



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de Lorena - EEL

FENÔMENOS DE SUPERFÍCIE E ELETROQUÍMICA
SISTEMAS COLOIDAIIS: CARACTERÍSTICAS,
OBTENÇÃO E PROPRIEDADES CINÉTICAS

GRUPO 5

André Luiz da Silva Carvalho – N° USP: 10280412

Carlos Alberto de Carvalho Coura – N° USP: 10280371

Danilo Marcos Zanin Silva – N° USP: 10280617

David Barbaro Toyos Barroso Filho – N° USP: 10279852

Dennyer Matheus Dominiquini dos Santos – N° USP: 10280725

José Matheus Gomes de Sá – N° USP: 10279786

Lorena Zampier Triffoni – N° USP: 9789261

Lorena

Abril / 2019

Sumário

1. Lista de Símbolos
2. Introdução
3. Classificação de sistemas coloidais
 - 3.1. Quanto aos estados físicos da fase dispersa e do meio de dispersão
 - 3.2. Quanto à natureza das partículas do disperso
 - 3.3. Quanto à estabilidade termodinâmica e reversibilidade: coloides liofílicos e liofóbicos
4. Características estruturais de coloides
 - 4.1. Forma das Partículas em fase dispersa
 - 4.2. Interações Superficiais: dupla camada elétrica e teoria DLVO
5. Métodos de obtenção de coloides
 - 5.1. Métodos de Aglomeração
 - 5.1.1. Reação Química
 - 5.1.2. Lavagem
 - 5.1.3. Mudança de Dispersante
 - 5.2. Métodos de Fragmentação
 - 5.2.1. Pulverização mecânica
 - 5.2.2. Pulverização elétrica: arco elétrico de Bredig
 - 5.2.3. Pulverização por ultrassom
 - 5.2.4. Comparando os métodos de fragmentação
6. Propriedades Cinéticas de Sistemas coloidais
 - 6.1. Sedimentação de coloides e velocidade de sedimentação
 - 6.2. Difusão
 - 6.2.1. O fenômeno da difusão
 - 6.2.2. Equacionamento da difusão
 - 6.2.3. Livre percurso médio na difusão e o movimento browniano
 - 6.2.4. Difusão em sistemas coloidais
 - 6.3. Convecção
 - 6.3.1. O fenômeno da convecção
 - 6.3.2. Cinética de deposição de partículas coloidais
 - 6.3.3. Convecção em coloides e perturbações
 - 6.3.4. Amenizando a influência da convecção em experimentos
7. Considerações finais
8. Referências

1. Lista de Símbolos

A_{sup} - Área de troca de calor entre a superfície e o fluido.

C - Concentração da espécie química.

D - Coeficiente de difusão.

$\vec{g}$ - Aceleração da gravidade.

h - Coeficiente local de transferência de calor por convecção.

h_m - Coeficiente local de transferência de massa por convecção.

$\bar{h}$ - Coeficiente médio de transferência de calor por convecção.

J - Vetor taxa de transferência material por unidade de área por difusão.

J_x - Taxa de transferência material por unidade de área por difusão na direção do eixo x .

J_y - Taxa de transferência material por unidade de área por difusão na direção do eixo y .

J_z - Taxa de transferência material por unidade de área por difusão na direção do eixo z .

k - Condutividade térmica.

n - Quantidade de matéria.

n''_a - Fluxo de massa da espécie A.

q'' - Taxa de transferência de calor.

q_x'' - Taxa de transferência de calor por unidade de área na direção do eixo x .

r - Raio de Stokes.

T - Temperatura.

T_{sup} - Temperatura de superfície.

T_{∞} - Temperatura de fluido longe da superfície.

$\vec{V}$ - Velocidade do fluido.

$\vec{v}_s$ - Velocidade sedimentar das partículas.

ζ - Coeficiente de fricção.

η - Viscosidade do fluido.

κ - Constante de Boltzmann.

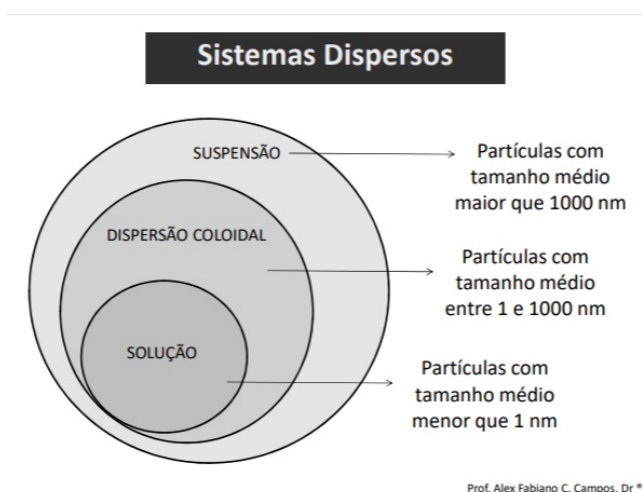
ρ_p - Densidade da partícula.

ρ_s - Densidade do fluido.

2. Introdução

Dispersões são sistemas formados a partir de “misturas de duas ou mais substâncias, em que uma das fases (denominada dispersa) se encontra distribuída sobre a outra fase (denominada dispergente)” (MOTA, F.)¹. São classificadas, genericamente, de acordo com o tamanho das partículas dispersas, sendo eles: soluções, coloides e suspensões (vide figura 1). Focaremos nosso trabalho no estudo de sistemas com partículas classificadas como coloides, abordando suas principais características estruturais, propriedades cinéticas e importância industrial, citando alguns dos ramos em que o estudo dos coloides é fundamental.

Figura 1: classificação de sistemas dispersos quanto ao tamanho das partículas.



Fonte: Campos, Alex Fabiano C. 2017.²

Sistemas coloidais são caracterizados por misturas heterogêneas, em que o tamanho médio das partículas se encontra na faixa de 10^{-9} a 10^{-6} metros (ou seja, entre 1 nm e 1 μ m). Diferenciam-se de soluções e suspensões pelo fato de serem passíveis de separação de fases por um ultrafiltro e, dessa forma, as duas fases distintas podem ser visualizadas em um ultramicroscópio².

Por se tratar de uma denominação em que se observa uma ampla faixa de tamanhos de partícula, torna-se difícil o estabelecimento de conceitos gerais que sejam verificados em todos os sistemas coloidais, bem como uma separação exata entre as propriedades de sistemas coloidais e não-coloidais. Tal qual afirma Duncan J. Shaw, “não se pode tratar de sistemas coloidais com a mesma exatidão que trabalhamos em outros ramos da físico-química, por exemplo”.³

Entretanto, diversos comportamentos físico-químicos de sistemas coloidais podem ser associados aos comportamentos de substâncias puras ou soluções,

facilitando o estudo e a utilização de sistemas coloidais nos mais variados setores da indústria, como o desenvolvimento de tensoativos, a fabricação de geleias, aerossóis, tintas e inúmeros outros compostos.

3. Classificações de sistemas coloidais

Os coloides podem ser classificados, principalmente, a partir de 3 critérios distintos: os estados físicos em que se encontram o dispersgente e o disperso; a natureza das partículas da fase dispersa ou o comportamento termodinâmico da mistura. Cada uma das classificações é estabelecida a partir de conceitos fundamentais dos comportamentos de coloides, e se complementam na descrição de um sistema, sendo de fundamental importância para se entender o sistema trabalhado e, conseqüentemente, poder aplicá-lo da forma mais rentável e segura em um processo químico.

3.1. Quanto aos estados físicos da fase dispersa e do meio de dispersão

De acordo com os estados físicos em que se apresentam a fase dispersa e o meio de dispersão, várias classificações podem ser apresentadas. De forma geral, todas as combinações binárias entre fases (sólida, líquida e gasosa), com exceção de misturas gás-gás possuem uma denominação específica. Tais classificações são apresentadas na Figura 2 abaixo.

Figura 2: classificação dos coloides de acordo com as fases dispersa e de dispersão.

Colóide	Fase dispersa	Fase de dispersão	Exemplo
Aerossol líquido	Líquido	Gás	Neblina, desodorante
Aerossol sólido	Sólido	Gás	Fumaça, poeira
Espuma	Gás	Líquido	Espuma de sabão e de combate a incêndio
Espuma sólida	Gás	Sólido	Isopor®, poliuretana
Emulsão	Líquido	Líquido	Leite, maionese, manteiga
Emulsão sólida	Líquido	Sólido	Margarina, opala, pérola
Sol	Sólido	Líquido	Tinta, pasta de dente
Sol sólido	Sólido	Sólido	Vidro e plástico pigmentado
SBQ		http://qnint.s bq.org.br	

Fonte: Sociedade Brasileira de Química.⁴

Dentre tais denominações, pode-se destacar a importância dos sóis (dispersões de partículas sólidas em um meio líquido) e as emulsões (dispersões de partículas líquidas em um meio líquido).

3.2. Quanto à natureza das partículas do disperso

Baseando-se na natureza das partículas que compõem a fase dispersa de uma mistura coloidal, podemos classificá-las em:

- i. Coloide Micelar: a fase dispersa é composta por agregados de átomos, moléculas ou íons (denominados micelas). Como exemplo, podem-se citar dispersões de enxofre em água.
- ii. Coloide Molecular: a fase dispersa é composta por macromoléculas, unidas por meio de ligações covalentes. O principal exemplo de coloides moleculares são macromoléculas orgânicas, como o amido, dispersas em água.
- iii. Coloide Iônico: a fase dispersa é composta por espécies que apresentam densidade superficial de carga elétrica, tal qual em proteínas.

3.3. Quanto à estabilidade termodinâmica e reversibilidade do sistema: coloides liofílicos e liofóbicos.

Baseado na estabilidade e na reversibilidade dos sistemas formados, Duncan J. Shaw classifica os coloides em: ³

- i. Dispersões coloidais: termodinamicamente instáveis; formam sistemas irreversíveis.
- ii. Soluções verdadeiras de macromoléculas (naturais ou sintéticas): termodinamicamente estáveis; formam sistemas reversíveis
- iii. Coloides de associação (ou eletrólitos coloidais): termodinamicamente estáveis.

Entretanto, principalmente em sois e emulsões, as notações mais utilizadas para caracterizar a estabilidade entre a superfície da partícula e o meio de dispersão são: coloides liofílicos e coloides liofóbicos. O termo *lio* (do grego *lyein* = solvente) faz menção ao meio dispersante: coloides liofílicos (*philein* = gostar de) são aqueles em que as partículas da fase dispersa e o meio de dispersão se atraem fortemente, enquanto coloides liofóbicos (*phobos* = repelir) apresentam afinidade muito baixa entre as fases dispersa e de dispersão. Quando o meio de dispersão é a água, os termos utilizados são: hidrofílico e hidrofóbico.

Coloides liofílicos apresentam alta estabilidade, devido às interações moleculares com o meio e, por esse motivo, se dispersam mais facilmente – ou seja, a fase dispersa não precipita facilmente, além de formarem sistemas reversíveis. Dessa forma, sois liofílicos podem ser reconstituídos por uma simples mistura, caso separemos

a fase dispersa do meio de dispersão. Isso implica no fato (que veremos posteriormente) da facilidade de preparação de sistemas coloidais liofílicos. Na figura 3 abaixo, podemos observar o comportamento de uma dispersão de coloides liofílicos.

Figura 3: comportamento das fases dispersas em um sol liofílico.



Fonte: Campos, Alex Fabiano C. 2017.²

Por outro lado, coloides liofóbicos apresentam baixa estabilidade entre as fases, o que ocasiona o aglutinamento e a irreversibilidade do sistema formado. Dessa forma, sois liofóbicos (como por exemplo de metais e seus sulfetos em água), uma vez precipitados, não voltam a se dispersar no meio. Isso implica no fato de que coloides liofóbicos apresentam meios de preparação mais complicados, precisando passar por processos de estabilização. A Figura 4, abaixo, apresenta uma representação de coloide liofóbico.

Figura 4: comportamento das fases dispersas em um sol liofóbico.



Fonte: Campos, Alex Fabiano C. 2017.²

4. Características Estruturais de Coloides

Apesar de, assim como já foi mencionado, os sistemas coloidais apresentarem propriedades distintas entre si, um fator que se mostra comum a todos é a **elevada relação entre área e volume das partículas dispersas**. Por esse motivo, a área superficial dos coloides é expressiva, o que torna os fenômenos de superfície na interface (entre a fase dispersa e o meio de dispersão) e as interações químicas que ocorrem entre disperso-disperso e disperso - dispersante fundamentais para o entendimento das demais propriedades de coloides.

Além dos fenômenos de superfície, outros fatores que interferem nas propriedades de um sistema coloidal são a distribuição de tamanho, o tamanho médio e o formato das partículas. É fundamental entender como todos os fatores supracitados interferem nos fenômenos de superfície, sobretudo em relação à adsorção e à dupla camada elétrica.

4.1. Forma das partículas em fase dispersa

Em relação à assimetria das partículas, os sistemas coloidais podem se apresentar de duas maneiras: com todas as partículas de mesmo tamanho e forma o que configura um sistema *monodisperso*; ou com as partículas em tamanho e forma variados, distintos entre si, configurando sistema *polidisperso*.³

Por sua vez, em relação ao formato, os coloides são classificados em:

I. Corpusculares: se apresentam geralmente sobre a forma de esferas ou elipsoides de revolução;

II. Laminares: as partículas se apresentam dispostas em forma de placas, como no caso de dispersões de argila em água;

III. Lineares: característico de compostos polimerizados, em que as partículas – macromoléculas orgânicas – se apresentam sobre a forma de filamentos, que podem ser tanto cadeias lineares quanto ramificadas.³

4.2. Interações Superficiais: dupla camada elétrica e teoria DLVO

As propriedades dos coloides são controladas e definidas, majoritariamente, pelas características e tipos de interações que ocorrem entre as superfícies da fase dispersa e do meio de dispersão, que por sua vez originam-se da natureza eletromagnética e

físico-química de cada um dos componentes.⁵ A resultante dos efeitos de cada uma das interações superficiais determina se o sistema se encontra estável ou instável, e ainda se tal estado é ou não reversível.

Podemos categorizar as interações coloidais em 6 categorias, que abordam tanto as interações partícula-partícula quanto as interações partícula-solvente, e são dependentes principalmente da distância de separação entre partículas e da sua concentração no meio de dispersão. São elas:⁵

- i. Repulsão devido à dupla camada elétrica;
- ii. Repulsão estérica;
- iii. Interações hidrofóbicas;
- iv. Atração devido a forças de Van der Waals;
- v. Atração entre compostos poliméricos;
- vi. Solvatação.

Quando dissolvidos em solventes polares, os coloides adquirem certa carga elétrica superficial (ou seja, na interface). Tal carga pode ser originada a partir da dissociação de grupos ionizáveis na superfície da partícula (SHAW, 1992 *apud* BRAGANÇA. A. C. C. R. 2008)⁶, adsorção de íons da solução (meio disperso) ou dissolução de íons da superfície. Dessa forma, pode-se interpretar que a fase dispersa, em meio de dispersão polar, se apresenta como partículas de disperso rodeadas por nuvens de íons.

Tal carga elétrica superficial interfere na distribuição de íons na vizinhança, atraindo co-íons e afastando contra-íons e, dessa forma, garantindo a eletroneutralidade do sistema. Sendo assim, as propriedades elétricas dos coloides são governadas pelas interações de repulsão coulombiana.⁵

Adicionalmente, também se observam os efeitos de atração devido às interações de curto alcance de Van der Waals e às forças de solvatação (no caso de coloides liofílicos), que se contrapõem a repulsão eletrostática da dupla camada elétrica. A resultante das forças atrativas e repulsivas é o parâmetro necessário para se avaliar se um sistema coloidal será estável ou instável termodinamicamente, e ainda se o processo de dispersão será espontâneo (e reversível) ou não. Tal resultante é prevista pela teoria

desenvolvida por Derjaguin, juntamente com Landau e Verwey, juntamente com Overbeek⁶, na chamada teoria DLVO.

5. Métodos de Obtenção de Coloides

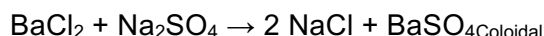
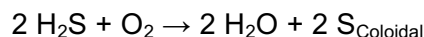
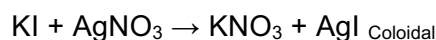
É sabido que os coloides podem ser classificados como liofílicos ou liofóbicos e, uma vez que os liofílicos se dispersam espontaneamente, apenas os coloides liofóbicos exigem métodos especiais de preparação. Tais métodos são separados em dois grupos: os métodos de Aglomeração e os métodos de Fragmentação.

5.1. Métodos de aglomeração

Os processos de aglomeração consistem em aglutinar partículas de dimensões inferiores às do estado coloidal até que elas atinjam o tamanho necessário para constituir o coloide desejado. Existem três técnicas principais de formação de coloides baseadas na aglomeração. São elas: reação química, lavagem e mudança de dispersante.⁷

5.1.1. Reação Química:

Em geral toda reação química que forma um precipitado pode dar origem a essa mesma substância na forma coloidal, se as condições forem apropriadas. Segundo a Lei de Weimarn *“É possível obter um sistema coloidal quando, numa reação de formação de um composto pouco solúvel, as soluções reagentes apresentam concentrações extremas, muito diluídas ou muito concentradas”*³. Como exemplos de dispersões coloidais formadas a partir de reações químicas, temos:



5.1.2. Lavagem

Tal processo consiste em submeter um precipitado a sucessivas lavagens por uma solução que contenha ao menos um íon em comum (com o precipitado). Dessa maneira, lentamente vão se formando partículas com dimensões micelares, as quais ficam retidas na solução de lavagem. Como exemplo de dispersões obtidas dessa maneira, temos o cloreto de prata - $\text{AgCl}_{(\text{sólido})}$, que pode ser lavado com uma solução de cloreto de sódio

(NaCl) ou de ácido clorídrico (HCl), proporcionando uma dispersão coloidal de cloreto de prata.

5.1.3. Mudança de dispersante

Esse processo é feito, inicialmente, a partir do preparo de uma solução da substância que desejasse transformar em coloide. Em seguida, adiciona-se um líquido imiscível e agita-se o sistema. Com a agitação, as partículas se dispersam pelo líquido imiscível com o solvente, aglomeram-se e formam o coloide.

Um exemplo de coloide formado a partir desse processo ocorre quando, ao adicionarmos água em excesso a uma solução de enxofre dissolvido em sulfeto de carbono, após agitação, formam-se micelas de enxofre que se dispersam pela água.

5.2. Métodos de fragmentação

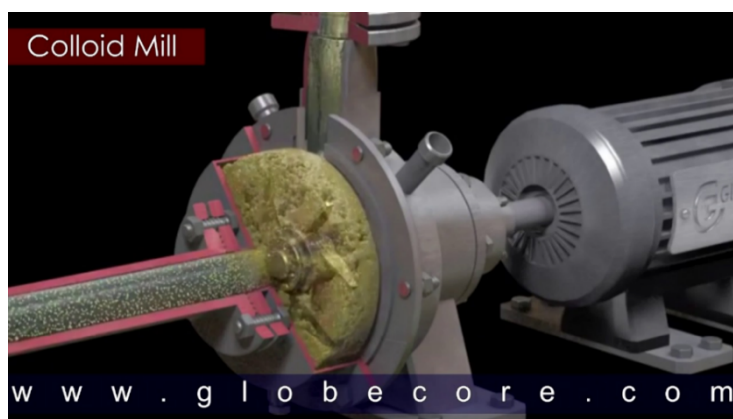
5.2.1. Pulverização mecânica

Esse método consiste em reduzir as partículas para tamanhos entre 1 nm e 1 µm (dimensões para formação de um coloide), através de trituração mecânica.

O equipamento mais utilizado para esse processo é o moinho coloidal, que é formado por dois discos rígidos ranhurados que giram a uma distância ínfima (entre 5 e 50 micrômetros) um do outro, gerando tensões de cisalhamento e produzindo o efeito desejado. Diversos compostos industriais são obtidos a partir desse processo, como por exemplo: maioneses, pastas de frutas, condimentos (mostarda), tintas e outros produtos químicos.

O processo também é utilizado de base para homogeneização para bebidas, concentrados de suco de frutas, geléias, balas, bombons, molhos para saladas, leite e produtos de leite.

Figura 5: representação de um moinho coloidal



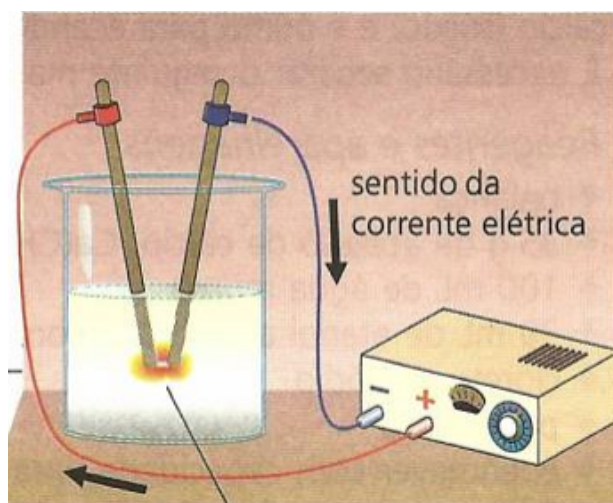
Fonte: GLOBOCORE COMPANY (PORTUGUES/BRASILIAN). 2017.⁸

5.2.2. Pulverização Elétrica (Arco Elétrico de Bredig)

O processo consiste em colocar em recipiente apropriado: o líquido dispersante e mergulhados nesse líquido, dois fios do material que constituirá o disperso. Aplica-se então uma diferença de potencial entre os fios, provocando uma centelha, que faz com que partículas do disperso com dimensões coloidais sejam liberadas.

Esse método só pode ser utilizado na preparação de coloides metálicos, pois é necessário que o material seja um bom condutor de corrente elétrica.

Figura 6: esquema do aparato para pulverização elétrica.



Fonte: ALVES, Hedilberto. (2017)⁷

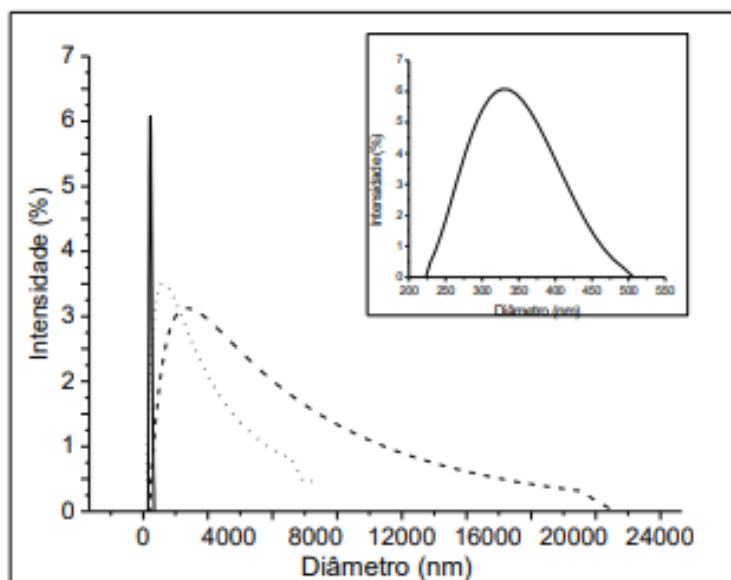
5.2.3. Pulverização por ultrassom

Processo que consiste na aplicação de ondas de ultrassom (maiores que 20 kHz), promovendo uma cavitação acústica que leva à formação, crescimento e implosão de bolhas. Dessa forma, geram-se rupturas nos aglomerados, criando partículas menores que as geradas pela simples agitação mecânica.

5.2.4. Comparando os métodos de fragmentação

A seguir estão representadas curvas de distribuição do tamanho de partícula das dispersões de Carbetto de Silício (SiC- β) em água, em função de cada um dos processos de preparação das amostras: agitação mecânica (I), agitação mecânica/US (II) e US de alta potência (III). Foi efetuada uma ampliação corresponde à curva do processo (III). Os dados são apresentados com mais detalhes na figura 8.

Figura 7: curvas de distribuição do tamanho de dispersões de carbetto de silício por métodos de fragmentação distintos.



Fonte: SANTOS, R. P. dos; LOPES, C. M. A.; Cassu, S. N. (2016, p. 2359)⁹

Figura 8: Valores de D10, D50 e D90 obtidos para as dispersões de SiC em água.

Tabela 1. Valores de D10, D50 e D90 obtidos por DLS para as dispersões de SiC em água empregando-se diferentes métodos de preparação.

Método	D10 (nm)	D50 (nm)	D90 (nm)
Agitação mecânica (I)	691,4 ± 105,4	2076,0 ± 96,5	7261,0 ± 1575,3
Agitação mecânica/US (II)	340,1 ± 13,7	990,0 ± 37,8	3092,8 ± 133,6
US de alta potência (III)	267,3 ± 4,9	330,0 ± 5,0	408,6 ± 5,0

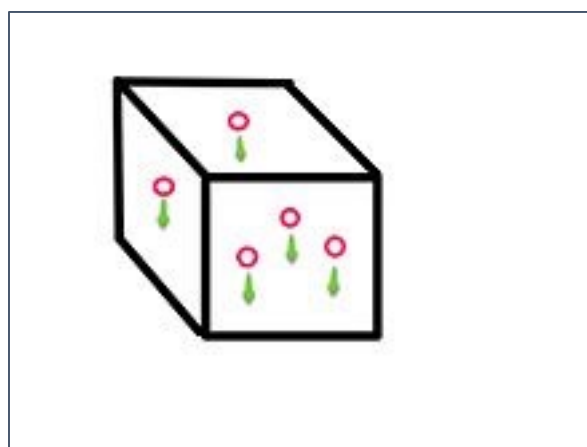
Fonte: SANTOS, R. P. dos; LOPES, C. M. A.; Cassu, S. N. (2016, p. 2359).⁹

6. Propriedades Cinéticas

6.1. Sedimentação de coloides e velocidade de sedimentação

Sedimentação é o processo de deposição de um material sólido de um estado de suspensão ou solução em um fluido (geralmente água ou ar) por ação da força gravitacional, como mostrado genericamente a partir da figura 9 abaixo.

Figura 9: esquema simplificado da sedimentação.



Fonte: autor

Em dispersões coloidais micelares ou moleculares que apresentam partículas ou macromoléculas com tamanho médio menor que 500 nm, a sedimentação não ocorre por conta da estabilidade de forças atuante nas partículas do coloide (o uso de uma ultra centrífuga seria necessário para a sedimentação). Já em coloides que contêm partículas com tamanho médio maior que 500 nm, a sedimentação tende a ocorrer formando suspensões.

Assim, a velocidade da sedimentação pode ser calculada a partir de uma análise da estabilidade coloidal.

Três forças fundamentais atuam nas partículas das dispersões coloidais: força gravitacional (sedimenta ou incorpora as partículas, dependendo da densidade com relação ao solvente); força de arraste, a qual tende a impedir o movimento das partículas no meio dispersante; e o movimento browniano.

Força gravitacional para partículas esféricas:

$$\vec{F}_{grav} = \frac{4}{3}\pi r^3 \vec{g}(\rho_p - \rho_s)$$

Força de arraste:

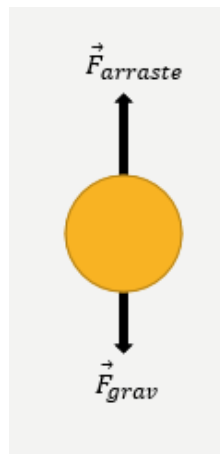
$$\vec{F}_{arraste} = -6\pi r \eta \vec{v}$$

Movimento browniano:

$$\frac{mv^2}{2} \cong 1kT \cong 4 \cdot 10^{-21}J$$

Supondo a atuação apenas das forças gravitacional e de arraste, conforme mostrado na figura 10 abaixo, a velocidade da sedimentação para partículas esférica pode ser calculada pela igualdade entre as equações.

Figura 10: forças que atuam sobre uma partícula, desconsiderando o movimento browniano.



Fonte: autor.

$$\vec{F}_{grav} = \vec{F}_{arraste}$$

E, portanto, obtém-se a lei de Stokes:

$$\vec{v}_s = \frac{2r^2 \vec{g}}{9\eta}(\rho_p - \rho_s)$$

Assim, a velocidade de sedimentação de uma partícula depende de seu raio de Stokes, aceleração da gravidade, viscosidade do fluido e a diferença entre a densidade das partículas e do fluido.

Entretanto, considerando o movimento browniano das partículas, a velocidade de uma partícula esférica executando movimentos aleatórios em um meio dispersante pode ser calculada utilizando a equação seguinte:

$$v \cong \left(\frac{3 \cdot 10^{-21}}{\rho_p 2\pi r^3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

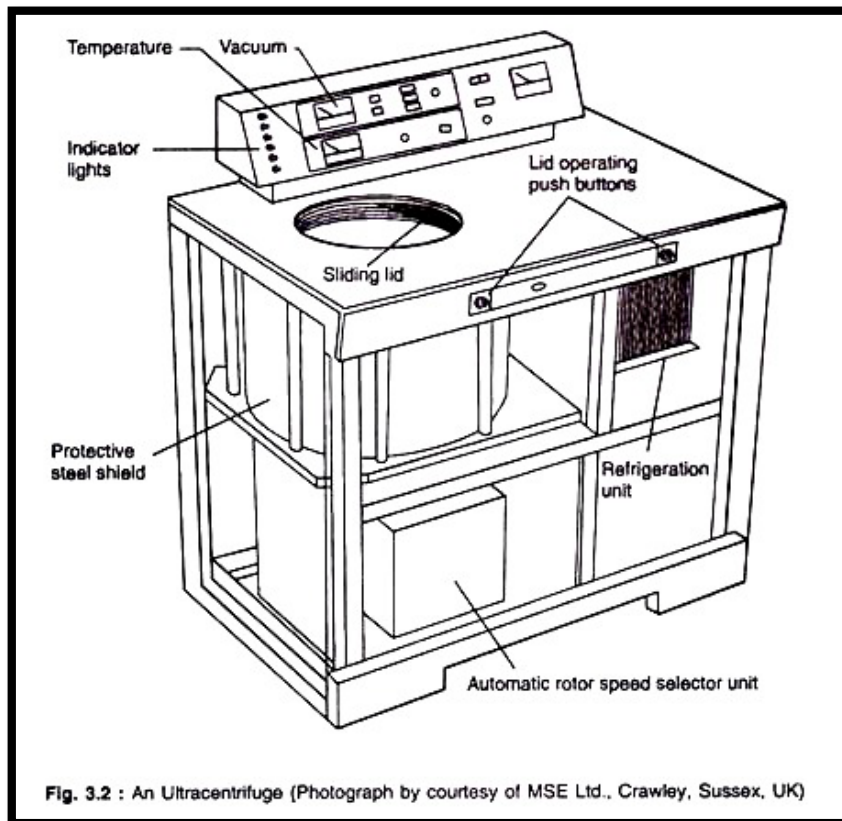
Portanto, verifica-se que o movimento browniano coordena o comportamento das partículas de menor tamanho médio, impossibilitando a sedimentação.

Além disso, colisões entre as partículas podem originar agregações reversíveis ou irreversíveis, dependendo da intensidade da interação.

Uma das maneiras de se gerar a sedimentação das partículas de um sistema coloidal é por meio de equipamentos que forneçam uma energia adicional, auxiliando a força gravitacional e proporcionando uma maior deposição das partículas. Como principal exemplo desse processo, pode-se citar a ultracentrífuga.

Ultracentrífuga é uma centrífuga de alta rotação, acoplada a um sistema óptico adequado para registrar o comportamento da sedimentação, tal qual mostrado na figura 11 abaixo.

Figura 11: Esquema simplificado dos componentes de uma ultracentrífuga.



Fonte: Crawley, Sussex. MSE. UK.

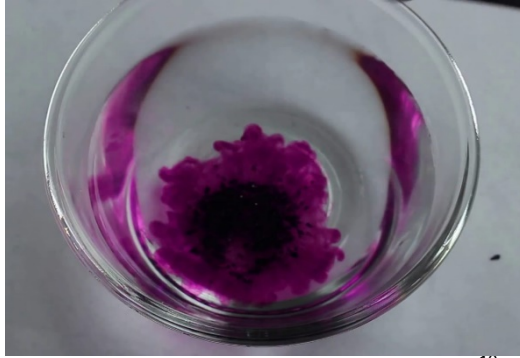
Portanto, verifica-se que o movimento browniano coordena o comportamento das partículas de menor tamanho médio, impossibilitando a sedimentação sem o intermédio de forças auxiliares.

6.2. Difusão

6.2.1. O fenômeno da difusão

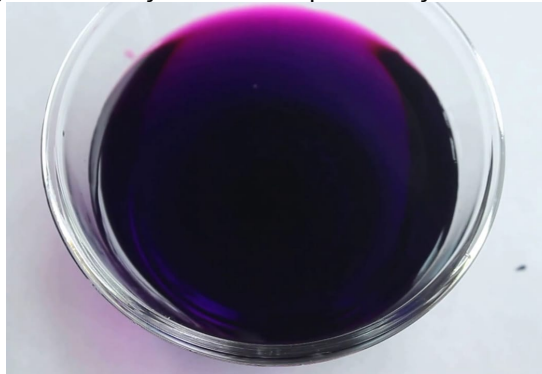
Ao adicionar-se uma pequena quantidade de cristal de KMnO_4 em água, é possível observar a dissolução do sólido em uma pequena mancha roxa escura em seu entorno, criando uma região de alta concentração de KMnO_4 dentro do recipiente, conforme ilustra a Figura 12. Em alguns minutos, as moléculas de KMnO_4 se espalham de forma a homogeneizar a solução, tornando a solução semelhante à da Figura 13.

Figura 12: solução logo após adição de KMnO_4 .



Fonte: Canal Indian Alpha no Youtube¹⁰.

Figura 13: solução minutos após a adição de KMnO_4



Fonte: Canal Indian Alpha no Youtube¹⁰.

O movimento descrito é denominado difusão e consiste em um fenômeno de transporte material em que o soluto permeia o meio no qual está dissolvido (seja sólido, líquido ou gasoso) em direção a concentrações menores dessa espécie química.

6.2.2. Equacionamento da difusão

Primeira Lei de Fick

O fenômeno da difusão possui uma formulação análoga à transferência de calor, assim como na difusão, a transferência de calor se dá por movimento aleatório de moléculas no sentido a uniformizar o meio (equilíbrio térmico) possuindo a seguinte equação, segundo a Lei de Fourier unidimensional:

$$q_x'' = -k \frac{dT}{dx}$$

Com base nessa simetria da natureza, Adolf Eugen Fick, em 1855, formulou uma equação semelhante para a difusão, denominada Primeira Lei de Fick (ver lista de símbolos):

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$J_y = -D \frac{\partial C}{\partial y}$$

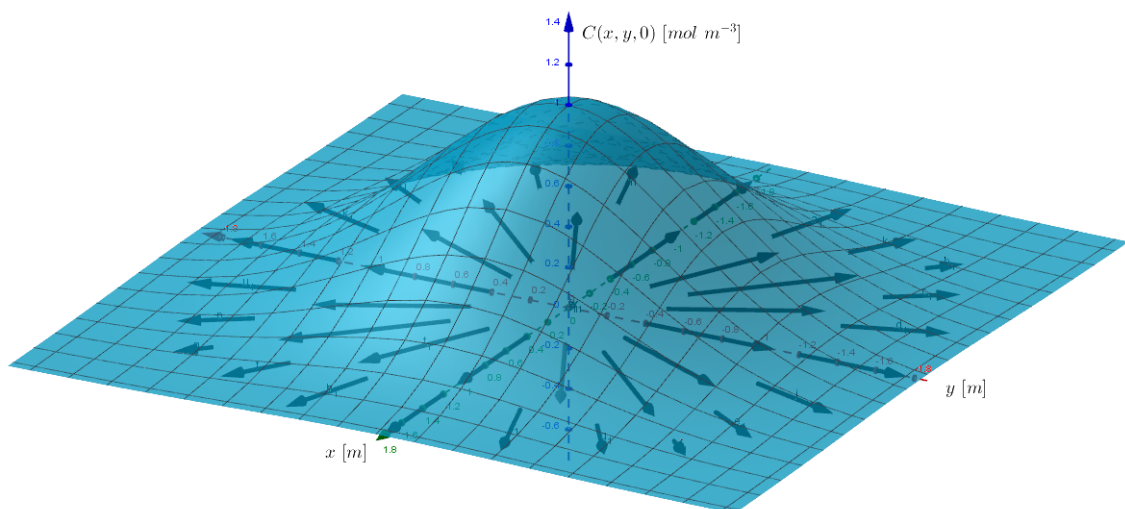
$$J_z = -D \frac{\partial C}{\partial z}$$

Ou, na forma vetorial:

$$\mathbf{J} = -D \nabla C$$

A Figura 14 mostra, utilizando o Geogebra, um exemplo bidimensional arbitrário em um plano com concentração de soluto $C(x, y, t)$ dado inicialmente ($t = 0$) por $C(x, y, 0) = e^{-x^2 - y^2}$, com $[x] = [y] = \text{m}$, C em mol m^{-3} e $D = 1 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Logo abaixo do gráfico há o campo de vetores de $\mathbf{J}$.

Figura 14: exemplo bidimensional da disposição de vetores $\mathbf{J}$.



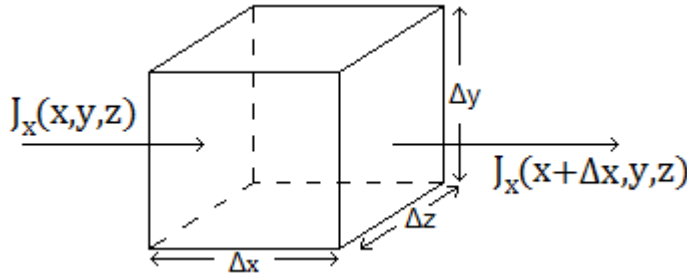
Fonte: autoral.

Segunda Lei de Fick

Para a Primeira Lei de Fick, dispunha-se de um campo de concentrações iniciais e, a partir do conhecimento da constante de difusão, calculava-se apenas a taxa de transferência de matéria.

Na maioria das situações, é importante ter conhecimento do campo escalar de concentração em um instante t , $t \neq 0$. Considere um elemento de volume $\Delta x \Delta y \Delta z$ que tenda a um volume infinitesimal ilustrado na Figura 15.

Figura 15 – Elemento de volume para demonstração da equação diferencial da difusão.



Fonte: autoral.

Para a coordenada x , a taxa de acúmulo $\left(\frac{dn}{dt}\right)_x$ é de:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_x = [J_x(x, y, z) - J_x(x + \Delta x, y, z)] \Delta y \Delta z$$

No caso infinitesimal, em que $\Delta x \rightarrow 0$, $J_x(x + \Delta x, y, z)$ pode ser expandido em série de Taylor até a primeira derivada, resultando em:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_x = \left[J_x(x, y, z) - \left(J_x(x, y, z) + \frac{\partial J_x}{\partial x} \Delta x \right) \right] \Delta y \Delta z$$

Analogamente, as taxas de acúmulo em y e em z são obtidas:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_y = \frac{\partial J_y}{\partial y} \Delta x \Delta y \Delta z$$

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_y = \frac{\partial J_y}{\partial y} \Delta x \Delta y \Delta z$$

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_z = \frac{\partial J_z}{\partial z} \Delta x \Delta y \Delta z$$

Somando, obtém-se a taxa de acúmulo total, que é dado por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z = \left(\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} \right) \Delta x \Delta y \Delta z$$

Dessa forma, anulando os termos de volume, tem-se a Segunda Lei de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(-D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(-D \frac{\partial C}{\partial z} \right)$$

No caso, o coeficiente de difusão não é colocado para fora da derivada, pois, em alguns sistemas, D é função da concentração, que, por sua vez, é dependente das coordenadas.

Considerando um material em que D varia insignificamente com a concentração, a Segunda Lei de Fick assume a forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = -D \nabla^2 C$$

Esta é uma Equação Diferencial Parcial (EDP) tal que sua solução analítica é impossível, embora haja solução por métodos computacionais. Por esse motivo, a Segunda Lei de Fick é geralmente reduzida e simplificada ao caso unidimensional:

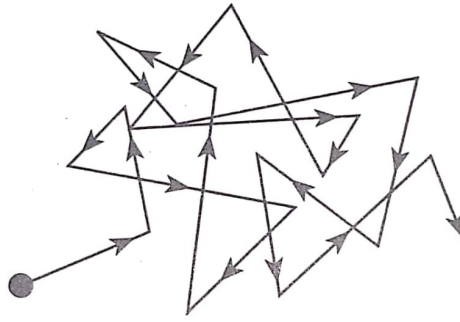
$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Essa é uma EDP que pode ser facilmente resolvida pelo Método da Separação de Variáveis.

6.2.3. Livre percurso médio na difusão e o movimento browniano

A velocidade de partículas gasosas é bastante considerável (aproximadamente na ordem de 10^2 m s^{-1}), no entanto, ao se abrir um recipiente com conteúdo gasoso, sua percepção no meio a alguns metros de distância é percebida apenas após alguns instantes maiores que o previsto. Isso se deve ao fato de que a difusão não ocorre em trajetória retilínea, há um movimento aleatório das partículas difundidas. Esse movimento aleatório das partículas durante o processo de difusão se deve aos choques com outras moléculas presentes no meio, causando uma trajetória semelhante à da figura 16.

Figura 16: trajetória aleatória de uma partícula.



Fonte: Moysés, 2002¹¹.

O livre percurso médio é definido como a distância percorrida por uma molécula durante a difusão até o momento de sua colisão com outra molécula do meio. Considerando N partículas idênticas de diâmetro d , imersas em um meio de volume V , obteve-se, por meio de idealizações razoáveis com base no volume varrido por uma molécula e sua seção de choque até a colisão, a seguinte expressão para o livre percurso médio $\bar{l}$:

$$\bar{l} = \frac{V}{\sqrt{2}\pi N d^2}$$

Se $\mathbf{D}$ representa o vetor deslocamento da partícula desde o instante inicial até um momento t com p colisões sucessivas, então essa quantidade pode ser escrita como:

$$\mathbf{D} = \sum_{i=1}^p \mathbf{d}_i$$

Sendo $\mathbf{d}_i$ o vetor deslocamento entre as colisões $i - 1$ e i . Como o movimento é aleatório, e as direções tomadas pela partícula são equiprováveis, $\langle \mathbf{D} \rangle = \mathbf{0}$, porém, considerando o vetor em sua forma quadrática, define-se o deslocamento quadrático médio D_{rms} como:

$$D_{rms} = \sqrt{\langle \mathbf{D} \cdot \mathbf{D} \rangle}$$

Como $\mathbf{D} \cdot \mathbf{D}$ equivale à sua norma ao quadrado, então os sentidos opostos de cada molécula não são anulados, mas sim somados. Pode-se demonstrar que esse deslocamento quadrático médio por partículas de massa m é dado por:

$$D_{rms} = \left(\frac{3\kappa T}{m}\right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\bar{l}t} = \sqrt{\frac{V}{\pi N d^2} \sqrt{\frac{3\kappa T}{2m}}}$$

É interessante observar que D_{rms} varia linearmente com $\sqrt{t}$, pois esse fato indica que a velocidade de difusão diminui com o tempo, de forma que, se o reservatório possuir grandes

dimensões, o tempo de difusão será tal que, em aplicações práticas, seja necessária a agitação.

Em 1827, Robert Brown observou que grãos de pólen, (se aplica também a qualquer partícula com tamanho da ordem de $0,1\mu\text{m}$ a $1\mu\text{m}$, como um coloide) quando imersos em um meio de viscosidade η , realizavam esse movimento aleatório devido ao seu tamanho reduzido (embora observável utilizando um microscópio). O efeito difusivo é semelhante ao já enunciado, embora haja uma leve diferença, uma vez que as partículas difundidas não são idênticas às do meio. A esse movimento dá-se o nome de Movimento Browniano, e expressão de D_{rms} para uma esfera de raio a possui leves alterações (embora ainda seja proporcional a $\sqrt{t}$):

$$D_{rms} = \sqrt{t} \sqrt{\frac{\kappa T}{3\pi\eta a}}$$

6.2.4. Difusão em sistemas coloidais

Para uma partícula coloidal esférica A de massa m e velocidade $\mathbf{u}_A$, o somatório de forças no movimento browniano é dado pela Equação de Langevin:

$$m \frac{d\mathbf{u}_A}{dt} = -\zeta \mathbf{u}_A + \mathbf{F}(t)$$

A parcela $-\zeta \mathbf{u}_A$ se refere à força de arrasto de Stokes em um fluido, que é contrária e proporcional à velocidade. Para uma esfera de raio a imersa em um fluido de viscosidade μ , $\zeta = 6\pi\mu a$. $\mathbf{F}(t)$ é a força que move a partícula durante o movimento browniano. Essa equação diferencial não pode ser resolvida devido à aleatoriedade da força $\mathbf{F}(t)$, no entanto, a partir dela, é possível obter uma distribuição de densidade de probabilidade para a posição $\mathbf{r}$ de uma partícula abandonada na coordenada $\mathbf{r}_o$ em um tempo t suficientemente grande tal que $t \gg \frac{m}{\zeta}$. Essa probabilidade $W(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}_o)$ é dada em coordenadas esféricas por:

$$W(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}_o) = \left(\frac{\zeta}{4\pi\kappa T t}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{-\frac{\zeta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_o)^2}{4\kappa T t}\right\}$$

Essa equação é de extrema importância, pois, como a densidade de probabilidade deve ser proporcional à concentração do coloide em um ponto, então, segundo a Segunda Lei de Fick:

$$D = -\frac{\frac{\partial W}{\partial t}}{\nabla^2 W} = -\frac{\frac{\partial W}{\partial t}}{\frac{1}{(r-r_o)^2} \frac{\partial}{\partial r} \left((r-r_o)^2 \frac{\partial W}{\partial r} \right)}$$

Resolvendo as diferenciações, a constante de difusão para coloides é dada por:

$$D = \frac{\kappa T}{\zeta} = \frac{\kappa T}{6\pi\mu a}$$

Percebe-se então que, para uma partícula em movimento browniano, como foi equacionado no tópico anterior:

$$D_{rms} = \sqrt{t} \sqrt{\frac{\kappa T}{3\pi\eta a}} = \sqrt{2Dt}$$

Esse resultado leva a uma possibilidade de mensurar D a partir da observação em microscópio de D_{rms} percorrido por uma partícula coloidal em solução sem a necessidade da medição direta de seu raio.

6.3. Convecção

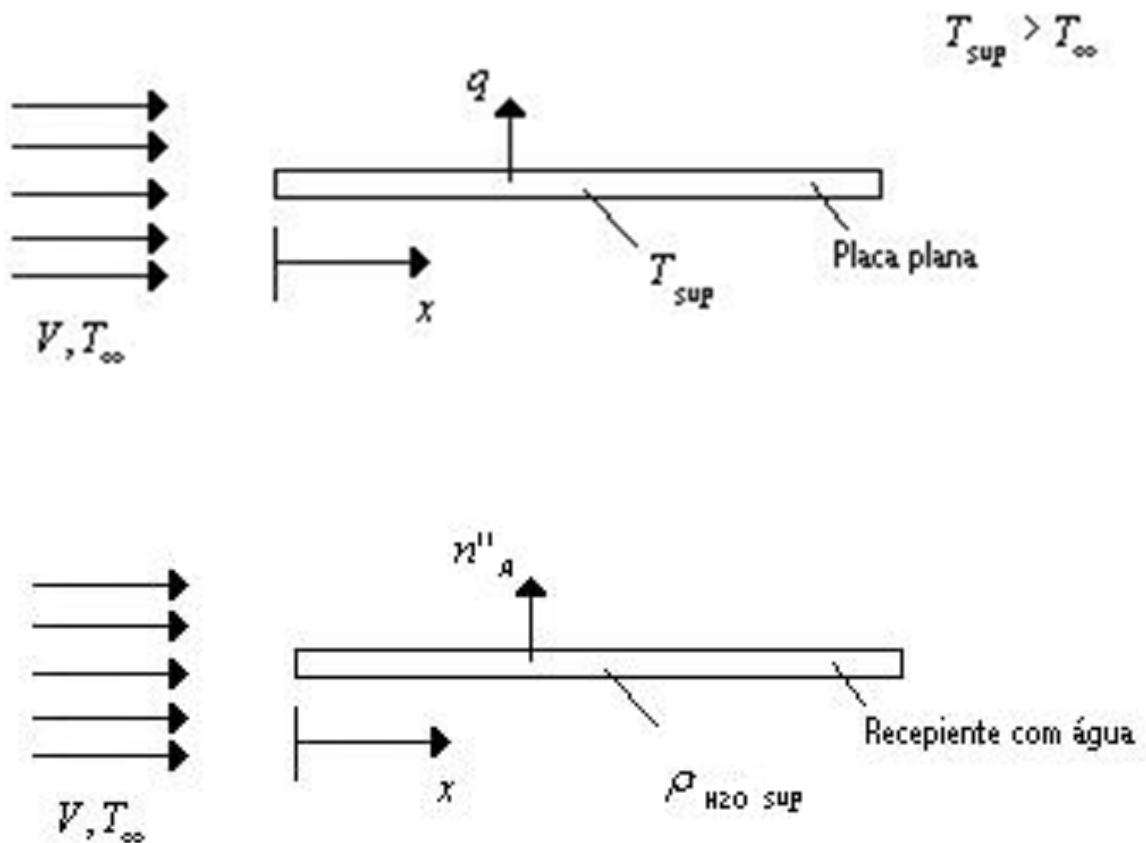
6.3.1. O fenômeno da convecção

A convecção tem seus princípios relacionados com a diferença de densidade entre fluidos. Na convecção térmica, ocorre transmissão de calor, em que a energia térmica se propaga através do transporte de matéria, devido a uma diferença de densidade e a ação da gravidade. Esse fenômeno pode ser descrito pela lei de resfriamento de Newton:

$$q'' = h \cdot (T_{sup} - T_{\infty})$$

A troca de calor (q) na convecção ocorre devido ao movimento de um fluido sobre uma superfície (sólida ou líquida) com ambos em temperaturas diferentes, conforme o esquema na figura 17.

Figura 17: convecção sobre uma placa plana.



Fonte: Introdução à Convecção de Calor – UFPR.

- h depende dos campos de velocidades e temperaturas do escoamento; isto é, em geral h tem valor diferente em cada ponto da superfície;
- portanto, o q'' e n''_a também varia ao longo da superfície; e, então,

$$q = \int q'' dA_{sup.}$$

ou, com a Lei de Newton:

$$q = (T_s - T_\infty) \cdot \int_{sup} h \cdot dA_{sup.} = \bar{h} \cdot A_{sup.} \cdot (T_{sup} - T_\infty)$$

E,

$$\bar{h} = \frac{1}{A_{sup.}} \cdot \int_{sup} h \cdot dA_{sup.}$$

Em todos os problemas de condução de calor (vistos até agora) usou-se o $\bar{h}$:

$$n_a = \bar{h}_m \cdot A_{sup.} \cdot (\rho_{A,sup} - \rho_{A,\infty}), n_a = [\text{Kg/s}]$$

$$\bar{h}_m = \frac{1}{A_{sup.}} \cdot \int_{sup} h_m \cdot dA_{sup.}$$

6.3.2. Cinética de deposição de partículas coloidais

O fenômeno de deposição é dividido em duas etapas: transporte e adesão.

Primeiramente, as partículas são transportadas do cerne da fase aquosa até a vizinhança de uma superfície estacionária. O transporte de partículas coloidais (Brownianas) ocorre predominantemente por convecção e difusão, enquanto o de partículas maiores (não-Brownianas) é controlado por forças físicas originárias do campo gravitacional e por interceptação devido ao tamanho finito das partículas.

A adesão é controlada pela composição química da fase aquosa, que atua nas interações de curta distância entre partículas e fase estacionária. São exemplos de interações: forças eletrostáticas e de van der Waals, interações hidrodinâmicas, forças de hidratação, interações hidrofóbicas e impedimento estérico.

6.3.3. Convecção em coloides e perturbações

A convecção, bem como a difusão, são os principais fenômenos de movimento responsáveis pela aleatoriedade do deslocamento das partículas em dispersões coloidais. Dessa maneira, é frequente a ocorrência de perturbações do equilíbrio em processos que objetivam a utilização de coloides em um estado mais organizado, como na sedimentação. Esses movimentos tendem a misturar as frações das dispersões, portanto vão de encontro aos princípios da sedimentação.

As correntes de convecção estão entre os principais responsáveis pelas oscilações que os perfis de sedimentação apresentam na região de tamanhos de partículas menores. Essa influência pode ser notada ao analisar as curvas de porcentagem de massa acumulada em função do diâmetro de Stokes.

Nas regiões de massa acumulada próximo a 0% (final da curva de sedimentação), a imprecisão pode ser maior devido à movimento browniano por correntes de convecção, provocadas por processos de transmissão de calor acompanhados de um transporte de

massa efetuado pelas correntes que se formam no seio do fluido, induzido pela própria passagem do raio X, o qual provoca variação da temperatura na amostra no decorrer da análise.

Figura 18: exemplo de curva de sedimentação

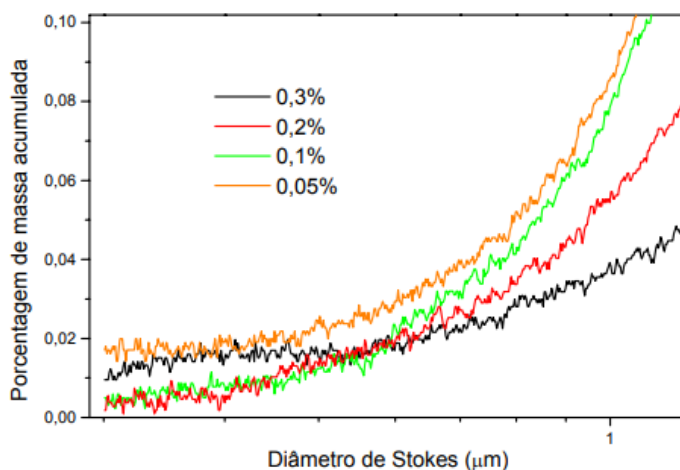


Figura 37. Parte final da curva de sedimentação mostrando as oscilações devido ao movimentos aleatórios (correntes de convecção, principalmente) de partículas pequenas que concorrem com a sedimentação. Amostra ALCOA dispersa em solução aquosa de pirofosfato de sódio em diferentes concentrações.

Fonte:

https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/92085/varanda_lc_me_araiq.pdf?sequence=1&isAllowed=y.¹²

6.3.4. Amenizando a influência da convecção em experimentos

Os cuidados necessários para evitar correntes de convecção são comuns a todos os métodos cinéticos utilizados na investigação de sistemas coloidais.

Exemplos

Um dos métodos utilizados para determinar os coeficientes de difusão é o Método da Fronteira Móvel, tal qual mostrado na figura 19 abaixo, que estuda a difusão livre, a qual apenas é estabelecida quando se estabelece inicialmente uma separação nítida, rigorosa, entre a solução e o solvente, numa célula de difusão adequada.

Figura 19: formação inicial de uma fronteira móvel entre dois líquidos miscíveis.

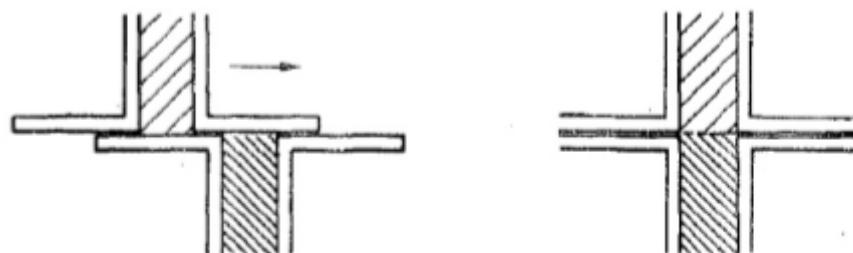


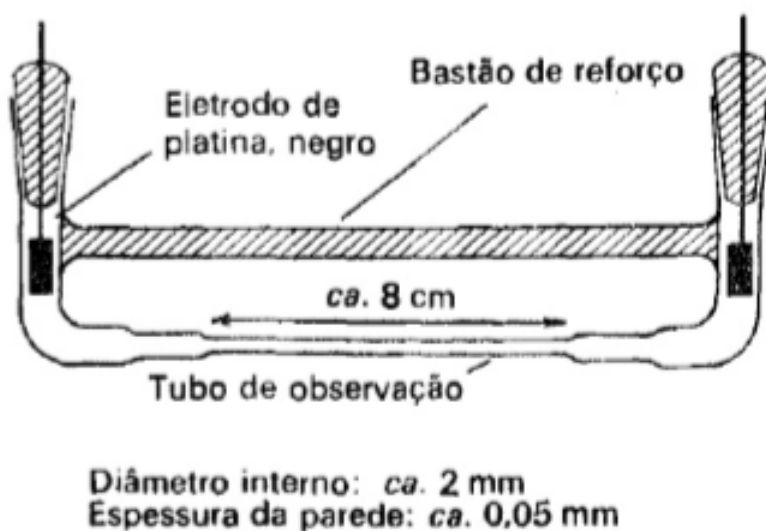
Figura 2.3. Formação inicial de uma nítida fronteira móvel entre dois líquidos miscíveis

Fonte: SHAW, DUNCAN J.³

À medida que a difusão vai se processando, ocorrerão variações de concentração e de gradiente de concentração, as quais não podem ser influenciadas por convecção. Assim, é necessário um controle muito rigoroso da temperatura (para evitar correntes de convecção), bem como total ausência de vibrações mecânicas.

Quando da aplicação do Método de Eletroforese de Partículas, alterna-se o sentido da corrente aplicada para eliminar em grande parte os erros devidos a deslocamentos indesejados provocados por convecção. O esquema do aparato da Eletroforese de Partículas é mostrado abaixo.

Figura 20: esquema do aparato utilizado para Eletroforese de Partículas.



Fonte: SHAW, DUNCAN J.³

No caso da Eletroforese de Fronteira Móvel, é indicado que se trabalhe por volta de 0 e 4 °C, pois são temperaturas nas quais soluções aquosas apresentam densidade máxima e valor pequeno de dp / dT . Assim, é possível diminuir o dissipamento térmico da corrente aplicada, o que poderia provocar convecção.

A Eletroforese de Zona é um pouco mais simples do que e apresenta vantagens em relação à Eletroforese de Fronteira Móvel. Esse método envolve o uso de um sólido ou gel tridimensional relativamente inerte e homogêneo, como suporte da solução em investigação, e para reduzir a um mínimo as perturbações por convecção.

Figura 21: esquema do aparato utilizado para Eletroforese de Zona.

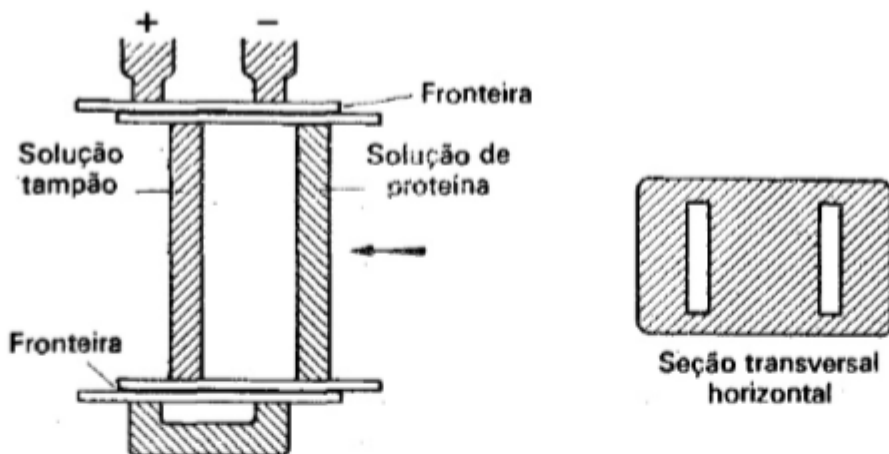


Figura 7.8. Uma cela de eletroforese de Tiselius

Fonte: SHAW, DUNCAN J.³

7. Considerações Finais

A partir da elaboração do presente trabalho, foi possível obter uma noção mais aprofundada da ciência de sistemas coloidais, bem como visualizar a importância desse tópico tanto no contexto da disciplina de Fenômenos de Superfície e Eletroquímica quanto na formação acadêmica de um engenheiro químico.

Pode-se concluir que os coloides são elementos fundamentais em uma ampla gama de processos químicos industriais, sendo seu conhecimento fundamental para o aprimoramento desses processos, seja em relação aos rejeitos de um processo (cujos efeitos podem ser potencializados ou minimizados, de acordo com o uso que se propõe aos sistemas coloidais), ao tratamento de efluentes e separação de misturas, ao desenvolvimento de emulsificantes, tensoativos, dentre outros.

Observou-se também que as dimensões da fase dispersa apresentam fundamental relevância para o comportamento do sistema coloidal, uma vez que partículas maiores estão mais sujeitas à ação da gravidade, potencializando a sedimentação. O grupo também absorveu importantes conceitos acerca de comportamentos difusivos e convectivos associados a esses sistemas, bem como suas implicações gerais. Dessa forma, podemos

concluir que a pesquisa foi proveitosa e abrangeu uma vasta gama de conhecimentos acerca de fenômenos de superfície.

8. Referências Bibliográficas

Referências Numeradas

1. MOTA, Fernando. *Termodinâmica Aplicada I*. 201-. 36 slides.
2. CAMPOS, Alex Fabiano C. *Introdução aos Sistemas Coloidais*. Universidade de Brasília – UnB. 2017. 11 slides. Disponível em: <<http://files.alexfabiano.com/200000328-516bd5265c/Aula%20-%20Introdu%C3%A7%C3%A3o%20aos%20Sistemas%20Coloidais.pdf>>. Acesso: 18 de abr. 2019.
3. Shaw, Duncan J. *Introdução a Química dos Colóides e de Superfícies*. Ed. Edgard Blucher. p. 1 – 25. 1975.
4. Sociedade Brasileira de Química.
5. JAFELICCI JUNIOR, Miguel; VARANDA, Laudemir Carlos. *O mundo dos colóides*. Química e Sociedade. 1999.
6. BRAGANÇA, A. C. C. R. “*Avaliação de reagentes alternativos para substituição da cal em sistema de bombeamento de longa distância de polpa de minério de ferro*”. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Belo Horizonte – MG. 2008.
7. ALVES, Hedilberto. Colóides. 2017. 12 slides. Disponível em: <<http://www.submit.10envolve.com.br/uploads/6846795bae025c79f4ad13730d963f43e5fa045b/ba429a3362a35622ab58f04e29f1c270.pdf>>. Acesso: 18 abr. 2019.
8. GLOBOCORE COMPANY (PORTUGUES/BRASILIAN). O moinho coloidal é o mecanismo mais eficaz de moagem de materiais. 2017. (1m38s). Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=8T3417nstRQ>>. Acesso: 18 abr. 2019.
9. SANTOS, R. P. dos; LOPES, C. M. A.; Cassu, S. N. Influência do Meio em Dispersões Coloidais de SiC. In: 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 15-18 mai. 2016, Águas de Lindóia, SP. Anais... Águas de Lindóia: Metallum Eventos Técnicos, 2016, p. 2356 a 2367. Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/60cbc/anais/PDF/17-024TT.pdf>>. Acesso: 18 abr. 2019.
10. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=-iKpbahSJgs>>. Acesso em: 16 abr. 2019.
11. NUSSENZVEIG, Herch Moysés. Curso de Física Básica: fluidos, oscilações e ondas, calor. Editora Blucher, 2018.
12. https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/92085/varanda_lc_me_araiq.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Referências não numeradas

CRANK, John et al. The mathematics of diffusion. Oxford university press, 1979.

BIRD, R. Byron; STEWART, Warren E.; LIGHTFOOT, Edwin N. Transport phenomena. John Wiley & Sons, 2007.

RADIN, Shelden H.; FOLK, Robert T. Physics for Scientists and Engineers. PRENTICE-HALL, INC., ENGLEWOOD CLIFFS, NJ 07632, 1982, 112, 1982.

Natural sedimentation of colloids. Disponível em: <http://besugo.icmm.csic.es/?q=node/research/sedimentation>. Acesso: 18 de abr. 2019

Russel, W., Saville, D., & Schowalter, W. (1989). Sedimentation. In *Colloidal Dispersions* (Cambridge Monographs on Mechanics, pp. 394-428). Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.1017/CBO9780511608810.015

<http://www.metalmat.ufrj.br/index.php/br/pesquisa/producao-academica/teses/2006/62--53/file>

http://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/TM114/Profa_Regina/Apostila/Cap06%20-%20Intodu__o%20_%20convec__o.doc