quando estas partículas de látex são colocadas em água, migram em direção a um eletrodo positivo, isto é, elas apresentam uma carga global negativa. Podemos entender este fato admitindo que muitos dos íons potássio dissociam-se da partícula, dissolvendo-se na água e conferindo ao meio líquido uma carga positiva ou melhor, um *excesso* de cargas positivas sobre as negativas.

Por outro lado, temos evidências de que ocorre o seguinte, na superfície do látex (e de outras partículas coloidais):

1. uma parte dos contra-ions se encontra fortemente ligada à superfície;
2. há moléculas de água imobilizadas junto à superfície, orientadas segundo seus dipolos;
3. moléculas de outros solutos, iônicos ou não, podem estar também fortemente adsorvidas, seja devido a interações dipolares, seja devido a ligações covalentes ou coordenativas;
4. à medida em que nos afastamos da superfície, encontramos água e íons mais livres. O excesso de concentração de íons potássio, no caso do látex, diminui à medida em que nos afastamos da superfície, até atingir a concentração média no líquido. Já se houver ânions, como cloreto, em presença de partículas negativas, sua concentração será muito pequena junto à superfície, aumentando gradativamente até atingir a concentração média.

Portanto, cada partícula será rodeada por uma região muito diferente do resto do líquido, e caracterizada por duas camadas de cargas elétricas (totais) opostas, que chamamos de *dupla camada elétrica*. Este conceito tem um papel absolutamente central, na química de colóides e na eletroquímica, porque dele depende uma grande parte das interações entre partículas, e superfícies em geral.

Partes fixa e difusa da dupla camada elétrica

Uma parte da dupla camada elétrica é fixa, e é formada por:

1. os íons e os dipolos orientados que fazem parte da superfície ou do interior da partícula
2. os íons e os dipolos orientados que fazem parte do meio, mas se encontram fortemente atados à superfície, de tal maneira que migram juntamente com a partícula. Esta parte da dupla camada elétrica é chamada de *camada de Stern*.

Uma outra parte da dupla camada elétrica é *difusa*, e é chamada de camada de Gouy-Chapman. É formada por solvente, outras moléculas neutras e por íons, com predominância dos *contra-íons* e depleção dos *co-íons*. Os íons e moléculas desta camada tem uma grande liberdade de movimentos, semelhante à dos íons e moléculas que estão no interior do líquido e afastados das partículas.

A principal característica da camada difusa é a concentração variável de íons, segundo a equação de Poisson: há no seu interior uma variação do campo elétrico (uma divergência de E), portanto a densidade de carga deve ser não-nula.

A espessura da dupla camada difusa

A camada de Stern tem uma espessura de ordem de raios moleculares ou atômicos. Já a camada difusa tem uma espessura bem maior, que depende da força iônica do meio. A extensão alcançada pela camada difusa pode ser obtida resolvendo-se a equação de Poisson-Boltzmann dentro da aproximação de Debye-Hückel, que admite que ψ_0 , o potencial na superfície das partículas, seja menor que $26/z$ mV, onde z é a carga iônica. Dentro dessa aproximação, o termo $\exp(-ze\psi/kT)$ da equação de Poisson-Boltzmann é substituído por $(1-$

$ze\psi/kT$), e a equação admite solução analítica; segundo esta solução, o potencial elétrico na parte difusa da dupla camada varia como:

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x)$$

Portanto, κ tem dimensões de (comprimento⁻¹) e é a constante de decaimento exponencial do potencial elétrico. Por isso, $1/\kappa$ é chamado de "espessura da dupla camada".

A magnitude de κ é dada por:

$$\kappa = (e^2 \sum n_i z_i^2 / \epsilon kT)^{1/2}$$

portanto, em meio aquoso à temperatura ambiente, a espessura da dupla camada elétrica é uma função da força iônica do meio, portanto da concentração iônica.

Superfície de cisalhamento

Entre as partes fixa e difusa da dupla camada elétrica há uma região de separação, que é modelada como uma superfície de cisalhamento entre a partícula e o restante do líquido. Tudo que estiver entre o interior da partícula e esta superfície move-se com a mesma velocidade que a partícula; tudo que estiver além da superfície de cisalhamento move-se independentemente da partícula, exceto por estar sujeito ao campo elétrico gerado por esta.

Potencial zeta

O valor do potencial elétrico na superfície de cisalhamento é uma grandeza extremamente importante, porque está diretamente relacionada com a *mobilidade* das partículas, portanto com a sua velocidade em um campo elétrico. Esta pode ser obtida de medidas *eletroforéticas*.

Há mais de uma equação para esta finalidade, que são aplicáveis dependendo das condições do sistema em questão:

$u_E = (2\epsilon\zeta/3\eta) f(\kappa a)$ é uma expressão bastante geral, devida a Henry;

$u_E = \epsilon\zeta/\eta$ é a equação de Smoluchowski, válida no limite de κa muito grande, isto é, força iônica significativa e partículas muito grandes;

$u_E = 2\epsilon\zeta/3\eta$ é a equação de Hückel, válida no limite de κa muito pequeno, isto é, pequena força iônica e partículas muito pequenas.

Interações eletrostáticas entre partículas

Devido às cargas elétricas, partículas atraem-se, ou repelem-se.

Entretanto, devemos notar que cargas em partículas são associadas a íons, quase sempre dotados de alta mobilidade. Portanto, os padrões de interação podem ser muito complexos. Um exemplo recente de comportamento muito inesperado é a demonstração da repulsão eletrostática de vesículas positivamente carregadas, por objetos negativamente carregados³⁵.

³⁵ H. Aranda-Espinoza et al., Science 285 (1999) 394. Este trabalho é do grupo de D.A. Weitz, na Univ. Pennsylvania, hoje em Harvard.

Eletro-osmose, potencial de sedimentação e potencial de escoamento

Quando um líquido está em contacto com uma superfície macroscópica, por exemplo a de um capilar de vidro, e é sujeito a uma diferença de potencial elétrico, o líquido é *bombeado* no sentido do eletrodo que tem potencial de mesmo sinal que o da superfície. Este fenômeno é chamado de *eletro-osmose*, e ocorre porque o líquido tem excesso de carga elétrica oposta à da superfície. Pode-se medir o fluxo eletro-osmótico, de forma análoga à que é usada para

medir o fluxo eletroforético. Isto é usado para determinar o potencial zeta de superfícies de vidros, tecidos, materiais cerâmicos porosos e outros sólidos.

A termodinâmica linear dos processos irreversíveis afirma o seguinte: sempre que uma força provoca um certo tipo de fluxo, é possível provocar o surgimento da força impondo-se o fluxo ao sistema. Portanto, fazendo um líquido escoar em contacto com uma superfície (impondo-se um fluxo de líquido) deve ser criada uma diferença de potencial elétrico, entre a superfície e o líquido. Isto realmente ocorre, o que produz um potencial não-zero no líquido, que é chamado de *potencial de escoamento*. Este fenômeno tem grande importância prática, porque pode causar uma forte eletrização de líquidos pouco condutores, causando descargas elétricas acidentais, que são perigosas por si mesmas, e pela sua capacidade de produzir incêndios.

O *potencial de sedimentação* é observado em dispersões sujeitas à centrifugação ou à sedimentação sob gravidade. As partículas maiores acumulam-se mais acentuadamente no fundo do recipiente que os íons pequenos que estão no mesmo meio líquido, de maneira que há um excesso de carga no fundo, de mesmo sinal que a carga das partículas, e o excesso no topo tem o sinal dos contra-íons. Este fenômeno retarda a migração de partículas para o fundo, mas pode ter sua importância reduzida ou mesmo anulada por um aumento da força iônica. Por esta razão, os experimentos de centrifugação de biopolímeros são sempre feitos em meio de força iônica bastante elevada, cerca de 0,1 molar.

Eleto-decantação

A eletrodecantação é uma técnica engenhosa de concentração de partículas coloidais, especialmente látex. Ela combina a migração eletroforética com a convecção, portanto é um exemplo engenhoso de *acoplamento de fluxos* ou correntes de massa, aplicado a um problema de separação de colóides.

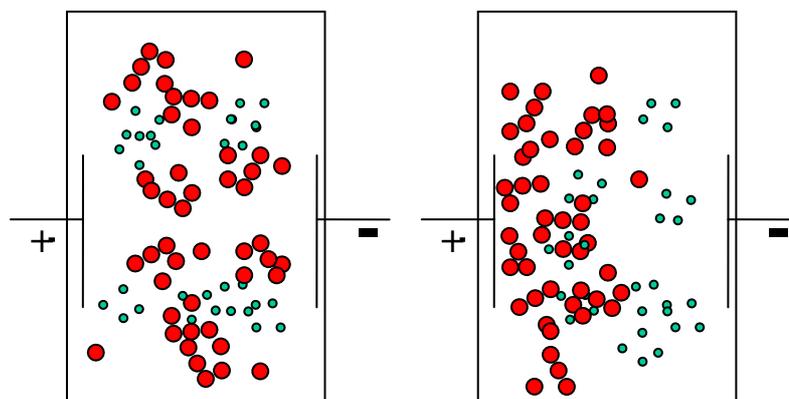


Figura 1: Representação esquemática da eletrodecantação. À esquerda temos uma

dispersão coloidal, entre eletrodos. À direita, a mesma dispersão após a aplicação de corrente elétrica. As partículas negativas migram para o eletrodo positivo, formando uma coluna mais densa, que migra para o fundo do frasco, por convecção.

Exercícios

1. O que é um eletreto, e como se forma?
2. O pK de grupos -COOH em polieletrólitos é o mesmo que o do ácido acético, em solução aquosa e na mesma temperatura? Para responder a esta pergunta, considere como a tendência à ionização de um grupo carboxila depende da natureza dos grupos químicos vizinhos deste.
3. Moléculas de proteínas (por exemplo, a albumina bovina) têm muitos grupos ionizáveis. Apesar disto, sua mobilidade eletroforética nunca é consistente com a existência de mais do que cerca de quinze cargas iônicas, seja positivas ou negativas. Como se explica este fenômeno?
4. Como as moléculas de solvente estão arrançadas na dupla camada elétrica? Alguns autores afirmam que a constante dielétrica de água, na camada de Stern, é muito pequena, menos de um décimo da sua constante dielétrica normal. Explique este fenômeno.
5. A força iônica tem um papel decisivo em muitos fenômenos coloidais importantes, por exemplo: estabilidade coloidal, formação de mesofases de tensoativos e separação de fases em vários sistemas. Encontre um destes casos na literatura, e discuta detalhadamente o papel da força iônica no sistema que você escolheu.
6. A importância relativa de *flutuações* (de composição, de temperatura, etc.) no equilíbrio aumenta muito em sistemas *pequenos* como os formados por nanopartículas. Usando esta informação, discuta o problema da determinação microeletroforética de nanopartículas, comparadas às partículas de dimensões micrométricas.
7. Quando se centrifuga partículas coloidais liofilicas em um meio de baixa força iônica, a velocidade de sedimentação é menor do que em um meio de alta força iônica. Explique este fenômeno, e identifique uma sua consequência prática.

Propriedades óticas

As dispersões coloidais são frequentemente identificadas pela sua *turbidez*, ao contrário de soluções que são sempre transparentes. Por outro lado, uma grande parte da importância prática de colóides está associada às suas propriedades óticas, que são decisivas no caso de *pigmentos* e de muitos corantes, bem como em aplicações de fenômenos de adsorção e de formação de filmes.

Por essas razões, devemos tratar aqui de vários tópicos relativos à interação da luz (e da radiação eletromagnética em geral) com a matéria. São especialmente importantes os fenômenos de *absorção* e de *espalhamento da luz*, mas há outras propriedades óticas intimamente associadas às *dimensões* das partículas formadoras do meio (como o *confinamento quântico*), e à sua *organização*, como a *difração*, *opalescência*, *iridescência* e as *cores de interferência*, que assumem grande interesse em sistemas coloidais.

O espalhamento da luz

A luz se propaga no vácuo, em linha reta e com uma velocidade extremamente elevada. Em um meio material contínuo, ela 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. Nesta interação da luz com a matéria não há *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, $n^2 = \epsilon$, a constante dielétrica³⁶.

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. Seus valores são muito informativos a respeito das propriedades do sistema molecular. Em frequências baixas do campo elétrico, cargas elétricas são deslocadas, moléculas podem girar³⁷, dipolos são induzidos e podem orientar-se, de maneira que as moléculas respondem ao campo elétrico da luz e opõem-se eficientemente a ele. Isto quer dizer que elas se *polarizam*; a sua polarização é tanto maior quanto maiores forem a sua constante dielétrica e o seu índice de refração.

Quando 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, e portanto a sua 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 face à velocidade de rotação das moléculas, mesmo em fase gasosa. Os dipolos induzidos (isto é, deslocamentos de átomos dentro das moléculas e os deslocamentos

³⁶ O grau de confiança de diferentes autores no rigor desta equação varia. Entretanto, ela é perfeitamente adequada ao presente contexto.

³⁷ Você pode visualizar isto em um “applet” na página www.Colorado.EDU/physics/2000. Você pode observar também que a molécula da água só se orienta em resposta ao campo elétrico, até uma certa frequência de vibração. Em frequência muito alta, a molécula se torna incapaz de acompanhar o campo.

da nuvem eletrônica) ainda contribuem plenamente nesta região, mas em frequências ainda maiores, já acima da região do infravermelho, a velocidade de deslocamento dos átomos se torna insuficiente para acompanhar as alterações do campo elétrico, e deixa de existir a *polarização atômica*. Na região da luz visível, só os deslocamentos de elétrons são capazes de acompanhar as mudanças do campo elétrico da luz, portanto só existe a contribuição da *polarização eletrônica*.³⁸

Nenhum meio material é perfeitamente contínuo, mesmo no caso de substâncias puras: em gases e líquidos há *flutuações de densidade*, devidas ao contínuo deslocamento de átomos de uma região para outra. Em sólidos há *defeitos e domínios*, em que também há variações locais de composição ou de ordenamento. Em soluções sólidas ou líquidas as flutuações são maiores que em líquidos e sólidos puros, e tornam-se cada vez mais importantes, à medida em que as moléculas de solvente e soluto se tornam mais diferentes, em índice de refração ou em tamanho.

Quando se tem uma solução que pode separar-se em duas fases, na região do diagrama de fases próxima da linha limite entre o domínio de monofase e o domínio bifásico, surge o fenômeno da *opalescência crítica*: a amostra se apresenta turva, mas não conseguimos separá-la em duas fases por técnica nenhuma. A impossibilidade da separação vem do fato de a turvação resultar de flutuações de composição, de curta duração.

Espalhamento estático de luz, raios-X e nêutrons³⁹

Nestas técnicas, determina-se o efeito da concentração e do ângulo de espalhamento, sobre a intensidade da radiação espalhada. A radiação utilizada é escolhida levando-se em consideração as dimensões da estrutura de interesse, o seu contraste com o meio e a sua disponibilidade⁴⁰.

No caso da luz há muitas variantes experimentais, mas o método básico é o de Zimm. A intensidade da luz espalhada por partículas com dimensões comparáveis à de λ (o comprimento de onda da luz) é dada pela equação:

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

onde $K = 2\pi^2 n^2 (dn/dc)^2 / (\lambda^4 N_A)$; $R_{\theta} = (I_r/I_0)_{\theta}$; $1/P(\theta) = 1 - (16\pi^2/3\lambda^2) \cdot S^2 \sin^2 \theta/2$

e o significado dos símbolos é: **n**: índice de refração; **c**: concentração; **λ** : comprimento de onda da luz; **N_A** : número de Avogadro; **I**: intensidade detectada à distância **r**; **I_0** : intensidade incidente; **θ** : ângulo entre feixe incidente e feixe espalhado; **S**: raio de giração.

Um gráfico de $Kc/R_{\theta} = f(\sin^2 \theta/2 + kc)$ (chamado de gráfico de Zimm) 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 ou de raios-X em pequenos ângulos (LALS, SAXS) ocorre uma importante simplificação no tratamento dos resultados, devido à possibilidade de

³⁸ Em energias muito superiores à da luz visível, já na região de raios-X, a complexidade das interações da radiação com a matéria aumenta muito, e esta é uma das razões pelas quais não existe uma ótica de raios-X simples, como a da luz visível.

³⁹ S.F.Sun, *Physical Chemistry of Macromolecules*, Wiley, New York, 1994, capítulos 8 e 9.

⁴⁰ O espalhamento de nêutrons requer uma fonte potente de nêutrons, o que significa, na prática, dispôr-se de um reator nuclear.

se fazer o termo $P(\theta)=1$. Por outro lado, quando se quer obter o raio de giração de partículas pequenas, é preferível usar raios-X do que usar luz visível, exatamente para se garantir que o termo S/λ seja numericamente significativo.

O espalhamento de nêutrons tem um especial interesse, sempre que se queira utilizar as características especiais do contraste obtido no espalhamento de nêutrons. Por exemplo, quando se quer examinar as partículas formadas pela agregação de moléculas orgânicas de natureza diferente, como por exemplo um complexo entre polímero e detergente, em solução.

A seção de choque de nêutrons com compostos deuterados é muito maior do que com compostos com hidrogênio normal, portanto os compostos deuterados espalham nêutrons muito mais do que os protonados. Pode-se realizar experimentos com agregados (micelas) formados por um polímero deuterado e um detergente hidrogenado (ou vice-versa). Neste caso, o espalhamento da luz informa sobre as propriedades das partículas de *polímero mais detergente*; já na experiência de espalhamento de nêutrons, a informação obtida será relativa apenas aos domínios ricos em *polímero*, porque o espalhamento dos nêutrons será dominado pelo deutério do polímero.

A teoria de Mie

Equações de espalhamento da luz como a de Zimm são ainda limitadas a situações relativamente simples, embora por isso mesmo tenham uma grande utilidade em laboratório, na caracterização de partículas coloidais.

Existe uma teoria muito geral, devida a Mie, que permite calcular espalhamento da luz mesmo em sistemas muito complexos, soluções concentradas, sólidos polifásicos e contendo partículas de qualquer tamanho, mesmo que sejam também absorvedoras da luz. A teoria de Mie tem sido aplicada a vários tipos de problemas que envolvam a cobertura ótica de superfícies, ou a penetração da luz em um meio complexo. Entretanto, justamente por sua amplitude, ela não pode ser resumida em poucas equações, resolvidas analiticamente. A sua aplicação a um problema complexo quase sempre depende da solução numérica de equações montadas para o caso específico em questão. Você pode realizar cálculos usando a teoria de Mie acessando um programa apropriado, através da *homepage*:

<http://www.lightscattering.de/Java/MieSpectrumInfo.html>

Dois exemplos particulares da aplicação da equação de Mie são: i) o cálculo do poder de cobertura conferido a filmes de tintas, pela presença de pequenas bolhas; ii) 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; iii) 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

A turbidez é uma grandeza definida de maneira idêntica à absorbância, e que pode ser determinada em qualquer espectrofotômetro ou colorímetro. A diferença entre a turbidez e a absorbância é a seguinte: no primeiro caso, a transmitância é reduzida pelo espalhamento da luz; no segundo caso, é reduzida pela absorção da luz. Quando ocorrem absorção e espalhamento simultaneamente, não medimos absorbância nem turbidez, e sim a densidade ótica.

Embora a turbidez seja uma grandeza fácil de medir, ela é extremamente poderosa no

estudo de dispersões coloidais complexas, como por exemplo o caso de dispersões que estejam sofrendo coagulação.

Espalhamento dinâmico da luz

Um desenvolvimento de enorme impacto é o das técnicas de espalhamento de luz dinâmico, ou "espectrometria de correlação de fótons". Nesta técnica, mede-se a série temporal de intensidade espalhada por uma dispersão, com a qual se calcula a função de auto-correlação de posição das partículas. Esta função é por sua vez usada para calcular o coeficiente de difusão e , finalmente, o diâmetro médio das partículas (ou mesmo um histograma de distribuição de diâmetros de partículas). Sem dúvida, esta técnica é hoje a mais adequada à determinação de tamanho de partículas dispersas em líquido, na faixa de dezenas de nanômetros a microns, tendo dispensado o uso de técnicas microscópicas ou de outras técnicas de espalhamento, em muitíssimos casos.

A função de auto-correlação serve não apenas para fornecer tamanhos de partículas, mas também para mostrar a ocorrência de associação e entrelaçamento entre elas⁴¹.

Elipsometria

Esta é uma técnica ótica que utiliza a mudança na polarização da luz, quando esta é refletida em uma superfície. Com um elipsômetro podemos determinar a espessura e o índice de refração de um filme fino, formado ou em crescimento sobre uma superfície. Um instrumento padrão consiste em i) uma fonte de luz monocromática, 2) um polarizador linear, 3) uma placa birrefringente de quarto de onda, que transforma a luz linearmente polarizada em luz elipticamente polarizada, 4) o porta-amostras, 5) um segundo polarizador (analisador) e 6) um detector fotosensível. Quando a fonte de luz monocromática cobre uma faixa ampla do espectro, temos um espectroelipsômetro.

Exercícios

- 1- Há várias maneiras de se tratar formalmente o espalhamento da luz, mas a proposta de Debye, segunda a qual o espalhamento é a consequência de *flutuações de densidade* se mostrou muito proveitosa. Essa idéia envolve um conceito fundamental, de flutuações. Enumere tres casos quaisquer, que exemplifiquem a ocorrência de flutuações.
- 2- Flutuações grandes são mais prováveis em sistemas de poucas partículas, ou em sistemas de muitas partículas? Encontre uma equação, que represente isto.
- 3- Ordene estas substâncias, segundo seus índices de refração: i) água, hexano, benzeno; ii) clorofórmio, bromofórmio, iodofórmio. Explique quais critérios usou, e compare os seus resultados aos valores experimentais.
- 4- É comum se ler que é impossível (ou pouco provável) conseguir um pigmento branco melhor que o óxido de titânio. Explique por que.
- 5- Qual é o significado do coeficiente virial de partículas ou moléculas em um meio líquido? Ele depende do solvente?
- 6- O raio de giração das partículas, determinado pelo espalhamento da luz, deve ou não ser idêntico ao raio de Stokes? Considere dois casos concretos: i) uma partícula compacta, como uma molécula de proteína globular ou uma partícula de látex de poliestireno, em água; ii) uma molécula em um bom solvente, como poliestireno em tolueno.

⁴¹ Veja também o capítulo "Propriedades Cinéticas".

7- Por que a cerveja Pilsen, que é um líquido amarelo, produz uma espuma branca? E por que a espuma de algumas cervejas escuras é também escura, e a de outras não?

8- É comum se *diafanizar* sólidos opacos. Qual é a diferença entre o sólido diáfano, e o opaco? A glicerina é muito usada para tornar sólidos diáfanos, por isso você a utilizou em um caso concreto, mas o seu sucesso foi apenas parcial. O que você pode fazer, para melhorar o resultado do seu trabalho?

Deformação e Viscosidade: Reologia

Reologia é etimologicamente a "ciência do fluxo" e trata das respostas das substâncias às forças que provocam fluxo ou seja, escoamento ou deformação, seja as de origens mecânicas, térmicas, elétricas ou magnéticas.

O fluxo de uma substância pode ser sempre reversível ou irreversível. Fluxo reversível é uma *deformação elástica*, isto é, uma vez cessada a atuação da força motriz, o sistema recupera a forma original. O fluxo irreversível tem como resultado uma *deformação permanente*.

Líquidos e gases são muito facilmente deformáveis e a sua resistência à deformação é dada apenas pela sua *viscosidade*. Isto é, escoam sob a ação de tensões (ou pressões), dissipando a energia que provoca seu escoamento. Normalmente, omitimos sua *elasticidade*, que é a capacidade de recuperarem a forma anterior, uma vez cessada a tensão deformante.

Por outro lado, tendemos a tratar os sólidos como sendo sempre *elásticos*, isto é: armazenam a energia que lhes é aplicada mas, uma vez cessada a ação deformante, recuperam a forma inicial. A elasticidade implica em uma perfeita *memória de forma*.

Entretanto, se quisermos considerar muitos tipos de sistemas, em muitas escalas de tempo, temos de reconhecer sua *viscoelasticidade*, isto é, a coexistência de uma capacidade de dissipação de energia (viscosa) com uma capacidade de recuperar a forma, ou memória de forma. Há muitas situações interessantes, que ilustram esta afirmação:

- Em uma escala de tempo geológica, ocorre a extrusão de rochas em alguns locais da Terra, sob a ação de pressões extremamente fortes. Isso ocorreu no caso das formações chamadas de "chaminés", em que hoje se observa a existência de diamantes.
- Em uma escala de tempo de minutos a horas, observa-se a penetração de um peso em uma gelatina, que à primeira vista pode parecer perfeitamente elástica.
- Até os anos 60, pneus de automóveis não eram suficientemente elásticos para que os carros pudessem ficar guardados sobre suas próprias rodas, por alguns meses: os pneus se deformavam, e por essa razão carros que deviam ser guardados por períodos de meses eram colocados sobre cavaletes. Mesmo hoje, os autos da "Fórmula 1" não são mantidos sobre seus pneus por prazos longos, devido à deformabilidade permanente, ou *plasticidade* das borrachas especiais com que são feitos os seus pneus.

Elasticidade

Na análise das deformações de substâncias, feitas a seguir, estaremos sempre considerando um cubo sujeito a uma tensão de cisalhamento aplicada à face superior, enquanto a face inferior está fixada a uma superfície. O comportamento elástico é representado pela lei de Hooke: $\tau = G\gamma$, onde τ é a tensão de cisalhamento, G é o módulo elástico ou módulo de Young e γ é a deformação medida pelo deslocamento da face sujeita à tensão. Um sólido "mole" tem um módulo pequeno (10^8N/m^2 ou J/m^3 , em sólidos covalentes), enquanto um sólido "duro" tem um módulo grande (10^{11}N/m^2 , em sólidos metálicos ou macromoleculares).

Sob a deformação causada pela tensão, o sólido armazena energia livre, que pode ser recuperada: $W_{el} = \tau^2/2G$

Elasticidade: energia e entropia

O modelo mais comum de comportamento elástico é uma mola em espiral. A deformação da mola provoca o afastamento de átomos e cristais das suas posições de equilíbrio, o que requer energia mecânica mas não altera a entropia do sistema. Uma vez cessada a tensão sobre a mola, os átomos voltam à sua posição de equilíbrio, recuperando a forma e a energia originais da mola.

No caso da deformação de sólidos elastoméricos, as energias de interação entre as moléculas não são afetadas significativamente. O que ocorre, sim, é o desenrolamento de moléculas, isto é, há uma redução da sua *entropia* e conseqüentemente um aumento da sua energia livre.

Quando se estica um elástico de borracha, a energia mecânica fornecida ao elástico provoca um aumento da energia livre do elástico, inteiramente devida ao termo $-T\Delta S$. Uma vez cessada a tensão sobre o elástico, as macromoléculas se re-enrolam porque isso aumenta a sua entropia, e a sua energia livre diminui⁴².

Viscosidade

A viscosidade pode ser entendida de duas maneiras:

i) é a relação entre a tensão de cisalhamento a que está sujeito um líquido, e a taxa de cisalhamento, $\tau = \eta \, d\gamma/dt$. A viscosidade é constante, nos líquidos newtonianos, e o seu valor pode ser de 10^{-3} Pa.s (em água, metais fundidos) até valores nove ordens de grandeza superiores.

ii) é uma medida da potência dissipada no escoamento do líquido:

$$W_d = \tau \, d\gamma/dt = \eta \, (d\gamma/dt)^2$$

O modelo de comportamento viscoso é um pistão, ou êmbolo em um cilindro cheio de óleo. Neste caso, a viscosidade é a relação entre a força aplicada sobre o êmbolo e a sua velocidade de deslocamento linear.

Plasticidade

O comportamento plástico é caracterizado por uma *tensão limite de cisalhamento* ou *limite de fluência*, seguida de uma região de escoamento. Schuchkin compara esta situação à dos coeficientes de atrito estático e dinâmico, em que o coeficiente de atrito estático é maior que o dinâmico.

A energia dissipada no escoamento plástico é $W_d = \tau^* \, d\gamma/dt$, onde τ^* é a tensão limite de cisalhamento.

A plasticidade é uma propriedade essencial para a obtenção de materiais, porque permite a sua conformação quando se utiliza tensões superiores ao limite de fluência, mas também garante a sua estabilidade de forma em tensões inferiores a esse limite.

⁴² A termodinâmica da elasticidade de borrachas, tal como foi tratada por Flory, é um dos capítulos mais elegantes e conceitualmente poderosos da Físico-Química de Polímeros. Você pode encontrar tratamentos desse assunto em muitos textos, por exemplo: H.G.Elias, *Macromolecules*, Plenum NY 1984, cap. 11.

Viscoelasticidade

É fácil compreender que qualquer sólido ou líquido tenha comportamento viscoelástico, mais ou menos nítido em alguma escala de tempo de perturbação ou de observação.

Para exemplificar, vamos considerar o caso da gelatina. Em temperaturas elevadas (50°C ou mais), a gelatina é uma solução de cadeias protéicas em água. Na temperatura ambiente, as cadeias se entrelaçam parcialmente, formando uma rede tridimensional de cadeias protéicas encharcada com água. É essa rede tridimensional que impede o escoamento da gelatina fria: a água está ligada às cadeias de proteína, que estão todas ligadas entre si, de maneira que umas prendem as outras: há deformação elástica, mas não escoamento.

O entrelaçamento das cadeias é mantido apenas por pontes de hidrogênio. Portanto, a associação de cadeias é cooperativa, mas lábil. Cadeias podem desenrolar-se e re-enrolar-se, em uma escala de tempos muito mais curtos que seria observado se as ligações entre as cadeias fossem ligações carbônicas covalentes. Mantendo-se a gelatina sob tensão, por um tempo longo, ocorre a sua deformação permanente: a rede muda, e os seus nós passam a ser recombinados de uma maneira diferente da original. Já no caso de géis de poli(acrilamida)⁴³, a rede é formada também por cadeias poliméricas hidrofílicas, mas estas estão conectadas por ligações covalentes. Estes géis têm uma impressionante memória de forma. Por exemplo, podem ser secos (perdendo mais de 80% da sua massa) e depois re-hidratados, quando voltam à mesma forma anterior. Comparando-se um gel de gelatina com um gel de poli(acrilamida), o último parece mais perfeitamente elástico que o primeiro. Entretanto, também sofrerá deformação plástica, se for mantido sob tensão durante um período de tempo da mesma ordem de grandeza da meia-vida das ligações carbono-carbono que mantêm suas cadeias conectadas.

Modelos de Maxwell e de Kelvin

O comportamento de sistemas viscoelásticos pode ser modelado, com razoável precisão, usando-se combinações de amortecedores (componente dissipativa, ou viscosa) e molas (componente elástica)⁴⁴. No modelo de Maxwell, a mola e o amortecedor estão em série; no modelo de Kelvin, em paralelo. Modelos mais realísticos são construídos combinando-se elementos de Maxwell e de Kelvin.

O comportamento plástico é modelado através de uma superfície de determinado atrito estático. Combinando-se um elemento plástico e um amortecedor, resulta um elemento de Bingham, característico do *comportamento viscoplástico*, ou de *plástico de Bingham*. Neste modelo, a curva de deformação vs. tensão tem um trecho inicial linear, seguido de um trecho linear, ascendente.

Tempos de relaxação

O uso do modelo de Maxwell mostra que aplicando-se uma tensão a um elemento viscoelástico, esta diminui exponencialmente no tempo com um expoente $-tG/\eta$. Isto é, quanto menor a viscosidade, mais rapidamente a tensão diminui:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-tG/\eta)$$

⁴³ Géis de poli(acrilamida) são preparados polimerizando acrilamida com bis-metilenoacrilamida, em solução aquosa. Portanto, a rede polimérica é toda ela conectada por ligações covalentes.

⁴⁴ Esse é um assunto usual, nos livros sobre propriedades térmicas de polímeros. Por exemplo, F. Rodriguez, *Principles of Polymer Systems*, McGraw-Hill (várias edições).

O termo η/G é chamado de tempo de relaxação e a relação t_{rel}/t é o *número de Deborah*. Este é um conceito importantíssimo, pois informa sobre a *taxa de dissipação de energia* em um sistema, que é máxima quando o número de Débora é igual a um, e tende a zero quando ele tende a zero ou infinito. O tempo de relaxação é muito pequeno em líquidos de baixa viscosidade, de ordem de grandeza de 10^{-2} -1s no caso dos materiais que estão na temperatura de transição vítrea⁴⁵ e é infinito em sólidos elásticos ideais.

Dissipação e análise do efeito de solicitações dinâmicas

Quando uma amostra perfeitamente elástica está sujeita a solicitações dinâmicas, a tensão e a deformação estão em fase. Por exemplo, no caso de solicitações periódicas:

$$\sigma(t) = \sigma_o \text{ sen } \omega t \quad \text{e} \quad \gamma(t) = \gamma_o \text{ sen } \omega t$$

Entretanto, em um material viscoelástico a deformação é *atrasada* com relação à tensão, de maneira que $\gamma(t) = \gamma_o \text{ sen } (\omega t - \vartheta)$.

Uma maneira de representar a tensão aplicada à amostra é a seguinte; ela é a soma de duas componentes: uma que está em fase com a deformação, outra que está fora de fase:

$$\text{componente em fase: } \sigma'(t) = \sigma_o \cos \vartheta \quad \text{fora de fase: } \sigma''(t) = \sigma_o \text{ sen } \vartheta$$

Dividindo cada componente da tensão pela deformação, obtém-se dois módulos:

$$G' = \sigma' / \gamma_o = \sigma_o / \gamma_o \cos \vartheta = G^* \cos \vartheta,$$

que é o módulo da deformação em fase, portanto elástica e

$$G'' = \sigma'' / \gamma_o = \sigma_o / \gamma_o \text{ sen } \vartheta = G^* \text{ sen } \vartheta$$

que é o módulo da deformação fora de fase, portanto viscosa.

É comum usar também a notação de números complexos, segundo a qual a tensão e a deformação periódicas são dadas por dois números complexos:

$$\sigma^* = \sigma_o \exp(i\omega t)$$

$$\gamma^* = \gamma_o \exp i(\omega t - \vartheta)$$

sendo que o módulo complexo é dado por $G^* = G' + iG''$, ou seja, é desdobrado em uma parte imaginária e uma parte real. Resulta:

$$G^* = [(G')^2 + (G'')^2]^{1/2}.$$

A razão entre os módulos imaginário e real é chamada de *fator de perda ou dissipação*:

$$\Delta = G''/G' = \tan \vartheta.$$

Gráficos dos módulos em função da frequência são *espectros dinâmicos*, ou *dinâmico-mecânicos*. Há frequências em que a dissipação é pequena, outras em que a dissipação é grande, o que depende essencialmente dos tempos de relaxação do material, portanto dos modos de deformação e de escoamento⁴⁶.

⁴⁵ Por esta razão, bons absorvedores de som ambiente são misturas de materiais de T_g próximo da temperatura ambiente.

⁴⁶ Esta representação do módulo como um número complexo, incorporando a componente elástica e a componente viscosa ou de perda, é análoga à representação usada para o índice de refração quando se inclui os fenômenos de absorção: a parte real (elástica) é a que corresponde à refração propriamente dita, em que não há dissipação de energia; a parte imaginária corresponde à absorção da luz, ou "perdas". Também é análoga à análise de dissipação em circuitos de corrente alternada.

Tixotropia

A viscosidade de muitos sistemas está associada à existência de estruturas nos mesmos: cadeias entrelaçadas, partículas ordenadas por repulsões eletrostáticas, cadeias adsorvidas em partículas, micelas de dimensões avantajadas. Estas estruturas são sensíveis ao cisalhamento, de maneira que podem ser destruídas sob tensão ou escoamento. Por outro lado, a destruição e recomposição destas estruturas é dependente do tempo, podendo ocorrer de maneira mais rápida ou lenta.

Um sistema estruturado cujas estruturas se recompõem espontaneamente é *tixotrópico*. Nestes sistemas, a viscosidade é modificada pelo cisalhamento, de uma forma dependente do tempo. A tixotropia é uma propriedade essencial no uso de muitas substâncias, por exemplo tintas.

De fato, há uma certa ambiguidade no uso desta palavra. Alguns autores (por exemplo, Schuchkin) usam-na como está no trecho anterior. Outros, usam tixotropia como um sistema que se *afina* sob cisalhamento (isto é, cuja viscosidade diminui com o grau de cisalhamento), e cujo afinamento depende do tempo. O fenômeno análogo mas de efeito oposto, de *espessamento* sob cisalhamento, dependente do tempo, é chamado de *reopexia*.

Volume livre, plasticidade e superplasticidade

O conceito de volume livre é extremamente útil para compreender os fenômenos de viscosidade e plasticidade. A existência de volume livre em uma fase condensada é óbvia: em um dos sólidos mais simples que podemos conceber, o argônio sólido, temos esferas rígidas em contato, ordenadas. Portanto, há espaços vazios entre as esferas. Já no argônio líquido, as esferas não estão ordenadas, e o espaço total vazio é maior que no sólido, portanto sua densidade é menor⁴⁷.

Para que haja mobilidade no interior de um sólido, é necessário que o volume livre exceda um mínimo, de tal forma que átomos possam saltar de um ponto para outro, isto é, difundir. Também a plasticidade só pode se manifestar em um sólido em que haja possibilidade de escoamento, o que também exige que o volume livre exceda um valor mínimo.

Quando temos um sólido homogêneo não-cristalino, pouco plástico, em cujo interior não há difusão em taxas significativas, dizemos que temos um vidro. O aumento de difusão e de plasticidade ocorrem (como regra) simultaneamente, e são os dois atribuídos ao fato de se ter superado um limite inferior do volume livre. Há duas maneiras principais de se fazer isto: uma é aumentando a temperatura do sistema até exceder a *temperatura de transição vítrea*, o outro é adicionando ao sólido um *plastificante*.

O aumento de temperatura provoca a dilatação dos sólidos, o que obviamente implica no aumento do volume livre, já que as dimensões dos átomos pouco mudam com a temperatura, mas a amplitude média das suas vibrações aumenta.

Os plastificantes são, na grande maioria dos casos, moléculas de natureza semelhante à do material sobre o qual atuam. São muito importantes no caso de vidros poliméricos, e são menos importantes no caso de vidros de silicatos. No primeiro caso, a sorção de um plastificante (por exemplo, tolueno em poliestireno) amolece o plástico, aumenta

⁴⁷ A água é uma das poucas substâncias que tem uma densidade maior no estado líquido do que no estado sólido. Para compreender isto, observe a estrutura cristalina do gelo, e verifique qual é a sua relação com o arranjo das moléculas na água líquida.

drasticamente a difusão no seu interior e permite a sua deformação. Nesse caso específico, o plastificante é de fato um solvente do plástico, apenas adicionado em quantidade limitada. A densidade do tolueno é muito menor que a do poliestireno (cerca de 20%), o que indica que a sua introdução implica também na introdução de volume livre, no plástico.

No caso de vidros inorgânicos, que são iônicos, é difícil ou impossível conseguir a sorção de uma substância por difusão a partir do seu exterior. Entretanto, é bastante comum introduzir no vidro componentes que mudam sua temperatura de amolecimento. Por exemplo: a temperatura de amolecimento de vidros de silicato de sódio diminui, quando se aumenta a relação Na/Si; também diminui, quando se substitui parte do Na⁺ por K⁺, e aumenta quando se substitui parte do Na⁺ por Ca²⁺. Essas tendências podem ser entendidas mesmo usando argumentos qualitativos: a temperatura de amolecimento diminui, quando se reduz o tamanho das cadeias de polissilicato, ou quando se reduz a intensidade das forças interiônicas no vidro.

Superplasticidade é uma noção relativamente recente, associada ao comportamento de partículas de dimensões nanométricas. As pequenas dimensões dessas partículas tem duas implicações:

1. partes apreciáveis de suas superfícies podem aproximar-se a distâncias muito pequenas, permitindo que as forças de Van der Waals e mesmo de dispersão atinjam valores significativos e assim permitindo a sua auto-adesão;
2. uma fração significativa do número de átomos na partícula se encontra na superfície, onde a difusão pode ocorrer independentemente do volume livre no interior do sólido. De fato, átomos da superfície sempre podem migrar, se tiverem energia suficiente para reduzir o número de contactos com seus vizinhos.

O resultado é que nanopartículas devem ser moldáveis por compressão, a frio. Esta é uma característica extremamente atraente, que é objeto da atenção de muitos pesquisadores. Entretanto, não há neste momento nenhuma aplicação tecnológica já desenvolvida, baseada na superplasticidade de nanopartículas.

Transição vítrea e relações temperatura-tempo (WLF)

A distinção entre um vidro e uma borracha não é absoluta, mas depende da escala de tempo de observação. Por esta razão, a temperatura de transição vítrea depende da *escala de tempo* em que é feita a medida. Uma maneira de quantificar esta dependência é a equação de Williams-Landell-Ferry (WLF), que tem a seguinte forma:

$$\log (t(T)/t(T_g)) = (-17.44 (T-T_g) / (51.6 + (T - T_g)))$$

Esta equação mostra, por exemplo, que um material que seja dissipativo à temperatura ambiente poderá comportar-se como um vidro, na mesma temperatura mas sob impacto muito rápido⁴⁸.

⁴⁸ Este fenômeno cria riscos muito sérios. Por exemplo, um capacete de motociclista que perca sua capacidade de dissipar energia mecânica (o que provavelmente acontecerá se estiver abaixo de T_g), deixará de oferecer proteção ao seu usuário, sob um impacto muito rápido. O plástico irá sofrer fratura frágil, e uma parte importante da energia do impacto irá danificar o motociclista.

Mecânica físico-química. O efeito Rebinder⁴⁹.

A mudança da energia de superfície de uma substância pode ter um efeito muito importante quanto à quantidade de energia necessária para a sua fragmentação. Por exemplo, o vidro molhado é mais fácil de cortar que o vidro em contato com o ar; cristais de haletos alcalinos sofrem deformação plástica quando mantidos sob água corrente; a resistência mecânica de monocristais de naftaleno diminui quando estes se acham imersos em soluções aquosas de ácidos graxos, e o efeito é mais pronunciado no caso dos ácidos de cadeia mais longa.

Todos estes efeitos são interpretados como consequências da adsorção sobre as energias de superfície, e conseqüentemente sobre as energias de nucleação de fratura.

Exercícios

- 1- Dado um sólido bidimensional formado por discos idênticos, qual é o volume livre mínimo para que haja difusão através do sólido? E no caso de um sólido tridimensional formado por esferas idênticas?
- 2- Forneça uma explicação detalhada para o efeito Rebinder, no caso de corte de vidro.
- 3- Quais são os sólidos mais duros existentes, e o que eles têm em comum, estruturalmente? A alumina, é um sólido muito duro, usado como abrasivo; já óxido de ferro (III) é muito usado como polidor, portanto é suficientemente mole para não riscar muitas superfícies. Quais são as diferenças estruturais entre eles, que explicam essa diferença de propriedades?
- 4- Identifique, no seu ambiente, três sistemas diferentes que apresentem viscoelasticidade. Explique, em cada caso, porque a viscoelasticidade é importante para as aplicações do sistema.
- 5- A T_g de um sólido é determinada através de um ensaio cujo tempo característico é 1 minuto, obtendo-se $T_g=40^\circ\text{C}$. Quais serão os valores obtidos em dois outros ensaios, cujos tempos sejam 1 milissegundo e 10 horas?
- 6- Use o número de Débora para explicar: i) a eficiência dos golpes de caratê; ii) a absorção do som por alguns revestimentos de ambiente, e não por outros; iii) a cavitação de um agitador de pás, dentro de um líquido e permitindo uma brusca aceleração do agitador; iv) a queda da potência obtida de uma bateria elétrica, quando a resistência externa é muito pequena.
- 7- Consulte uma tabela de densidades de hidrocarbonetos líquidos, e procure obter dessa consulta o maior número de conclusões possível, sobre os fatores estruturais que implicam em aumento do volume livre, em uma substância.
- 8- Podemos obter géis formados por cadeias poliméricas entumescidas e entrelaçadas, e também formados por partículas coloidais que se repelem eletrostaticamente. Discuta se, em cada caso, a elasticidade é entrópica ou entálpica.
- 9- As moléculas de tensoativo que formam filme na superfície dos filmes líquidos de uma espuma conferem-lhe uma elevada viscosidade *superficial*, à qual se atribui uma parte importante da estabilidade das espumas. Por que uma viscosidade superficial elevada pode ter um efeito estabilizador?
- 10- Duplas camadas elétricas podem relaxar rapidamente ou lentamente, em diferentes sistemas. Por que existem essas diferenças, e quais podem ser as suas conseqüências práticas?

1.

⁴⁹ Rebinder foi o principal mentor de uma importante escola de química coloidal dos anos 50-80, a escola soviética baseada em Moscou. Pesquisadores originários desta escola continuam bastante destacados, atualmente.

Estabilidade coloidal: colóides liofóbicos

Sóis liofílicos são termodinamicamente estáveis; entretanto, sóis liofóbicos, emulsões, espumas, aerossóis e muitos outros sistemas coloidais têm uma estabilidade apenas cinética, que muitas vezes chamamos de *estabilidade coloidal*.

Os fatores de estabilidade são diferentes, nos vários tipos de sistemas coloidais. No caso de emulsões, a viscosidade do filme interfacial parece hoje ser o fator mais importante; no caso de espumas, a elasticidade do filme superficial é decisiva. O caso mais importante e estudado em maior detalhe é o dos sóis liofóbicos, aos quais se aplicam pelo menos duas teorias: a teoria DLVO e a teoria de Ise, baseada nos potenciais de Sogami.

A teoria DLVO tem aceitação mais universal, por isso será considerada em detalhe.

Teoria DLVO: equilíbrio entre atração de van der Waals e repulsão eletrostática

Atração por forças de van der Waals

Forças de van der Waals fazem com que moléculas ou átomos neutros sempre se atraiam e sejam atraídos por cargas elétricas, sendo as responsáveis por fenômenos fundamentais como a condensação de vapores e a cristalização de moléculas. São devidas a vários tipos de interação: as interações entre dipolos instantâneos correlacionados (as forças de London), entre dipolos permanentes, entre dipolo permanente e dipolo induzido. O cálculo das energias de interação entre pares de moléculas, devido às diferentes forças é feito usando-se expressões bem conhecidas, estabelecidas há várias décadas⁵⁰.

A resultante de todas as interações por forças de van der Waals entre pares de átomos ou moléculas, seja isolados ou seja agrupados em uma fase condensada é sempre positiva. Esta afirmação é qualitativamente concordante com o fato de tensões superficiais serem sempre positivas.

Uma outra implicação imediata desta afirmação é a seguinte: qualquer superfície tende sempre a aderir a qualquer outra superfície com a qual entre em contacto. Entretanto, o nosso dia a dia está repleto de exceções a esta tendência universal à adesão entre superfícies, o que cria um paradoxo: uma predição teórica muito bem fundamentada não é verificada experimentalmente.

O paradoxo pode ser resolvido se lembrarmos que 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. Ao se considerar superfícies planas ou curvas de dimensões supramoleculares ou macroscópicas, as forças de atração entre duas superfícies A e B podem ser obtidas integrando todas as forças entre os pares de moléculas de A com moléculas de B. Hoje conhecemos equações aplicáveis ao cálculo das energias de interação entre objetos sólidos ou líquidos de muitas geometrias diferentes. Por exemplo, no caso de dois sólidos com superfícies planas, a atração entre estas é dada por

$$V_A = -A/12\pi L^2 \text{ (por unidade de área)}$$

⁵⁰ Veja, por exemplo, R.J.Hunter, *Foundations of Colloid Science vol.1, p. 177 (Clarendon, Oxford, 1991)*

onde L é a distância entre as duas superfícies e A é a *constante de Hamaker*, que depende da natureza da substância e resume todas as interações entre as moléculas constituintes dos dois sólidos.

Usando esta equação, verificamos que 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. Sendo as distâncias maiores, a energia do par difere muito pouco da sua energia a uma distância infinita, portanto não há atração entre elas.

Concluindo: partículas coloidais tendem a se unirem, isto é, a coagularem. Entretanto, só o farão a partir de um momento em que 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. Nesse caso, a força repulsiva é função do inverso do quadrado da distância entre as partículas:

$$V_R = 64 n^0 kTZ^2 \kappa^{-1} \exp(-\kappa D), \text{ onde } Z = \tanh(ze\psi_0/4kT)$$

A soma das energias de repulsão e de atração resulta em curvas com as seguintes características:

- i) energia zero, quando a distância entre as partículas é elevada;
- ii) quando a força iônica é elevada, a energia de um par de partículas diminui monotonamente quando a distância entre as partículas diminui, tendendo a valores muito baixos (o *mínimo primário*, quando as distâncias entre os átomos da superfície começam a se tornar menores que a soma dos seus raios, e a energia começa a aumentar de novo);
- iii) quando a força iônica é pequena ou tende a zero, à medida que a distância entre as partículas diminui há primeiro uma diminuição da energia até atingir um mínimo pouco profundo (o *mínimo secundário*), a partir do qual a energia aumenta até um máximo. Então, volta a diminuir rumo ao *mínimo primário*.

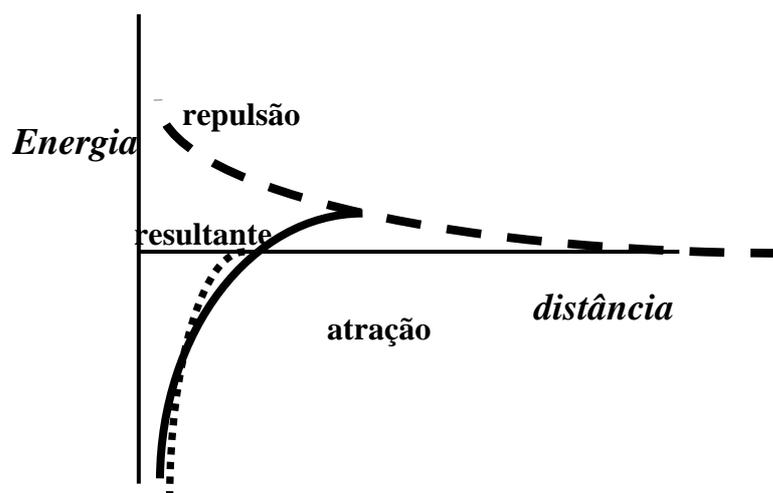


Figura 1: Energia de interação entre duas partículas iguais que se aproximam: em distâncias elevadas, a interação é repulsiva, mas torna-se atrativa em distâncias pequenas. A contribuição repulsiva é facilmente reduzida, aumentando-se a força iônica do meio.

Portanto, há uma barreira de ativação causada pela repulsão eletrostática, para que as

partículas se aproximem até tocarem-se, se a força iônica for baixa. Isso cria uma *estabilidade cinética*, que desaparece se a força iônica for elevada. Além de colóides liofóbicos, esta repulsão foi verificada em outros sistemas, particularmente nas espumas líquidas⁵¹.

A teoria DLVO tem sido submetida a testes exaustivos, há décadas, e mostra-se sempre muito adequada, sempre que não haja outros fatores importantes de interação entre partículas, além da atração de van der Waals e a repulsão Coulombiana. Vários autores aplicaram a teoria a situações particulares, como por exemplo na predição do efeito do tamanho de partículas sobre a cinética de coagulação.

Outros fatores de estabilidade

A observação da ocorrência de vários tipos de desvios dos comportamentos preditos pela teoria DLVO levou ao reconhecimento de alguns outros fatores importantes, de estabilidade coloidal: a repulsão estérica, a hidratação da superfície, a depleção e as interações hidrodinâmicas. Vamos considerar apenas o mais importante, que é a repulsão estérica.

Repulsão estérica

Quando as partículas em uma dispersão têm sua superfície recoberta com um polímero adsorvido ou enxertado, em um bom solvente, há uma repulsão entre as cadeias poliméricas e, conseqüentemente, entre as partículas. Isto é chamado de repulsão estérica, e é o fator que determina a ação dos chamados *colóides protetores*. Quando os polímeros são polieletrólitos, a repulsão se torna extremamente efetiva, e é chamada de *eletrostérica*.

Entretanto, polímeros adsorvidos não são sempre estabilizantes. Há pelo menos dois casos em que um polímero pode desestabilizar uma dispersão coloidal:

- i) As partículas têm carga (digamos, positiva) e o polímero tem carga oposta (negativa). Neste caso, o resultado da adsorção pode ser a neutralização das cargas da partícula, eliminando a repulsão coulômbica. Nesta situação, uma pequena adição de polímero à dispersão pode provocar a sua coagulação, mas a adição de um excesso provoca a redispersão.
- ii) 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

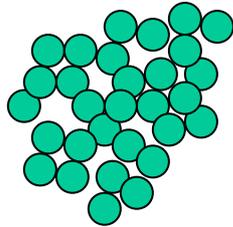
Quando a barreira energética à aproximação de partículas é muito pequena, a coagulação é muito rápida e limitada apenas pela difusão das partículas. Em alguns casos a barreira é tão grande que o sistema é estável indefinidamente, em outros a coagulação ocorre gradualmente. A relação entre uma taxa de coagulação (medida experimentalmente) 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 $25 kT$, $W = 10^9$ e portanto o sol é muito estável.

Alguns autores distinguem dois regimes principais de agregação de partículas

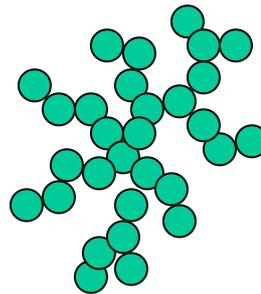
⁵¹ De fato, a primeira verificação experimental rigorosa da teoria de van der Waals foi feita em filmes líquidos de soluções de tensoativos, por Sheludko.

coloidais: 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. Já no regime de cinética limitada por reação, há uma barreira energética à agregação, o que implica em que as partículas se choquem várias vezes, até se juntarem, ou que fiquem próximas durante algum tempo até que ocorra a sua união. Neste caso, a dimensão fractal é menor, correspondendo a um agregado mais compacto.



Agregação limitada por reação



Agregação limitada por difusão

Desagregação de sólidos

Os mesmos fatores envolvidos na estabilidade coloidal são importantes em um tipo de fenômeno extremamente útil, que é a desagregação de sólidos, ou a fragmentação de coágulos, que são facilitadas quando se adiciona ao líquido em que os sólidos e coágulos estão contidos um tensoativo.

Um caso particular é a *intercalação* de tensoativos catiônicos em argilas, ou mesmo a *exfoliação* de partículas lamelares separadas dos cristais das argilas: exfoliação é muito utilizada para se obter partículas de argilas, de espessura nanométrica.

Exercícios

- 1- Considere um par de partículas, com geometria, carga elétrica e constante de Hamaker definidas (escolha: esferas ou placas) dispersas em água. Calcule (em Excel ou outra planilha) as curvas que mostram a sua energia de atração, a energia de repulsão e a soma das duas. Considere pelo menos três forças iônicas diferentes.
- 2- Colóides secos e estabilizados com colóides protetores são redispersos com grande facilidade, se forem comparados a colóides liofóbicos não protegidos. Descreva os eventos que ocorrem na redispersão do colóide estabilizado com protetor.
- 3- Consulte uma tabela de *constantes de Hamaker*, para várias substâncias. Analise os valores da tabela. Que tendências você observa, e quais generalizações pode fazer?
- 4- É comum o *assoreamento* da costa marítima, em locais próximos à foz de rios. Você pode propor uma explicação para este fenômeno, baseado no que aprendeu sobre estabilidade coloidal?
- 5- As águas dos rios São Francisco e Tietê são hoje represadas em vários pontos. Especialmente depois de Xingó as águas do São Francisco se tornam extremamente límpidas, criando um espetáculo de grande beleza. Entretanto, as águas do Tietê não se tornam especialmente límpidas devido ao represamento. Explique esta diferença, considerando o que aprendeu sobre estabilidade coloidal.
- 6- A adição de um tensoativo catiônico a uma dispersão de caulim provoca a sua coagulação. Entretanto, a adição de uma quantidade maior do mesmo tensoativo, á mesma dispersão, provoca sua redispersão. Por que uma quantidade maior provoca um efeito oposto ao da quantidade menor, no mesmo sistema?

Ângulo de Contato

A existência de ângulos de contato de um líquido com uma superfície é uma das principais conseqüências da tensão superficial. O perfil de uma gota séssil ou pendente, longe dos pontos de interseção com a superfície sólida, depende de vários fatores: tensão superficial (dinâmica) do líquido, sua densidade e gravidade.

Já junto à interseção entre o líquido e o sólido, define-se o *ângulo de contato*, que é o ângulo formado pela tangente à superfície da gota e a superfície do sólido. No equilíbrio, o ângulo de contato depende apenas de três tensões: as tensões superficiais do líquido e do sólido, e a tensão interfacial entre ambos.

Por esta razão, o ângulo de contato tem um grande potencial na análise de superfícies e das transformações sofridas por estas: é uma grandeza relativamente fácil de se medir, que é muito informativa a respeito das mudanças nas camadas mais superficiais de um sólido.

Além disso, o ângulo de contato tem um enorme interesse prático, seja nas questões de cobertura de superfícies e de pintura e revestimento, seja nas questões de escoamento de fluidos em sistemas multifásicos.

Ângulo de contato e trabalho de adesão

Em uma situação de equilíbrio de gota séssil ou pendente sobre gravidade, o ângulo de contato é determinado pela resultante das componentes horizontais das tensões superficiais e interfacial envolvidas:

$$\gamma_s = \gamma_{ls} + \gamma_l \cos \theta$$

Por outro lado, o trabalho de adesão vale:

$$w_A = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{ls}$$

e, combinando-se as duas equações, resulta a equação de Young-Dupré:

$$w_A = \gamma_l (1 + \cos \theta)$$

Esta equação tem algumas conseqüências interessantes:

- i) quando o ângulo de contato é igual a zero, o trabalho de adesão vale o dobro da tensão superficial. No caso de se tratar $l = s$, chama-se trabalho de coesão;
- ii) quando o ângulo de contato é igual a 90° , o trabalho de adesão é igual à tensão superficial;
- iii) o trabalho de adesão nunca é negativo, isto é: não há *repulsão* entre um líquido e uma superfície;
- iv) o trabalho de adesão é nulo quando uma gota séssil de líquido formar uma esfera perfeita sobre a superfície. Este caso não foi observado em nenhuma situação real.

Tensão superficial de polímeros

O ângulo de contato de líquidos sobre superfícies poliméricas tem sido usado para medir a tensão superficial *crítica* ou mesmo a tensão superficial de polímeros, usando um procedimento devido a Zisman.

Mede-se os ângulos de contato de séries homólogas de líquidos, sobre um polímero. Construi-se gráficos de θ vs. γ (líquido), de maneira a se obter por extrapolação a tensão

superficial que corresponda a um ângulo de contato nulo. Esta tensão superficial é a tensão superficial do polímero.

Como é muito freqüente que a superfície do polímero difira do seu interior (como em qualquer sólido), é essencial garantir que ela não esteja *modificada*.

Fatores estruturais do ângulo de contato

Obtém-se um ângulo de contato pequeno, para um líquido dado, quando este interage favoravelmente com o sólido. Como regra, e considerando apenas forças de London, van der Waals e eletrostáticas, as interações líquido-líquido e sólido-sólido serão sempre maiores que as interações sólido-líquido. Entretanto há um fator que pode contribuir muito para interações líquido sólido importantes: interação ácido-base, seja caracterizada por pontes hidrogênio, ou não.

Por exemplo, ésteres acrílicos têm um caráter básico muito mais pronunciado que o de hidrocarbonetos aromáticos, e estes mais que os de alifáticos. Isto contribui para uma diminuição dos ângulos de contato de líquidos com caráter ácido (como os hidrocarbonetos parcialmente clorados) ou anfotérico (como a água). Além disso, óxidos metálicos, que em geral são anfotéricos, são também freqüentemente molháveis com água.

Histerese de ângulo de contato

Pode-se medir o ângulo de contato de gotas em crescimento, ou após o seu crescimento, ou de gotas em decréscimo. Da mesma forma, quando uma gota escoia sobre uma superfície, podemos medir o ângulo de contato na linha de avanço, e também na linha de retrocesso.

Nos dois casos acima, observa-se que o ângulo de contato não é o mesmo: o ângulo de avanço é, via de regra, maior que o de retrocesso.

Só têm significado termodinâmico os ângulos de contato medidos em situações de equilíbrio, isto é, quando os ângulos de contato e de retrocesso forem idênticos. Essas situações exigem: superfícies muito lisas, limpas e homogêneas, líquidos muito puros e atmosfera também muito limpa.

Efeito da rugosidade

Pode ser demonstrado teoricamente que o ângulo de contato de superfícies liofílicas diminui com a sua rugosidade, e o de superfícies liofóbicas aumenta com a rugosidade. No caso de uma superfície lisa com ângulo de contato zero, não há mudança com o aumento na rugosidade.

Há resultados experimentais obtidos com polímeros, que são um pouco diferentes disso:

- i) até cerca de 60° na superfície lisa, o ângulo de contato diminui com o aumento de rugosidade;
- ii)) acima de 90° na superfície lisa, o ângulo de contato aumenta com a rugosidade;
- iii)) entre os dois valores acima, a rugosidade tem pouco efeito sobre o ângulo de contato.

Por outro lado, também há resultados muito recentes, que mostram a possibilidade de se conseguir ângulos de contacto muito elevados, utilizando superfícies com rugosidade microscópica e regular. Isto cria uma possibilidade muito interessante, de controle de ângulos

de contacto através da morfologia da superfície, além da sua própria natureza química.

Efeito da heterogeneidade da superfície

Em primeira aproximação, o ângulo de contato em uma superfície heterogênea é uma média ponderada entre os ângulos de contato dos domínios constituintes da superfície. Os pesos são proporcionais às frações de área ocupadas pelos diferentes domínios.

Este fato tem uma aplicação importantíssima: o ângulo de contato de água com um tecido (por exemplo, de poliamida) é maior que o ângulo de contato de água com um filme de poliamida, idêntica à primeira.

Medição de ângulo de contato

Ângulos de contato podem ser medidos de várias formas, e os livros de Hunter e Adamson apresentam descrições dos vários métodos, bem como uma análise crítica destes. Atualmente há uma forte tendência para a adoção de técnicas baseadas em perfil de imagens de gotas ou de bolhas, devido aos grandes progressos e facilidades na aquisição e processamento de imagens de vídeo, que permitem inclusive medidas remotas (por exemplo, de gotas de orvalho em teia de aranha) ou em condições drásticas (gota de metal fundido sobre uma superfície, em temperatura muito alta).

Video-técnicas são inadequadas para sólidos porosos. Nestes casos, há desenvolvimentos recentes (Van Oss e outros) de técnicas baseadas na ascensão de líquidos em um sólido poroso, como em um pavio ("wicking").

Exercícios

- 1- Identifique no seu dia-a-dia uma situação *natural* em que o ângulo de contacto tenha papel decisivo. Qual é o agente de controle do ângulo de contacto?
- 2- Identifique um produto industrial que tenha como principal atributo controlar o ângulo de contacto. Explique o mecanismo de funcionamento deste produto.
- 3- Revestimentos poliméricos tendem a tornar-se mais molháveis, quando expostos à intempérie. Por que?
- 4- Borrachas de silicona são uma exceção à regra acima, e por isso parecem envelhecer muito lentamente, mesmo sob condições muito agressivas. Por que?
- 5- Há muitas substâncias que são usadas tecnologicamente devido à sua capacidade de mudar ângulos de contacto. Estas substâncias são designadas por várias palavras, como por exemplo "hidrofugante". Enumere outras quatro palavras que também sejam aplicadas a modificadores de ângulos de contacto.
- 6- Qualquer superfície, por mais limpa que seja, tende a apresentar um aumento no seu ângulo de contacto com a água, depois de alguns minutos de exposição ao ar de cidades, e também à atmosfera do interior de algumas florestas. Por que?
- 7- Localize uma patente do ano 2000, relativa a um produto ou um processo que envolva mudança no ângulo de contacto de um líquido com uma superfície. Quais são as principais reivindicações feitas nesta patente? Explique físico-quimicamente como o produto funciona, nesta situação particular.
- 8- Localize na literatura um artigo do ano 2000, que aborde as interações ácido-base em um problema de ângulo de contacto. Como estas interações são identificadas e utilizadas no

entendimento do problema, seja teórica, seja experimentalmente?