

Resolução da Lista 4

Estabilidade de coloides

1) Marque quais destes exemplos são sistemas coloidais, discriminando os estados físicos (sólido, líquido, gás) das fases dispersa e contínua (meio de dispersão).

() salmoura (X) pasta de dentes (X) álcool gel () mel não cristalizado (X) sorvete (X) sangue

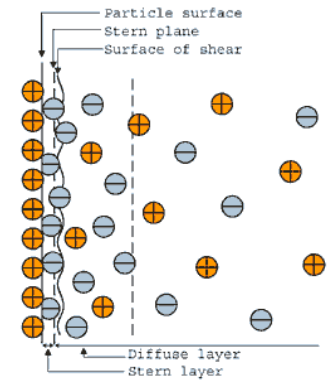
Resp.: *Sorvete é uma emulsão complexa, porque contém no mínimo 50% de ar

	fase dispersa	fase contínua
Pasta de dentes	sólida	líquida
Álcool gel	líquida	sólida
Sorvete*	óleo	água
sangue	sólida	líquida

2) a) O que é a dupla camada elétrica (DCE)? b) Qualquer superfície apresenta DCE?

Resp.: a) DCE é formada pela (i) camada de contra-íons adsorvidas sobre a superfície carregada, chamada de camada de Stern (Stern layer), e (ii) camada difusa (diffuse layer), composta de co-íons e contra-íons. A estrutura da DCE tem por base a estrutura do capacitor.

b) Qualquer superfície carregada com distribuição homogênea de cargas apresenta DCE



3) Descreva o significado físico do parâmetro de Debye-Hückel κ . Como ele varia com a concentração e valência do contra-íon da camada elétrica?

Resp.: Este parâmetro está diretamente relacionado com a distribuição de íons e com o potencial na camada difusa. Na região da camada difusa, o potencial elétrico decai exponencialmente com κ^{-1} , κ^{-1} é chamado de comprimento de Debye e se correlaciona com a espessura da camada difusa.

κ é diretamente proporcional à força iônica do meio $(\sum z_i^2 M_i)^{0,5}$, a qual aumenta com o aumento da concentração e valência dos íons presentes no meio. Portanto, com o aumento da concentração e valência dos íons presentes no meio, κ aumenta e κ^{-1} diminui, ou seja, a espessura da camada difusa diminui.

$$\kappa = \left[\frac{1000 e^2 N_{\text{Avog}}}{\epsilon k_B T} \sum z_i^2 M_i \right]^{1/2}$$

4) Com relação ao potencial zeta: a) Como ele está relacionado com o potencial de superfície? b) Quais os fatores que o influenciam? c) Como ele pode ser medido experimentalmente? d) Qual a sua importância prática?

a) Experimentalmente é difícil medir o potencial de superfície. O potencial zeta pode ser medido por medidas eletroforéticas e está diretamente relacionado com o potencial de superfície.

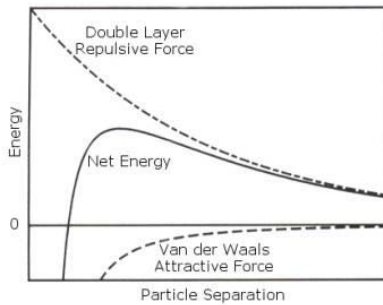
b) Constante dielétrica do meio, força iônica e pH do meio, temperatura

c) Por medida de mobilidade eletroforética (μ)

$$\mu = \frac{\epsilon \zeta f(\kappa R)}{1,5 \eta}$$

d) Quanto maior for o potencial zeta, em módulo, maior é o potencial de superfície, e maior será a repulsão eletrostática entre as partículas carregadas e, portanto, maior será a estabilidade coloidal do sistema.

5. Explique a estabilidade coloidal do leite com base na teoria DLVO. Proponha duas estratégias para desestabilizar o leite.



$$V_T = V_A + V_R$$

O leite é estabilizado por caseína, que tem ponto isoelétrico (pI) em pH 4,6. Se diminuir o pH do leite para próximo do pI, o potencial repulsivo será dramaticamente reduzido, e as forças atrativas de van der Waals dominarão, levando à coagulação.

Outra estratégia é a adição de sal, o que causa compressão da camada difusa, que também leva à desestabilização porque o potencial elétrico diminui.

- 6) a) O que é a concentração de coagulação crítica (CCC) e do que ela depende?
 b) Explique os valores de CCC obtidos para dispersões de partículas de AgI (negativamente carregadas).

Eletrólito adicionado	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	PbCl ₄
CCC (mol/L)	0,142	0,00243	0,000068	0,000013

- a) CCC é a concentração mínima de eletrólito para induzir a desestabilização da dispersão coloidal.
 b) A tabela mostra que a CCC diminui quando a carga do cátion aumenta de monovalente (Na⁺) para tetravalente (Pb⁴⁺), porque a força iônica aumenta com a carga elevada ao quadrado (ver resposta da questão 3).

7) Que características devem ter as partículas coloidais quando (a) a dispersão deve ser o mais estável possível ou (b) a dispersão deve ser facilmente desestabilizada?

Resp.:

- (a) Para a obter o máximo de estabilidade, devemos ter materiais com pequena constante de Hamaker e potencial zeta alto (em módulo).
 (b) Para desestabilizar facilmente, devemos ter materiais com alta constante de Hamaker e potencial zeta baixo (em módulo).

8) Proponha moléculas que sirvam de agentes estabilizantes quando (a) a dispersão coloidal for uma emulsão água em óleo ou (b) as partículas que compõem a fase dispersa tem superfícies hidrofóbicas.

Resp.:

- a) Para emulsão água em óleo, podemos estabilizar com um surfactante de HLB baixo
 b) Para emulsão óleo em água, podemos estabilizar com um surfactante de HLB alto

9) Proponha dois métodos experimentais para testar a estabilidade coloidal de uma emulsão. Para cada método, explique que tipo de resposta é esperada para comprovar a estabilidade da emulsão.

- a) Espalhamento de luz dinâmico informa sobre o tamanho médio e a distribuição de tamanho das gotículas da fase dispersa na fase contínua. Se a distribuição de tamanho de partículas for estreita, a emulsão deverá ficar estável. Se a distribuição de tamanho for larga, poderá ocorrer o fenômeno de envelhecimento de Ostwald, desestabilizando a emulsão.
 b) Ensaios de separação gravitacional (ensaio de proveta, centrifugação, congelamento/descongelamento). Nestes ensaios, se a emulsão desestabilizar, a fase óleo migra para parte superior por causa da menor densidade, que é observada visualmente. Se a emulsão se mantiver estável, não haverá fase óleo na parte superior e o aspecto leitoso se manterá.

Mais detalhes na Dissertação de Danilo Silva Pegoraro , Tabela 3 (<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46137/tde-18082016-075546/publico/DissertCorrigidaDaniloPegoraro.pdf>)

10. Explique o fenômeno de “envelhecimento de Ostwald.

Resp.: Este fenômeno ocorre quando há gotículas grandes e pequenas na emulsão. Pela equação de Laplace sabemos que quanto menor é o raio da gotícula, para uma dada tensão interfacial óleo/água, maior será a diferença de pressão entre a fase óleo e água. Podemos também interpretar em termos de potencial químico, quanto menor o raio da gota, maior é o potencial químico. Assim, gotas pequenas tem potencial químico grande, enquanto que gotas grandes tem potencial químico pequeno. A diferença de pressão ou de potencial químico gera instabilidade no sistema. Por isso, se o constituinte da fase dispersa tiver alguma solubilidade na fase contínua, a tendência será a migração deste constituinte das gotas pequenas para as grandes, até que as gotas pequenas desaparecem e as grandes aumentam de volume.