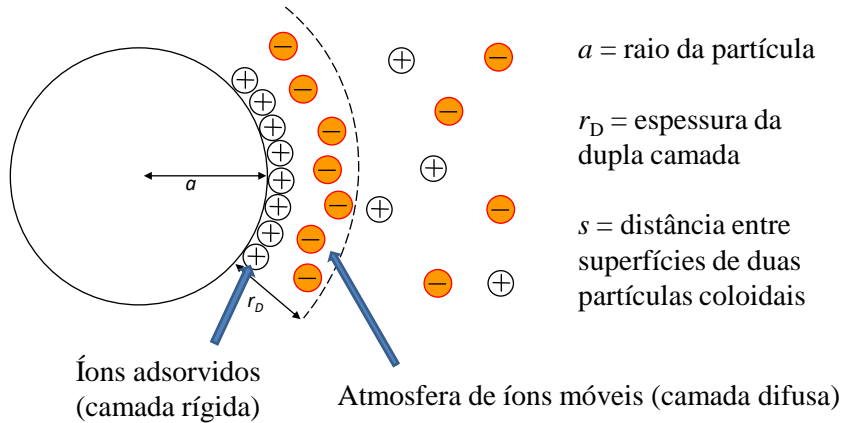


Teoria DLVO (Deryagin, Landau, Verwey e Overbeek)

→ Cálculo quantitativo do balanço de atrações e repulsões elétricas entre duas partículas com dupla camada elétrica



Potencial de repulsão entre duplas camadas de duas partículas:

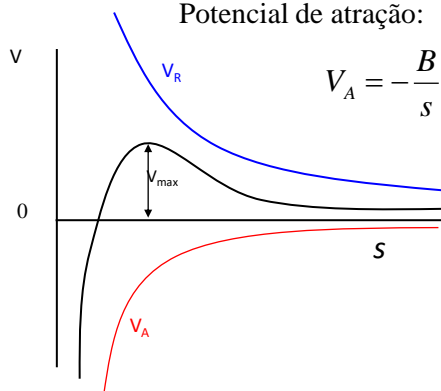
$$V_R = \frac{Aa}{z^2} \exp(-s/r_D)$$

z é a carga do íon da camada difusa (contra-íon).

Partículas são atraídas por forças de dispersão (ou forças de London): dipolos temporários em uma partícula induzem dipolos em outra partícula.

Potencial de atração:

$$V_A = -\frac{B}{s}$$



Magnitude de B faz com que atração só seja significativa em distâncias nanométricas (força de curto alcance).

→ Na composição de V_R e V_A , aparece a barreira energética V_{\max} . Se energia térmica das partículas for pequena ($k_B T < V_{\max}$), colóide é estável.

Influência de r_D em V_R : $V_R = \frac{Aa}{z^2} \exp(-s/r_D)$

Diminuindo-se r_D , a curva de V_R abaixa como um todo $\rightarrow V_{\max}$ diminui, tornando o sol mais instável.

$$r_D = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{4e^2 N_A I} \right)^{1/2} = \left(\frac{D}{I} \right)^{1/2}$$

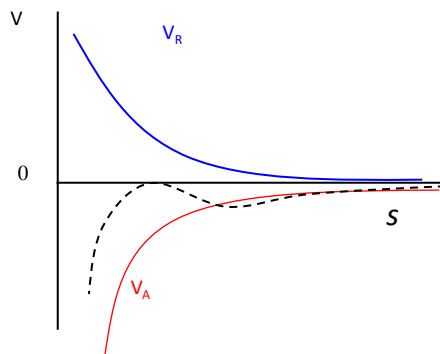
I = força iônica da solução, com concentrações c em mol L⁻¹.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$$

r_D = comprimento de blindagem de Debye. Distância da superfície da partícula em que o potencial elétrico cai por um fator de $1/e$. Medida da “espessura” da dupla camada elétrica.

Adição de eletrólito \rightarrow aumento de $I \rightarrow$ ocorre uma **compressão** da dupla camada (diminuição de r_D).

Se a curva de V_R baixar até que sua composição com V_A resulte na curva pontilhada abaixo, deixa de existir barreira ao contato das partículas durante o choque \rightarrow coagulação rápida



Caracterização do ponto de máximo da curva de coagulação rápida:

$$V = 0 \rightarrow V_R + V_A = \frac{Aa}{z^2} \exp\left(-\frac{s}{r_D}\right) - \frac{B}{s} = 0 \quad (\text{I})$$

$$\frac{dV}{ds} = 0 \rightarrow -\frac{1}{r_D} \left(\frac{Aa}{z^2} \exp\left(-\frac{s}{r_D}\right) \right) + \frac{B}{s^2} = 0 \quad (\text{II})$$

$$\text{De (I), } \frac{Aa}{z^2} \exp\left(-\frac{s}{r_D}\right) = \frac{B}{s}$$

Substituindo em (II):

$$-\frac{1}{r_D} \frac{B}{s} + \frac{B}{s^2} = 0 \rightarrow \frac{B}{s^2} = \frac{1}{r_D} \frac{B}{s} \rightarrow r_D = s$$

Aplicando este resultado na condição (I),

$$\frac{Aa}{z^2} \exp(-1) - \frac{B}{r_D} = 0 \rightarrow r_D = \frac{z^2 B}{0,368 Aa} = B' z^2$$

$$\text{Mas } r_D = \left(\frac{D}{I}\right)^{1/2} \rightarrow \left(\frac{D}{I_{coag.}}\right)^{1/2} = B' z^2 \rightarrow z^4 I_{coag.} = \frac{D}{(B')^2}$$

O eletrólito adicionado está em muito maior quantidade que o que existia no sol estável. A força iônica portanto depende aproximadamente apenas dele.

O íon do eletrólito de mesma carga que o íon da camada difusa substitui este último, já que está em muito maior concentração. O z na equação para V_R (e na equação acima) passa a ser a carga do íon substituidor. No caso de um sol negativo, $z = z_+$.

$$\rightarrow z_+^4 (z_+^2 c_+ + z_-^2 c_-) = \frac{2D}{(B')^2} = 2D'$$

Coagulação de um sol negativo:

$$\text{Com NaCl: } 1^4(1^2 \cdot 1 \cdot c_{\text{NaCl}} + (-1)^2 \cdot 1 \cdot c_{\text{NaCl}}) = 2D' \rightarrow c_{\text{NaCl}} = D'$$

$$\begin{aligned} \text{Com CaCl}_2: \quad 2^4(2^2 \cdot 1 \cdot c_{\text{CaCl}_2} + (-1)^2 \cdot 2 \cdot c_{\text{CaCl}_2}) = \\ 64 \cdot c_{\text{CaCl}_2} + 32 \cdot c_{\text{CaCl}_2} = 2D' \rightarrow c_{\text{CaCl}_2} = \frac{D'}{48} \end{aligned}$$

$$\text{Com AlCl}_3: \quad 729 \cdot c_{\text{AlCl}_3} + 243 \cdot c_{\text{AlCl}_3} = 2D' \rightarrow c_{\text{AlCl}_3} = \frac{D'}{486}$$

Dividindo os três resultados pelo do AlCl_3 , temos que as concentrações críticas de coagulação de sais com íon positivo trivalente, divalente e monovalente estão na razão de 1:10,1:486,0 → regra de Schulze-Hardy.

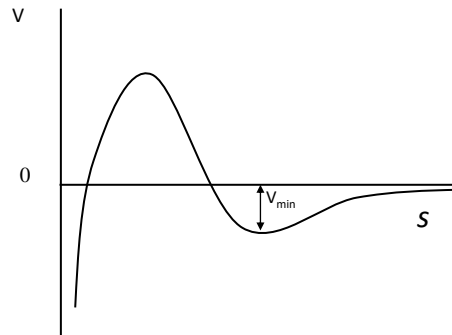
Considerando-se que a força iônica tem maior contribuição do termo do cátion, pode-se aproximar a equação que dá a força iônica de coagulação desprezando-se o termo do ânion:

$$\begin{aligned} z^4 I_{\text{coag.}} &= z_+^4 \left(\frac{1}{2} z_+^2 \cdot 1 \cdot c_{\text{coag.}} \right) = D' \\ \rightarrow c_{\text{coag.}} &= \frac{2D'}{z_+^6} \end{aligned}$$

Neste caso, a relação entre as concentrações de coagulação na regra de Schulze-Hardy seria 1:11,4: 729,0 (menos precisa).

Mínimos secundários:

Curva de V para concentração c um pouco menor que a concentração de coagulação:



Se energia térmica kT não for muito maior que V_{\min} , partículas agrupam-se a uma distância relativamente grande \rightarrow **floculação** (coagulação fraca reversível)

2. EMULSÕES

Emulsões: dispersões de “óleos” (líquidos hidrófobos) em água ou vice-versa.

Exemplos:

Maionese: gotículas de azeite de oliva dispersas em vinagre, com gema de ovo



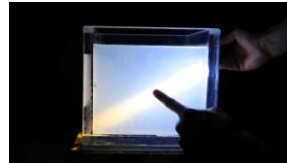
Manteiga: gotículas de água dispersas em gordura, com proteínas do leite



Leite: emulsão de gordura em água estabilizada pela proteína caseína.

Efeito Tyndall: muitas gotículas grandes promovem o espalhamento óptico, que independe da frequência → cor branca.

Diluindo-se o leite, aparece o espalhamento Rayleigh promovido pelas moléculas de proteína livres. A intensidade do espalhamento agora depende da frequência ($I \propto \nu^4$) → cor azulada na luz espalhada.

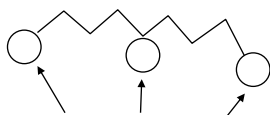


Vídeo no YouTube: "Why Is The Sky Blue? Easy At-Home Experiment"
Canal: The Action Lab

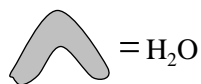
Preparação: Agitação conjunta dos dois líquidos em presença de agente estabilizante, através de ação mecânica e/ou aplicação de ultrasom.

Estabilizadores (agentes emulsificantes): sabões, ácidos sulfônicos de cadeia longa, proteínas

Emulsificante:

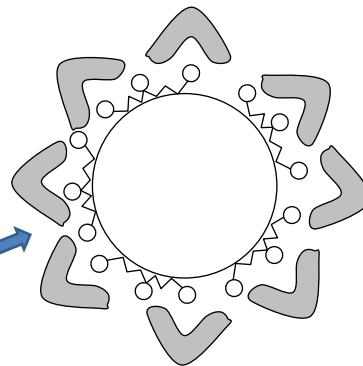


Grupos polares



Camada de água solvatada que protege a partícula da coalescência

Estrutura da partícula coloidal:



Emulsificação espontânea: certos pares de líquidos formam emulsões sem necessidade de agitação, quando colocados em contato.

➤ Solução de um óleo em solvente vertida em água: a água dilui o solvente do óleo, provocando a insolubilização do último. O óleo se separa do solvente na forma de gotículas.

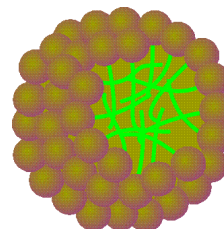
Exemplo: bebidas baseadas em anetol (óleo essencial do anis) como arak, ouzo ou absinto são misturas de $\pm 55\%$ de água, 45% de etanol e 0,1% de anetol, em que este é solúvel. Adicionando-se água, o anetol insolubiliza-se.



➤ Uma micro-emulsão óleo/água é uma mistura de água, óleo, surfactante e um co-surfactante (geralmente um álcool alifático), com surfactante em quantidade suficiente para formação de micelas em número suficiente para encapsular todo o óleo do sistema → emulsão termodinamicamente estável e clara.

Ao se diluir a micro-emulsão em água, o equilíbrio da formação de micelas é deslocado no sentido do surfactante livre. Micelas se desfazem e o óleo coalesce, formando partículas grandes.

Exemplo: pinho sol tem $\pm 10\%$ de óleo de pinho em micelas de surfactante alquilsulfonato de sódio C14-17 → o líquido é claro porque as micelas são muito pequenas. Diluindo-se em água, micelas se desfazem e gotículas grandes do óleo aparecem → turvação da mistura.



Emulsificação espontânea:

Colocar solução a 15% de etanol em tolueno saturado com água em contato com água pura → aparece turbulência na interface

Na fase aquosa, solução de etanol e tolueno difunde-se mas álcool o faz mais rápido, deixando gotículas coloidais de tolueno

Na fase tolueno, saída do álcool torna a água presente insolúvel → formam-se gotículas coloidais de água

2.1 Reconhecimento experimental do tipo de emulsão:

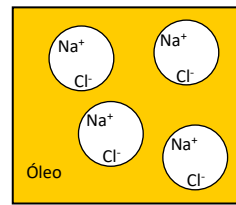
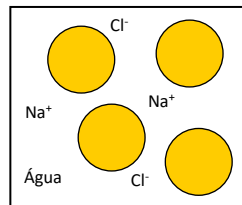
- Adição da emulsão em água pura ou óleo puro → a emulsão vai se diluir no líquido que constituir sua fase dispersante

- Adição de corante hidrossolúvel e exame de uma amostra no microscópio

Partículas claras em fundo colorido → água é a fase dispersante

Partículas coloridas em fundo claro → óleo é a fase dispersante

Resultado com uso de corante lipossolúvel curcumina:



- Exame da condutividade com adição de eletrólito → condutividade aumenta se fase dispersante é a água

2.2 Resultado da preparação em função do agente emulsificante

→ A grosso modo, fase em maior quantidade será fase dispersante

Exemplo:

Leite: 80% água + 4% gordura + proteínas → óleo em água

Manteiga: 80% gordura + 10% água + proteínas → água em óleo

Pode-se forçar a situação inversa pela adição de agentes emulsificantes apropriados. A porcentagem de espaço máxima ocupada por esferas agrupadas compactamente em um certo volume total é de 74% → limite teórico da proporção de fase dispersa.

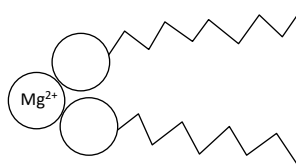
2.2.1. Surfactantes

Regra de Bancroft: de modo geral, o líquido no qual o agente emulsificante é mais solúvel formará a fase dispersante

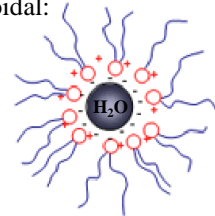
• Sabões de sódio ou potássio e proteínas (geralmente mais solúveis em água) → água será a fase dispersante

• Ácidos graxos ou seus sais de metais pesados (Zn, Al, Fe e metais alcalino-terrosos) → insolúveis em água → óleo será a fase dispersante.

Exemplo: Um sal de ácido graxo com Zn^{2+} , Ca^{2+} ou Mg^{2+} terá duas moléculas de ácido para cada cátion



Partícula coloidal:



➤ Índice HLB do balanço hidrofílico-lipofílico

A afinidade do surfactante por água ou óleo pode ser quantificada empiricamente pelo número (e importância) de grupos polares e apolares da molécula.

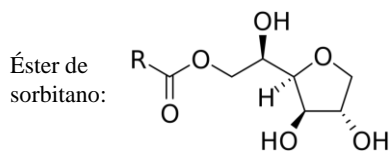
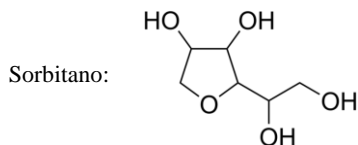
$$HLB = 7 + \sum_i H_{hidrof,i} - \sum_j H_{lipof,j}$$

$H_{hidrof,i}$ = índice do grupo polar i

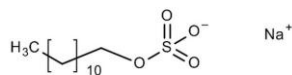
$H_{lipof,j}$ = índice do grupo polar j

Quanto menor o HLB, mais solúvel em óleo o surfactante e quanto maior o HLB, mais solúvel em água.

| Hydrophilic groups | Group number | Lipophilic groups | Group number |
|-------------------------------|--------------|-------------------|--------------|
| $-\text{SO}_4^-\text{Na}^+$ | 38.7 | $-\text{CH} =$ | 0.475 |
| $-\text{COO}^-\text{K}^+$ | 21.1 | $-\text{CH}_2-$ | 0.475 |
| $-\text{COO}^-\text{Na}^+$ | 19.1 | $-\text{CH}_3-$ | 0.475 |
| SO_3^-Na^+ | 11.0 | $-\text{CH}_4$ | 0.475 |
| R_2N | 9.4 | $-\text{CF}_2-$ | 0.870 |
| $-\text{COOH}$ | 2.1 | $-\text{CF}_3$ | 0.870 |
| $-\text{OH}$ (free) | 1.9 | | |
| $-\text{O}-$ | 1.3 | | |
| $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)-$ | 0.5 | | |
| $-(\text{OCH}_2\text{CH})-$ | 0.33 | | |
| $-\text{OH}$ (sorbitan ring) | 0.15 | | |
| Ester (sorbitan ring) | 6.8 | | |
| Ester (free) | 2.4 | | |



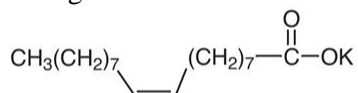
Dodecil sulfato de sódio:



Índice HLB: $7 + 38,7 - 1 \cdot 0,475 - 11 \cdot 0,475 = 40,0$

→ emulsões óleo em água

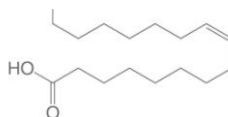
Oleato de potássio:



Índice HLB: $7 + 21,1 - 14 \cdot 0,475 - 1 \cdot 0,475 - 2 \cdot 0,475 = 20,0$

→ emulsões óleo em água

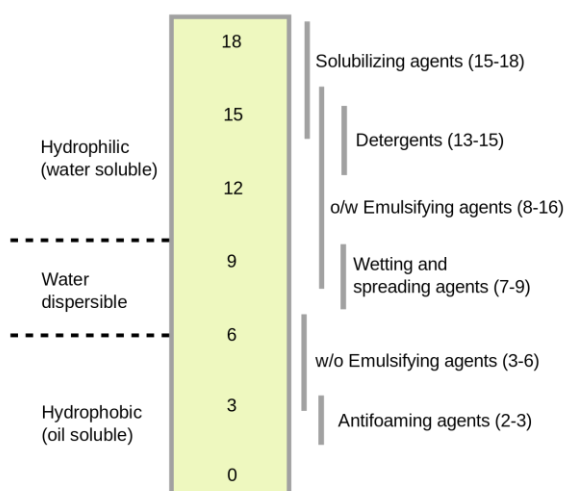
Ácido oleico:



Índice HLB: $7 + 2,1 - 14 \cdot 0,475 - 1 \cdot 0,475 - 2 \cdot 0,475 = 1,0$

→ emulsões água em óleo

Uso do surfactante conforme índice HLB:



Exemplos extremos:

✓ 99 cm³ de óleo de parafina + 1 cm³ de solução aquosa de oleato de potássio → emulsão de parafina em água.

✓ 96 cm³ de água + 4 cm³ de benzeno com oleato de magnésio → emulsão de água em benzeno.

✓ 80 cm³ de benzeno + 20 cm³ de água com 1% de oleato de sódio
 Agitação enérgica por 3 minutos → fases se separam
 Agitação suave 7 vezes em intervalos de 30 segundos → emulsão de benzeno em água.

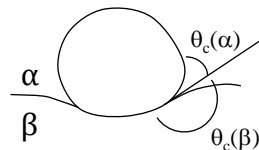
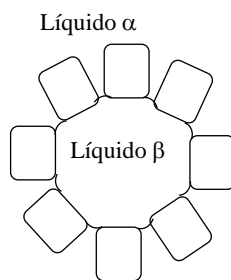
Inversão de fases:

Emulsão de óleo em água com sabão solúvel em água + sal de magnésio → formação do sal insolúvel em água do ácido graxo, que é capaz de estabilizar emulsões água em óleo → com agitação, forma-se emulsão de água em óleo.

2.2.2. Emulsificantes sólidos (emulsões de Pickering)

Tensão interfacial de um sólido com água e óleo é geralmente mais baixa que a tensão interfacial entre os líquidos → mistura dos três materiais gera gotículas de um líquido com sólido adsorvido dentro de uma matriz do outro líquido (minimização da área de interface entre os líquidos). Tamanho das partículas sólidas deve ser da ordem do μm .

Partícula coloidal:



Ângulo de contato maior → tensão interfacial com sólido mais alta → líquido de θ_c maior forma gotícula coberta com sólido

Exemplos:

Alumina, argila, cal, vidro pulverizado $\rightarrow \theta_c$ pequeno com água e grande com óleo \rightarrow estabilizam emulsões de óleo em água

Exemplo: a camada de rolagem (revestimento externo) do asfalto é aplicado em ruas preferencialmente em forma de emulsão em água, para a qual a argila bentonita serve como bom agente emulsificante.

Negro de carvão, asfalteno, ceras sólidas $\rightarrow \theta_c$ pequeno com óleo e grande com água \rightarrow estabilizam emulsões de água em óleo

Exemplo: em produção de óleo cru de petróleo ou em derramamentos de petróleo no mar aparece sempre um pouco de água emulsificada no óleo devido à presença de partículas de asfalteno e ceras no petróleo.

2.3 Destruição de emulsões

- Aquecimento \rightarrow aumento da frequência e energia dos choques entre as partículas coloidais
- Resfriamento \rightarrow insolubilização do emulsificante em ambas as fases
- Centrifugação \rightarrow reunião forçada das gotículas coloidais dispersas
- Inativação química do emulsificante

Os sabões são sais de ácidos graxos muito fracos \rightarrow adicionando-se um ácido forte aos sabões recupera-se o ácido graxo original.

Exemplo: adição de ácido forte a uma emulsão óleo em água com oleato de potássio (HLB 20,0) → libera o ácido graxo oleico (HLB 1,0), que não é solúvel em água e não estabiliza emulsão de óleo em água → com agitação suave, a emulsão coalesce.